

ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO EN PLANTAS CSP BASADO EN CALCIUM-LOOPING: RETOS Y OPORTUNIDADES

Ortiz C.*, **Fernández R.**** , **Chacartegui R.**** , **Valverde J.M.** * , **Becerra J.A.****

* Facultad de Física, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, España, cortiz7@us.es (Ortiz C.)

** Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, España

RESUMEN/RESUMO

La integración de sistemas termoquímicos de energía en plantas CSP está ganando interés en los últimos años. De entre los posibles sistemas termoquímicos, el proceso de Calcium-looping (CaL), basado en la calcinación/carbonatación multicíclica de CaCO_3 , está considerado como uno de los más prometedores. Tras la aparente sencillez del proceso se encuentran una serie de retos que deben ser resueltos para que la tecnología pueda alcanzar una escala comercial. En el presente trabajo se muestra un análisis crítico del estado actual de la tecnología con el objetivo de evaluar los retos y oportunidades que presenta la integración del CaL como sistema de almacenamiento termoquímico en plantas CSP. El proyecto SOCRATCES, financiado dentro del programa H2020, tiene como principal objetivo desarrollar un prototipo a escala piloto de la integración CSP-CaL en Sevilla (España).

PALABRAS CLAVE/PALAVRAS CHAVE: Almacenamiento termoquímico, Calcium-Looping, caliza.

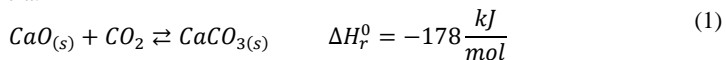
ABSTRACT

Thermochemical energy storage is gaining attention in last years to be integrated in CSP plants. Among the various possibilities, the Calcium-looping (CaL) process, based on the multicyclic calcination/carbonation of CaCO_3 , is considered as one of the most promising systems. However, for a commercial deployment of CSP, several challenges must be solved. This work presents a critical analysis on the status of the technology with the aim of evaluating the main challenges and opportunities of the CSP-CaL integration. The SOCRATCES project, founded from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme, aims to develop a CSP-CaL prototype at pilot scale in Seville (Spain).

KEYWORDS: Thermochemical energy storage, Calcium-Looping, limestone

INTRODUCCIÓN/INTRODUÇÃO

Como alternativa a los sistemas de almacenamiento basados en sales fundidas, en los últimos años está ganando fuerza la posibilidad de usar almacenamiento termoquímico en plantas CSP. De entre los sistemas termoquímicos, el proceso de Calcium-looping (CaL) está considerado como uno de los más prometedores. El proceso está basado en la repetición sucesiva de ciclos de calcinación y carbonatación de CaCO_3 (Ec. (1)). En el calcinador la energía solar concentrada se usa para llevar a cabo la reacción endotérmica de calcinación, mediante la cual se producen CaO y CO_2 que son almacenados por separado. El CO_2 se hace pasar por una red de intercambiadores de calor para aprovechar su alta temperatura antes de ser comprimido y almacenado a temperatura ambiente. En el caso del CaO , dependiendo del diseño del proceso se podría almacenar directamente (almacenamiento de sólidos a alta temperatura) o pasando a través de una red de intercambio de calor (almacenamiento a baja temperatura). Cuando la generación de energía es necesaria los productos son llevados hacia un reactor de lecho fluidizado donde se produce la reacción exotérmica de carbonatación, liberando la energía almacenada en los enlaces químicos y regenerando el CaCO_3 para un nuevo ciclo. Este calor liberado se usaría para la producción de potencia eléctrica mediante un ciclo de potencia.



En el presente trabajo se muestra un análisis crítico del estado actual de la tecnología con el objetivo de evaluar los retos y oportunidades que presenta la integración del proceso CaL como sistema de almacenamiento termoquímico en plantas CSP.

EL SISTEMA CSP-CAL

El esquema conceptual del sistema CSP-CaL se representa en la Fig. 1. Dadas las altas temperaturas necesarias para la calcinación y el tipo de material, la tecnología de torre se postula como la más adecuada para el proceso. El sistema CSP-CaL ofrece una serie de ventajas en el marco de las principales líneas de investigación actuales en plantas CSP, a saber, i) incremento de la eficiencia de las plantas; ii) reducción de los costes de generación; iii) incremento de la gestionabilidad de las plantas y iv) mejora de la sostenibilidad medioambiental (European Solar Thermal Electricity Association (ESTELA), 2012). A continuación, se describen algunas consideraciones respecto a ventajas del sistema CSP-CaL:

- El proceso CaL es uno de los sistemas termoquímicos con mayor densidad energética. Considerando la entalpía de reacción, la densidad energética del sistema es $\sim 3.2 \text{ GJ/m}^3$. Si además tenemos en cuenta los diferentes tanques de almacenamiento de sólidos y gas, el grado de conversión en la carbonatación, así como la porosidad y la densidad de empaquetamiento de las partículas, la densidad energética varía entre $\sim 0.39\text{-}0.9 \text{ GJ/m}^3$ (Ortiz et al., 2018), siendo la densidad energética de los sistemas de dos tanques de sales fundidas de $\sim 0.4 \text{ GJ/m}^3$.
- En contraste con los sistemas basados en sales fundidas, el almacenamiento en el sistema CSP-CaL puede realizarse a temperatura ambiente, lo que reduce notablemente el consumo de auxiliares y permite almacenamiento de energía a mayor plazo.
- El proceso CaL presenta una muy alta temperatura de reacción. De esta manera, la energía puede liberarse a una temperatura de entre $650\text{-}1000^\circ\text{C}$ en función de la presión parcial de CO_2 (Kyaw et al., 1998). Esto puede incrementar notablemente

el rendimiento de las plantas CSP al permitir usar ciclos de potencia de alta eficiencia, salvando así la limitación impuesta en los sistemas basados en sales fundidas ($\sim 550\text{-}600^\circ\text{C}$) debido a la degradación de las sales.

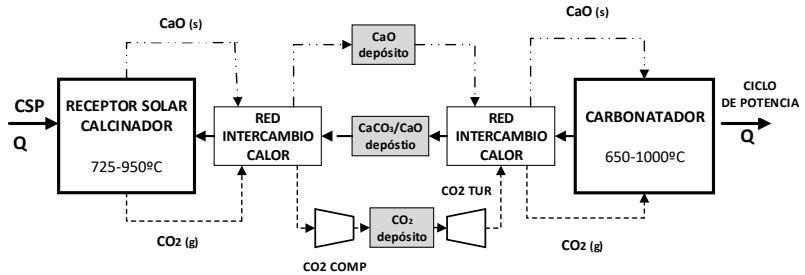


Figura 1: Esquema conceptual del proceso CSP-CaL

- A diferencia de los sistemas de sales fundidas y de otros sistemas de almacenamiento termoquímico, la materia prima del proceso CaL (caliza) es barata, ampliamente disponible en todo el mundo e inofensiva respecto al medioambiente. Estas 3 condiciones son necesarias para la expansión a gran escala de cualquier tipo de energía renovable.
- La cinética de calcinación puede ser rápida (lo que facilita el proceso de absorción de energía solar) en un amplio rango de temperaturas. Según el equilibrio químico (Barin, 1989), para que la reacción se lleva a cabo completamente en tiempos cortos de residencia se necesita una temperatura de reacción de $\sim 950^\circ\text{C}$, si el proceso se lleva a cabo en una atmósfera pura de CO_2 , si bien esa temperatura puede ser reducida hasta $\sim 725^\circ\text{C}$ disminuyendo la presión parcial de CO_2 en el reactor, por ejemplo mediante la adición de vapor de agua sobrecalentado o Helio (Valverde and Medina, 2016).
- Los materiales y equipos de procesos son bien conocidos por la industria del cemento. Además, los reactores (calcinador y/o carbonatador) podrían basarse en tecnología madura como reactores de lecho fluidizado. El proceso CaL ha sido probado a escala piloto con éxito utilizando estos reactores (Arias et al., 2013).

MATERIALES Y REACCIONES

El principal inconveniente del proceso CaL es la progresiva desactivación del CaO con el número de ciclos, debido principalmente a su sinterización durante la calcinación a alta temperatura, con la consiguiente reducción de su superficie específica útil para la reacción de carbonatación en su fase rápida. Así, la reacción de carbonatación no llega a completarse en tiempos cortos de residencia, representando la conversión de CaO ($X < 1$) la masa de CaO que reacciona para formar CaCO_3 con respecto a la masa total de sólidos que entra al carbonatador. Estudios previos han mostrado que la desactivación del material es altamente dependiente de las condiciones de diseño de los reactores (temperatura, presión total, presión parcial de CO_2) así como de las propiedades del precursor de CaO (caliza, dolomita, etc.) (Benitez-Guerrero et al., 2017). Además de su potencial aplicación como sistema de almacenamiento termoquímico, el proceso CaL ha sido ampliamente estudiado como sistema de captura de CO_2 poscombustión (Shimizu et al., 1999). En este último caso las condiciones

de operación en el carbonatador están impuestas ya que los gases de combustión en centrales de carbón presentan típicamente una concentración de CO_2 del 15%v/v, lo que permite llevar a cabo la carbonatación a temperaturas de entre 650-700°C para las que la concentración de equilibrio se encuentra en torno al 1%v/v. Por otro lado, la calcinación requiere de una atmósfera pura de CO_2 obtenida mediante oxy-combustión in-situ en el calcinador lo que obliga a realizar la calcinación a temperaturas del entorno de 950°C. Bajo estas condiciones, el CaO regenerado sufre una severa desactivación hasta llegar, después de 20 ciclos, a un valor residual de $X \sim 0.07-0.08$ (Grasa and Abanades, 2006; Perejón et al., 2016).

Sin embargo, en el caso de la aplicación del proceso CaL para almacenamiento termoquímico en plantas CSP, las condiciones en los reactores de carbonatación y calcinación no se encuentran tan restringidas, lo que permite reducir la desactivación del CaO mediante la aplicación de condiciones más adecuadas. Así la conversión residual puede ser tan grande como $X \sim 0.5$ carbonatando en una atmósfera pura de CO_2 y a una temperatura de calcinación (con reducida presión parcial de CO_2) si se usan partículas pequeñas ($<45\mu\text{m}$) (Sarrion et al., 2016). No obstante, para partículas mayores de $100\mu\text{m}$ el bloqueo de poros limitante en estas condiciones causa una caída en la conversión residual hasta $X \sim 0.2$ (Benitez-Guerrero et al., 2017).

La cinética de carbonatación fue estudiada en (Kyaw et al., 1998). Recientemente, ha sido publicado un nuevo estudio cinético que proporciona una expresión analítica para calcular la cinética de carbonatación a partir de la temperatura y la presión parcial de CO_2 en el carbonatador (Ortiz et al., 2018).

ANÁLISIS TECNOLÓGICO

Calcinación solar

Debido a la naturaleza del proceso, basado en reacciones gas-sólido, los receptores solares de partículas son un elemento clave del proceso y su correcto diseño juega un papel fundamental en la eficiencia global de la planta. Las pérdidas térmicas en el receptor son un asunto crítico, más aún al considerar temperaturas tan altas como 950°C para realizar la calcinación. La selección del receptor solar más adecuado para llevar a cabo la calcinación tendrá que tener en cuenta los siguientes factores: i) suficiente tiempo de residencia de las partículas en el reactor para completar la reacción; ii) adecuado tamaño de partículas para permitir la correcta circulación de estas; iii) el sistema debe ser cerrado para evitar pérdidas de CO_2 . Si el diseño incluyera una ventana de cuarzo es necesaria la evaluación de posible deposición de las partículas en ésta; iv) deben evitarse gradientes térmicos provocados por la diferente exposición de partículas a la radiación solar, y v) la operación en continuo es preferible de cara al escalado del sistema. Un factor importante también a tener en cuenta es la baja absorptividad de las partículas de CaCO_3 , lo que limita las posibilidades de calentar las partículas mediante irradiación directa.

La tabla 1 muestra algunas ventajas y desventajas de las principales tecnologías que están siendo investigadas en el campo de receptores de partículas. El análisis se realiza particularizando en el sistema CSP-CaL.

Intercambiadores de calor

Una adecuada optimización energética es fundamental para obtener buenos rendimientos en el sistema CSP-CaL debido a la gran diferencia de temperatura entre los reactores ($\sim 900^\circ\text{C}$) y el almacenamiento (temperatura ambiente). Los intercambiadores de calor sólido-gas están

ampliamente desarrollados en la industria del cemento para intercambiar calor entre partículas de CaCO_3 y/o CaO y CO_2 (Schorcht et al., 2015). Si el diseño del ciclo lo requiriera, intercambiadores solido-solido podrían ser dispuestos mediante la combinación en paralelo de dos intercambiadores solido-gas en paralelo con un fluido de transferencia intermedio (por ejemplo, metales fundidos) (Jordison et al., 2007), si bien este diseño no está desarrollado a escala comercial y su aplicación supone un reto tecnológico.

Tabla 1: Principales ventajas y desventajas de diferentes reactores solares de partículas

Receptor de partículas en caída	
Beneficios	Alta irradiancia solar; alta eficiencia térmica; testado a escala de MWs; geometría similar a torres solares; ideal para operación en continuo.
Retos	Integración de ventana de cuarzo; incrementar el tiempo de residencia; rotura de partículas
Limitaciones	Baja absorptividad solar de las partículas de CaCO_3
Testado (CaL)	No
Receptor centrífugo	
Beneficios	Tecnología muy desarrollada en la industria del cemento; integración de precalentadores; tiempo de residencia ajustable; buenos coeficientes de transferencia térmica; posibilidad de radiación directa o indirecta.
Retos	La escalabilidad debe ser estudiada por estar radiada solo la parte frontal del reactor; integración de ventana de cuarzo; mejorar el aislamiento del receptor para evitar pérdidas por conducción.
Limitaciones	El diseño horizontal hace más complicada su integración a gran escala en sistemas de torre.
Testado (CaL)	(Flamant et al., 1980) (Meier et al., 2004) (Abanades and André, 2018)
Receptor de lecho fluidizado	
Beneficios	Alta inercia térmica; radiación directa o indirecta; tecnología muy desarrollada a escala industrial; buenos coeficientes de transferencia.
Retos	La absorptividad depende de las características del lecho; integración de tecnología beam-down, consumo de energía en la fluidización
Limitaciones	Diseño dentro de la tecnología de torre.
Testado (CaL)	(Badie et al., 1980; Flamant et al., 1980)

Transporte de sólidos

Actualmente existen un buen número de tecnologías bien desarrolladas comercialmente para el transporte de partículas sólidos a lo largo de la planta. La elección del sistema dependerá del tamaño de partículas, de la distancia y/o elevación, del tipo de receptor elegido y de las condiciones de presión, temperatura y atmósfera en los reactores. Algunos ejemplos de tecnologías aplicables al ciclo CSP-CaL son: transporte hacia la torre mediante cubetas (Ho et al., 2013), sistemas de tonillo sin-fin tanto vertical como horizontales (Zhao et al., 2013) o transporte de partículas en cintas (De La Vergne and McIntosh, 2000).

ESQUEMAS DE INTEGRACIÓN CSP-CaL

A pesar de que el ciclo de CaCO_3/CaO fue ya propuesto allá por el final de los años 70 (Wentworth and Chen, 1976), la integración energética del ciclo no ha sido estudiada hasta hace pocos años. En el lado del calcinador, la principal cuestión de diseño es como se realiza

el aprovechamiento del calor presente en las corrientes a alta temperatura saliendo del calcinador. Por otro lado, en el carbonatador, la principal cuestión es la integración de ciclo de potencia para usar la energía liberada tras el almacenamiento de cara a la producción de electricidad. Un esquema de integración propuesto considera que la energía liberada en la carbonatación es transferida a un ciclo Brayton de aire abierto para la producción de potencia (Edwards and Materić, 2012). En este esquema una corriente de aire usada como fluido caloportador pasa por el carbonatador calentándose directamente con la energía liberada en la carbonatación. No obstante, este esquema presenta el grave inconveniente de que, por cuestiones de equilibrio termoquímico (Barin, 1989), no es posible hacer reaccionar completamente todo el CO₂ en el carbonatador por lo que, al ser el ciclo Brayton abierto cierta cantidad de CO₂ estaría vertiéndose a la atmósfera (Alovisio et al., 2017). Como solución a este problema crítico, se ha propuesto la integración de un ciclo Brayton cerrado (regenerativo) de CO₂ (Chacartegui et al., 2016). La integración energética de este sistema fue analizada en profundidad en (Alovisio et al., 2017). Como principales características del esquema optimizado energéticamente, en el lado del calcinador se dispone un intercambiador sólido-sólido para usar la alta temperatura del CaO a la salida del calcinador con el objeto de precalentar el CaCO₃ entrando en el calcinador. Con esto se conseguiría un gran aprovechamiento energético, posibilidad el almacenamiento de sólidos a temperatura ambiente y por tanto el almacenamiento de energía estacional. En el lado de carbonatador, una serie de intercambiadores gas-gas y sólido-gas son dispuestos con el objetivo de precalentar lo máximo posible las corrientes de CO₂ y CaO entrando en el carbonatador. Resultados de simulación muestran rendimientos termoeléctricos (sin considerar la eficiencia del receptor) de hasta el 45-46% para un ratio e presiones en el ciclo Brayton de 3.2 (ratio entre presión aguas arriba y aguas abajo de la turbina de CO₂) (Chacartegui et al., 2016). Nuevos esquemas de integración CSP-CaL fueron propuestos en (C. Ortiz et al., 2018), considerando en este caso almacenamiento de sólidos a alta temperatura, lo que supone una integración energética de la planta menos compleja. A pesar de la simplificación en el número de equipos de la planta, se alcanzaron rendimientos termoeléctricos de hasta el 42%. La integración indirecta de otros posibles ciclos de potencia, como ciclo de vapor, ciclo de CO₂ supercrítico o ciclo combinado fueron analizados en (Ortiz et al., 2017), siendo la integración directa la opción más eficiente.

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

El almacenamiento termoquímico de energía, la calcinación con energía solar y los receptores solares de alta temperatura están despertando el interés de numerosos investigadores y son varios los proyectos que están estudiando estos conceptos, como por ejemplo los proyectos SOLPART¹, CSP2² y SOCRATCES³ o el programa CSP ELEMENTS⁴.

EL proyecto SOCRATCES, financiado dentro del programa H2020, está directamente relacionado con el estudio de la integración CSP-CaL. El principal objetivo del proyecto es demostrar el potencial de la integración CSP-CaL mediante la construcción de un prototipo a escala piloto. Esto ayudará a reducir riesgos en el escalado comercial de la planta y avanzar en la resolución de retos con el objetivo a largo plazo de construir plantas CSP más

¹ <https://www.solpart-project.eu/>

² <https://www.csp2-project.eu/>

³ <http://socratces.eu/>

⁴ <https://www.energy.gov/eere/solar/concentrating-solar-power-competitive-awards>

competitivas y sostenibles. Entre los resultados esperados destacan: i) Demostración a escala piloto (TRL5) del funcionamiento del sistema; ii) Optimización de las condiciones de operación para reducir la desactivación del CaO; iii) carbonatación a alta temperatura e integración con sistema de potencia y iv) realización adecuada del transporte de sólidos y adecuado control del proceso completo. El proyecto se realizará en el periodo 2018-2020.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Unión Europea dentro del programa horizonte 2020 bajo el acuerdo No 727348, proyecto SOCRATCES y por el Gobierno Español, Ministerio de Economía y Competitividad (fondos MINECO-FEDER), mediante los contratos CTQ2014-52763-C2, CTQ2017- 83602-C2 (-1-R and -2-R).

REFERENCIAS/REFERÊNCIAS

- Abanades, S., André, L., 2018. Design and demonstration of a high temperature solar-heated rotary tube reactor for continuous particles calcination. *Appl. Energy* 212, 1310–1320. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.019>
- Alovisio, A., Chacartegui, R., Ortiz, C., Valverde, J.M., Verda, V., 2017. Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage. *Energy Convers. Manag.* 136, 85–98. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.093>
- Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., 2013. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth calcium looping pilot. *Int. J. Greenh. Gas Control* 18, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.014>
- Badie, J.M., Bonet, C., Faure, M., Flamant, G., Foro, R., Hernandez, D., 1980. Decarbonation of calcite and phosphate rock in solar chemical reactors. *Chem. Eng. Sci.* 35, 413–420. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80114-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80114-X)
- Barin, I., 1989. Thermochemical data of pure substances VCH, Weinheim (1989).
- Benitez-Guerrero, M., Sarrion, B., Perejon, A., Sanchez-Jimenez, P.E., Perez-Maqueda, L.A., Manuel Valverde, J., 2017. Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 168, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.013>
- Chacartegui, R., Alovisio, A., Ortiz, C., Valverde, J.M., Verda, V., Becerra, J.A., 2016. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle. *Appl. Energy* 173, 589–605. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.053>
- De La Vergne, J., Mcintosh, S., 2000. *Hard Rock Miner's Handbook*, Hard Copy Edition CD and Web Edition.
- Edwards, S.E.B., Materić, V., 2012. Calcium looping in solar power generation plants. *Sol. Energy* 86, 2494–2503. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.05.019>
- European Solar Thermal Electricity Association (ESTELA), 2012. *Solar Thermal Electricity Strategic research agenda 2020-2025*.
- Flamant, G., Hernandez, D., Bonet, C., Traverse, J.-P., 1980. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO₃. *Sol. Energy* 24, 385–395. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90301-1](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90301-1)
- Grasa, G.S., Abanades, J.C., 2006. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8846–8851. <https://doi.org/10.1021/ie0606946>

- Ho, C., Christian, J., Gill, D., Moya, A., Jeter, S., Abdel-Khalik, S., Sadowski, D., Siegel, N., Al-Ansary, H., Amsbeck, L., Gobereit, B., Buck, R., 2013. Technology advancements for next generation falling particle receivers. *Energy Procedia* 49, 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.043>
- Jordison, N., Rozendaal, N.A., Huang, P.X.D., 2007. Indirect-heat thermal processing of particulate material.
- Kyaw, K., Kubota, M., Watanabe, F., Matsuda, H., Hasatani, M., 1998. Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage. *J. Chem. Eng. JAPAN* 31, 281–284. <https://doi.org/10.1252/jcej.31.281>
- Meier, A., Bonaldi, E., Cella, G.M., Lipinski, W., Wuillemin, D., Palumbo, R., 2004. Design and experimental investigation of a horizontal rotary reactor for the solar thermal production of lime. *Energy* 29, 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00187-7)
- Ortiz, C., Chacartegui, R., Valverde, J.M., Alovísio, A., Becerra, J.A., 2017. Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping. *Energy Convers. Manag.* 149, 815–829. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.029>
- Ortiz, C., Romano, M.C., Valverde, J.M., Binotti, M., Chacartegui, R., 2018. Process integration of Calcium-Looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants. *Energy* 155, 535–551. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.180>
- Ortiz, C., Valverde, J.M., Chacartegui, R., Perez-Maqueda, L.A., 2018. Carbonation of Limestone Derived CaO for Thermochemical Energy Storage: From Kinetics to Process Integration in Concentrating Solar Plants. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 6404–6417. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00199>
- Perejón, A., Romeo, L.M., Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A., Valverde, J.M., 2016. The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior. *Appl. Energy* 162, 787–807. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.121>
- Sarrion, B., Valverde, J.M., Perejon, A., Perez-maqueda, L.A., Sanchez-jimenez, P.E., 2016. On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for cheap, efficient and non-toxic Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power. *Energy Technol.* <https://doi.org/10.1002/ente.201600068>
- Schorcht, F., Kourti, I., Scalet, B.M., Roudier, S., Sancho, L.D., 2015. Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. <https://doi.org/10.2788/12850>
- Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K., 1999. A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 77, 62–68. <https://doi.org/10.1205/026387699525882>
- Valverde, J.M., Medina, S., 2016. Reduction of Calcination Temperature in the Calcium Looping Process for CO₂ Capture by Using Helium: In Situ XRD Analysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 7090–7097. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01966>
- Wentworth, W.E., Chen, E., 1976. Simple Thermal Decomposition Reactions for Storage of Solar Thermal Energy. *Sol. Energy* 18, 205–214. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(76\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0038-092X(76)90019-0)
- Zhao, M., Minnett, A.I., Harris, A.T., 2013. A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO₂. *Energy Environ. Sci.* 6, 25–40. <https://doi.org/10.1039/C2EE22890D>