

73 ~~78~~

[illegible]

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

Referencia	:	Expediente No. 00.047.556
Solicitante	:	RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA.
Asunto	:	Solicitud de patente para: "COMBUSTIBLE DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS CATALITICOS"
Fecha de solicitud	:	23 de junio de 2000.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de la solicitud en referencia, atentamente presento con este escrito la copia certificada de la solicitud de patente brasilera No. PI 9902606-6 del 23 de junio de 1999, junto con su respectiva traducción de sus reivindicaciones y certificaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 21 SET. 2000
Señora Jefe,

Emilia

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO 12223-801-001-3

WLR MRE-8



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CÓPIA OFICIAL

PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

O documento anexo é a cópia fiel de um
 Pedido de Patente de Invenção
 Regularmente depositado no Instituto
 Nacional da Propriedade Industrial, sob o
 número PI 9902606-6 de 23/06/1999.

Rio de Janeiro, em 23 de Junho de 2000.

Glória Regina Costa
 Glória Regina Costa
 Chefe do NUCAD



Protocolo

Número (21)

(Uso exclusivo do INPI)

DEPÓSITO Pedido de Patente ou de Certificado de Adição	PI9902606-6	depósito	/	/
	Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito)			

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. **Depositante (71):**

1.1 Nome: **DALTRO GARCIA PINATTI**

1.2 Qualificação: **BRASILEIRA, DOUTOR EM FÍSICA DE MATERIAIS**

1.3 CGC/CPF: **156.114.348/00**

1.4 Endereço completo: **RUA OSWALDO ARANHA 1194 CASA 1, VILA ZELIA LORENA, SÃO PAULO BR- BRASIL**

1.5 Telefone: ()

FAX: ()

(X) continua em folha anexa

2. **Natureza:**

☒ 2.1 Invenção ☐ 2.1.1. Certificado de Adição ☐ 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva , obrigatoriamente e por extenso, a Natureza **Invenção**

3. **Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**
"COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA"

() continua em folha anexa

4. **Pedido de Divisão do pedido n°** _____ , de ____/____/____.

5. **Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:**

N° de depósito _____ Data de Depósito ____/____/____ (66)

6. **Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):**

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

() continua em folha anexa

7. **Inventor (72):**

() Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.2 Qualificação: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.3 Endereço: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.4 CEP:

7.5 Telefone ()

() continua em folha anexa

8. **Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:**

() em anexo

9. **Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):**

(art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativo nº 127/97):

() em anexo

10. **Procurador (74):**10.1 Nome e CPF/CGC: DANNEMANN, SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA
33 163 049/0001-1410.2 Endereço: RUA MARQUES DE OLINDA, 70
RIO DE JANEIRO

10.3 CEP: 22251-040

10.4 Telefone: (021) 553 1811

11. **Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):**

(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

X	11.1 Guia de recolhimento	01 fls	X	11.5 Relatório descritivo	37 fls.
	11.2 Procuração	fls	X	11.6 Reivindicações	01 fls.
	11.3 Documentos de prioridade	fls	X	11.7 Desenhos	11 fls.
	11.4 Doc. de contrato de Trabalho	fls	X	11.8 Resumo	01 fls.
X	11.9 Outros (especificar): Folha anexa de inventores				01 fls.
X	11.10 Total de folhas anexadas:				52 fls.

12. **Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras**

Rio de Janeiro 23 de junho de 1999.

Local e Data

Assinatura e Carimbo

Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira
33 163 049/0001-14

P-98773-SDA

1. Depositante (71):

1.1 Nome: CHRISTIAN ALEXANDRE VIEIRA

29

1.2 Qualificação: BRASILEIRA, MESTRE EM 1.3 CGC/CPF: 019.818.888/96
CIEN. ESPACIAIS/COMBUSTÃO1.4 Endereço completo: AV. ANDRADE NEVES, 710 APT. 33, CENTRO CAMPINAS,
SÃO PAULO BR - BRASIL

1.5 Telefone: ()

FAX: () () continua em folha anexa

1. Depositante (71):

1.1 Nome: ALVARO GUEDES SOARES

1.2 Qualificação: BRASILEIRA, FÍSICO 1.3 CGC/CPF: 101.596.528/80

1.4 Endereço completo: RUA MADRE AMANDA DE CASTRO JUNQUEIRA, 117,
MIRANTE MOGI MIRIM, SÃO PAULO BR - BRASIL

1.5 Telefone: ()

FAX: () () continua em folha anexa

03
28

07. INVENTOR(ES) E ENDEREÇO(S): (72)

19902900

78
80

DALTO GARCIA PINATTI,
BRASILEIRA, DOUTOR EM FISICA DE MATERIAIS,
RUA OSWALDO ARANHA 1194, CASA 1 - VILA ZELIA, LORENA, SAO PAULO, BR,
CPF.156.114.348-00;

CHRISTIAN ALEXANDRE VIEIRA,
BRASILEIRA, MESTRE EM CIEN. ESPACIAIS/COMBUSTAO,
AV. ANDRADE NEVES, 710, APT. 33, CENTRO, CAMPINAS, SAO PAULO, BR,
CPF.019.818.888-96;

ALVARO GUEDES SOARES,
BRASILEIRA, FISICO,
RUA MADRE AMANDA DE CASTRO JUNQUEIRA, 117, MIRANTE, MOGI MIRIM, SP, BR,
CPF.101.596.528-80;

P-098773



04
A

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um novo combustível obtido a partir de biomassa.

Antecedentes da Invenção

10 A energia obtida a partir de biomassa é altamente positiva do ponto de vista energético. Por exemplo, a eficiência energética da chamada biomassa de rotação curta é de 89,5% e a razão de energia líquida é de 9,48 vezes. Entretanto, apesar desta fantástica eficiência energética, a biomassa não consegue competir com combustíveis fósseis devido aos altos custos decorrentes do grande número de etapas necessárias à sua produção e também devido à dificuldade de manipulação da biomassa bruta, o que a torna pouco prática.

15 Deve-se levar em conta os seguintes pontos referentes ao ciclo de produção da biomassa: 1) o plantio e o cultivo (propagação); 2) despesas com nutrientes (fertilização); 3) insolação; 4) temperatura; 5) precipitação; 6) condições de solo e água; 7) método de colheita; 8) resistência a doenças; 9) competição em área com produção de alimentos, pastagens e fibras; 10) disponibilidade de área; 11) transporte de biomassa bruta.

20 As biomassas são compostas por celulose, hemicelulose e lignina com composição exemplificada na Tabela 1 e microestrutura conforme ilustrada na Figura 1.

Tabela 1

Parede Celular	Composição Típica - Pinho (%)		
	Hemicelulose	Celulose	Lignina
LM - Lamela do Meio	-	-	3,0
P - Parede Primária	1,4	0,7	8,4
S - Parede Secundária			
S ₁	3,7	6,1	10,5
S ₂	18,4	32,7	9,1
S ₃	5,2	0,8	
Total	28,7	40,3	31,8

As paredes celulares são compostas de microfibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas de celulose. O núcleo das células (citoplasmas) é composto de soluções aquosas. As fórmulas a seguir representam os cálculos aproximados da superfície específica (área por unidade de massa) da biomassa na hipótese de sua microestrutura ser completamente liberada.

1 - Geometria com secção Quadrada e comprimento l (S e M: superfície e massa da célula).

$$S = 4bl; M = 4ble\rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{4bl}{4ble\rho} = \frac{1}{e\rho}$$

$$\frac{S}{M} = \frac{1}{e\rho} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-6} \times 1,5 \times 10^6} = 0,67 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Largura da célula

$$b = 10 \mu\text{m}$$

Espessura da parede da célula

$$e = 1,0 \mu\text{m}$$

$$\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$$

$$= 1,5 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

2 - Área específica das microfibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas de celulose.

$$S = \pi\phi l; M = \frac{\pi\phi^2}{4} l\rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{\pi\phi l}{\frac{\pi\phi^2}{4} l\rho} = \frac{4}{\phi\rho}$$

2.a - Área específica da microfibrila ($\phi = 50\text{nm}$; Macroporos $> 50\text{nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{50 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 53 \text{ m}^2 / \text{g}$$

2.b - Área específica da microfibrila ($\phi=50/4 = 12,5\text{nm}$; Mesoporos 2nm $<\phi<50\text{nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{12,5 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 213 \text{ m}^2 / \text{g}$$

5 2.c - Área específica da miscela ($\phi = (12,5/4)\text{nm} = 3,1\text{nm}$; Microporos $\phi < 2,0\text{nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{3,1 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 860 \text{ m}^2 / \text{g}$$

2.d - Área específica das moléculas de celulose ($(3,1/6)\text{nm} = 0,517\text{nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{1}{0,517 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 1290 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$N = 1 + 6 \sum_0^n n_i = 1, (1 + 6 = 7), (1 + 6 + 12 = 19), (1 + 6 + 12 + 18 = 37).$$

A área específica teórica da célula é da ordem de $0,7\text{m}^2/\text{g}$, da microfibrila da ordem de $50\text{m}^2/\text{g}$, da microfibrila da ordem de $200\text{m}^2/\text{g}$, da miscela da ordem de $900\text{m}^2/\text{g}$ e das moléculas da ordem de $1300\text{m}^2/\text{g}$.

15 Quanto se trata de combustíveis sólidos, sua combustão convencional compreende 5 zonas: 1ª zona sólida não-reativa (aquecimento e secagem), 2ª zona de reação de fase condensada (pirólise sólida), 3ª zona de reação de fase gasosa (pirólise de fase gasosa e oxidação), 4ª zona de combustão primária (fase gasosa) e 5ª zona de reação pós-chama (combustão secundária). A cinética e reações específicas de cada zona não
20 é ainda completamente conhecida.

A Figura 2 ilustra o modelo conceitual de combustão convencional para madeira. Madeira é anisotrópica e higroscópica e suas fibras (traqueídas) são ocas e possuem comprimento de 3,5 a 7,0mm em madeiras moles e 1 a 2 mm em madeiras duras. A água ligada é da ordem de 23% e a
25 umidade total chega a 75%. Celulose, hemicelulose e lignina se comportam como polialcoois onde o grupo funcional principal é o grupo OH. A celulose é um polissacarídeo linear de anidrogucose com ligações $1 \rightarrow 4-\beta$ -

40
20

glucosídicas. Após oxidação, os grupos funcionais são carbonílicos, cetonas e carboxílicos. Já a hemicelulose é um polissacarídeo com cadeia ramificada cujas componentes principais são 4-O-metilglucoroxilanas em madeiras duras e glucomanas em madeiras moles. Os principais grupos funcionais da hemicelulose são carboxílicos, metílicos e hidroxílicos. A lignina, por outro lado, é um esqueleto tridimensional de 4 ou mais unidades fenilpropano substituídas. Os blocos construtivos básicos são álcoois guaiaquil (madeiras moles) e álcool seringil (para os dois tipos de madeira) e as ligações dominantes são as β -O-4.

As estruturas da celulose e lignina são altamente oxigenadas e a localização dos grupos funcionais são úteis na compreensão dos mecanismos de pirólise e oxidação.

Para efeito de comparação, a estrutura do carvão mineral é aromática, possui poucos grupos funcionais hidroxílicos e ligações β -O-4. Nitrogênio e enxofre fazem parte dos anéis estruturais com pouco nitrogênio existente na forma amina. É altamente significativo o teor de oxigênio nos carvões ser muito baixo quando comparado a madeiras, conferindo a estas maior reatividade.

Tem-se que na combustão convencional da madeira, o estágio de secagem envolve, de fato, 4 etapas: 1ª) energia necessária para aquecer a madeira até 100°C (373°K) = $0.08 \times 100 \times (1 - TU)$ kJ/kg onde TU é o teor percentual de umidade; 2ª) energia necessária para aquecer a água = $4,2 \times 100$ kJ/kg; 3ª) energia necessária para vaporizar a água = 2,26 MJ/kg e 4ª) a energia necessária para liberar a água ligada $15,5 \times TU$ kJ/kg (média). O valor predominante é a energia de vaporização da água.

No estágio de aquecimento são três os fatores que têm influência: o primeiro é a energia de aquecimento até a temperatura de pirólise (500 a 625 °K); o calor específico da madeira é 1113 J/g a 273 °K e 1598 J/g a 373 °K enquanto que o calor específico da madeira com 35% de umidade é de 2,343 J/g a 300 °K. Em segundo lugar temos a influência da umidade impedindo que o núcleo da partícula seja aquecido até a temperatura em que a água é evaporada e estabelecendo estágios de reação. O terceiro

fator de influência é a umidade no aumento da condutividade térmica da partícula de madeira podendo no máximo dobrar seu valor. Além da influência da umidade na secagem e aquecimento, ela tem significativos efeitos na pirólise de estado sólido.

O estágio seguinte é o estágio da pirólise sólida. Nesta zona de combustão prevalecem reações de clivagem das moléculas em fragmento gasoso e reações de condensação produzindo carvão [alcatrão resultando em 3 frações finais: uma gasosa, uma líquida e uma sólida – carvão]. As temperaturas de pirólise são: hemicelulose (500 – 600 °K), celulose (600 – 650 °K) e lignina (500 a 773 K). A tabela 2 apresenta os produtos da pirólise da celulose e xilana, notando-se o alto teor de alcatrão que acarreta uma combustão secundária próxima dos óleos para a madeira.

Tabela 2: Produtos da Pirólise da Celulose (873 °K) e Xilana (773 °K)

Produto	Celulose (% P)	Xilana (% P)
Acetaldeído	1,5	2,4
Acetona Propinaldeído	0,0	0,3
Furânicos	0,7	Tr
Propenol	0,8	0,0
Metanol	1,1	1,3
2-Metilfuran	Tr	0,0
2,3-Butanediona	2,0	Tr
1-Hidróxi-2-Propano glicoxal	2,8	0,4
Ácido Acético	1,0	1,5
2-Furaldeído	1,3	4,5
5-Metil-2-Furaldeído	0,5	0,0
CO ₂	6,0	8,0
H ₂ O	11,0	7,0
Carvão	5,0	10,0
Alcatrão	66,0	64,0

Tr = Traço

A abertura dos anéis aromáticos é um passo intermediário na formação dos voláteis, gerando ácido acético e acetaldeído que são decompostos por decarboxilação do ácido acético ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) e decarbonilação do acetaldeído ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$). A partir da hemicelulose, o produto resultante é C_2H_4 e CO a partir do propanol. Nas zonas seguintes haverá sequência na pirólise e oxidação tendo como produtos finais o CH_4 , C_2H_4 , CO e CO_2 .

A pirólise da lignina é diferente em comparação com a hemicelulose e celulose e a 823 K produz os seguintes componentes: carvão (55%), fração gasosa (45%) composta de CO (50%) CH_4 (38%), CO_2 (10%) e C_2H_6 (2%). O alcatrão é composto de fenilacetileno, antraceno e naftaleno. A tabela 3 mostra a formação de carvão na pirólise de vários materiais.

Tabela 3: Formação de Carvão na Pirólise de Vários Materiais (673K)

Material	Carvão (%P)
Celulose	14,9
Poplar (madeira)	21,7
Larch (madeira)	26,7
Aspen (galhos)	37,8
Douglas (casca)	47,1
Lignina Klason	59,0

A umidade também tem uma grande influência na pirólise da partícula pois provoca uma enorme diferença de temperatura entre o centro e a periferia da partícula (400 °K), criando uma separação física entre a zona de aquecimento e secagem e a zona de pirólise. A influência dominante da umidade é reduzir a temperatura de chama do combustor dirigindo o produto para carvão e reduzindo a taxa de pirólise. A temperatura teórica de chama da combustão da madeira é dada por:

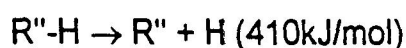
$$T_a = 1920 - (1,51[TU/(1-TU)] \times 100) - 5,15 X_{\text{exAr}}$$

onde T_a (K) é a temperatura adiabática de chama, TU é a fração do teor de umidade e X_{exAr} é a percentagem de excesso de Ar. Além da redução da temperatura adiabática há um aumento do excesso de ar dado por:

$$X_{\text{exAr}}(\%) = 40[TU/(1-TU)]$$

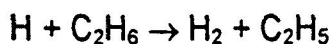
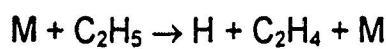
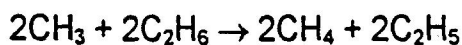
Para $TU > 33\%$, $T_a = 1740^\circ\text{K}$ e para $TU = 50\%$, $T_a = 1560^\circ\text{K}$ e conseqüentemente, ocorre diminuição do teor de voláteis e aumento do teor de carvão. Por último, merece ser citado que as cinzas reduzem a temperatura local e catalisam a formação de carvão.

A seguir ocorrem as reações de pré-combustão que representam a clivagem de voláteis em fragmentos de radicais dominados por reações de iniciação de cadeias do tipo:



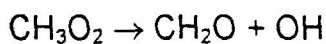
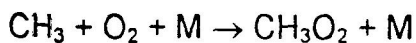
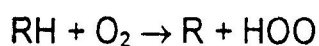
onde $R = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_3$, etc. e $R'' =$ grupo metílico.

Em madeira, a primeira reação é a mais provável devido à sua menor energia, seguindo abaixo um exemplo da mesma:



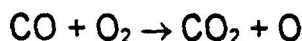
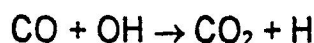
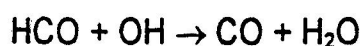
onde M é uma partícula ou molécula removedora de calor (cinza ou vapor). Se R'' contém dois ou mais carbonos, a ligação $\text{C}-\text{C}$ será quebrada preferencialmente no lugar da ligação $\text{C}-\text{H}$. Além das reações de iniciação de cadeia, a zona de pré-combustão inclui reações de redução com recombinações de radicais $R + R' \rightarrow R-R'$ especialmente se a zona de pré-combustão é espacialmente ampla. Um exemplo disto é a recombinação de nitrogênio formando N_2 em vez de NO_x .

Após as reações de pré-combustão ocorrem as reações de combustão Primária: oxigênio e combustível misturados na zona de combustão primária resulta numa série de reações de radicais livres produzindo CO_2 e H_2O .



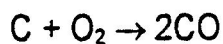
A partir de CH_2O são formados HCO e CO ($\text{CH}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$ ou $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{HO}$) e sua concentração é maximizada em temperaturas de chama de 1320K que é a faixa de temperatura de combustão da madeira.

Finalmente ocorrem as reações de pós-combustão: os processos de combustão de madeira são de baixa temperatura ocorrendo reações de terminação de cadeias na combustão secundária. O radical hidroxil (CH_2O) tem grande significado quando em grandes concentrações. As reações de terminação principais são:



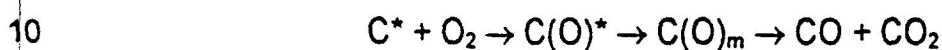
sendo esta última de menor importância nesta zona. A formação de CO_2 a partir de CO é controlada pela concentração de OH que é relativamente alta para sistemas de baixa temperatura (madeira). Conclui-se que a terminação de cadeia é a recombinação de radicais H e OH auxiliado por espécies removedoras de calor (M). A relação $\text{C}:\text{H}$ é relativamente alta para madeiras moles (1:1,45) e madeiras duras (1:1,37) comparada com carvões minerais (1:0,7). A pirólise sólida de madeira produz água, CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 resultando em substancial quantidade de hidrogênio nos gases voláteis para aumentar o radical hidroxil para completa e rápida oxidação (maior reatividade). Não há na literatura expressões completas para este sistema devido ao grande número de variáveis associadas à oxidação dos voláteis de madeira.

Na combustão do carvão (de madeira), tem-se que o carvão advindo da pirólise é poroso e contém vários radicais livres para ataque do O_2 . Além disso, contém oxigênio e hidrogênio, sendo sua fórmula química empírica $\text{C}_{6,7}\text{H}_{3,3}\text{O}$. Três mecanismos foram propostos para a oxidação do carvão de madeira, reconhecendo que a razão de sua combustão é limitada pelos sítios de radicais livres na superfície. A oxidação do carvão é também limitada pelo transporte de massa. O primeiro mecanismo é o de Boudouard como indicador geral da combustão do carvão

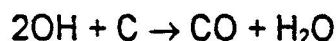


Esta reação é altamente endotérmica com as seguintes constantes de reação: $1,1 \times 10^{-2}$ (800°K), 1,9 (1100°K) e 57,1 (1200°K). O CO liberado é volátil e sua combustão é completada na chama fora da partícula.

5 O segundo mecanismo é a adsorção química do O_2 diretamente sobre o carvão. A energia de ativação da adsorção de O_2 na superfície porosa do carvão varia de 54kJ/mol a 105kJ/mol respectivamente para as quantidades quimicamente adsorvidas de zero a 2,5 moles de O_2 por grama de carvão. As reações de adsorção química são:



O asterisco indica um sítio ativo de reação, m significa espécie móvel e es significa espécie estável. Os sítios ativos do carvão de madeira podem ser gerados pelos mecanismos de pirólise. O terceiro mecanismo de
15 oxidação do carvão de madeira envolve reações de radicais hidroxilas nos sítios ativos dados por:



Radicais hidroxilas são gerados internamente por clivagem homolítica dos vários grupos funcionais hidroxílicos existentes na madeira ou
20 dissociação da unidade liberada pelo combustível. As influências da umidade na oxidação do carvão não são bem conhecidas como no caso da pirólise da madeira. Especula-se que a umidade "apaga" os sítios reduzindo a taxa de oxidação do carvão. A presença de umidade retarda a taxa de oxidação do carvão de madeira.
25

Em resumo, a combustão da madeira é um processo de multi-estágios envolvendo aquecimento e secagem, pirólise de estado sólido produzindo voláteis e carvão, reações de fases gasosas (pré-combustão, combustão primária e pós-combustão) e combustão do carvão. Os vários grupos
30 funcionais existentes na madeira geram um significativo número de produtos voláteis da pirólise sólida de partículas, sendo que os vários grupos funcionais e o alto teor de alifáticos aumenta a reatividade da madeira, contribuindo

do para a alta proporção de chamas na combustão da madeira relativos aos carvões minerais. A umidade aumenta a condutividade térmica, resulta em maior produção de carvão na pirólise de estado sólido, aumenta a concentração de radicais hidroxílicos para as reações de fase gasosas e do carvão e reduz a taxa de oxidação do carvão decrescendo sua temperatura e "apagando" os sítios reativos.

Diante da complexidade e das desvantagens operacionais apresentadas pelos processos de combustão convencionais, era desejável o desenvolvimento de um novo combustível oriundo de biomassa que atendes-
se aos requisitos essenciais de combustão e superasse as desvantagens técnicas dos combustíveis já conhecidos.

Neste sentido, já foram realizados vários estudos para desenvolvimento de novos combustíveis a partir de biomassa e algumas tentativas já apresentaram resultados satisfatórios, como no caso de um combustível de celulignina mencionado no artigo "Cellulignin: a new thermoelectric fuel" de Daltro G. Pinatti, Christian A. Vieira, José A. da Cruz e Rosa A. Conte, que se refere a um produto de celulignina genérica obtido através de um processo de pré-hidrólise de biomassa sem controle otimizado. Entretanto, ainda era desejável um combustível que apresentasse resultados ainda mais vantajosos principalmente do ponto de vista econômico e das aplicações às principais tecnologias termoelétricas: fornos cadeiras, turbinas a gás e geração de energia por magneto hidrodinâmica (MHD).

É, portanto, o objetivo da presente invenção prover um novo combustível celulignina com propriedades catalíticas que atenda a estas necessidades do mercado, com aperfeiçoadas características de combustão.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um combustível de celulignina catalítica que é composto de celulose e lignina globulizada e que apresenta uma superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m²/g, com valor médio de 2,0 m²/g.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da estrutura celular da biomassa.

5 A Figura 2 ilustra as etapas do processo convencional de combustão de combustíveis sólidos.

As Figuras 3a a 3e referem-se a microfotografias da estrutura da celulignina de acordo com a presente invenção enquanto que a Figura 4 ilustra graficamente difratogramas de Raio-X para madeira, celulose e celulignina.

10 A Figura 5 apresenta um gráfico da variação de entalpia para os reagentes em um processo de combustão catalítica de carvão e a Figura 6 relaciona o tempo de queima de carvão mineral com o tamanho de partícula. As Figuras 7a e 7b, por sua vez, referem-se à potência irradiada na combustão da celulignina de acordo com a invenção.

15 As Figuras 8 a 12b ilustram sistemas e equipamentos utilizáveis para combustão do combustível celulignina ora definido.

Descrição Detalhada da Invenção

20 Após detalhados estudos os inventores chegaram a um combustível de celulignina catalítica obtido a partir de biomassa que permite um resultado surpreendente em sua combustão. O combustível de celulignina catalítica da invenção é preparado por um processo de pré-hidrólise de biomassa que utiliza um reator tal como descrito no pedido de patente depositado nesta mesma data para "Aparelho e Processo de pré-hidrólise de biomassa". A referida pré-hidrólise pode ser realizada em qualquer tipo de
25 biomassa, tal como madeira, bagaço e palha de cana, resíduos vegetais, cascas, capim, parte orgânica do lixo, etc.

O processo de pré-hidrólise descrito no pedido de patente acima mencionado compreende genericamente etapas de descarregamento da biomassa em um alimentador helicoidal, seguida pelo início, no dispositivo
30 de pré-hidrólise de biomassa, de uma operação de pressurização que compreende as seguintes etapas: 1) inundação do dispositivo de pré-hidrólise de biomassa com solução ácida pré-aquecida, 2) aquecimento e 3) pressuriza-

88
A

A combinação de uma estrutura aberta com manutenção da cristalinidade da celulose demonstrada pela difração de Raio X conforme pode ser verificado na Figura 4, permite alcançar as seguintes características do combustível celulignina:

1 - Devido à manutenção da cristalinidade da celulose, é possível efetuar a moagem da celulignina de acordo com a presente invenção até abaixo de $200\mu\text{m}$ usando moinhos de martelo sem necessidade de peneiramentos intermediários e com baixo consumo de energia (da ordem de 12kWh/t). Devido a esta característica, o novo combustível é denominado como sendo celulignina "catalítica".

2 - Fácil secagem da água em secadores rotativos, estufas ou ciclones: a celulignina de acordo com a invenção, tendo de partícula abaixo de $200\mu\text{m}$, apresenta uma estrutura completamente aberta permitindo uma secagem a 500ppm de umidade a baixa temperatura, isto é, a 125°C (temperatura de gás de chaminé).

A água contida nas biomassas é uma das piores características para a combustão e a secagem conseguida para a celulignina da invenção secagem permite alcançar um valor de 18A 20MJ/kg para o calor de combustão, que é o dobro do calor de combustão das biomassas com umidade normal de 45%.

Observa-se que uma das grandes vantagens técnicas obtidas pela presente invenção, é que a celulignina catalítica pode ser secada externamente com o calor do gás de chaminé e ser posteriormente queimada de forma seca. Esta opção é inviável para a madeira bruta.

3 - Quando na forma de pó, sua densidade é de $600\text{kg}/\text{m}^3$ na forma acomodada e $450\text{kg}/\text{m}^3$ na forma não-acomodada. Isto representa uma densidade energética média de $20\text{MJ}/\text{kg} \times 500\text{kg}/\text{m}^3 = 10^4\text{MJ}/\text{m}^3$ comparada com a densidade energética de $40\text{MJ}/\text{kg} \times 800\text{kg}/\text{m}^3 = 3,2 \times 10^4\text{MJ}/\text{m}^3$ para os óleos combustíveis, o que significa que as tancagens e manipulações do combustível celulignina catalítica são apenas três vezes superiores as de óleos combustíveis, sendo drasticamente mais fácil que a manipulação de biomassas brutas (madeiras ou resíduos vegetais) que demandam grandes volumes e grandes equipamentos.

4 - A dosagem da celulignina da invenção em combustores é feita, por exemplo, através de roscas helicoidais ou válvulas rotativas e alimentação de ar como gás de arraste na proporção ar:celulignina em torno

de 3,28:1 em peso e 1261,6:1 em volume. Isto confere à celulignina uma característica igual a dos gases ou líquidos nas operações de dosagem e alimentação, propiciando uma operação drasticamente mais fácil do que as dosagens e alimentações de combustíveis sólidos convencionais, especialmente biomassas.

5 - As microestruturas ampliadas mostram a revelação das microfibrilas nas dimensões de 50nm. Esta técnica estabelece a correlação entre o processo (digestão da hemicelulose) e o produto (estrutura aberta com média superfície específica). Ela constitui uma das caracterizações do produto bem como tecnologia de controle do processo de pré-hidrólise na produção do combustível celulignina catalítica.

6 - A tabela 4a ilustra a caracterização física dos Microporos (Sítios Ativos) e a tabela 4b apresenta a distribuição dos Meso e Macroporos. Os primeiros foram determinados por BET – Adsorção de N_2 e a dos últimos por porosimetria de mercúrio. A área específica total medida pelo BET está em torno de $2,20m^2/g$ e a área específica dos macro e meso poros formam a maior parte da área total. Seu cálculo a partir do raio médio do poro medido pela porosimetria de mercúrio, admitindo geometria cilíndrica do poro ($l = 2r$) resulta em $1,80m^2/g$. Esta conclusão está coerente com o baixo volume de microporos ($1,1 \times 10^{-3}cm^3/g$) medidos pelo BET. A distribuição dos macro e meso poros têm seu máximo entre 1 e $5\mu m$ (1000 a 5000nm), tamanho este coincidente com os vazios das células fotografadas pelo MEV (figura 3a, 3b e 3e). Os dados da tabela 4 e as microestruturas de MEV permitem a completa caracterização do combustível celulignina catalítica de acordo com a presente invenção. Os microporos são medidos pelo número de iodo igual a 100 no caso da celulignina catalítica não há ainda instrumentação que permita avaliar a contribuição dos microporos (2 nm) na combustão.

92

Tabela 4a: Caracterização Física dos Microporos

(Sítios Ativos - $\phi < 2.0\text{nm}$)

Amostras	Densidade Cristalina ⁽¹⁾ (g/cm ³)	Área Específica ⁽²⁾ (m ² /g)	Raio do Microporo ⁽²⁾ (nm)	Volume do Microporo ⁽²⁾ ($\times 10^{-3}$ cm ³ /g)
1 - Madeira	1,284	0,459	0,948	0,217
2 - Celulignina s/ moagem - tempo de pré-hidrólise				
2a - 0,5h (oscilação)	1,331	0,756	0,980	0,371
2b - 1,0h (oscilação)	1,337	1,463	0,905	0,662
2c - 1,0h (estática)	1,314	1,342	0,970	0,651
2d - 2,0h (oscilação)	1,351	2,249	0,964	1,080
3-Efeito da Moagem				
3a- celulignina s/ moagem	1,252	2,483	1,197	1,496
3b- 297 μm < ϕ < 354 μm	1,353	2,758	0,997	1,375
3c- 177 μm < ϕ < 210 μm	1,368	2,013	1,135	1,143
3d- 125 μm < ϕ < 149 μm	1,375	2,114	1,032	1,090
3e- 88 μm < ϕ < 105 μm	1,372	1,915	0,962	0,921
3f- ϕ < 74 μm	1,346	3,179	0,914	1,454
4- Madeira e Celulignina carbonizada				
4a- madeira carbonizada	1,314	0,965	1,024	0,494
4b- celulignina de 0,5h	1,292	2,474	1,014	1,254
4c- celulignina de 1,0h	1,327	1,452	1,002	0,727
4d- celulignina de 2,0h	1,371	1,932	1,009	0,974
4e- dupla carbonização	1,421	2,497	1,000	1,248

(1) Picnometria de Hélio; Equip. Utilizado: Ultrapicnômetro - Modelo: 1000 da Quantachrome - Versão: 1.62

(2) BET - Adsorção de N₂; Equip. Utilizado: Adsorômetro - Modelo: Nova da Quantachrome - Versão: 3.7029
A

Tabela 4b: Distribuição de Meso ($2\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$) e Macro ($\phi > 50\text{nm}$) poros (cm^3/g)

Amostras	Porosimetria de Mercúrio $D_p = \text{Diâmetro do Poro (nm)}$							Geometria cilíndrica do poro ($r = 2l$) ($S/V = (2\pi r^2 + \pi r l)/(\pi r^2 l)$) ($S/V = (2/r)$) $S = 2V/r$ (m^2/g)
	Raio Médio (nm)	$D_p < 10$	$10 < D_p < 100$	$100 < D_p < 1000$	$10^3 < D_p < 2 \times 10^3$	$2 \times 10^3 < D_p < 5 \times 10^3$	Total	
3a- celulignina sem moagem $\phi > 2\text{mm}$ $\phi > 354\mu\text{m}$	631,2 1025,2	0,016 0,004	0,078 0,022	0,233 0,084	0,038 0,039	0,056 0,048	0,421 0,197	2,668 0,758
3b- $297\mu\text{m} < \phi < 354\mu\text{m}$ $210\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$	893,0 987,2	0,006 0,009	0,033 0,027	0,095 0,084	0,052 0,048	0,046 0,051	0,232 0,219	2,080 1,775
3c- $177\mu\text{m} < \phi < 210\mu\text{m}$ $149\mu\text{m} < \phi < 177\mu\text{m}$	— 845,8	— 0,003	— 0,018	— 0,094	— 0,062	— 0,035	— 0,212	— 2,004
3d- $125\mu\text{m} < \phi < 149\mu\text{m}$ $105\mu\text{m} < \phi < 125\mu\text{m}$	— 1180,6	— 0,007	— 0,025	— 0,090	— 0,058	— 0,049	— 0,229	— 1,553
3e- $88\mu\text{m} < \phi < 105\mu\text{m}$ $74\mu\text{m} < \phi < 88\mu\text{m}$	— 1003,2	— 0,009	— 0,025	— 0,091	— 0,051	— 0,042	— 0,218	— 1,739
3f- $\phi < 74\mu\text{m}$	1715,4	0,008	0,023	0,106	0,163	0,530	0,830	3,876
								S = Superfície do poro V = Volume do poro r = raio do poro l = comprimento do poro

7 - A maior aplicação da celulignina da presente invenção é como combustível de caldeira, turbina a gás e geração de energia por magnetohidrodinâmica (MHD). Entretanto, além das aplicações como combustível, há várias outras aplicações nas seguintes áreas: componente de volumoso para ração animal, pirólise para produção de óleos e carvão ativado, produção de negro de fumo (combustão incompleta), produção de metanol, resínados de celulignina (aglomerados, MDF – Medium Density Fiber), substrato para fermentação semi-sólida (fungos, bactérias e enzimas), etc.

Muito embora a fórmula química precisa da celulignina de acordo com a invenção possa variar, sua fórmula química empírica é apresentada na Tabela 5 em comparação com as fórmulas químicas empíricas das madeiras, componentes da biomassa, carvões minerais e óleos combustíveis, e esses dados fornecem uma boa referência para o entendimento dos efeitos aperfeiçoados obtidos pelo combustível ora desenvolvido.

15 Tabela 5: Fórmulas químicas dos vários combustíveis

Combustível (umidade)	Material Volátil (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Fórmula empírica aproximada
1. Madeira mole (46%):				
• Douglas fir	86,2	13,7	0,1	$C_{4,4}H_{6,3}O_{2,5}N_{tr}$
20 • Pitch pine	-	-	-	$C_{4,9}H_{7,2}O_{2,0}N_{tr}$
• Hemlock	84,8	15,0	0,2	$C_{4,2}H_{6,4}O_{2,8}N_{tr}$
2. Madeira dura (32%):				
• Poplar	-	-	-	$C_{4,3}H_{6,3}O_{2,6}N_{tr}$
• White ash	-	-	-	$C_{4,1}H_{7,0}O_{2,7}N_{tr}$
25 3. Cascas:				
• Oak	-	-	-	$C_{3,3}H_{5,4}O_{3,1}N_{tr}$
• Pinho	-	-	-	$C_{4,5}H_{5,6}O_{2,4}N_{tr}$
4. Madeira				
• Seca (17%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}$ $O_{2,4}N_{0,02}(H_2O)_{1,1}$
30 • Úmida (50%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}$ $O_{2,4}N_{0,002}(H_2O)_{5,6}$

Tabela 5 - continuação

Combustível (umidade)	Material Volátil (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Fórmula empírica aproximada
5. Componentes da biomassa:				
5 • Celulose				$(C_6H_{10}O_5)_n$
• Hemicelulose				$(C_5H_{10}O_5)_n$
• Lignina				$(C_{10}H_7O_4)_n$
• Celulignina catalítica				$C_{5,5}H_{4,2}O_{1,8}N_{tr}$
• Carvão de celulose				$C_{6,7}H_{3,3}O_{1,0}N_{tr}$
10 6. Piche:				$C_{4,7}H_{5,8}O_{3,0}N_{tr}$
7. Carvões minerais:				
• Lignito(37%)	-	-	-	
• Subbetuminoso				
A(14%)	-	-	-	-
15 B(25%)	40,7	54,4	4,9	$C_{6,0}H_{4,8}O_{1,0}N_{tr}$
C(31%)	-	-	-	-
• Betuminoso				
Baixo volátil	17,7	71,9	10,4	$C_{6,7}H_{4,3}O_{0,14}N_{0,11}$
Médio volátil	-	-	-	-
20 Alto volátil	6,4	81,4	12,2	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{0,09}$
• Antracítico	6,4	81,4	12,2	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{0,06}$
8. Óleos (APF - A1)	-	-	-	$C_{7,3}H_{11,1}O_{0,09}N_{0,02}$

95
A

25 Como pode ser verificado, as biomassas têm baixo teor de carbono (4,3 moles por fórmula-grama), médio teor de hidrogênio (6,5 moles por fórmula-grama) e alto teor de oxigênio (6,5 moles por fórmula-grama). Carvões minerais têm alto teor de carbono (6,5 moles por fórmula-grama), baixo teor de hidrogênio (4,3 moles por fórmula-grama) e baixo teor de oxigênio (0,15 moles por fórmula-grama). A celulignina catalítica de acordo com a invenção situa-se numa situação intermediária com teores de carbono (5,5) e hidrogênio (4,2) tendendo para o carvão mineral porém com teor de oxigênio intermediário (1,8 moles por fórmula-grama). De fato a celu-

30

lignina catalítica aproxima-se do carvão lignito, sendo, entretanto, obtida em 20 minutos de pré-hidrólise enquanto o carvão lignito levou milhões de anos para ser formado.

5 Outra grande vantagem do combustível celulignina ora desenvolvido é o seu baixíssimo teor de cinzas, preenchendo, por exemplo, os requisitos de combustível limpo para turbina a gás ($\text{Na} + \text{K} < 5 \text{ ppm}$) quando processada na pré-hidrólise com água deionizada. Isto decorre da eficiência do processo de pré-hidrólise que solubiliza o K na forma de K_2SO_4 solúvel em água que é posteriormente lixiviado na etapa de lavagem. Todas as impurezas contidas na madeira são reduzidas e mesmo as de maiores teores, tais como Ca, Mg, Al e Si presentes na madeira de eucalipto, por exemplo, não causam corrosão a quente nas superligas das turbinas a gás. A ciclona-
10 gem dos gases de combustão a partir do combustível da invenção mostrou ser altamente eficiente na redução dos teores de cinzas ao nível da especificação das turbinas a gás (total de particulado $< 200 \text{ ppm}$ e particulado com diâmetro $> 5 \mu\text{m}$ estando em uma proporção menor que 8 ppm).

Alguns pontos também devem ser ressaltados com relação às características aperfeiçoadas do combustível celulignina da presente invenção que trazem expressivas vantagens para os processos de combustão, quando comparada a combustíveis convencionais.
20

Como já mencionado anteriormente, na zona de pirólise sólida durante um processo de combustão, altas temperaturas favorecem produção de voláteis e baixas temperaturas favorecem a produção de carvão. Como já indicado pela tabela 2 acima, os produtos resultantes da pirólise da celulose e xilana resultam em um alto teor de alcatrão, o que acarreta uma combustão secundária próxima dos óleos para a madeira. No entanto, na celulignina catalítica de acordo com a presente invenção não há presença de xilana, resultando em teor menor de carvão nesta zona. Salienta-se, ainda, que a globulização da lignina na produção do combustível de celulignina catalítica
25 da invenção favorece a formação de voláteis e diminui o teor de carvão. Além disso, e tomando por base a influência da umidade na pirólise da partícula, tem-se que o combustível de celulignina catalítica, ao propiciar a
30

possibilidade de uma queima sem umidade e com baixo teor de cinzas, maximiza a temperatura de combustão, aumenta o teor de voláteis e diminui o teor de formação de carvão.

5 Outras vantagens técnicas obtidas de acordo com a invenção podem ser claramente percebidas durante as reações de pré-combustão e nas reações de combustão primária, assim como nas reações de pós-combustão do combustível celulignina.

10 Na etapa de pré-combustão, observa-se que no caso da celulignina catalítica há diminuição do teor de cinzas, do teor de água e inexistência de xilanos e estes aspectos favorecem a formação de CH_4 (produto da decomposição da celulose-R") em vez de C_2H_6 (produto da decomposição da hemicelulose, inexistente na celulignina). Durante a combustão primária, a combustão da celulignina tem lugar em temperaturas mais altas, similares à combustão do CH_4 decorrente da decarboxilação do ácido acético e decarbonilação do acetaldeído resultante da abertura dos anéis. Isto
15 explica porque, na prática, a celulignina catalítica tem uma combustão similar a do gás natural e dos combustíveis líquidos voláteis. Finalmente, durante a etapa de pós-combustão a relação C:H no caso da celulignina catalítica é de 1:0,76, ou seja, é mais próxima dos carvões minerais do que da
20 madeira. O teor médio de oxigênio, entretanto, favorece a formação de CH_4 , CO_2 e CO , reforçando a explicação para a alta reatividade do combustível celulignina catalítica.

De forma a prover um melhor entendimento da semelhança das características de combustão da celulignina catalítica da presente invenção
25 com aquelas do carvão mineral, apresenta-se a seguir a teoria moderna da combustão de partículas porosas (Essenhig) tendo em vista o seu significado para a invenção da combustão da celulignina.

- Taxa de perda de massa: $m = m(a, \sigma)$ onde m = massa da partícula esférica, a = raio da partícula, $d = 2a$ = diâmetro da partícula, σ = densidade da
30 partícula e $m = (4/3)\pi a^3 \sigma$.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\partial m}{\partial a} \frac{da}{dt} + \frac{\partial m}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi a^2 \sigma \frac{da}{dt} + \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{d\sigma}{dt}$$

$$R_s = \frac{dm/dt}{4\pi a^2} = \sigma \frac{da}{dt} + \frac{a}{3} \frac{d\sigma}{dt} = R_e + R_i = R_e \left[1 + \frac{R_i}{R_e} \right]$$

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{a}{3\sigma} \frac{d\sigma}{da} = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

- 5 • R_s = taxa de perda de massa pela superfície externa da partícula ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$) e R_i é a taxa de perda de massa pela superfície interna. A equação acima é uma equação diferencial inexata impossível de ser integrada devido à falta de uma relação entre σ e a (caminho de integração).
- Essenhigh (1988) propôs utilizar a equação de Thiele (1939) da catálise como caminho de integração de R_s .

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{d}{d_0} \right)^\alpha = \left(\frac{a}{a_0} \right)^\alpha \therefore \alpha = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

- 10 onde $\alpha = 0$ significa densidade σ constante com combustão pela superfície externa e $\alpha \rightarrow \infty$ significa diâmetro constante com combustão pela superfície interna (Este conceito é similar à catálise pela superfície externa ou pela superfície interna).

- Calculando a relação R_i/R_e tem-se:

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{R_i}{R_{im}} \frac{R_{im}}{R_e} = \eta \frac{R_{im}}{R_e}$$

- 15 onde R_{im} é a máxima taxa de perda interna e $\eta = R_i/R_{im}$ é o fator de efetividade de Thiele ($0 < \eta < 1$) representando a relação entre a perda interna real e a máxima perda interna possível (Para partículas grandes ou de baixa porosidade, a perda de massa interna é desprezível e $\eta \rightarrow 0$ enquanto que para partículas pequenas e grande porosidade a perda de massa interna é máxima e $\eta = 1$).

- 20 • Definido S_v como a área de superfície interna por unidade de volume V_p ($(\text{cm}^2/\text{cm}^3) = 1/\text{cm}$) e S_p como a área de superfície externa da partícula, tem-

28
D

se que a relação R_{im}/R_e é proporcional à relação das áreas interna e externa:

$$\frac{R_{im}}{R_e} = \frac{V_p S_v}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 S_v}{4 \pi r^2} = \frac{a S_v}{3}$$

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{a}{3} S_v \eta = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)} = \frac{\alpha}{3}$$

$$\alpha = a S_v \eta$$

- Para os carvões minerais, α varia de zero a 3 excepcionalmente alcançando o valor 6. Para o combustível celulignina catalítica temos $S_v = \sigma S_g$ onde S_g é a superfície interna por unidade de massa resultando os seguintes valores para uma partícula de $200 \mu\text{m}$:

S_g	m^2/g	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	10,0
	m^2/kg	10	10^4	2×10^2	3×10^2	4×10^2	5×10^2	10^3	10^4
$\alpha = a \sigma S_g \eta$		1	10	20	30	40	50	100	1000
$(\sigma/\sigma_0) = (d/d_0)^\alpha$ $p/(d/d_0) = 0,9$		0,9	0,349	0,122	0,042	0,015	0,005	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-46}$

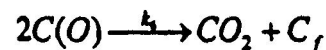
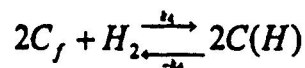
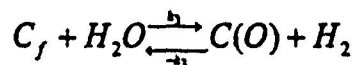
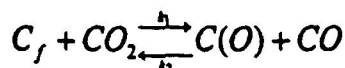
- Isto significa que para superfície específica maior que $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\alpha = 40$) o combustível celulignina catalítica queima principalmente pela superfície interna, mantendo o diâmetro de partícula aproximadamente constante e variando sua densidade (queima de um fractal - 1ª zona) caracterizando a nova invenção como combustível completamente catalítico de larga escala disponível na natureza e obtido a partir da pré-hidrólise de biomassa.
- As medidas de superfície específica (BET, porosimetria de mercúrio e MEV) indicam um valor médio de $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$, resultando em $\alpha = 200$. As partículas de combustível líquido queimam pela superfície externa ($\alpha = 0 - 3^\circ$ zona), e as partículas de carvão mineral têm combustão interna parcial ($0 \leq \alpha \leq 3 - 2^\circ$ zona).

- Para o caso do carvão mineral, $\alpha = S_v/\lambda$ onde λ é o parâmetro de Thiele dado por:

$$\lambda = (S_v \bar{\kappa} / \rho D_e)^{1/2}; \alpha = (\rho D_e S_v / \bar{\kappa})^{1/2}$$

onde κ = constante da velocidade de reação, ρ = densidade do gás reativo e D_e = coeficiente de difusão interna. Para a celulignina catalítica não há necessidade de determinação independente desses parâmetros porque eles combinam, resultando em um valor de α relativamente alto ($\alpha \geq 100$).

- 5 • Na combustão catalítica o oxigênio faz o ataque direto ao carbono numa reação em dois estágios (adsorção-dessorção), ilustrada na figura 5. Oxigênio é adsorvido e dissociado, formando CO_2 ou CO que é deadsorvido em seguida. Os componentes e produtos da reação são C , O_2 , CO_2 , H_2O , H_2 e CO de acordo com as seguintes equações:



10

onde C_f indica um sítio livre, $C(O)$ representa um átomo de oxigênio quimicamente adsorvido e κ_i são as constantes de reação. Os voláteis (CO , H_2) produzidos pela combustão catalítica completam sua combustão externamente à partícula com tempo de combustão muito curto (3ms). O tempo de combustão determinante é o do processo de adsorção-deadsorção, sendo

15

O tempo de queima para o carvão mineral, líquidos (óleos) e para o combustível celulignina catalítica medido na forma de partícula isolada e na forma de nuvem de pó está ilustrado na Figura 6 e as fórmulas utilizadas nos

20

cálculos correspondentes estão apresentadas a seguir.

101
10330
A

Anexo I: Tempos de Combustão1a - Combustão de CarvãoTempo de Queima

i) a densidade constante:

$$5 \quad t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{96 \phi D p_g} d_0^2$$

ii) a diâmetro constante

$$t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{144 \phi D p_g} d_0^2$$

onde:

 ρ_0 = densidade inicial da partícula $\cong 1000 \text{ kg/m}^3$ 10 R = constante universal dos gases = $0,8106 \text{ m}^3 \text{ atm}/(\text{kmolK})$ T_m = temperatura média = 1600 K D = coeficiente de difusão = $3,49 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ P_g = pressão parcial de oxigênio = $0,2 \text{ atm}$ ϕ = ordem de reação = 215 d_0 = diâmetro inicial da partícula (m)1b - Combustão de LíquidosTempo de Queima

$$t_b = \frac{d_0^2}{\lambda}$$

onde:

20 d_0 = diâmetro inicial λ = taxa de evaporação = $10 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para hidrocarbonetos queimando em ar.

Na primeira forma, o tempo de queima é menor que a do carvão mineral por ser um combustível muito mais reativo. Na forma de nuvem de pó, há diminuição das perdas térmicas devido à transmissão de energia por radiação entre as partículas, diminuindo o tempo de queima para valores similares aos dos líquidos voláteis. Uma maneira de analisar esta questão é através de balanço de energia de Krishna and Berlad's para ignição de nuvens de pó de carvão mineral:

31
D

$$(const)T_i^{\beta-1} = \frac{\lambda_0/a}{1 + R^2D/a^2\sigma}$$

onde o primeiro termo é a taxa de geração de energia, a é o raio da partícula, R é o raio da nuvem, σ é a densidade da partícula, D é a densidade da nuvem, λ_0 é a condutividade térmica do ar e β é um coeficiente empírico. Se $R^2D/a^2\sigma \ll 1$ tem-se $aT_{ip}^{-1} = (const.)$ e se $R^2D/a^2\sigma \gg 1$, tem-se $T_{ip}^{-1} = (const)a$. Esta última está de acordo com a experiência mundial que recomenda moagem de carvão mineral a temperaturas não superiores a 70°C para evitar incineração da nuvem de pó nos moinhos. Para a injeção do combustível celulignina catalítica tem-se $R = 0,1m$, $a = 100 \times 10^{-6}m$, $\sigma = 500$ kg/m³, $D = 0,4kg/m^3$ resultando em $R^2D/a^2\sigma = 800 \gg 1$. Quanto menor o tamanho da partícula, menor a temperatura de ignição da nuvem de pó. Para carvão mineral, a temperatura teórica de ignição da nuvem é de 300 a 500°C e para celulignina catalítica, a temperatura de ignição é da ordem de 350°C (temperatura de pirólise). A presença de oxigênio na molécula do combustível celulignina catalítica favorece a similaridade do processo de combustão do mesmo ao do carvão mineral (porém, com maior reatividade e maior temperatura de ignição) em relação à combustão da madeira que é de cinco etapas e seriamente limitada pela presença de água.

Para estabelecer as características de combustão foram queimadas partículas de celulignina catalítica de diferentes diâmetros através de ignição com raio LASER e medidas da intensidade de irradiação com fotodíodos. Os resultados são mostrados nas Figuras 7a e 7b onde se notam dois regimes: 1º) acima de 250 μm a combustão é do tipo convencional (limitada pelo transporte de massa para dentro e fora da partícula) e 2º) abaixo de 250 μm a combustão não é limitada por fluxo de massa (processo de adsorção de O₂ – deadsorção de CO). Os dois regimes ajustam-se à teoria de combustão catalítica de Thiele. Ressalta-se a importância da manutenção da cristalinidade da celulose no processo de pré-hidrólise para viabilizar a moagem em partículas de celulignina abaixo de 250 μm a baixo custo.

a) Combustão convencional ($\phi > 250 \mu m$): A celulignina catalítica é secada externamente ao combustor e a zona de secagem inexiste. O aquecimento é

32
A

rápido, a geração de voláteis é maximizada e a geração de carvão é minimizada. A celulignina catalítica não contém xilana predominando sua pirólise sólida, isto é, abertura do anel com produção de ácido acético, acetaldeído e carvão por decarbonilação do ácido acético e decarboxilação do acetaldeído na formação de CH_4 , CO_2 e CO . As zonas de combustão primária e secundária dos voláteis são as mesmas descritas anteriormente.

b) Combustão Catalítica ($\phi < 250\mu\text{m}$): A pré-hidrólise desloca a biomassa na direção da combustão do carvão mineral. A característica principal é a combustão não ser mais limitada por mecanismo de transporte do oxigênio para dentro e do CO para fora da celulignina catalítica devido à microestrutura da partícula. Desta forma, há adsorção física (O_2) e química (O) em sítios ativos e a reação de Boudouard é favorecida. Reações de radicais hidroxílicos provocam rapidez nas zonas de aquecimento e pirólise sólida. A combustão catalítica acontece pela superfície interna média ($2,0\text{m}^2/\text{g}$) sendo secundária a contribuição da superfície externa ($0,1\text{m}^2/\text{g}$) da partícula. O arcabouço da celulignina catalítica é o de um fractal que se queima mantendo o diâmetro da partícula aproximadamente constante e diminuindo a densidade da partícula. Quando a espessura da parede do fractal alcança um tamanho crítico, há o colapso da partícula (sublimação). Tem-se, portanto, que este processo elimina a formação de carvão residual, resultando em combustão completa.

Os combustores utilizáveis com relação à celulignina catalítica da presente invenção dependerão do tipo de combustão específica a ser empregado. Neste sentido os principais métodos de combustão de biomassa são: combustão em pilha, lançador-esparramador, suspensão e leito fluidizado, sendo que o combustor lançador-esparramador é o mais proeminente do ponto de vista industrial. A característica dos dois primeiros é a completa separação física das cinco zonas de combustão. Na combustão por suspensão de partículas secas de biomassa ($\phi < 2\text{mm}$, $\text{TU} < 15\%$) todas as zonas acontecem no meio do ar, de modo seqüencial. A queima em suspensão é a mais próxima da queima dos combustíveis líquidos. É o caso da

33
3

celulignina ora proposta que, devido à sua combustão catalítica, se aproxima da combustão de gases ou líquidos.

A combustão em leito fluidizado mantém o combustível em um leito de areia ou calcário suspensos por ar. Todas as zonas de reação acontecem no mesmo lugar (fisicamente não separáveis). A eficiência da combustão é baixa devido ao excesso de ar (100 a 140%) para manter o leito fluido e a temperatura é mantida abaixo do ponto de fusão das cinzas para não colapsar o leito. No caso da celulignina catalítica, a combustão em suspensão pode ser feita com ar estequiométrico e sem limitação de temperatura devido ao baixíssimo teor de cinzas. Os três parâmetros principais na combustão são calor útil, eficiência térmica e temperatura de combustão.

$$H_v = CCS - PT; \eta = [1 - (PT/CCS)] \times 100$$

Onde CCS é a capacidade calorífica superior e PT são as perdas térmicas pela chaminé, cinzas (incluindo carbono não-queimado), radiação e outros. As perdas na chaminé são dadas por:

$$PT = \sum_{i=1}^n m_i (C_{p,i} \Delta T) + m_{H_2O} \lambda_{H_2O}$$

onde m_i é o número de moles dos gases de chaminé (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O), $C_{p,i}$ é a capacidade calorífica de cada espécie, ΔT é a diferença de temperatura entre a chaminé e o ambiente, m_{H_2O} é o número de moles de água e λ_{H_2O} é o calor de vaporização molar da água.

As perdas por radiação são da ordem de 4% e outras perdas (cinza, carvão não-queimado) são da ordem de 2%. A eficiência de combustão de uma madeira com 50% de umidade é de 68%, com 17% de umidade é de 79% e da celulignina catalítica é de 85% (próximo dos valores do carvão mineral) devido à ausência de umidade, cinzas e excesso de ar. O combustível celulignina catalítica permite alcançar temperaturas próximas da adiabática (1920 K) embora as temperaturas dos tubos geradores de vapor das caldeiras sejam limitadas a 840K.

As taxas de liberação de calor para os diferentes métodos de combustão são dadas por $I = h \, dW/dt$ onde I é a intensidade da chama,

dW/dt é a mudança de peso em função do tempo e h é o calor de combustão. A tabela 6 apresenta várias taxas para os vários métodos de combustão:

Tabela 6: Taxas de liberação de calor para os vários métodos de combustão.

Método de combustão	Madeira	Carvão mineral
Combustão em pilha	8,5GJ/m ² h	
Grade inclinada	3,5GJ/m ² h	
Lançador-esparramador	10,4GJ/m ² h	8,8GJ/m ² h
Suspensão	550GJ/m ³ h	
Leito fluidizado	470GJ/m ³ h	

A reatividade da celulignina catalítica é levemente superior à da biomassa (ausência de água, maior superfície específica) e o calor de combustão é o dobro, ocasionando uma taxa de liberação de calor duas vezes superior à da madeira. Por exemplo, 9kg/h de celulignina catalítica com calor de combustão de 20MJ/kg queimam em suspensão em um volume de $\phi = 2\text{cm}$ e $L = 50\text{cm}$, ou seja, $(9 \times 20 / (\pi \times (0,01)^2 \times 0,5)) = 1.146\text{GJ/m}^3\text{h}$.

Os exemplos ilustrativos de equipamentos apresentados a seguir servirão para melhor descrever a presente invenção. Entretanto, os dados e procedimentos ilustrados referem-se meramente a algumas modalidades de concretização da presente invenção e não devem ser tomados como limitativos do escopo da mesma.

A completa caracterização do combustível celulignina catalítica envolve elementos da celulignina como material de partida, das características específicas de combustão e dos equipamentos de manipulação e controle do combustível.

A figura 8 ilustra um sistema de alimentação composto de tanque de celulignina (8.1), válvula rotativa ou rosca helicoidal dosadora da alimentação da celulignina (8.5 e figuras 9 e 10), linha de alimentação do fluido bifásico ar/celulignina (proporção 3,28:1 em peso) (8.6) e aplicações em caldeiras e fornos (pressão próxima à atmosférica, $T = 1900^\circ\text{C}$), em tur-

binas a gás (pressão de 7 a 14 atm, $T = 600$ a 1100°C). O tanque de celulignina pode ser estacionário (preferencialmente na forma cilíndrica vertical), ou móvel (instalado em carretas similares aos tanques de transporte de rações ou de cimento). Devido à tendência da celulignina se acamar, os tanques são preferencialmente providos com fundo cônico ou plano e com manipuladores de pó do tipo pás rotativas (8.2, 8.3, 8.4), roscas helicoidais ou fundo com lona móvel a ar comprimido. Na saída da válvula rotativa ou rosca helicoidal dosadoras da celulignina é injetado ar de arraste para escoamento bifásico da celulignina na proporção de 3,28:1. O escoamento bifásico pode ser feito em canos metálicos, plásticos ou mangueiras, comportando-se a mistura ar/celulignina como se fosse um gás ou líquido. Em baixa pressão, a densidade energética da mistura ar/celulignina é de $7,14\text{MJ/m}^3$, enquanto que a do gás natural é de $32,9\text{MJ/m}^3$ e a dos óleos combustíveis é de $28,0\text{MJ/m}^3$, permitindo instalações ainda compactas, simples e de comprimentos significativos das canalizações, para atender aos layouts das fábricas, termoelétricas, etc..

A rosca helicoidal exemplificada na Figura 9 é composta de corpo (9.1), bucha (9.2), rosca helicoidal (9.3), retentor de pó (9.4), rolamentos (9.5), flanges (9.6), polia de acionamento (9.7) e injeção de ar para escoamento bifásico (9.8). A dosagem de celulignina é feita pela rotação da rosca helicoidal e variação do seu diâmetro e, em geral, é utilizada para baixas capacidades ($<150\text{ kg/h}$). A eliminação da influência da diferença de pressão entre o tanque de celulignina e o gás de arraste na dosagem do pó transportado pela rosca helicoidal é feita através da impedância do comprimento de rosca entre o corpo do tanque e gás de arraste do fluxo bifásico. As válvulas rotativas ilustradas na Figura 10 são disponíveis no mercado para capacidades superiores a 150 kg/h e composta de corpo (10.1), pás (10.2), eixo de acionamento (10.3), janelas de inspeção (10.4) e, eventualmente, refrigeração (10.5). A dosagem é feita através da rotação, do diâmetro e comprimento das válvulas.

Combustores

As aplicações dos combustores em caldeiras e fornos são diretas, tendo em vista o baixo teor de cinzas da celulignina ($< 0,2\%$) e as providências já existentes nestes equipamentos para a retirada das cinzas residuais. Para aplicações em turbinas a gás, são necessárias as seguintes providências: a) câmara de combustão com injeção de ar primário (combustão estequiométrica) e ar secundário (arraste das cinzas da câmara de combustão para o ciclone e resfriamento dos gases de combustão até a temperatura de trabalho da turbina); b) ciclone de limpeza dos gases (remoção dos particulados) e c) eventual filtro cerâmico para turbinas de alta temperatura (1100°C – superligas monocristalinas) sendo que para superligas policristalinas ou com solidificação direcional, são dispensáveis estes filtros. As especificações de $\text{Na} + \text{K} < 5\text{ppm}$, no combustível celulignina catalítica e de teor particulados totais de 200ppm com diâmetro $> 5\mu\text{m}$ menor que 8ppm nos gases de combustão foram alcançadas sem a necessidade de filtros cerâmicos.

Combustor Axial

A figura 11 mostra um exemplo de combustor axial para caracterização da combustão da celulignina catalítica. A ignição pode ser feita de vários modos, tais como micromaçaricos de GLP, gás natural, etc., a arco elétrico, resistência elétrica ou tubo de gás quente. Razões de facilidade, automação e baixo custo favorecem a ignição com maçaricos de GLP ou gás natural (consumo de $0,022\text{ kg de GLP/kg de celulignina}$, representando 5% da capacidade calorífica do combustor). Ressaltam-se dois fatores relacionados com a ignição da celulignina catalítica: primeiro, a necessidade de a mesma ser aquecida até a temperatura de pirólise (350°C) e segundo, a segurança operacional da celulignina catalítica em relação aos gases e líquidos combustíveis que incendeiam à temperatura ambiente. As aplicações práticas podem ser feitas com qualquer tipo de combustor (axial, swirler, ciclônico, etc.).

O combustor axial é composto de placa de montagem (11.1) com ou sem refrigeração, injetor de celulignina (11.2), injetor de ar de com-

34
A

bustão estequiométrica (11.3), fixação dos maçaricos de ignição (11.4) com ou sem refrigeração, maçaricos de ignição de GLP, gás natural, etc. (11.5), janela com visor (11.6). Os maçaricos de ignição são tão pequenos quanto se consegue no mercado porque as características catalíticas da celulignina permitem sua ignição instantânea e propagação da mesma para o fluxo bifásico ar/celulignina. A potência do maçarico de ignição é da ordem de 5% da potência para combustores de baixa capacidade (50kW) e tende a percentuais desprezíveis para combustores de alta capacidade. Para um escoamento bifásico com velocidade de 8,5m/s e diâmetro $\phi = 16,5$ mm, a ignição se propaga num comprimento de 100 mm, dando um tempo de ignição de 0,012s = 12ms. A combustão é completa em um comprimento de 0,7m, dando um tempo de residência de $1/(8,5/2) = 0,16s = 160ms$ (utilizou-se uma velocidade média de $8,5/2 = 4,25m/s$ tendo em vista que a velocidade de injeção no início da chama é de 8,5m/s e a velocidade no final da chama é praticamente nula). A relação tempo de residência/tempo de ignição é da ordem de dez vezes. Os tempos de ignição da celulignina catalítica tendem para os tempos de ignição de gases que são da ordem de 3ms.

Em geral, carvão mineral e combustíveis líquidos geram um comprimento de chama muito grande devido aos tempos de queima maiores (vide figura 6), exigindo combustores tipo swirler axial para redução do comprimento de chama. A característica catalítica da celulignina permite que se utilize combustores axiais com comprimentos de chama relativamente pequenos. O apagamento do maçarico de ignição resulta em apagamento da chama de celulignina catalítica, devido à necessidade de a mesma ser pirolisada a 350°C, dando à celulignina catalítica segurança completa no seu manuseio (combustível não incendiário ou explosivo). A celulignina catalítica não contém a hemicelulose, responsável pela característica incendiária das biomassas em forma de palhas (temperatura de pirólise = 200°C), bem como, não pirolisa a baixa temperatura, não tendo as características explosivas dos gases e combustíveis líquidos (baixo ponto de fulgor). Por outro lado, acima de 350°C, sua combustão é catalítica com tempos de ignição próximos dos gases.

81

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CERTIFICO que a presente fotocópia, em número de uma,
reproduz fielmente o documento arquivado neste Instituto.

Rio de Janeiro, 26 de Junho de 2000.


GLÓRIA REGINA COSTA
Técnico III-3 - Mat. 449119
DIRPA/NUCAD

3

3

Tabela 8 - Impurezas Inorgânicas (mg/g) do Eucalipto, Celulignina Catalítica e Pré-hidrolizado

	Ca	K	Na	Mg	P	Al	Si	Mn	Fe	Zn	S
Eucalipto	560	400	< 140	160	170	50	<120	20	10	ND	140
Celulignina normal (1)	500	< 60	< 140	< 40	10	< 40	<120	< 4	<10	< 6	<80
Celulignina limpa (2)	< 53	<5	< 1	< 60	< 2	< 40	<120	< 2	< 7	< 4	< 80
Pré-hidrolizado (3)	260	370	80	140	65	10	25	20	8	5	1950

(1) Celulignina processada com água potável filtrada, com análise semi-quantitativa por Raio-X

(2) Celulignina processada com água deionizada com análise semi-quantitativa por Raio-X, exceto K por ICP/AES e Na (AAS-chama)

(3) Balanço de massa não realizado devido à ausência de análise na água inicial e nas águas de lavagem

5 Para turbina a gás, normalmente são feitas especificações do nível do combustível. No caso da celulignina catalítica, devido às purificações dos ciclones acoplados ao combustor externo à turbina, as especificações devem ser feitas ao nível dos gases de combustão ou em termos de um "combustível equivalente".

10 A influência do teor de (Na + K) em ppm sobre a temperatura de trabalho da superliga Inconel 718 é dada por:

(Na + K) ppm	0,33	2,28	3,70	4,89	5,65
Temperatura (°C)	927	871	815	760	704

15 O combustível celulignina catalítica permite operar na faixa de 800 a 830°C. Para aumentar a resistência das superligas à corrosão a quente, são utilizadas proteções (coatings). A tabela 8 apresenta os principais tipos de proteção obtidos por difusão (Al, Pt, Rh, NiCrSi) e por sobre-camadas (Co, Cr, Al, Y). São utilizadas várias técnicas de deposição das sobrecamadas: plasma spray, sputtering, deposição de vapor por feixe eletrônico (PVD) e cladding. Atualmente, as resistências à corrosão a quente são limitadas pelos coatings e não pelos metais base dos rotores e estatores das turbinas. Proteção com plasma ou EB/PVD, entretanto, permitem
20 alcançar 16000h de operação mesmo em condições agressivas.

Os requisitos principais de um combustível de turbina a gás são: poder calorífico, limpeza, corrosividade, deposição/obstrução e disponibili-

43
D

dade. O combustível celulignina catalítica limpa obtida por pré-hidrólise da biomassa com água deionizada preenche todos os requisitos acima..

Tabela 9: Camadas (coatings) Protetoras das Turbinas

Especificação da Proteção	Elemento na Cama-da	Técnicas de Depo-sição	Aplicações Típicas	Capacidade em horas; Câ-mara de Com-bustão (870°C)
UC	Al	PC	Estatores de base de Co	
870	Al,Si	PC	Partes de base Ni	
RT-5	Al,Cr	DPC	Estatores de base Ni	
RT-17	Al,Ni	DPC	Níquel dopado com Tó-rio	
RT-19	Al	DPC	Estatores de base Co (Serviço de alta tempe-ratura)	
RT-21	Pt,Al	PC	Estatores e rotores à base de Ni	800
RT-22	Rh,Al	EP/PC	Rotores de base Ni	5000
BB	Pt,Rh,Al	EP/PC	Estatores e rotores de base Ni e Co	
RT-44	Co,Cr,Al, Y	EB/PVD	Estatores de base Co	
Sobrecamadas	Ni,Co,Cr, Al	EB/PVD	Sobrecamadas para serviços diversos	7000 (plasma) 14000 (plasma composto) 18000 (clad)

PC – Pack Cementation; DPC – Double Pack Cementation; EP – Eletroplating; EB

5 - Electron Beam;

PVD – Physical Vapor Deposition

44
S

REIVINDICAÇÕES

1. Combustível de celulignina catalítica caracterizado por ser composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m²/g.
- 5 2. Combustível de celulignina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica média de cerca de 2 m²/g.
3. Combustível de celulignina de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de apresentar um valor de calor de combustão
10 de cerca de 18 a 20 MJ/kg.
4. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de estar moído em partículas de tamanho inferior a 250 µm.
5. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações anteriores, caracterizado por apresentar um tempo de ignição igual ou menor do que 20 ms (0,02s).
6. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por apresentar uma temperatura de volatilização de cerca de 350°C.
- 20 7. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por um teor de Na + K menor ou igual a 5 ppm.
8. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por gerar gases de combustão com
25 particulados totais abaixo de 200 ppm, com partículas de diâmetro menor que 5 µm em concentração menor do que 8 ppm.

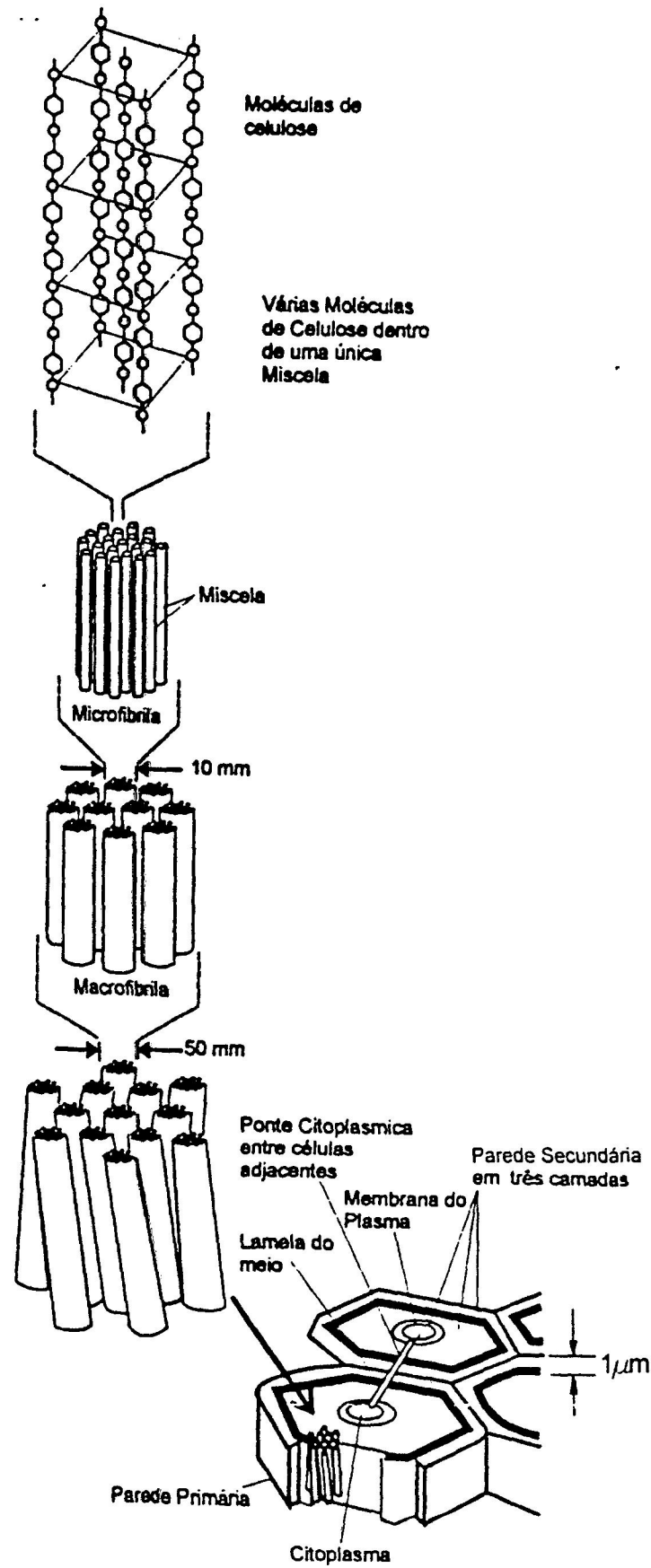


Figura 1: Estrutura Celular da Biomassa

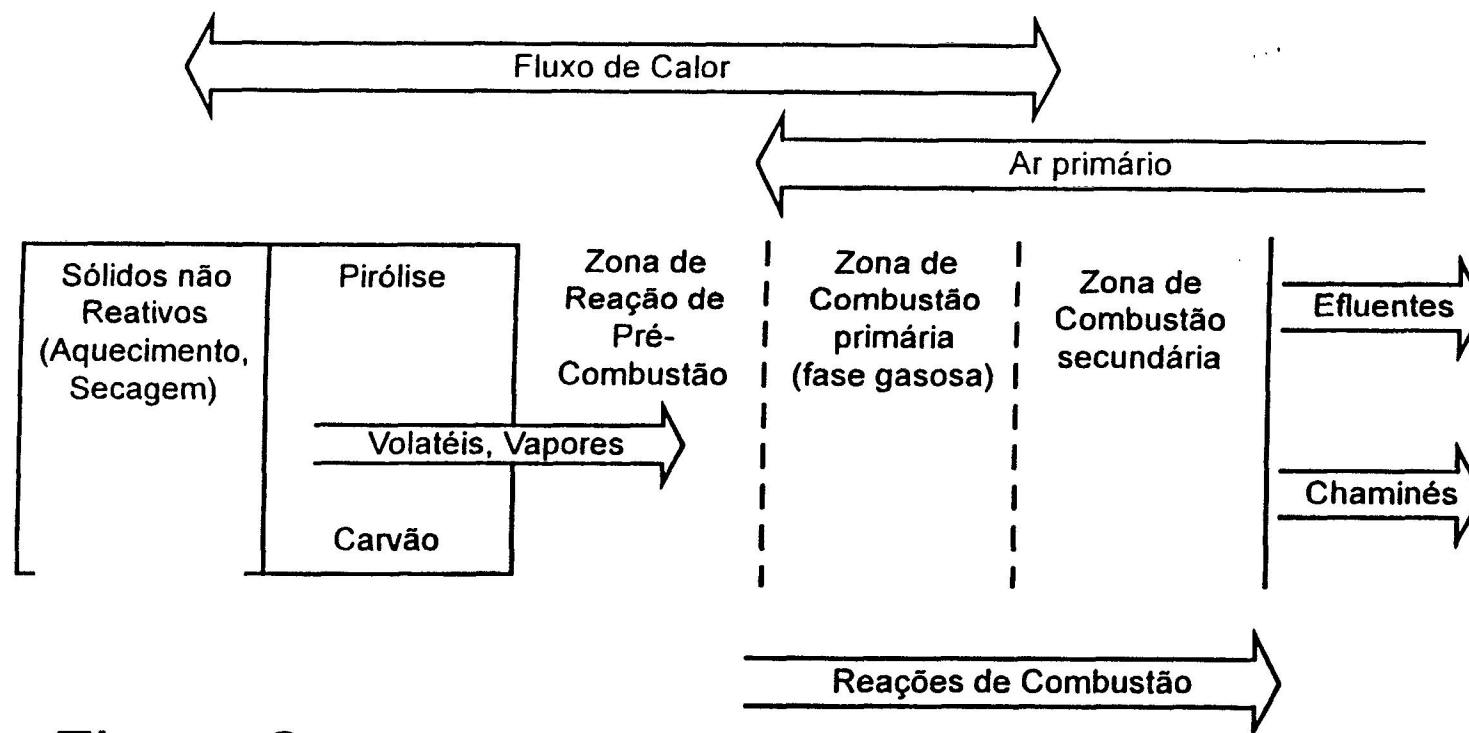


Figura 2: Modelo conceitual da combustão de combustíveis sólidos
Complexidade da combustão da madeira

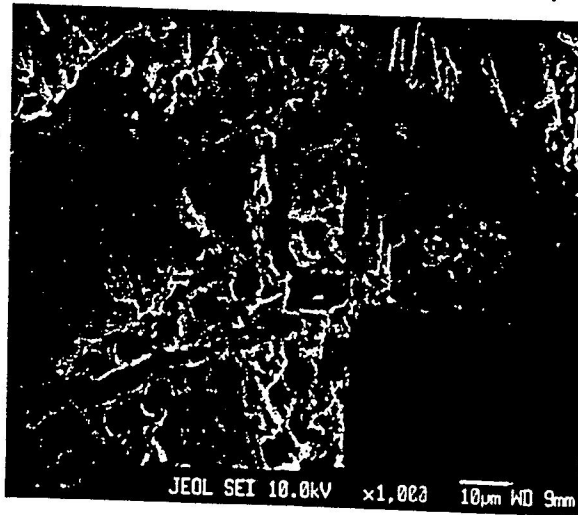


Figura 3a

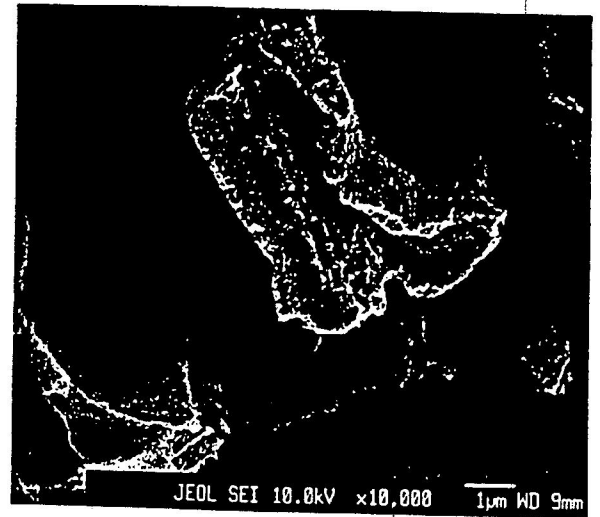


Figura 3b

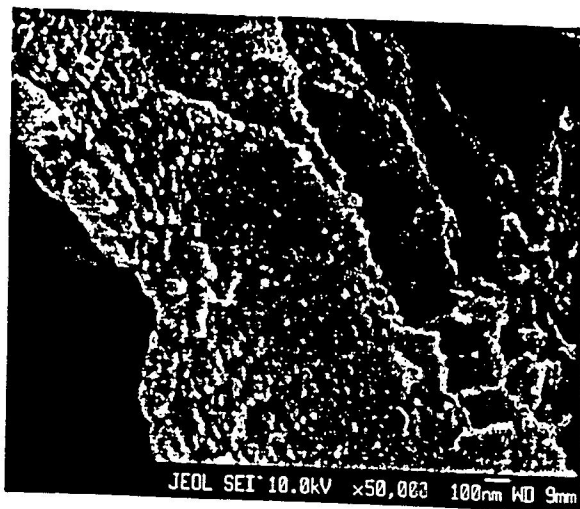


Figura 3c

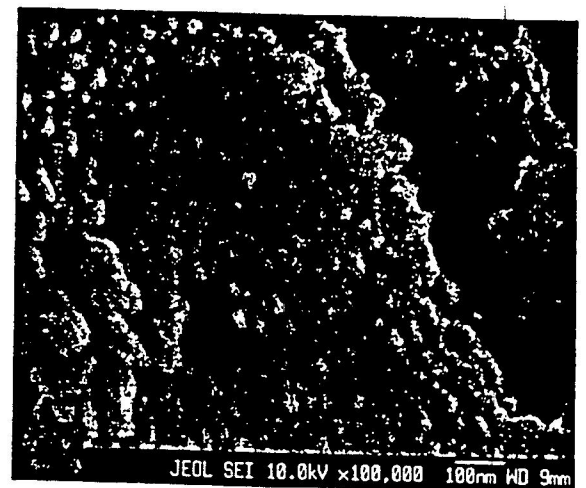
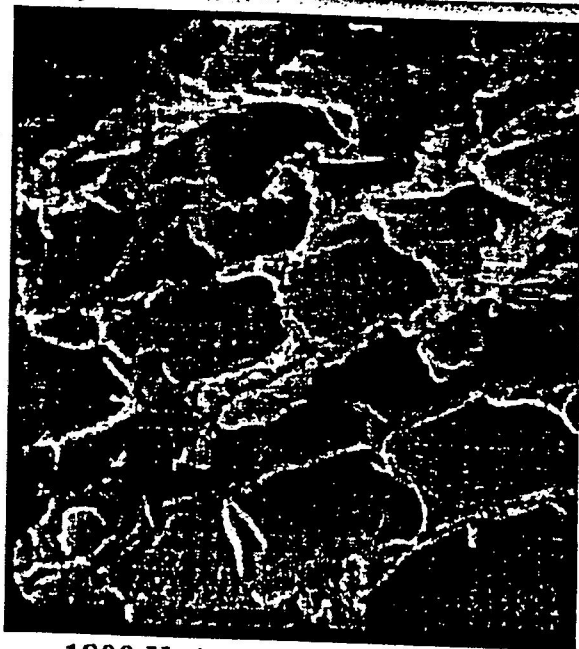


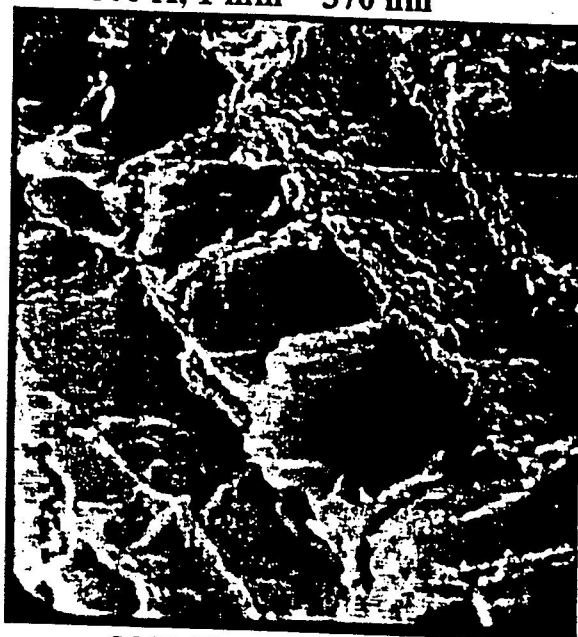
Figura 3d



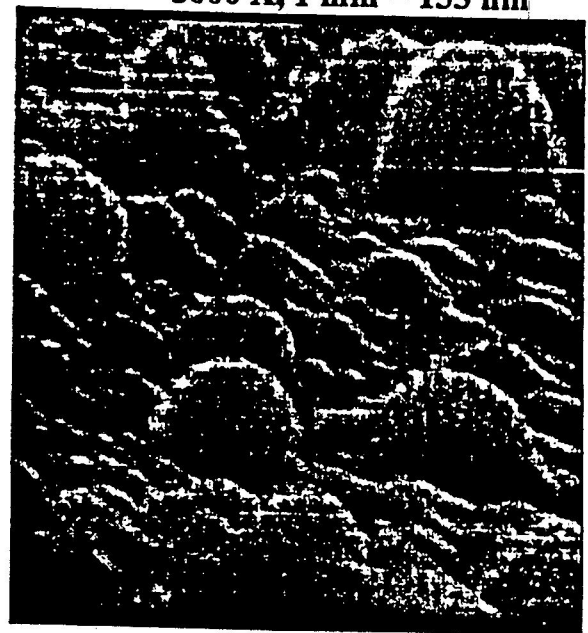
1800 X, 1 mm = 370 nm



5000 X, 1 mm = 133 nm



2000 X, 1 mm = 333 nm



20.000 X, 1 mm = 33 nm

Figura 3e: Microestrutura da Celulignina com Lignina Globulizada

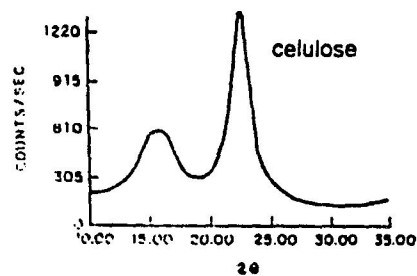
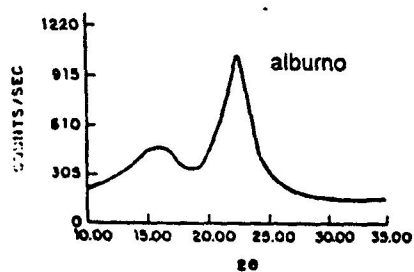
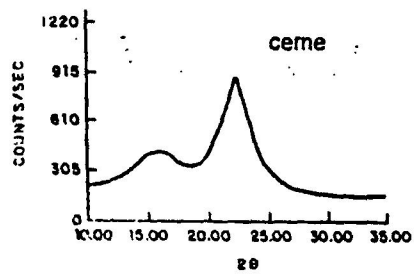
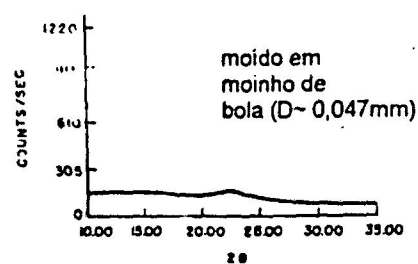
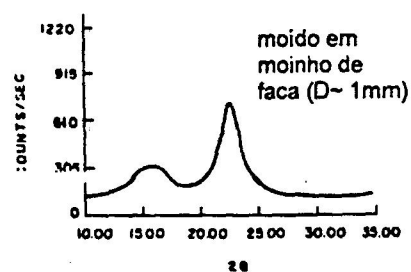
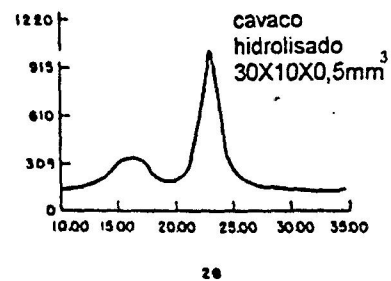
DIFRAÇÃO DE RAIO X DA MADEIRA
E CELULOSE DE EUCALIPTO.DIFRAÇÃO DE RAIO X PARA
CELULIGNINA.

Figura 4: Difrátogramas de Raio-X para madeira, celulose e celulignina

6/11

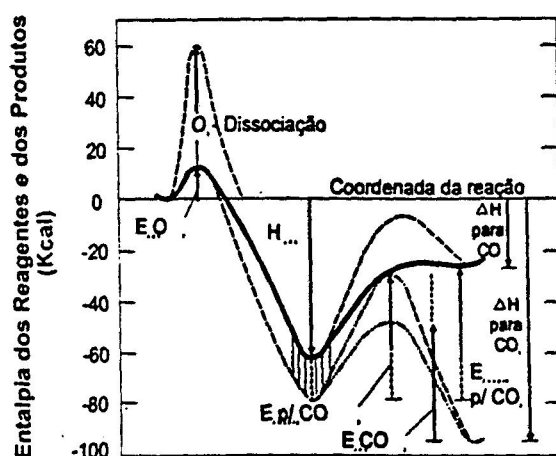


Figura 5: Variação da Entalpia dos Reagentes e Produtos com a coordenada da reação do Carbono-Oxigênio. É ilustrado a mudança da energia em processos de duas etapas (adsorção/dessorção) e comparação da adsorção e dissociação do oxigênio

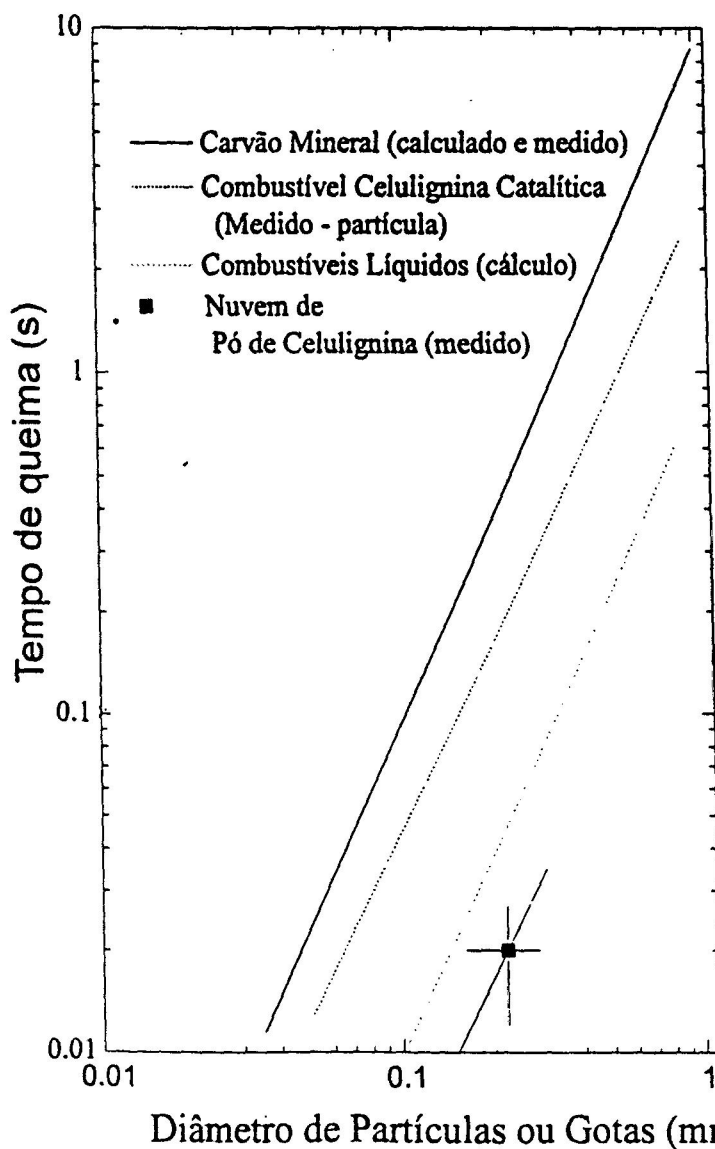


Figura 6: Tempo de Queima versus Diâmetro de Partícula para carvão mineral, combustível celulignina catalítica partícula e em nuvem de pó e combustíveis líquidos (vide Anexo I)

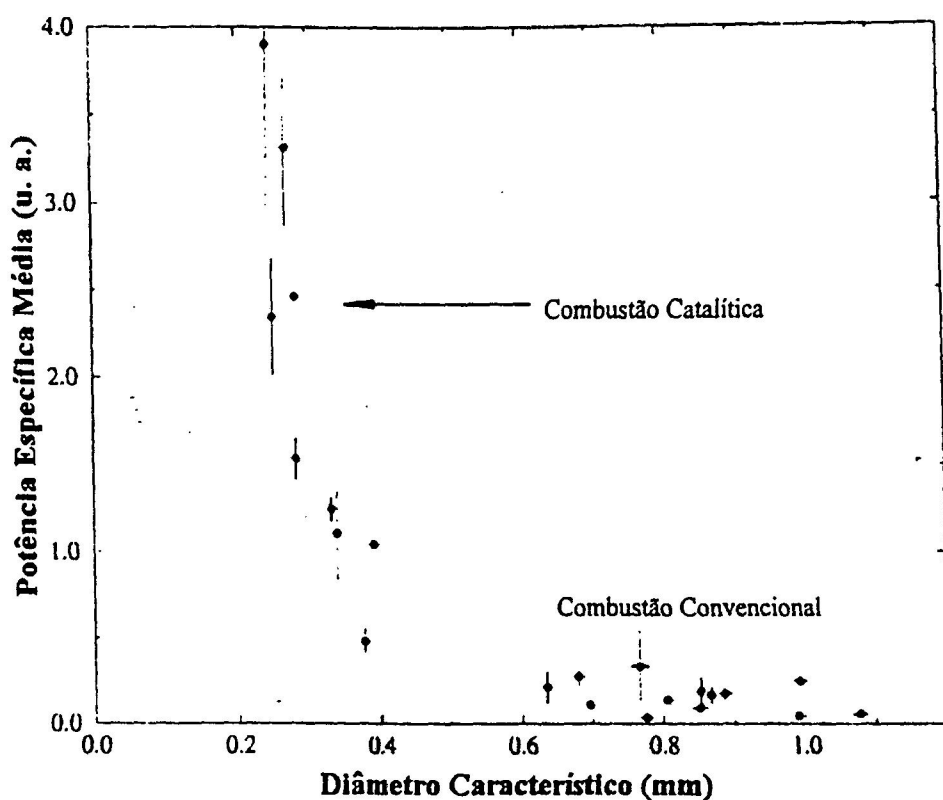


Figura 7a: Potência Específica Média Irradiada na Combustão de uma Partícula de Celulignina Catalítica (escala linear)

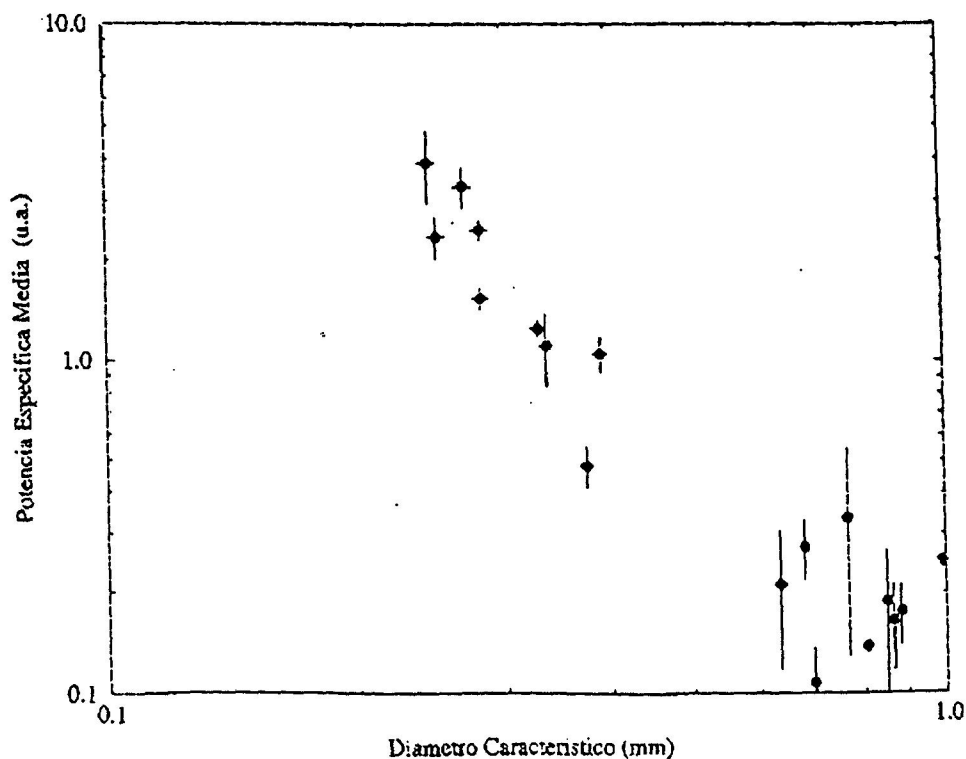


Figura 7b: Potência Específica Média Irradiada na Combustão de uma Partícula de Celulignina Catalítica (escala logarítmica)

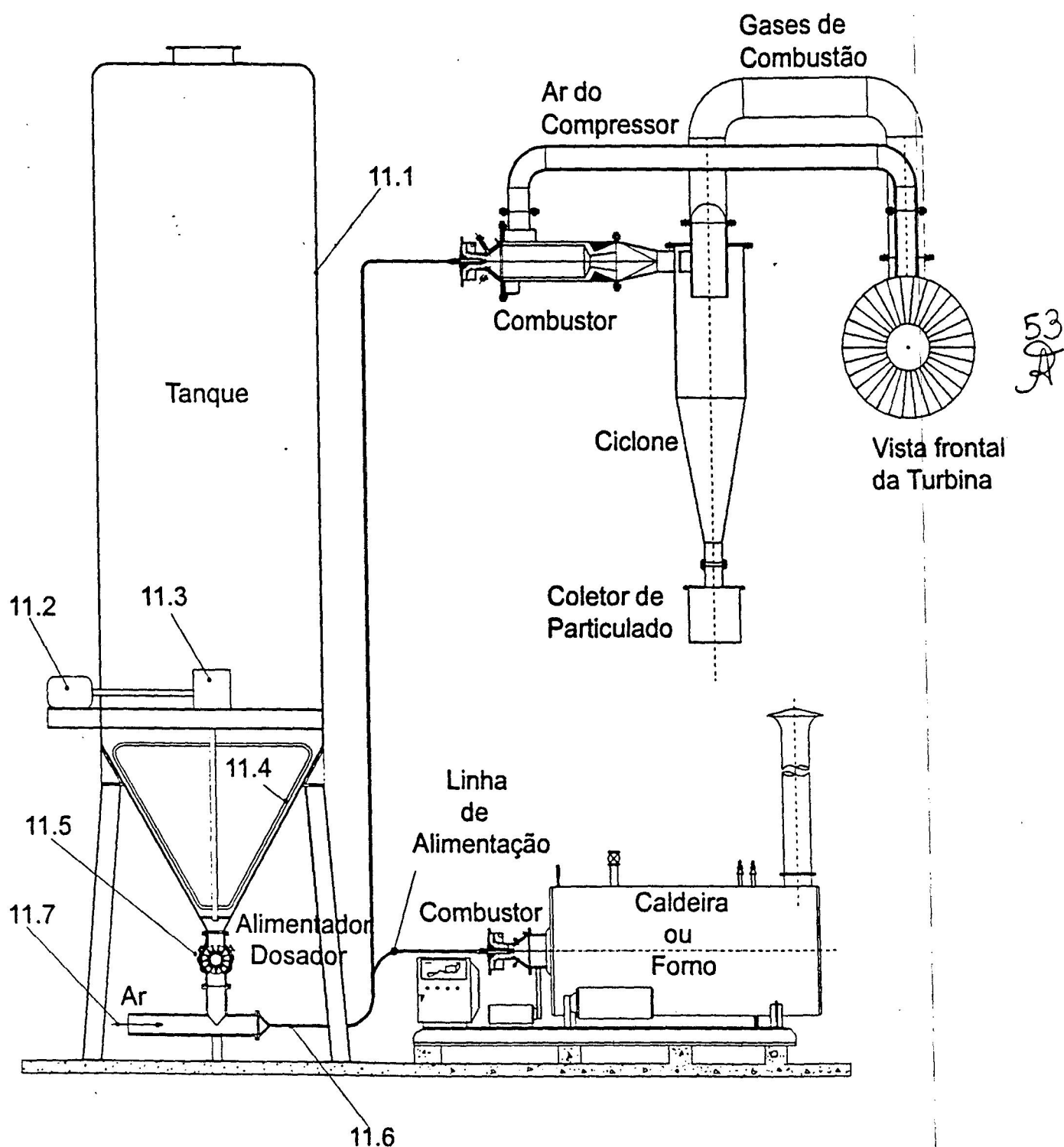
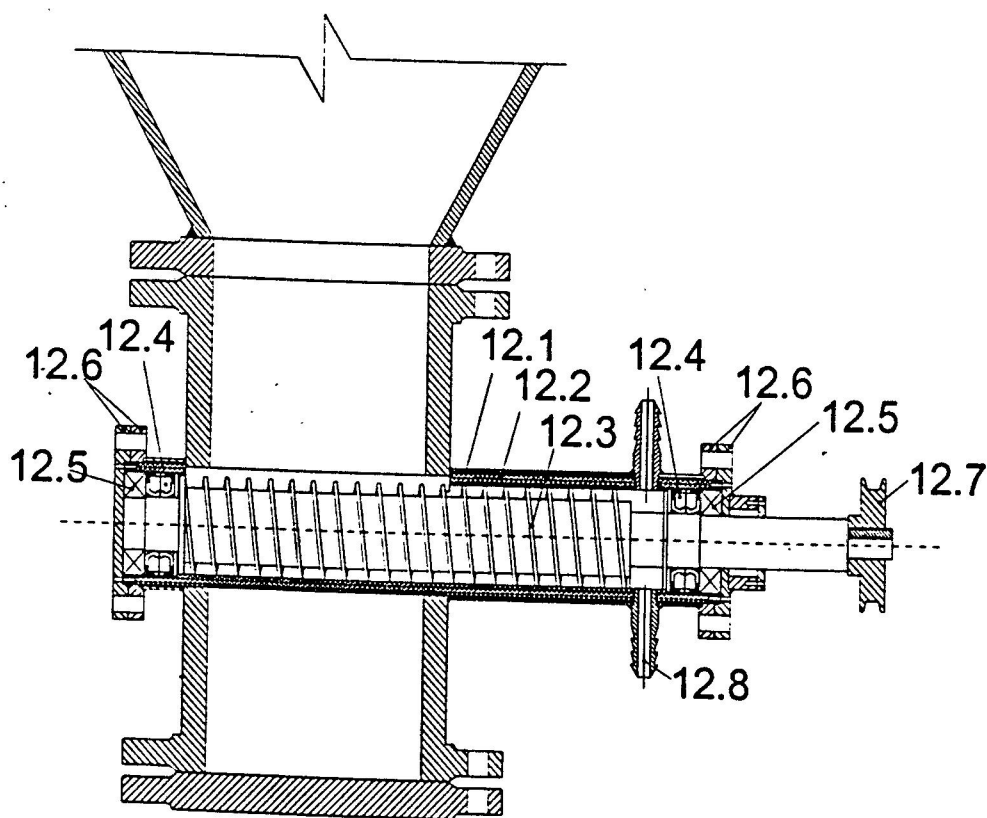


Figura 8: Sistema de Alimentação de Celulignina Catalítica para Caldeiras/Fornos ou Turbina a Gás



54
A

Figura 9: Rosca Helicoidal

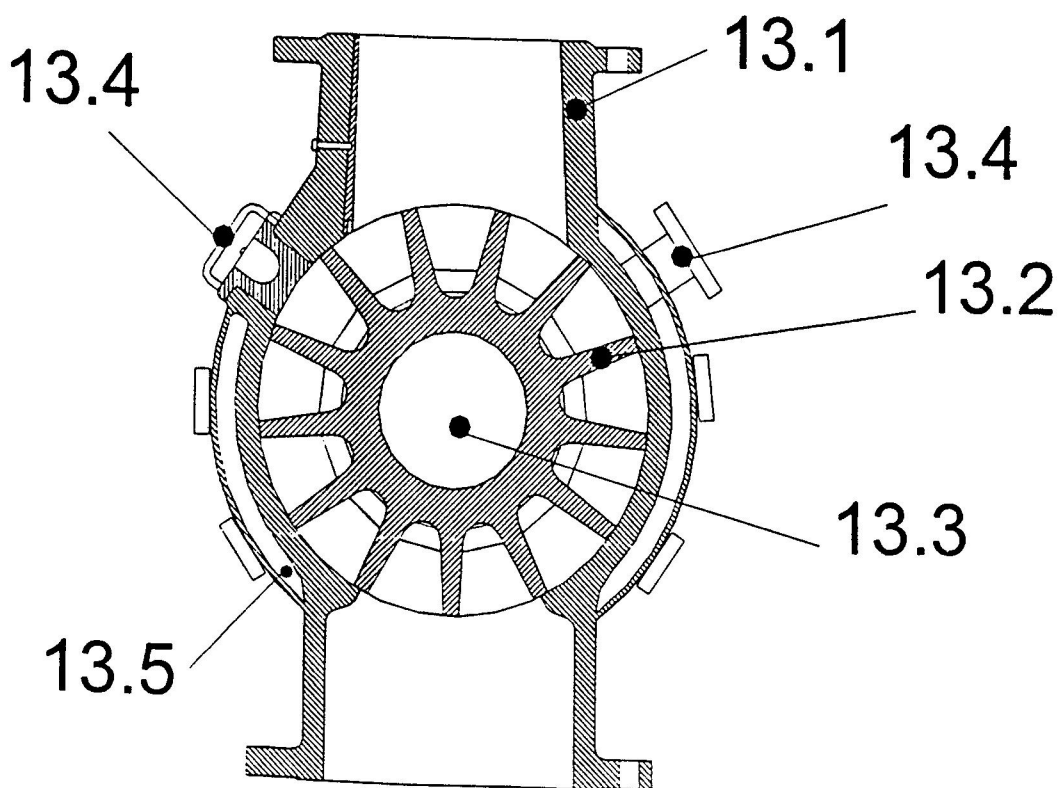


Figura 10: Válvula Rotativa

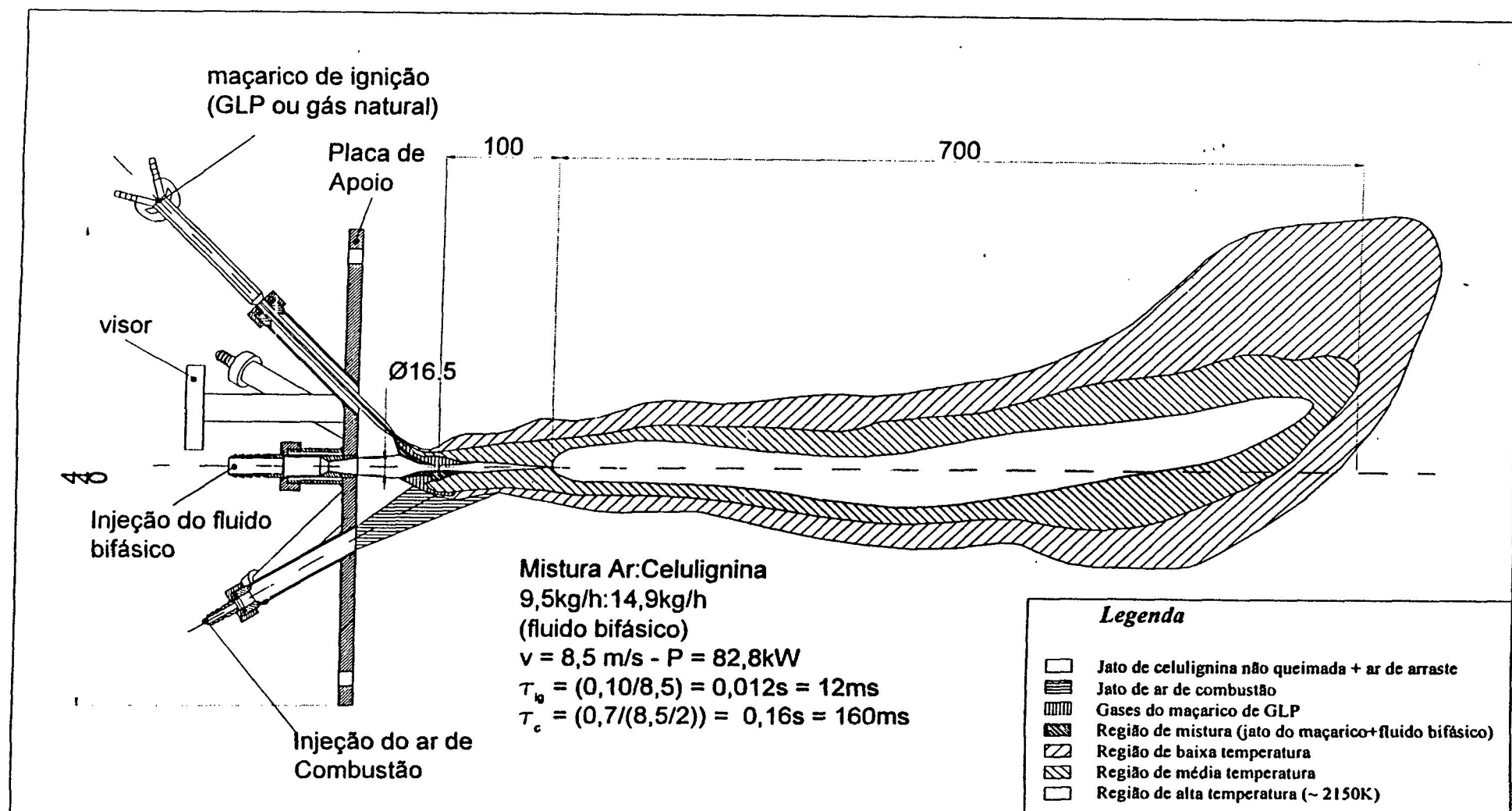


Figura 11: Combustor Axial com chama de Celulignina em ambiente aberto

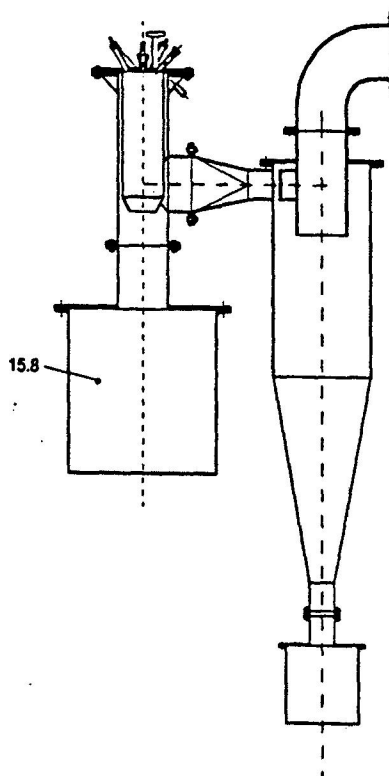


Figura 12a: Combustor de Celulignina, Ciclonagem e Coletor de Particulados (Horizontal)

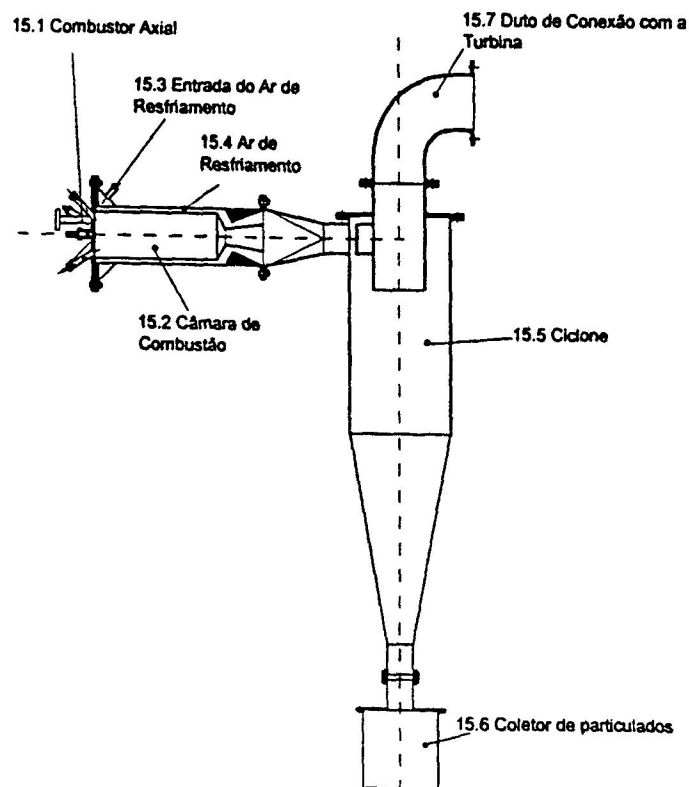


Figura 12b: Combustor de Celulignina, Ciclonagem e Coleta de Particulados (Vertical)

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA"**.

A presente invenção refere-se a um combustível de celulignina catalítica obtido através de um processo de pré-hidrólise de biomassa e que
5 é composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m²/g. O combustível de celulignina de acordo com a invenção permite sua moagem até partículas menores do que 250 µm e apresenta um valor de calor de combustão que pode chegar a valores de cerca de 18 a 20 MJ/kg e um tempo de ignição igual ou menor do que 20 ms
10 (0,02s)

5p
A

122
129

TRADUCCION: Se traduce la carátula y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente brasilera No. PI 9902606-6, escrita en portugués.

ANEXOS

REPUBLICA FEDERAL DEL BRASIL
MINISTERIO DE LA INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO
INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

COPIA OFICIAL
PARA EFECTO DE REIVINDICACION DE PRIORIDAD

El documento anexo es una fiel copia de una solicitud de Patente de Invención regularmente depositado en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial, bajo el número PI 9902606-6 del 23-06-99.

Rio de Janeiro, 23 de junio de 2000.

Firmado: (Gloria Regina Costa)
Directora del NUCAD

HAY UN SELLO EN RELIEVE

REIVINDICACIONES

1. Un combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos, caracterizado porque está formado por celulosa y lignina globulizada con una superficie específica de alrededor de $1,5-2,5 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Un combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque está compuesto por celulosa y lignina globulizada con una superficie específica promedio de alrededor de $2 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque tiene un valor de combustión de calor de entre alrededor de 18 y 20 MJ/kg.
4. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque está molido en partículas que tienen un tamaño menor a 250 mm.
5. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque presenta un tiempo de ignición igual o menor a 20 ms (0,02s).
6. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

porque tienen una temperatura de volatilización de alrededor de 350°C.

7. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por un contenido Na + K menor a o igual a 5 ppm.

8. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque genera gases de combustión con particulados totales menores a 200 ppm, las partículas tienen un diámetro menor a 5 nm en concentraciones menores a 8 ppm.

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comer
E. S. D.

Radicacion: 00047556 00000003
Fecha (AMD): 2000-11-02 17:02:04
Tramite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 75

Referencia : Expediente No. 00.047.556
Solicitante : RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA.
Asunto : Solicitud de patente para: "COMBUSTIBLE
LIGNOCELULÓSICO CATALITICO OBTENIDO A
PARTIR DE BIOMASA"
Fecha de la solicitud : 23 de junio de 2000.

TRAMITE: 002 - EVENTO: 001 - ACTUACION: 444

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al auto número 2228, notificado por estado del 10 de agosto de 2000. Para atender a la providencia anterior solicité un plazo por medio de mi memorial número 00047556 00000001 radicado el 18 de septiembre de 2000.

2. Mediante el auto número 2228 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. Título del invento. Para atender a la observación hecha por su Despacho en relación al título, presento aquí nuevo título como sigue

**COMBUSTIBLE LIGNOCELULÓSICO CATALITICO
OBTENIDO A PARTIR DE BIOMASA**

RESPUESTA AUTO No 2228, TELESTAD.
DEL DIA 10 de agosto de 2000

Adicionalmente presento nuevo formato de solicitud en donde aparece el nuevo título que presento.

2.2. En la descripción. Presento junto con este escrito una nueva copia más clara de la descripción de acuerdo con lo requerido por ese Despacho. Le solicito se sirva aceptar este nuevo capítulo descriptivo en sustitución del presentado originalmente.

2.3. En las reivindicaciones. Presento junto con este escrito un nuevo pliego reivindicatorio en el cual se ha eliminado el término 'alrededor' y se ha modificado el preámbulo de las reivindicaciones, de acuerdo con lo requerido por ese Despacho. Igualmente, se ha reemplazado el término 'Na + K' por 'sodio más potasio'. Le solicito se sirva aceptar estas nuevas reivindicaciones como sustitutivas de las presentadas originalmente.

2.4. Extracto. Adjunto a este memorial presento nuevo extracto, nueva tarjeta temática y nueva tarjeta de archivo de propietarios (Formas P-103, P-104 y P-105), los cuales están en conformidad con las modificaciones hechas al pliego reivindicatorio y al título.

2.5. Dibujos. Presento junto con este escrito los dibujos de las figuras 1 a 12b, que se mencionan en la descripción y que contenían textos en idioma diferente al español.

2.6. Copia Certificada. Me permito informarle que la copia certificada de la solicitud de patente brasilera número PI 9902606-6 del 23 de junio de 1999 junto con su respectiva traducción de sus reivindicaciones y carátula, en la cual se basa la reivindicación de la prioridad, fue presentada junto con mi memorial número

134
157

CAVELIER

ABOGADOS

00047556 00000002 radicado el 21 de septiembre de 2000.

2.7. Poder. Presento con este memorial el poder otorgado por la sociedad **RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA.**, que me ha sido sustituido y que me faculta para actuar en esta solicitud de patente.

Ruego a Usted reconocer mi calidad de apoderado sustituto que me confiere el artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Bogotá, 2- NOV. 2000

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO 12223-801-001-3

 MRE-13

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos obtenido por medio de un proceso de pre-hidrólisis de biomasa y que está compuesto por celulosa y lignina globulizada con una superficie específica de entre alrededor de 1,5 - 2,5 m²/g. El combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con la invención puede ser molido hasta partículas más pequeñas que 250 µm y tiene un valor de calor de combustión que puede alcanza hasta 18 - 20 MJ/kg y un tiempo de ignición igual a o menor que 20ms (0,02s).

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☐
Recibo de la tasa respectiva	☐
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud:	☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☐
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☐
Tarjeta archivo propietarios según formato	☐
Tarjeta archivo temático según formato	☐
Extracto para publicación según formato	☐
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES
NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

135
133



SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION

TRAMITE: 02 EVENTO: 01 ACTUACION: 01

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA.

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Brasil

Departamento o Estado

Dirección

Estrada do Pinhal, 750

Ciudad

12600-000, Lorena - SP.

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 Piso 4o.

Ciudad

Bogotá, Colombia

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1- Daltro GARCIA PINATTI 2- Christian Alexandre VIEIRA
3- Alvaro GUEDES SOARES

Identificación

1- Rua Oswaldo Aranha, 1194, Casa 1, Vila Zelia, Lorena, Sao Paulo.

Dirección

2- Av. Andrade Neves, 710 Apto. 33, Centro, Campinas, SP.

3- Rua Madre Amanda de Castro Junqueira, 117, Mirante, Mogi Mirim, SP.
Brasil, respectivamente.

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

COMBUSTIBLE LIGNOCELULÓSICO CATALÍTICO
OBTENIDO A PARTIR DE BIOMASA

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

BR.

23 de junio de 1999

PI 99 02606-6

Convención de París

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

Colo: 12223-801-001-3

MLR/mrm-ID:1

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

: e 10 L 005 / 040

COMBUSTIBLE LIGNOCELULÓSICO CATALÍTICO OBTENIDO A PARTIR DE BIOMASA

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo combustible obtenido de biomasa.

Antecedentes de la invención

La energía obtenida de la biomasa es altamente positiva desde el punto de vista de la energía. Por ejemplo, la eficiencia energética de la biomasa llamada de rotación corta es del 89,5 % , y la velocidad de la energía líquida es de 9,48 veces mayor. Sin embargo, a pesar de esta fantástica eficiencia energética, la biomasa no puede competir con los combustibles de fósiles debido a los elevados costos resultantes de la gran cantidad de pasos requeridos para producirlo, y también debido a la dificultad en el manejo de la biomasa cruda, que resulta no ser muy práctica.

Se debe tener en cuenta los siguientes puntos relacionados con el proceso para producir la biomasa: 1) plantación y cultivo (propagación); 2) gastos con los nutrientes (fertilización); 3) exposición al sol; 4) temperatura; 5) precipitación; 6) condiciones del suelo y del agua; 7) método de cosecha; 8) resistencia a las enfermedades; 9) competencia en el área con la producción de comestibles, pastos y fibras; 10) disponibilidad del área; 11) transporte de la biomasa cruda.

204.968

pfc

Las biomasas están formadas por celulosa, hemicelulosa y lignina, la composición se ejemplifica en la Tabla 1, y la microestructura es de acuerdo con la Figura 1.

Tabla 1

Pared celular	Composición típica – Árbol de pino (%)		
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
LM – Lámina media	-	-	3,0
P – Pared primaria	1,4	0,7	8,4
S – Pared secundaria			
S1	3,71	6,13	10,5
S2	18,4	2,7	9,1
S3	5,2	0,8	-
Total	28,7	40,3	31,8

Las paredes celulares están formadas por macrofibrillas, microfibrillas, micelas y moléculas de celulosa. Los núcleos de las células (citoplasma) está compuesto por soluciones acuosas. Las siguientes fórmulas representan estimativos aproximados del área específica de superficie (área por unidad de masa) de la biomasa basados en la hipótesis de que se liberó completamente su microestructura.

1- Geometría con una sección cuadrada y longitud l (S y M; superficie celular y masa celular).

$$S = 4bl; M = 4blep \therefore \frac{S}{M} = \frac{4bl}{4blep} = \frac{1}{ep}$$

$$\text{Ancho de la célula} \quad b = 10 \mu\text{m}$$

$$\text{Espesor de la pared celular:} \quad e = 1,0 \mu\text{m}$$

$$\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$$

$$= 1,5 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

2. Área específica de las moléculas macrofibrillas, microfibrillas, micelas y de celulosa.

$$S = \pi \phi l; M = \frac{\pi \phi^2}{4} l \rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{\pi \phi l}{\frac{\pi \phi^2}{4} l \rho} = \frac{4}{\phi \rho}$$

2.a - Área específica de macrofibrilla ($\phi = 50 \text{ nm}$; Macroporos $> 50 \text{ nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{50 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 53 \text{ m}^2 / \text{g}$$

2.b - Área específica de la microfibrillas ($\phi = 50/4 = 12,5 \text{ nm}$; Mesoporos $2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{12,5 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 213 \text{ m}^2 / \text{g}$$

2.c - Área específica de la micela ($\phi = (12,5/4) \text{ nm} = 3,1 \text{ nm}$; microporos $\phi < 2,0 \text{ nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{3,1 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 860 \text{ m}^2 / \text{g}$$

2.d - Área específica de las moléculas de celulosa ($3,1/6 \text{ nm} = 0,517 \text{ nm}$)

$$\frac{S}{M} = \frac{1}{0,517 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 1290 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$N = 1 + 6 \sum_0^n n_i = 1, (1 + 6 = 7), (1 + 6 + 12 = 19), (1 + 6 + 12 + 18 = 37).$$

El área teórica específica para la célula es de alrededor de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$, de alrededor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ para la macrofibrillas, de alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ para la microfibrillas, de alrededor de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ para la micela y de alrededor de $1.300 \text{ m}^2/\text{g}$ para las moléculas.

En lo que se refiere a los combustibles sólidos, la combustión convencional comprende 5 zonas: una primer zona sólida no reactiva (calentamiento y secado), una segunda zona reactiva de fase condensada (pirólisis sólida), una tercer zona de fase gaseosa (pirólisis de fase gaseosa y oxidación), una cuarta zona de

combustión primaria (fase gaseosa), una quinta zona de reacción post-llama (combustión secundaria). La cinética específica y las reacciones de cada zona aún no se conocen completamente.

La Figura 2 ilustra el modelo conceptual de la combustión convencional para la madera. La madera es anisotrópica e higroscópica, y sus fibras (traqueida) son huecas y tienen una longitud de 3,5 a 7,0 mm en la madera blanda, y entre 1 y 2 mm en la madera dura. El agua enlazada es de alrededor del 23 %, y la mezcla total alcanza un 75 %. La celulosa, hemicelulosa y lignina se comportan como polialcoholes cuando el grupo funcional principal es el grupo OH. La celulosa es un polisacárido lineal de glucosa anhidra con enlaces de glucósido 1- $\rightarrow$ 4- β . Después de la oxidación, los grupos funcionales son grupos carbonílicos, cetona y carboxílicos. Por otro lado, la hemicelulosa es un polisacárido con cadena ramificada, cuyos componentes principales son 4-O-metilglucoroxilanos en madera dura y glucomanos en madera blanda. Sus principales grupos funcionales son los grupos carboxílico, metílico e hidroxílico. La lignina, por otro lado, es una cadena principal tridimensional de 4 o más unidades de fenilpropano sustituido. Los bloques constitutivos básicos son alcoholes de guayaquil (madera blanda) y alcohol de seringilo (para los dos tipos de madera), y los enlaces dominantes son β -O-4.

Las estructuras de la celulosa y lignina están altamente oxigenadas y la ubicación de los grupos funcionales es útil para comprender los mecanismos de la pirólisis y oxidación.

Con el propósito de comparar, se observó que la estructura del carbón mineral es aromático, tiene pocos grupos funcionales hidroxílicos y enlaces β -O-4. El nitrógeno y azufre forman parte de los anillos estructurales con poco nitrógeno en la forma amina. Es significativo el hecho de que el contenido de oxígeno es

muy bajo en los carbones cuando se los compara con la madera, ya que imparte una mayor reactividad a este último.

En la combustión convencional de la madera, la etapa de secado incluye, de hecho, 4 pasos, a saber 1) la energía requerida para calentar la madera hasta los 100 °C (373 °K) = $0,08 \times 100 \times (1 - TU)$ kJ/kg, donde TU es el contenido de humedad (porcentual); 2) la energía requerida para calentar el agua = $4,2 \times 100$ kJ/kg; 3) la energía requerida para vaporizar el agua = 2,26 MJ/kg; y 4) la energía requerida para liberar el agua enlazada es de $15,5 \times TU$ kJ/kg (promedio). El valor predominante es la energía de la vaporización del agua.

La etapa de calentamiento comprende tres factores que tienen una influencia significativa: el primero es la energía para calentar hasta la temperatura de pirólisis (500 – 625 °K); el calor específico de la madera es de 1.113 J/g a 273 °K y 1598 J/g a 373 °K, mientras que el calor específico de la madera con el 35 % de humedad es de 2,343 J/g a 300 °K. En segundo lugar, existe la influencia de la humedad para impedir que se caliente el núcleo de la partícula hasta la temperatura en la cual, se evapora el agua y determinar los estados de la reacción. El tercer factor de influencia es la humedad en el aumento de la conductividad térmica de la partícula de la madera, que puede como máximo duplicar su valor. Además de esta influencia sobre el secado y calentamiento, la humedad también provoca efectos significativos sobre la pirólisis en estado sólido.

La próxima etapa es el paso de pirólisis sólida. En esta zona de combustión, prevalecen las reacciones de anclaje de las moléculas dentro del fragmento gaseoso y reacciones de condensación, mientras se produce el carbón (el alquitrán resulta en tres fracciones finales: una gaseosa, una líquida, y una sólida). Las temperaturas de pirólisis son: hemicelulosa (500 – 600 °K); celulosa (600 – 650 °K) y lignina (500 – 773 K)xxx. La tabla 2 ilustra los productos de la

pirólisis de la celulosa y xilano, con un contenido elevado de alquitrán provoca una combustión secundaria cercana a los aceites para la madera.

Tabla 2: Productos de la pirólisis de la celulosa (873 °K) y xilano (773 °K)

Producto	Celulosa (% P)	Xilano (% P)
Acetaldehído	1,5	2,4
Propinaldehído de acetona	0,0	0,3
Furánicos	0,7	Tr
Propenol	0,8	0,0
Metanol	1,1	1,3
2-metilfurano	Tr	0,0
2,3-butanodiona	2,0	Tr
1-hidroxi-2-propan glicoxal	2,8	0,4
Ácido acético	1,0	1,5
2-furaldehído	1,3	4,5
5-metil-2-furaldehído	0,5	0,0
CO ₂	6,0	8,0
H ₂ O	11,0	7,0
Carbón	5,0	10,0
Alquitrán	66,0	64,0

Tr - traza

La abertura de los anillos aromáticos es un paso intermedio para formar el material volátil, generar ácido acético y acetaldehído, que se descompone por medio de la descarboxilación del ácido acético ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) y la descarbonilación del acetaldehído ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$). De la hemicelulosa, el producto resultante es C_2H_4 y CO del propanol. En las próximas zonas, habrá una secuencia en la pirólisis y oxidación, dando CH_4 , C_2H_4 , CO y CO_2 como productos finales.

La pirólisis de la lignina es diferente comparada con la hemicelulosa y celulosa y a 823 K produce los siguientes componentes: carbón (55 %), fracción gaseosa (45 %) compuesta por CO (50 %), CH₄ (38 %), CO₂ (10%), y C₂H₆ (2 %). El alquitrán está formado por fenilacetileno, antraceno y naftaleno. La Tabla 3 muestra la formación de carbón en la pirólisis de varios materiales diferentes.

Tabla 3: Formación del carbón en la pirólisis de varios materiales diferentes (673 K)

Material	Carbón (%P)
Celulosa	14,9
Álamo (madera)	21,7
Alerce (madera)	26,7
Álamo temblón (ramas)	37,8
Pino Oregón (corteza)	47,1
Lignina de Klason	59,0

La humedad también tiene una influencia considerable sobre la pirólisis de la partícula ya que produce una enorme diferencia en la temperatura entre el núcleo de la partícula y su periferia (400 °K), creando una separación física entre la zona de calentamiento y la zona de secado y la zona de pirólisis. La influencia dominante de la humedad es reducir la temperatura de la llama del mechero, dirigiendo el producto hacia la formación de carbón y reduciendo la velocidad de pirólisis. La temperatura teórica de la llama de la combustión de la madera se da por:

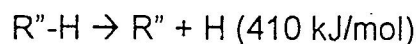
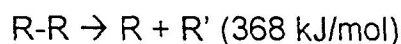
$$T_a = 1920 - (1,51 [TU/(1-TU)] \times 100) - 5,15 X_{\text{exAr}}$$

Donde T_a (K) es la temperatura adiabática de la llama, TU es la fracción de los contenidos de humedad y X_{exAr} es el porcentaje de exceso de aire. Además de la reducción de la temperatura adiabática, existe un aumento en el exceso de aire, dado por:

$$X_{\text{exAr}}(\%) = 40[TU/(1-TU)]$$

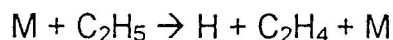
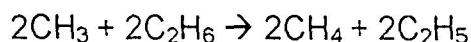
Para $TU > 33 \%$, $T_a = 1.740 \text{ }^\circ\text{K}$ y para $TU = 50 \%$, $T_a = 1560 \text{ }^\circ\text{K}$ y consecuentemente, existe una disminución en el contenido de volátiles y un aumento en el contenido de carbón. Finalmente, se podría decir que las cenizas reducen la temperatura total y catalizan la formación de carbón.

Luego, ocurre la reacción de pre-combustión, que representa el anclaje del material volátil en fragmentos de radicales dominados por reacciones de iniciación de cadena del tipo:



Donde $R = C_2H_6, CH_3$, etc., y $R'' =$ grupo metílico.

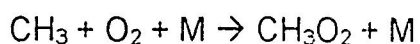
En la madera, la primer reacción es más probable debido a su energía menor y a continuación se da un ejemplo:



donde M es una partícula o molécula que remueve el calor (ceniza o vapor). Si R'' contiene dos o más átomos de carbono, el enlace $C-C$ se rompe preferentemente en lugar del enlace $C-H$. Además de las reacciones de iniciación de cadena, la zona de pre-combustión incluye a las reacciones de reducción con recombinaciones de los radicales $R + R' \rightarrow R-R'$, especialmente si la zona de pre-combustión es espacialmente amplia. Un ejemplo de esto es la recombinación de N_2 formador de nitrógeno en lugar de NO_x .

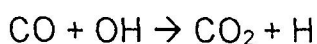
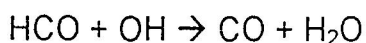
Después de las reacciones de pre-combustión, ocurren las reacciones de combustión primarias: el oxígeno y combustible en la zona de combustión

primaria provoca una cantidad de reacciones del radical libre, produciendo CO_2 y H_2O .



HCO y CO ($\text{CH}_2\text{O} + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$ o $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{HO}$) se forman de CH_2O , y su concentración se maximiza a las temperaturas de llama de 1320 K, que es la temperatura de combustión de la madera.

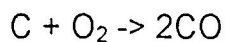
Finalmente, ocurren las reacciones de post-combustión: los procesos de la combustión de madera ocurren a baja temperatura, y las reacciones de final de cadena ocurren en la combustión secundaria. El radical hidroxilo (CH_2O) es de gran importancia cuando está presente a elevadas concentraciones. Las reacciones finales principales son:



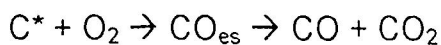
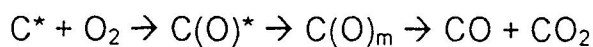
éste último es de menor importancia en esta zona. La producción de CO_2 está controlada por la concentración de OH , que es relativamente elevada para los sistemas de baja temperatura (madera). Por lo tanto el final de la cadena es la recombinación de grupos H y OH ayudados por las especies que remueven el calor (M). La relación $\text{C} : \text{H}$ es relativamente elevada para la madera blanda (1:1,45) y para madera dura (1:1,37) comparado con los carbones minerales (1:0,17). La pirólisis sólida de la madera produce agua, CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 , provocando una cantidad sustancial de hidrógeno en los gases volátiles para aumentar la concentración del radical hidroxilo para una oxidación completa y rápida (mayor reactividad). No existen expresiones completas en la literatura para

este sistema, debido a una gran cantidad de variables asociadas con la oxidación de los volátiles de la madera.

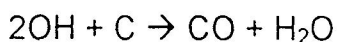
En la combustión del carbón (madera), el carbón obtenido de la pirólisis es poroso y contiene varios radicales libres para el ataque O_2 . Además, contiene oxígeno e hidrógeno, su fórmula química empírica es $C_6, 7H, 3,3O$. Se propusieron tres mecanismos para la oxidación del carbón, reconociendo que la velocidad de combustión está limitada por los sitios de los radicales libres en su superficie. La oxidación del carbón también está limitada por el transporte de masa. El primer mecanismo es el Boudouard, como el indicador general de la combustión del carbón.

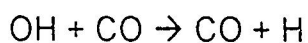


Esta reacción es altamente endotérmica con las siguientes constantes de reacción: $1,1 \times 10^{-2}$ (800 °K) y 57,1 (1200°). El CO liberado es volátil y la combustión se completa en la desintegración de la partícula. El segundo mecanismo es la adsorción química de O_2 directamente sobre el carbón. La energía de activación de la adsorción O_2 sobre la superficie porosa del carbón está dentro de un rango entre 54 kJ/mol y 105 kJ/mol, respectivamente, para las cantidades adsorbidas químicamente desde cero a 2,5 moles de O_2 por gramo de carbón. Las reacciones de adsorción química son:



El asterisco indica un sitio activo de reacción, m indica las especies móviles, y es indica las especies estables. Los sitios activos de carbón se pueden generar por medio del mecanismo de pirólisis. El tercer mecanismo de la oxidación del carbón incluye a las reacciones de los radicales hidroxilo en los sitios activos dados por:





Los radicales hidroxilo se generan internamente por medio del anclaje homolítico de varios grupos funcionales hidroxílicos existentes en la madera o en disociación de la humedad liberada por el combustible. No se conoce bien la influencia de la humedad sobre la oxidación del carbón, como en el caso de la pirólisis de la madera. Se especula que la humedad "borra" los sitios reduciendo la velocidad de oxidación del carbón. La presencia de humedad retarda la velocidad de oxidación del carbón.

Brevemente, la combustión de la madera es un proceso multi-etapa que incluye al calentamiento y secado, pirólisis de estado sólido, produciendo compuestos volátiles y carbón, reacciones de fases gaseosas (pre-combustión, combustión primaria y post-combustión) y combustión del carbón. Los diversos grupos existentes funcionales en la madera generan una cantidad significativa de productos volátiles de la pirólisis sólida de partículas, los diversos grupos funcionales y los elevados contenidos alifáticos que aumentan la reactividad de la madera, contribuyen con la elevada proporción de llamas en la combustión de la madera con respecto al carbón mineral. La humedad aumenta la conductividad térmica, provocando una mayor producción de carbón en la pirólisis de estado sólido, aumenta la concentración de grupos hidroxilo para las reacciones de fase gaseosa y del carbón y, reduce la velocidad de oxidación del carbón, disminuyendo su temperatura y "borrando" los sitios activos.

Teniendo en cuenta la complejidad y las desventajas operativas presentadas por los procesos de combustión convencionales, fue conveniente desarrollar un nuevo combustible de biomasa que pudiera alcanzar los requerimientos esenciales de combustión y solucionar los inconvenientes técnicos de los combustibles conocidos.

6 – La tabla 4 a ilustra las características físicas de los microporos (sitios activos) y la tabla 4 b presenta la distribución de los meso y macroporos. Los primeros se determinaron por BET _ adsorción de N₂ y los últimos se determinaron por porosimetría Hg. El área específica total medida por BET es de alrededor de 2,20 m²/g, el área específica de los macro y meso poros era la porción mayor del área total. Su cálculo, del radio promedio del poro medido por porosimetría Hg da 1,80 m²/g, admitiendo una simetría cilíndrica del poro ($L = 2r$). Esta conclusión es coherente con el bajo volumen de microporos ($1,1 \times 10^{-3}$ cm³/g) medido por BET. La distribución de los macro y meso poros tiene un valor máximo que está dentro de un rango entre 1 y 5 μ m (1000 – 5000 nm), este tamaño coincide con los vacíos de las células fotografiados por MEV (figuras 3 a, 3b y 3e). Los datos de la Tabla 4 y las microestructuras de MEV permiten la caracterización completa del combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos de acuerdo con la presente invención. Los microporos se miden por el número de yodo igual a 100; en el caso de los materiales lignocelulósicos catalíticos no existe instrumentación que permita valorar la contribución de los microporos (2 nm) en la combustión.

Tabla 4 a: Caracterización física de los microporos

(Sitios activos - $\phi < 2.0$ nm)

Muestras	Densidad cristalina ⁽¹⁾ (g/cm ³)	Area específica ⁽²⁾ (m ² /g)	Radio microporo ⁽²⁾ (nm)	Volumen del microporo ⁽²⁾ (x10 ⁻³ cm ³ /g)
1-madera	1.284	0,459	0,948	0,217
2- Mat. ligno celulósicos sin tiempo de molido-pre-hidrólisis				
2a-0,5 h(oscilación)	1.331	0,756	0,980	0,371
2b-1,0h(oscilación)	1.337	1.463	0,905	0,662
2c-1,0h(estática)	1.334	1.342	0,970	0,651
2d-2,0h(oscilación)	1.351	2.249	0,964	1,080
3-Efecto del molido				
3a- mat. lignocelulósicos sin molido	1.252 1.353	2.483 2.758	1.197 0,997	1.496 1.375
3b-297 μ m ϕ <354 μ m	1.368	2.013	1,135	1.143
3c-117 μ m ϕ <210 μ m	1.375	1.114	1,032	1.090
3d-125 μ m ϕ <149 μ m	1.372	1.915	0,962	0,921
3e-88 μ m ϕ <105 μ m	1.346	3.179	0,914	1.454
3f- ϕ <74 μ m				
4-madera y materiales lignocelulósicos carbonizada				
4a-madera carbonizada	1.314	0,965	1.024	0,494
4b- materiales ligno celulósicos de 0,5h	1.292 1.327	2.474 1.452	1.014 1.002	1.254 0,727
4c- materiales ligno celulósicos de 1,0h	1.371 1.421	1.932 2.497	1.009 1.000	0,974 1.248
4dcellulignin de 2,0h				
4e-carbonización doble				

- (1) Picnometría de Helio; Equipo usado: Ultra picnómetro-
Modelo:1000 de Quantachrome – Versión: 1,62
- (2) BET – Adsorción de N₂; Equipo usado: Adsorciómetro –
Modelo: Nova de Quantachrome – Versión 3.70.

Tabla 4b: Distribución de meso (2nm<0<50 nm) y macro (0>50nm) poros (cm³/g)

Muestras	Porosimetría de Mercurio D _p – Diámetro del poro (nm)							Geometría cilíndrica del poro (r=2l) (S/V)=(2πR ² +πrl)/(πR ² l) (S/V)=(2/r) S=2V7r M ² /g)
	Radio prom.(nm)	D _p <10	10D _p <100	100<D _p <1000	10 ³ xD _p <2x10 ³	2x10 ³ <D _p <5x10	Total	
3a-producto ligno celulósico sin molido 0>2mm 0>354μm	631,2 1025,2	0,016 0,004	0,078 0,022	0,233 0,084	0,038 0,039	0,056 0,048	0,421 0,197	2,668 0,758
3b-297μm<0<354μm 210μm<0<250μm	893,0 987,2	0,006 0,009	0,033 0,27	0,095 0,084	0,052 0,048	0,046 0,051	0,232 0,219	2,080 1,755
3c- 177μm<0<210μm 149μm<0<177μm	- 845,8	- 0,003	- 0,018	- 0,094	- 0,062	- 0,035	- 0,212	- 2,004
3d- 125μm<0<149μm 105μm<0<125μm	- 1.180,6	- 0,007	- 0,025	- 0,090	- 0,058	- 0,049	- 0,229	- 1,553
3e-88μm<0<105μm 74m<0<88μm	- 1.003,2	- 0,009	- 0,025	- 0,091	- 0,051	- 0,042	- 0,218	- 1.739
3e-0<74μm	1.715,4	0,008	0,023	0,106	0,163	0,530	0,830	3.876
								S=sup.del poro V=vol del poro r=radio del poro l=longitud del poro

7 – La aplicación principal de los materiales lignocelulósicos de la presente invención es como combustible para hervidores, turbina de gas y para la generación de energía por medio de la hidrodinámica del magneto (MHD). Sin embargo, además de la utilización como combustible, existen otras aplicaciones en las siguientes áreas: como componente volumétrico para alimentos para animales, pirólisis para la producción de aceites y carbón activado, producción de negro de carbón (combustión incompleta), producción de metanol, resinatos de materiales lignocelulósicos (aglomerados, MDF – Fibra de densidad media), sustrato para la fermentación semisólida (hongos, bacterias y enzimas), etc.

A pesar de que puede variar la fórmula química precisa de los materiales lignocelulósicos de acuerdo con la invención, esta fórmula química empírica se presenta en la Tabla 5, comparada con las fórmulas empíricas de la madera, componentes de biomasa, carbón mineral y aceites combustibles, estos datos proporcionan una buena referencia para la comprensión de los efectos mejorados logrados por el combustible desarrollado.

Tabla 5 : Fórmulas químicas de varios combustibles

Combustible (humedad)	Material volátil (%)	Carbón fijo (%)	Cenizas (%)	Fórmula aproximada	empírica
1.Madera blanda (46%):	86,2	13,7	0,1	$C_{4,4}H_{6,3}O_{2,5}N_{tr}$	
•Pino Douglas	-	-	-	$C_{4,9}H_{7,2}O_{2,0}N_{tr}$	
•Pinotea	84,8	15,0	0,2	$C_{4,2}H_{6,4}O_{2,8}N_{tr}$	
•Cicuta					
2.Madera dura(32%)					
•Álamo blanco	-	-	-	$C_{4,3}H_{6,3}O_{2,6}N_{tr}$	
•Ceniza blanca	-	-	-	$C_{4,1}H_{7,0}O_{2,7}N_{tr}$	
3.Cortezas:					
•Roble	-	-	-	$C_{3,3}H_{5,4}O_{3,1}N_{tr}$	
•Pino	-	-	-	$C_{4,5}H_{5,6}O_{2,4}N_{tr}$	
4.Madera					
•Seca(17%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}O_{2,4}N_{0,02}(H_2O)_{1,1}$	
•Húmeda(50%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}O_{2,4}N_{0,002}(H_2O)_{5,6}$	
5.Componentes de biomasa					
•Celulosa				$(C_6H_{10}O_5)_n$	
•Hemicelulosa				$(C_5H_{10}O_5)_n$	
•Lignina				$(C_{10}H_7O_4)_n$	
•Mat. lignocel. cata				$C_{5,5}H_{4,2}O_{1,8}N_{tr}$	
lítico				$C_{6,7}H_{3,3}O_{1,0}N_{tr}$	

•Carbón de celulosa				
6.Alquitrán				C _{4,7} H _{5,8} O _{3,0} N _{tr}
7. Carbones minerales:				
•Lignita(37%)	-	-	-	-
•Subbituminoso				
A(14%)	-	-	-	-
B(25%)	40,7	54,4	4,9	C _{6,0} H _{4,8} O _{1,0} N _{tr}
C(31%)	-	-	-	-
- Bituminoso				
Volátil bajo	17,7	71,9	10,4	C _{6,7} H _{4,3} O _{0,14} N _{0,11}
Volátil medio	-	-	-	-
Volátil alto	6,4	81,4	12,2	C _{6,8} H _{2,3} O _{0,12} N _{0,09}
•Antracítico	6,4	81,4	12,2	C _{6,8} H _{2,3} O _{0,12} N _{0,06}
8.Aceites(APF-A1)	-	-	-	C _{7,3} H _{11,1} O _{0,09} N _{0,02}

Como se puede observar, las biomásas tienen contenidos bajos de carbono (4,3 moles por fórmula-gramo), contenidos medios de hidrógeno (6,5 moles por fórmula-gramo), y elevados contenidos de oxígeno (6,5 moles por fórmula-gramo). Los carbones minerales tienen elevados contenidos de carbono (6,5 moles por fórmula-gramo), bajos contenidos de hidrógeno (4,3 moles por fórmula-gramo), y contenidos bajos de oxígeno (0,15 moles por fórmula-gramo). Los materiales lignocelulósicos catalíticos de acuerdo con la invención está en una posición intermedia, tendiendo los contenidos de carbono (5,5) y de hidrógeno (4,2) al carbón mineral, pero con contenidos de oxígeno intermedios (1,8 moles por fórmula-gramo). De hecho, los materiales lignocelulósicos catalíticos se acerca al carbón de lignita

obtenido, sin embargo, en 20 minutos de pre-hidrólisis, mientras que el carbón de lignita tarda millones de años en formarse.

Otra gran ventaja del combustible de materiales lignocelulósicos desarrollado ahora es que tiene muy bajo contenido de cenizas, alcanzando así, por ejemplo, los requerimientos del combustible limpio para la turbina de gas ($\text{Na} + < 5\text{ppm}$) cuando se procesa en la pre-hidrólisis con agua desionizada. Esto se debe a la eficiencia del proceso de pre-hidrólisis que solubiliza K en la forma de K_2SO_4 soluble en agua, que luego se lixivia en el paso de lavado. Todas las impurezas contenidas en la madera se reducen e incluso aquellas de contenidos mayores, como por ejemplo, Ca, Mg, Al y Si presentes en la madera de eucalipto, por ejemplo, no provocan una corrosión en caliente sobre las superaleaciones de las turbinas de gas. El tratamiento de los gases de combustión del combustible de la invención a través de un ciclón demostró ser altamente eficiente para reducir los contenidos de cenizas en el nivel requerido por las turbinas de gas (particulado total $< 200\text{ ppm}$ y particulado con un diámetro $> 5\text{ }\mu\text{m}$ en una proporción menor a 8 ppm).

También se deben enfatizar unos puntos con respecto a las características mejoradas del combustible de los materiales lignocelulósicos de la presente invención, que ofrecen ventajas importantes para los procesos de combustión, cuando se los compara con los combustibles convencionales.

Como hemos mencionado anteriormente, en la zona de pirólisis sólida en un proceso de combustión, las elevadas temperaturas favorecen la producción de compuestos volátiles, y las bajas temperaturas favorecen la producción de carbón. Como hemos indicado ya en la Tabla 2 anterior, los productos resultantes de la pirólisis de celulosa y xilano tienen contenidos elevados de alquitrán, que provoca una combustión secundaria cercana a la de los aceites para la madera. Sin embargo,

no existe xilano en los materiales lignocelulósicos catalíticos de acuerdo con la presente invención, que produce contenidos menores de carbón en esta zona. Además, se señala que la globulización de la lignina en el proceso de producción del combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos de la invención favorece la formación de volátiles y disminuye los contenidos de carbón. Además, y considerando la influencia de la humedad sobre la pirólisis de partícula, se deduce que el combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos maximiza la temperatura de combustión, aumenta los contenidos de volátiles y disminuye la formación de contenidos de carbón ya que provee la posibilidad de quemarlo sin humedad y con bajo contenido de cenizas.

Otras ventajas técnicas obtenidas de acuerdo con la invención, pueden observarse claramente durante las reacciones de pre-combustión y en las reacciones de combustión primaria, así como también en las reacciones de post-combustión del combustible de materiales lignocelulósicos.

En el paso de pre-combustión, se observa que, en el caso de los materiales lignocelulósicos catalíticos, existe una disminución en el contenido de ceniza, el contenido de agua y xilanos es inexistente, y estos aspectos favorecen la formación de CH_4 (un producto de la descomposición de R"-celulosa) en lugar de C_2H_6 (producto de la descomposición de hemicelulosa, no existente en los materiales lignocelulósicos). Durante la combustión primaria, tiene lugar la combustión de materiales lignocelulósicos a temperaturas mayores, como la combustión de CH_4 resultante de la descarboxilación de ácido acético y la descarboxilación del acetaldehído resultante de la abertura de los anillos. Esto explica porqué, en la práctica, los materiales lignocelulósicos catalíticos tiene una combustión similar a la del gas natural y a la de los combustibles líquidos volátiles. Finalmente, durante el

paso de post-combustión, la relación C:H es de 1:0,76 para el caso de los materiales lignocelulósicos catalíticos, esto es, es más cercana a la de los carbones minerales que a la de la madera. El contenido de oxígeno promedio, sin embargo, favorece la formación de CH_4 , CO_2 y CO , reforzando la explicación de la elevada reactividad de los materiales lignocelulósicos catalíticos.

Para lograr una mejor comprensión de la similitud de las características de combustión de los materiales lignocelulósicos catalíticos de la presente invención comparada con aquellas de carbón mineral, se ofrece una moderna teoría de la combustión de partículas porosas (Essenhig) considerando su importancia para la invención de la combustión de materiales lignocelulósicos.

Velocidad de pérdida de masa: $m = m(a, \sigma)$ donde m = masa de la partícula esférica, a = radio de partícula, $d = 2a$ = diámetro de partícula, σ = densidad de la partícula y $m = (4/3) \pi a^3 \sigma$.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\partial m}{\partial a} \frac{da}{dt} + \frac{\partial m}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi a^2 \sigma \frac{da}{dt} + \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{d\sigma}{dt}$$

$$R_s = \frac{dm/dt}{4\pi a^2} = \sigma \frac{da}{dt} + \frac{a}{3} \frac{d\sigma}{dt} = R_e + R_i = R_e \left[1 + \frac{R_i}{R_e} \right]$$

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{a}{3\sigma} \frac{d\sigma}{da} = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

R_e = velocidad de pérdida de masa por la superficie externa de la partícula ($\text{g/cm}^2\text{s}$), R_i es la velocidad de pérdida de masa por la superficie interna. La ecuación anterior es una ecuación diferencial inexacta imposible de ser integrada debido a la falta de relación entre σ y a (vía de integración).

Essenhig (1988) propuso la utilización de la ecuación de Thiele (1939) de la catálisis como una forma de integración de R_s

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{d}{d_0} \right)^\alpha = \left(\frac{a}{a_0} \right)^\alpha \therefore \alpha = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

donde $\alpha = 0$ es la densidad, σ la constante con combustión por la superficie externa y $\alpha \rightarrow \infty$ se refiere al diámetro constante con combustión sobre la superficie interna (este concepto es similar a la catálisis sobre la superficie externa o sobre la superficie interna).

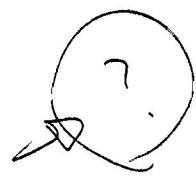
Al calcular la relación R_i/R_e se deduce que:

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{R_i}{R_{im}} \frac{R_{im}}{R_e} = \eta \frac{R_{im}}{R_e}$$

donde R_{im} es la velocidad máxima de la pérdida interna y $0 < \eta < 1$) representando la relación entre la pérdida interna real y la pérdida interna máxima posible (para las partículas grandes o partículas con baja porosidad, la pérdida de masa interna es despreciable y $\eta \rightarrow 0$ mientras que para las partículas pequeñas y alta densidad, la pérdida interna de masa es máxima y $\eta = 1$).

Definiendo S_v como el área de superficie por unidad en volumen V_p ($(\text{cm}^2/\text{cm}^3) = 1/\text{cm}$) y S_p como área de superficie externa de la partícula, se deduce que la relación R_{im}/R_e es proporcional a la relación de las áreas interna y externas en:

$$\begin{aligned} \frac{R_{im}}{R_e} &= \frac{V_p S_v}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 S_v}{4 \pi r^2} = \frac{a S_v}{3} \\ \frac{R_i}{R_e} &= \frac{a}{3} S_v \eta = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)} = \frac{\alpha}{3} \\ \alpha &= a S_v \eta \end{aligned}$$



Para los carbones minerales, α está dentro de un rango entre cero y 3, alcanzando excepcionalmente el valor de 6. Para el combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos, tenemos $S_v = \sigma S_g$, donde S_g es la superficie interna por unidad de masa. los siguientes valores provocan una partícula de 200 μm :

S_g	m^2/g	0.01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	10,0
	m^2/g	10	10^3	2×10^2	3×10^2	4×10^2	5×10^2	10^3	10^4
$\alpha = a \sigma S_g \eta$		1	10	20	30	40	50	100	1000
$(\sigma/\sigma_0) = (d/d_0)$ $p/(d/d_0) = 0,2$		α	0,9	0,349	0,122	0,042	0,015	0,002	$2,7 \times 10^{-5}$ $1,7 \times 10^{-46}$

Esto significa que, para una superficie específica mayor que 0,4 m^2/g ($\alpha = 40$), el combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos arde principalmente desde la superficie interna, manteniendo el diámetro de partícula aproximadamente constante y variando su densidad (quemado de un fractal – 1ª zona), caracterizando la nueva invención como un combustible a gran escala, completamente catalítica, obtenida de la pre-hidrólisis de biomasa disponible en la naturaleza. Las pruebas de la superficie específica (BET; porosimetría del mercurio y MEV) indican un valor promedio de 2,0 m^2/g , resultando en $\alpha = 0 - 3^{\text{a}}$ zona), y las partículas de carbón mineral tienen una combustión interna parcial ($0 = 0 < \alpha = 0 < 3 - 2^{\text{a}}$ zona).

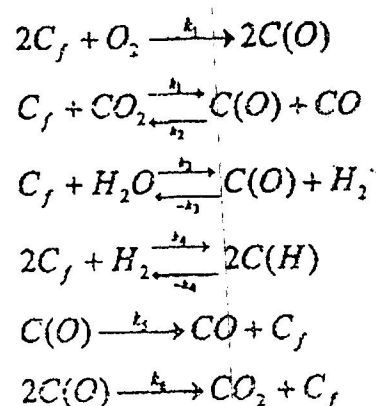
Para el caso del carbón mineral, $\alpha = S_v/\gamma$ donde γ es el parámetro Thiele dado por

$$\lambda = (S_v \bar{\kappa} / \rho D_e)^{1/2}; \alpha = (\rho D_e S_v / \bar{\kappa})^{1/2}$$

donde k : constante de la velocidad de reacción, ρ = densidad del gas reactivo y D_e = coeficiente de difusión interna. Para los materiales lignocelulósicos catalíticos no existe la necesidad de una determinación independiente de estos parámetros,

debido a que se combinan, produciendo un valor relativamente elevado de α ($\alpha = c > 100$).

En la combustión catalítica, el oxígeno realiza un ataque directo sobre el átomo de carbono como una reacción en dos etapas (adsorción-desorción), ilustrada en la Figura 5. El oxígeno es adsorbido y desorbido, formando CO_2 o CO , que luego se desorben. Los componentes y productos de la reacción son C , O_2 , CO_2 , H_2O .



H_2 y CO , de acuerdo con las siguientes reacciones:

donde C_f indica un sitio libre, $\text{C}(\text{O})$ es un átomo de oxígeno químicamente adsorbido y las k_i son constantes de reacción. Los volátiles (CO , H_2) producidos por la combustión catalítica completan su combustión fuera de la partícula con un tiempo de combustión muy corto (3 ms). El tiempo de combustión determinado es el del proceso de adsorción-desorción, que es igual o menor a 20 ms (0,02s) para los materiales lignocelulósicos catalíticos.

El tiempo de combustión para el carbón mineral, líquidos (aceites) y para el combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos medido en la forma de una partícula aislada y en la forma de una nube de polvo se ilustra en la Figura 6 y las fórmulas utilizadas en los cálculos correspondientes los presentamos a continuación.

Anexo I: Tiempos de combustión

1a – Combustión del carbón

Tiempo de quemado

i) a densidad constante:

$$t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{96 \phi D p_g} d_0^2$$

ii) a diámetro constante

$$t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{144 \phi D p_g} d_0^2$$

donde:

ρ_0 : densidad inicial de la partícula $\cong 1000 \text{ kg/m}^3$

R = constante universal de los gases = $0,8106 \text{ m}^3 \text{ atm}/(\text{kmolK})$

T_m = temperatura promedio = 1600 K

D = coeficiente de difusión = $3,49 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

P_g = presión de oxígeno parcial = $0,2 \text{ atm}$

ϕ = orden de reacción = 2

D_0 = diámetro de partícula inicial (m)

1b – Combustión de líquidos

Tiempo de combustión

$$t_b = \frac{d_0^2}{\lambda}$$

Donde:

d_0 = diámetro inicial

λ = velocidad de evaporación = $10 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para los hidrocarburos que se combustionan con aire.

En la primera forma, el tiempo de combustión es más corto que el del carbón mineral debido a que es un combustible mucho más reactivo. En la forma de una "nube" de polvo, existe una disminución en las pérdidas térmicas debido a la transmisión de energía por radiación entre las partículas, disminuyendo el tiempo de combustión para los valores similares a los de los líquidos volátiles. Una forma de analizar esta cuestión es por medio del balance de energía de Krishna y Berlad para la ignición de la nube de polvo del carbón mineral.

$$(const) T_i^{\beta-1} = \frac{\lambda_0 / a}{1 + R^2 D / a^2 \sigma}$$

donde el primer término es la velocidad de generación de energía, a es el radio de la partícula, R es el radio de la nube, ρ es la densidad de la partícula, D es la densidad de la nube, λ_0 es la conductividad térmica del aire y β es un coeficiente empírico. Si $R^2 D / a^2 \sigma \ll 1$ se deduce que un $T_{ip}^{-1} = (const)$ y si $R^2 D / a^2 \sigma \gg 1$, entonces, $T_{ip}^{-1} = (const)a$. Este último está de acuerdo con la experiencia mundial que recomienda moler el carbón mineral a temperaturas no mayores a 70°C para evitar la incineración de la nube de polvo en los molinillos. Para la inyección de combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos, tenemos $R = 1$ m, $a = 100 \times 10^{-6}$ m, $\sigma = 500$ kg/m³, $D = 0,4$ kg/m³ resultando en $R^2 D / a^2 \sigma = 800 \gg 1$. Cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula, más baja la temperatura de ignición de la nube de polvo. Para el carbón mineral, la temperatura de ignición teórica de la nube es entre 300 y 500 °C y para los materiales lignocelulósicos catalíticos, la temperatura de ignición está en el orden de los 350 °C (temperatura de pirólisis). La presencia de oxígeno en la molécula del combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos favorece la similitud de su proceso de combustión con el del carbón mientras (sin embargo, con

mayor reactividad y mayor temperatura de ignición) con respecto a la combustión de la madera, que es de cinco pasos y está seriamente limitada por la presencia de agua.

Para poder determinar las características de combustión, se queman las partículas de materiales lignocelulósicos catalíticos de diferentes diámetros por medio de la ignición por rayo LASER y la determinación de la intensidad de irradiación con fotodiodos. Los resultados se ilustran en las Figuras 7 a y 7b, donde se pueden observar dos regímenes, a saber: 1) superior a $250\ \mu\text{m}$ la combustión es del tipo convencional (limitada por el transporte de masa hacia adentro y hacia fuera de la partícula) y 2) por debajo de $250\ \mu\text{m}$ la combustión no está limitada por el flujo de masa (proceso de adsorción de O_2 – desorción de CO). Los dos regímenes se ajustan a la combustión catalítica de Thiele. Se presta atención a la importancia de mantener las características cristalinas de la celulosa en el proceso de pre-hidrólisis para hacer que el molido de las partículas de los materiales lignocelulósicos sean menores a $250\ \mu\text{m}$.

a) Combustión convencional ($\phi > 250\ \phi\text{m}$): los materiales lignocelulósicos catalíticos se seca fuera del equipo de combustión y la zona de secado no existe. El calentamiento es rápido, la generación de volátiles se maximiza mientras que se minimiza la generación de carbón. Los materiales lignocelulósicos catalíticos no contiene xilano, predomina la pirólisis sólida, esto es, la abertura del anillo con la producción de ácido acético, acetaldehído y carbón por descarboxilación del ácido acético y descarboxilación del acetaldehído en la formación de CH_4 , CO_2 y CO . Las zonas de combustión primaria y secundaria de volátiles son iguales a las descriptas anteriormente.

b) Combustión catalítica ($\phi < 250 \mu\text{m}$): La pre-hidrólisis desplaza la biomasa en la dirección de la combustión del carbón mineral. La característica principal es que la combustión está más limitada por el mecanismo del transporte de oxígeno dentro de los materiales lignocelulósicos catalíticos y del CO debido a la microestructura de la partícula. De este modo, se favorece la adsorción física (O_2) y química (O) en los sitios activos y se favorece la reacción de Boudouard. Las reacciones de los grupos hidroxílicos provocan reacciones rápidas en las zonas de calentamiento y pirólisis sólida. La combustión catalítica ocurre en la superficie interna promedio ($2,0 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo secundaria la contribución de la superficie externa ($0,1 \text{ m}^2/\text{g}$) de la partícula. La estructura de los materiales lignocelulósicos catalíticos es la de un fractal que se quema mientras se mantiene aproximadamente constante el diámetro de partícula y decrece la densidad de la partícula. Cuando la pared del espesor del fractal alcanza un tamaño crítico, tiene lugar el colapso de la partícula (sublimación). Por lo tanto, el proceso elimina la formación de carbón residual, provocando la combustión completa.

El equipo de combustión que se puede utilizar para los materiales lignocelulósicos catalíticos de la presente invención dependerá del tipo de combustión específica a ser utilizada. A este respecto, los métodos principales de la combustión de biomasa son: combustión en pilas, diseminador, suspensión y lecho fluidizado, el combustor diseminador es el más prominente desde el punto de vista industrial. La característica de los primero dos, es la separación física completa de las cinco zonas de combustión. En la combustión por suspensión de la partícula de biomasa seca ($\phi < 2\text{mm}$, $\text{TU} < 15\%$), todas las "zonas" tienen lugar en el medio del aire, de manera secuencial. El quemado en suspensión es el más cercano al quemado de combustibles líquidos. Este es el caso de los materiales lignocelulósicos

que proponemos, que se acerca a la combustión de gases y líquidos debido a su combustión catalítica.

La combustión en lecho fluidizado mantiene al combustible en un lecho con arena o limo suspendido por aire. Todas las zonas de reacción tienen lugar en el mismo lugar (no se pueden separar físicamente). La eficiencia de la combustión es baja debido al aire excesivo (100 – 140 %) necesario para mantener el lecho fluidizado, y la temperatura se mantiene por debajo del punto de fusión de las cenizas para hacer que el lecho colapse. En el caso de los materiales lignocelulósicos catalíticos de la invención, la combustión de la suspensión se puede llevar a cabo con aire estequiométrico y sin limitación de temperatura, ya que tiene un contenido de cenizas muy bajo. Los tres parámetros principales en la combustión son el calor, la eficiencia térmica y la temperatura de combustión.

$$H_v = CCS - PT; \eta = [1 - (PT/CCS)] \times 100$$

donde CCs es la capacidad calorífica superior y PT son las pérdidas chimenea térmicas, cenizas (incluyendo al carbón no quemado), radiación y otros. Las pérdidas de chimenea se dan por:

$$PT = \sum_{i=1}^n m_i (C_{p,i} \Delta T) + m_{H_2O} \lambda_{H_2O}$$


donde m_i son las moles de los gases de chimenea (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O), $C_{p,i}$ es la capacidad calorífica de cada especie, ΔT es la diferencia en temperatura entre la chimenea y el entorno, m_{H_2O} es la cantidad de moles de agua y λ_{H_2O} es el valor de vaporización del agua molar.

Las pérdidas por radiación son de alrededor del 4% y otras pérdidas (ceniza, carbón no quemado) son de alrededor del 2 %. La eficiencia de la combustión de la madera con un 50 % de humedad es del 68 %: con un 17 % de humedad es del 79 %, y la eficiencia de los materiales lignocelulósicos catalítico es del 95 % (cercano a los valores del carbón mineral) debido a la ausencia de humedad, cenizas y aire excesivo. El combustible de los materiales lignocelulósicos catalíticos de la invención permite lograr temperaturas cercanas a la adiabática (1920 K), a pesar de que las temperaturas de los tubos generadores de vapor de los hervidores están limitadas a 840 K.

Las velocidades de liberación de calor para los diferentes métodos de combustión se dan por $I = h \, dW/dt$, donde I es la intensidad de la llama, dW/dt es el cambio en peso en la función tiempo, y h es el calor de la combustión. La Tabla 6 muestra varias velocidades para los diferentes métodos de combustión:

Tabla 6: Velocidades de liberación de calor para diferentes métodos de combustión

Método de combustión	Madera	Carbón mineral
Combustión en pilas	8,5GJ/m ² h	
Grilla inclinada	3,5GJ/m ² h	
Diseminador	10,4GJ/m ² h	8,8GJ/m ² h
Suspension	550GJ/m ³ h	
Lecho fluido	470GJ/m ³ h	

La reactividad de los materiales lignocelulósicos catalíticos es levemente mayor que la de la biomasa (ausencia de agua, superficie específica mayor) y el calor de combustión es el doble, produciendo una velocidad de liberación de calor dos veces mayor a la de la madera. Por ejemplo, 9kg/h de materiales

lignocelulósicos catalíticos con un calor de combustión de 20MJ/jg en suspensión en un volumen de $\phi = 2$ cm y $L = 50$ cm, esto es, $(0 \times 20 / (\pi \times (0,01)^2 \times 0,5)) = 1,146 \text{ GJ/m}^3 \text{h}$.

Los ejemplos del equipo dado anteriormente ilustrarán mejor a la presente invención. Sin embargo, los datos y procedimientos ilustrados se refieren meramente a varias realizaciones de la presente invención y no deben considerarse limitantes del alcance de la invención.

La caracterización completa del combustible de los materiales lignocelulósicos catalíticos incluye a los elementos de los materiales lignocelulósicos como material de partida, de las características específicas de la combustión y del manejo de combustible y equipos de control.

La Figura 8 ilustra un sistema de alimentación compuesto por un tanque de materiales lignocelulósicos (8,1), un alimentador a válvula rotativa o helicoidal para dosificar la alimentación de materiales lignocelulósicos (8,5 y Figuras 9 y 10), una línea de alimentación del fluido aire/ materiales lignocelulósicos de dos fases (velocidad 3,28:1 en peso) (8,6) y las aplicaciones en hervidores y hornos (presión cercana a la atmosférica, $T = 1900^\circ\text{C}$), en turbinas de gas (presión de 7 – 14 atm, $T = 600 - 100^\circ\text{C}$). El tanque de materiales lignocelulósicos puede ser tanto fijo (preferentemente en la forma cilíndrica vertical), o móvil (instalado en un carro similar a los tanques para transportar comida para animales o cemento). Debido a la tendencia a asentarse de los materiales lignocelulósicos, los tanques preferentemente están provistos con una asa cónica o plana y con manipuladores de polvo del tipo pala rotativa (8,2, 8,3, 8,4), alimentadores helicoidales o una base con un revestimiento de aire comprimido móvil. A la salida del alimentador a válvula rotativa o helicoidal para dosificar a los materiales lignocelulósicos, se inyecta aire de arrastre en un flujo de dos fases a una velocidad de 3,28:1. El flujo de dos fases

puede ser de tubos o mangueras metálicas, plásticas, la mezcla aire/ materiales lignocelulósicos se comporta como si fuera un gas o un líquido. Bajo baja presión, la densidad energética de la mezcla aire/ materiales lignocelulósicos es de 7,14 MJ/m³, mientras que la del gas natural es de 32,9MJ/m³ y la de los aceites combustibles es de 28,0MJ/m³, permitiendo instalaciones compactas, firmes y simples y longitudes significativas de las tuberías para responder a las disposiciones de las fábricas, estaciones de energía termoeléctricas, etc.

El alimentador helicoidal ilustrado en la Figura 9 está formado por un cuerpo (9,1), buje (9,2), alimentador helicoidal (9,3), contenedor de polvo (9,4), soportes (9,5), lados (9,6), polea de tracción (9,7) e inyección de aire en flujo de dos fases (9,8). La dosis de productos lignocelulósicos se lleva a cabo moviendo el alimentador helicoidal y variando su diámetros y, en general, se utiliza para pocas cantidades (<150 kg/h). La eliminación de la influencia de la diferencia de presión entre el tanque de materiales lignocelulósicos y el gas de arrastre en la dosificación del polvo portado por el alimentador helicoidal, se lleva a cabo por medio de la impedancia de la longitud del alimentador helicoidal entre el cuerpo del tanque y el aire de arrastre del flujo de dos fases. Las válvulas rotativas ilustradas en la Figura 10 están disponibles en el mercado para capacidades mayores que 150 kg/h y comprenden un cuerpo (10,1), palas (10,2), un eje de conducción (10,3), una ventana de inspección (10,4) y posiblemente, enfriado (10,5). La dosis se prepara por medio de la rotación, el diámetro y la longitud de las válvulas.

Combustores

El uso directo de combustores en los hervidores y hornos es posible debido al bajo contenido de cenizas de materiales lignocelulósicos (<0,2 %) y los recursos existentes en este equipo para remover las cenizas residuales. Para aplicaciones en

turbinas de gas, son necesarias las siguientes medidas: a) cámara de combustión con inyección de aire primario (combustión estequiométrica) y aire secundario (el arrastre de las cenizas de la cámara de combustión hasta el ciclón y enfriando los gases de combustión hasta la temperatura de trabajo de la turbina); b) ciclón limpiador de gas (remoción del particulado); y c) posible filtro cerámico para turbinas de elevada temperatura (1100°C – superaleaciones monocristalinas), y estos filtros son indispensables para las superaleaciones policristalinas o con solidificación direccional. Las especificaciones de $\text{Na} + \text{K} < 5 \text{ ppm}$, en el combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos con contenidos particulados de 200 ppm , con un diámetro $< 5 \mu\text{m}$ menor a 8 ppm en los gases de combustión, se han logrado sin la necesidad de filtros cerámicos.

Combustor axial

La figura 11 muestra un ejemplo de un combustor axial para caracterizar la combustión de los materiales lignocelulósicos catalíticos. La ignición se puede llevar a cabo de varias formas, como por ejemplo, de GLP, gas natural, etc., arco eléctrico, resistencia eléctrica o tubo de gas caliente. El hecho de que es fácil, la automatización y el bajo costo favorecen la ignición con sopletes de aire de GLP, gas natural (consumo de $0,022 \text{ Kg. de GLP/kg de materiales lignocelulósicos}$, representando el 5% de la capacidad calorífica del combustor). Señalamos dos factores relacionados con la ignición de materiales lignocelulósicos catalíticos: primero, la necesidad calentarla hasta la temperatura de pirólisis (350°C); segundo, la seguridad operativa de los materiales lignocelulósicos catalíticos con respecto a los gases combustibles y líquidos combustibles que hace ignición a temperatura ambiente. Las aplicaciones prácticas se pueden realizar con cualquier tipo de combustor (axial, de remolino, ciclónico, etc.).

El combustor axial está formado por una placa de montaje (11,1) con o sin enfriamiento, inyector de materiales lignocelulósicos (11,2), inyector de aire para combustión estequiométrica (11,3), un accesorio para los sopletes de aire de ignición (11,4) con o sin enfriamiento, sopletes de aire para ignición de GLP, gas natural, etc., (11,5), ventana con buscador (11,6). Los sopletes de aire de ignición son tan pequeños como los disponibles en el mercado, debido a que las características catalíticas de los materiales lignocelulósicos permiten su ignición instantánea y propagación para el flujo aire/ materiales lignocelulósicos de dos fases. La energía del soplete de aire de ignición está en el orden del 5 % de la energía para combustores de baja capacidad (50 kW) tiende a porcentajes despreciables para los combustores de elevada capacidad. Para el flujo de dos fases con velocidad de 8,5 m/s y un diámetro $\phi = 16,5$ mm, la ignición se distribuye en una longitud de 100 mm, dando un tiempo de ignición de $0,012\text{s} = 12$ ms. La combustión se completa a una longitud de 100 mm, dando un tiempo de residencia de $1/(8,5/2) = 0,16\text{s} = 160$ ms (se ha utilizado la velocidad promedio de $8,5/2 = 4,25$ m/s, ya que la velocidad de inyección al comienzo de la llama es de 8,5 m/s y la velocidad al final de la llama es virtualmente nula). La relación tiempo de resistencia / tiempo de ignición está en el orden de diez veces. Los tiempos de ignición de los materiales lignocelulósicos catalíticos tiende a parecerse los tiempos de ignición de gases, que están en el orden de los 3 cm.

En general, los combustibles de carbón mineral y líquidos generan una longitud de llama muy larga, debido a tiempos de combustión mayores (ver la Figura 6), requiriendo así combustores del tipo axial / de remolino para reducir la longitud de la llama. La característica catalítica de los materiales lignocelulósicos permite el uso de combustores axiales con longitudes de llama relativamente cortas. La extinción

del soplete de aire de ignición produce la extinción de la llama de los materiales lignocelulósicos catalíticos, debido a la necesidad de ser pirolizada a 35 °C, impartiendo a los materiales lignocelulósicos catalíticos una completa seguridad en su manejo (combustible no incendiario y no explosivo). Los materiales lignocelulósicos catalíticos no contienen hemicelulosa, que es responsable de la característica incendiaria de la biomasa en la forma de paja (temperatura de pirólisis = 200 °C), así como también, no se piroliza a baja temperatura, y no tienen las características incendiarias de los combustibles gases y líquidos (bajo punto de evaporación instantánea). Por otro lado, por encima de los 350 °C; su combustión es catalítica con tiempos de ignición cercanos a los de los gases.

Turbinas de gas

Para las aplicaciones de combustores de los materiales lignocelulósicos catalíticos en las turbinas de gas, se requieren dos pasos adicionales, a saber: enfriamiento de los gases y un ciclón para reducir los particulados. Las Figuras 12 a y 12b muestran el combustor de materiales lignocelulósicos, ciclón y colector de particulado con montaje horizontal o vertical. Está compuesto por el combustor (12,1), cámara de combustión (12,2), entrada del aire refrigerante (12,3), cámara de aire refrigerante (12,4), sector de homogeneización (12,5), ciclón (12,6), colector de particulados (12,7), y conducto de conexión con la turbina (12,8). En la posición vertical, se agregó un colector de cenizas (12,9) antes de dirigir los gases de combustión hacia el ciclón para recoger las cenizas fundidas durante la combustión estequiométrica.

El combustor ilustrado está fabricado de acero inoxidable, excepto por la cámara de combustión, que está preparada con superaleaciones debido a las elevadas temperaturas (120°K), enfriadas por medio del aire refrigerante. Una

porción del aire refrigerante penetra en los orificios de la pared de la cámara de combustión, creando una capa periférica de aire de arrastre para arrastrar las ceras fundidas y particulados.

Una de las características principales de las turbinas de gas es su versatilidad con respecto a los combustibles, operando con gases como por ejemplo, el gas natural, aceites evaporados, y gases para procesos (refinerías, hornos de chorro de aire y gasificadores); líquidos como por ejemplo, líquidos limpios que son naftas volátiles, destilados livianos (diésel, querosén), y aceites viscosos y pesados; y sólidos. Los combustibles líquidos con elevado contenido de cenizas (aceites crudos y residuales) requieren la limpieza del equipo antes de su utilización.

La Tabla 7 ilustra las propiedades de los tres tipos de combustibles convencionales y de los materiales lignocelulósicos catalíticos. Éste último se coloca entre el gas natural y los destilados livianos (combustibles limpios) y las mezclas de destilados pesados y aceite crudo bajo en cenizas. No contiene V_2O_5 , WO_3 , MO_3 o Pb y el contenido de S es muy bajo. El Na + K para la concentración de los materiales lignocelulósicos catalíticos limpios es cercano al de los combustibles limpios mientras que para los materiales lignocelulósicos catalíticos es cercano al de los aceites crudos de elevado contenido de cenizas, pesados y residuales (tabla 8). La pre-hidrólisis elevada a cabo con agua desionizada es una tecnología efectiva para producir los materiales lignocelulósicos catalíticos limpios como combustible para las turbinas de gas. El único parámetro fuera de las condiciones del combustible limpio son los contenidos totales de cenizas ($< 0,1\%$). Éstos, sin embargo, se reducen significativamente en el ciclón, alcanzando un contenido total de particulados < 200 ppm, y contenidos menores a 8 ppm para las partículas con un tamaño mayor a $5\ \mu m$.

Los destilados de gas natural no necesitan un tratamiento combustible. Las mezclas de los destilados pesados, aceites crudos con bajo contenido de ceniza y especialmente crudos con elevado contenido de ceniza residuales, pesados, necesitan el lavado del combustible que está basado en la solubilidad en agua del sodio, potasio y calcio. Existen cuatro procesos de lavado convencionales, a saber: centrifugado, corriente continua eléctrica, corriente alterna eléctrica, e híbrido. Los materiales lignocelulósicos catalíticos prescinde de cualquier proceso de lavado que ha sido usado para reducir los contenidos de Na + K de 100 ppm hasta niveles entre 5 y 0,5 ppm en aceites crudos y residuales.

Propiedades	Destilados y nafta				Materiales lignocelulósicos catalíticos		Mezclas de destilados y crudos de bajo cont. De cenizas			Crudo con elevado cont. De ceniza y residuos pesados
	Querosén	#2	Aceite#2	JP-4	Limpio	Normal	Crudo baja ceniza	Crudo típico de Libia	Destilado pesado	
P.de evap.inst (°C)	54/71	48/104	66/93	<T.A.(1)	350(2)	350(2)	10/93	-	92	79/129
P.de evap.inst(°C)	-45	-48/-12	-23/-1	-	-	-	-	-	-	-
CISC.CS a 38°C	1,4/2	2,48 2,67	2,0/4,0	0,79	(4)	(4)	2/100	7,3	6,20	100/1800
SSU	-	34,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Grau API	-	38,1	35,0	53,2	-	-	-	-	-	-
Sécof Desn. A 38°C	0,78/0,83	0,85	0,82/0,88	0,754 5(5)	0,50	0,50	0,80/0,92	0,84	0,8786	0,92/1,05
Energía calorífica MJ/kg	44,6/45,5	42,3	43,9/45,3	20,0		20,0	43,9/44,8	42,2	42,1	42,3/43,7
Cenizas	1 a 5	0,001	0 a 20	-	1000	2000	20 a 200	36	-	100/1000
Residuos de carbón	0,01/01	0,104	0,03/0,3	-			0,3/3	2/10	-	-
Sulfuro (%)	0,01/0,1	0,164 a 0,293	0,1/0,8	0,047	<80 ppm	280ppm	0,1/2,7	0,15	1,075	0,5/0,4
Hidrógeno	12,8/14,5	12,83	12,0/13,2	14,75	4,3	4,3	12,0/13,2	-	12,40	10,0/12,5
Na+K(ppm)	0/1,5	-	0/1,0	-	5	<60	0/50	2,2/4,5	-	1/350
Vanadio	0/0,1	-	0/0,1	-	Cero	Cero	0/15	0/1,0	-	5/400
Plomo	0/0,5	-	0/1,0	-	Cero	Cero	0/15	0/1,0	-	0/25,0
Calcio	0/1,0	0/2,0	0/2,0	-	<500	500	-	-	-	0/50

178

Propiedades	Destilados y nafta	Materiales lignocelulósicos catalíticos	Mezclas de destilados y crudos de bajo cont. De cenizas	Crudo con elevado cont. De ceniza y residuos pesados
Pre-calentamiento del combustible	No	No	Sí	Sí
Atomización	Mecánica/aire a baja presión	No	Presión baja/aire a presión alta	Aire a alta presión
Des-salinación	No	No	Algunas	Sí
Inhibidor	No	No(limitado)	Limitado	Siempre
Lavado de la turbina	No	No	Sí(excepto para destilado)	Sí
Combustible inicial	Con nafta	Ignición (GLP, gas natural, tubos calentados, resistencia eléctrica)	Ciertos combustibles	Siempre
Costo	Mayor	Intermedio	Intermedio	Más bajo
Descripción	Destilado de baja calidad libre de cenizas	Polvo poroso con contenido limitado de ceniza, que se puede reducir por ciclones	Nivel bajo de ceniza, nivel limitado de contaminantes	Volatidad baja, alto cont. de cenizas
Designación ASTM	1GT, 2GT, 3GT	(3-GT)	3GT	4GT
Temperatura de entrada de turbina	Mayor	Intermedio	Intermedio	baja

Tabla 8 – Impurezas inorgánicas (mg/g) del eucalipto, materiales lignocelulósicos catalíticos y pre-hidrolisato

	Ca	K	Na	Mg		Al	Si	Mn	Fe	Zn	S
Eucalipto	560	400	<140	160	170	50	<120	20	10	ND	140
Materiales lignocelulósicos normales(1)	500	<60	<140	<40	10	<40	<120	<4	<10	<6	<80
Materiales lignocelulósicos Limpa(2)	<53	<5	<1	<60	<2	<40	<120	<2	<7	<4	<80
Pre-hidrolisado(3)	260	370	80	140	65	10	25	20	8	5	1950

- (1) Materiales lignocelulósicos procesados con agua de la canilla filtrada, con análisis semi-cualitativo por rayos X
- (2) Materiales lignocelulósicos procesados con agua desionizada, con análisis semi-cualitativo por rayos X excepto por K (por ICP/AES) y Na (AAS-llama)
- (3) equilibrio de masa no llevada a cabo debido a la ausencia de agua y análisis de agua de lavado.

Para las turbinas de gas, usualmente se realizan especificaciones del nivel de combustible. En el caso de los materiales lignocelulósicos catalíticos, debido a la purificación de ciclones unidos al combustor fuera de la turbina, se deben realizar las especificaciones en el nivel de gases de combustión o en términos de un “combustible equivalente”.

La influencia de los contenidos (ppm) (Na + K) sobre la temperatura de trabajo de la superaleación Inconel 718 se dan por:

(Na + K)ppm	0,33	2,28	3.70	4,89	5,65
Temperatura(!C)	927	871	815	760	704

El combustible de los materiales lignocelulósicos catalíticos permite la operación dentro de un rango entre 800 y 830 °C. Se utilizaron revestimientos para aumentar la resistencia de las superaleaciones a la corrosión en caliente. La Tabla 8 muestra los tipos principales de revestimiento obtenidos por difusión (Al, Pt, Rh, NiCrSi) y por capas (Co, Cr, Al, Y). Se utilizaron varias técnicas para depositar las capas, a saber: pulverización de plasma, chisporroteo, deposición de vapor por rayo electrónico (PVD) y revestimiento metálico. Actualmente, las resistencias a la corrosión en caliente están limitadas por los revestimientos y no por los metales base de los rotores y estatores de turbinas. La protección con plasma o EB/PVD, sin embargo, permite lograr 16000 h de operación, incluso bajo condiciones agresivas.

Los requerimientos principales para el combustible de turbina de gas son: energía calorífica, limpieza, corrosión, deposición / obstrucción y disponibilidad. El combustible de los materiales lignocelulósicos catalíticos limpios obtenidos por pre-hidrólisis de biomasa con agua desionizada alcanza todos los requerimientos anteriores.

Tabla 9: Capas protectoras (revestimientos) de las turbinas

Especificación de la protección	Elemento en la capa	Técnica de deposición	Aplicaciones típicas	Capacidad en horas: cámara de combustión (870°C)
UC	Al	PC	Estatores base Co de	
870	Al,Si	PC	Partes base Ni	
RT-5	Al,Cr	DPC	Estatores base Ni	
RT-17	Al,Ni	DPC	Níquel con Torio	
RT-19	Al	DPC	Estatores base Co (servicio de alta temp)	
RT-21	Pt,Al	PC	Estatores y rotores Ni	800
RT-22	Rh, Al	EP/PC	Rotores base Ni	5000
BB	Pt,Rh,Al	EP/PC	Estatores y rotores base Ni y Co	
RT-44	Co,Cr,Al,Y	EB/PVD	Estatores base Co	
Capas	Ni,Co,Cr,Al	EB/PVD	Capas para varios servicios	7000(plasma) 14000(plasma compuesto) 18000(clad)

PC- Cementado empacado; DPC – Cementado de doble empaque; EP-
electroniquelado; EB Rayo elect.; PVD – Deposición de vapor físico

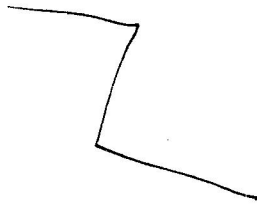
REIVINDICACIONES

1. Un combustible lignocelulósico catalítico obtenido a partir de biomasa, caracterizado porque está formado por celulosa y lignina globulizada con una superficie específica de 1,5 a 2,5 m²/g.
2. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque está compuesto por celulosa y lignina globulizada con una superficie específica promedio de 2 m²/g.
3. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque tiene un valor de combustión de calor de entre 18 y 20 MJ/kg.
4. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque está molido en partículas que tienen un tamaño menor a 250 mm.
5. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque presenta un tiempo de ignición igual o menor a 20 ms (0,02s).
6. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tiene una temperatura de volatilización de 350°C.
7. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tiene un contenido total de sodio y potasio menor o igual a 5 ppm.

34
C
RETIRO TARJETAS Y EXTRACTO
FOLIOS 189, 190 y 191

emf

8. Un combustible lignocelulósico catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque genera gases de combustión con particulados totales menores a 200 ppm, donde las partículas tienen un diámetro menor a 5 nm en concentraciones menores a 8 ppm.



Resultados
o
obtener

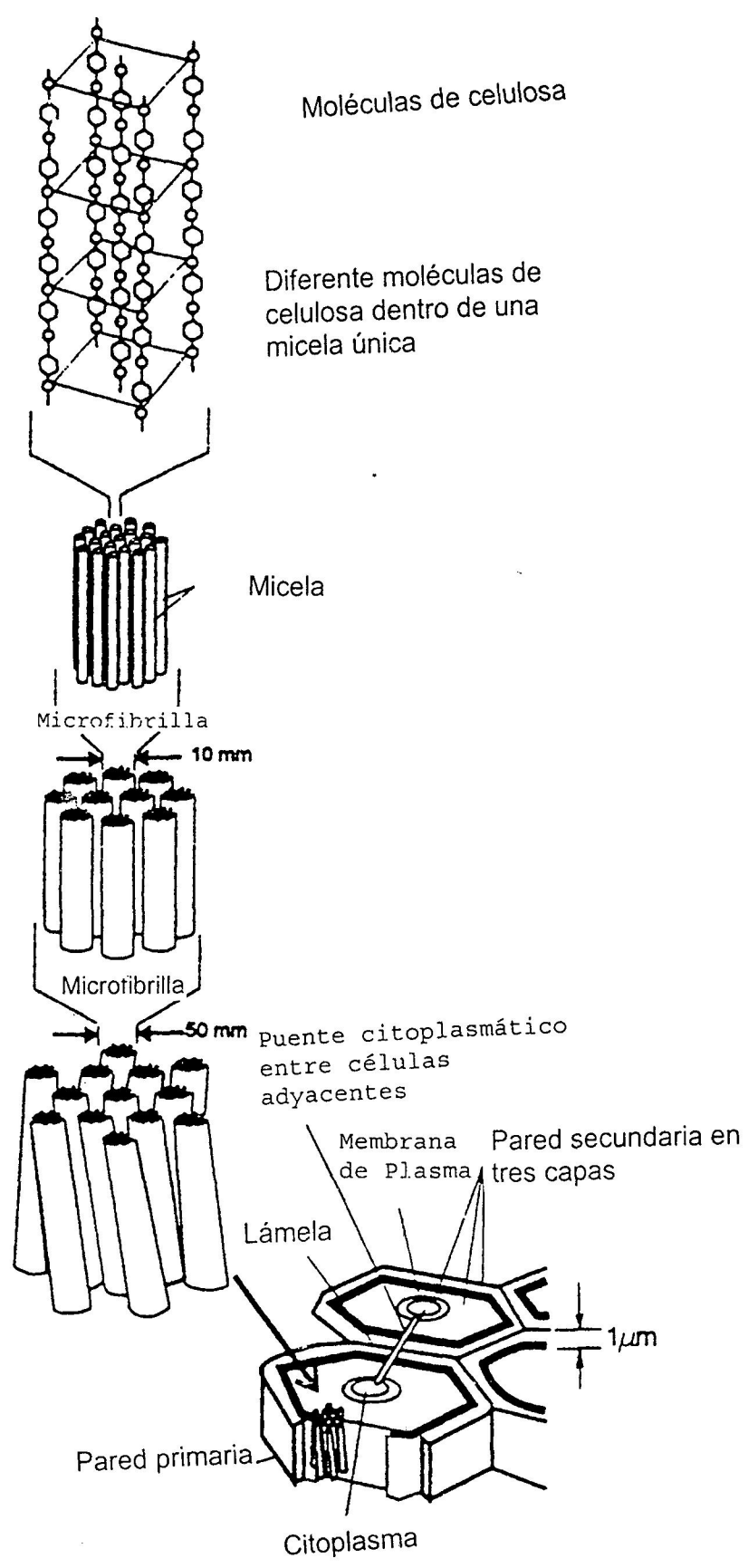
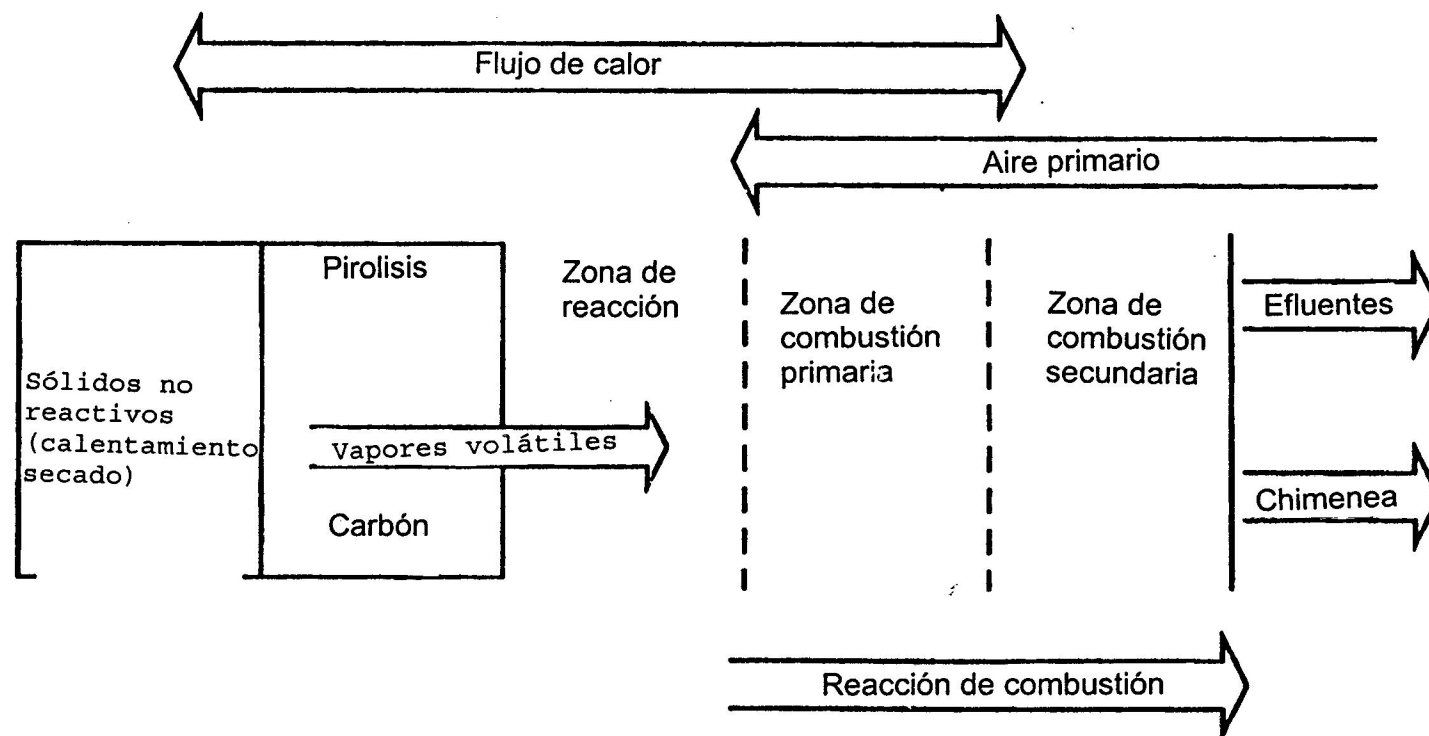


FIG 1 Estructura celular de biomasa



2/11

FIG 2 Modelo Conceptual de la combustión de combustibles sólidos.
Complejidad de la combustión de madera

182-443

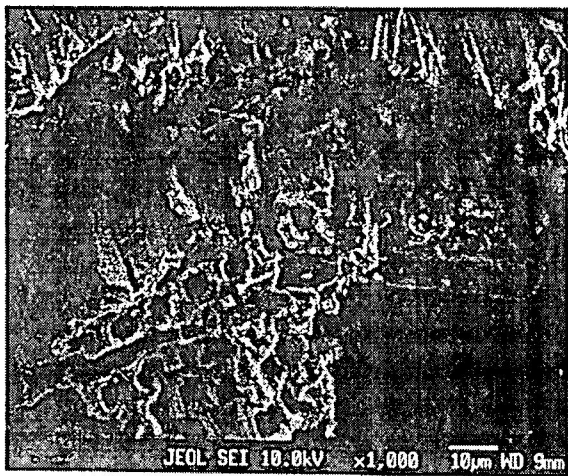


FIG 3a

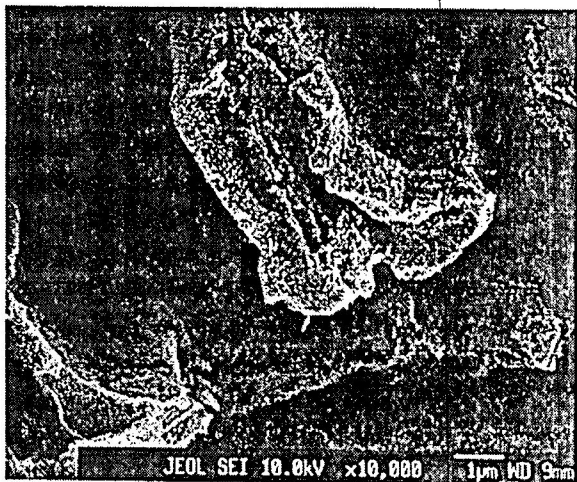


FIG 3b

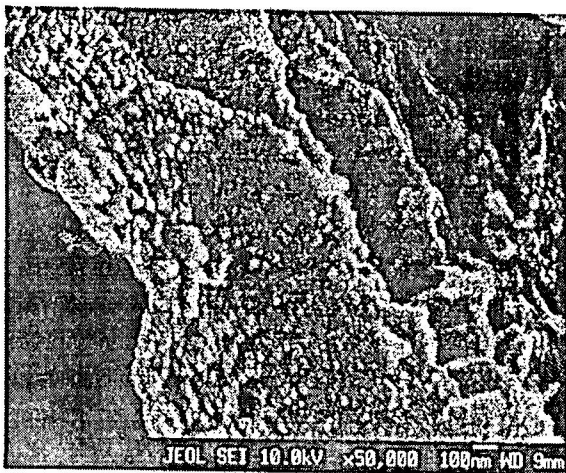


FIG 3c

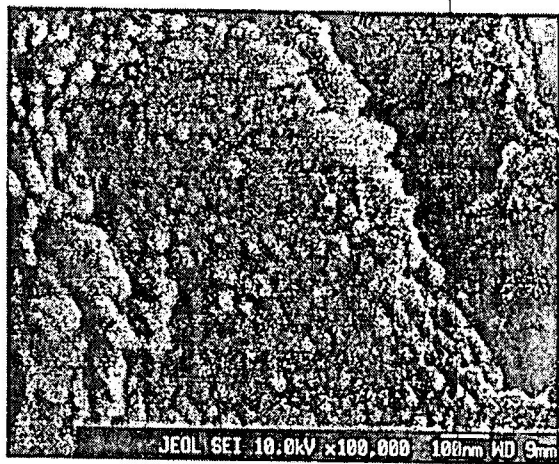


FIG 3d



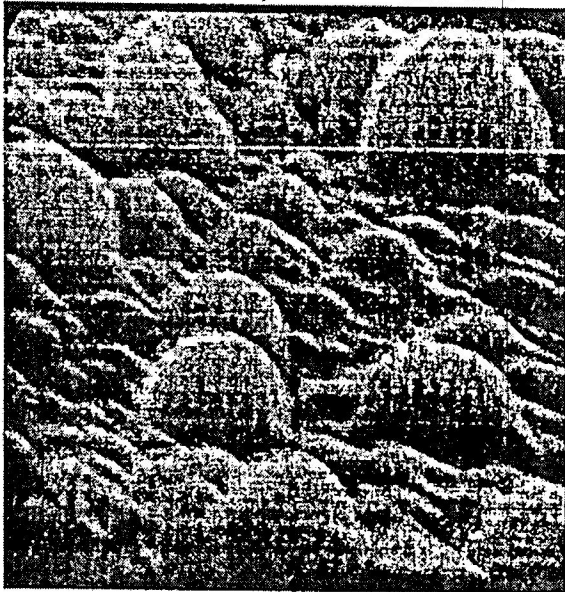
1800 X, 1 mm = 370 nm



5000 X, 1 mm = 133 nm



2000 X, 1 mm = 333 nm



20.000 X, 1 mm = 33 nm

FIG 3e Microestructura de la celulignina con lignina globulizada

Difracción de Rayos – X de celulosa de madera y de eucalipto

Difracción de Rayos – X de celulignina

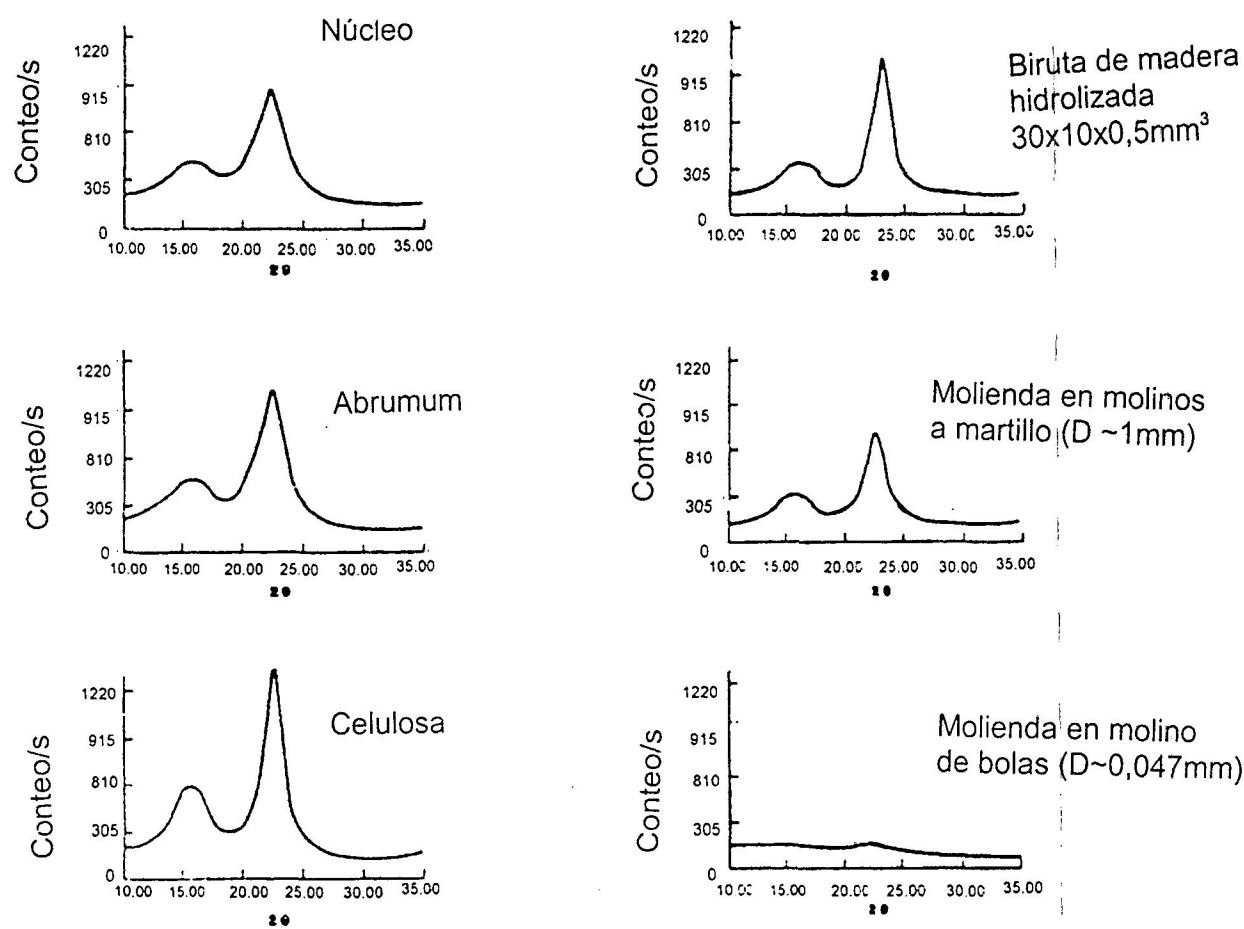


FIG 4 Difractograma de Rayos – X para madera, celulosa y celulignina

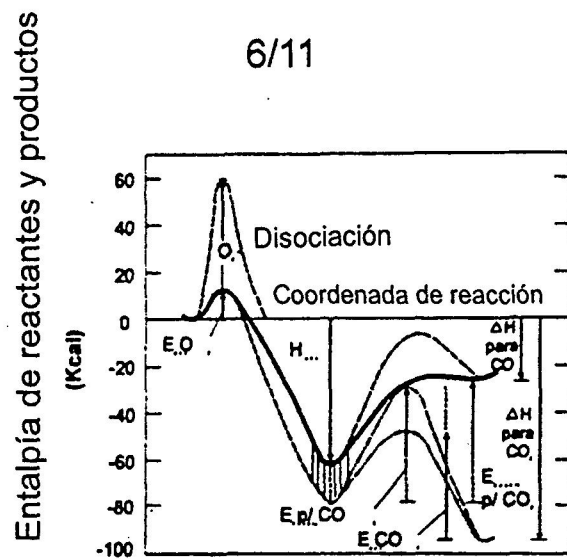


FIG 5 Variación de la entalpía de reactivos y productos La coordenada de la reacción carbón-oxígeno.

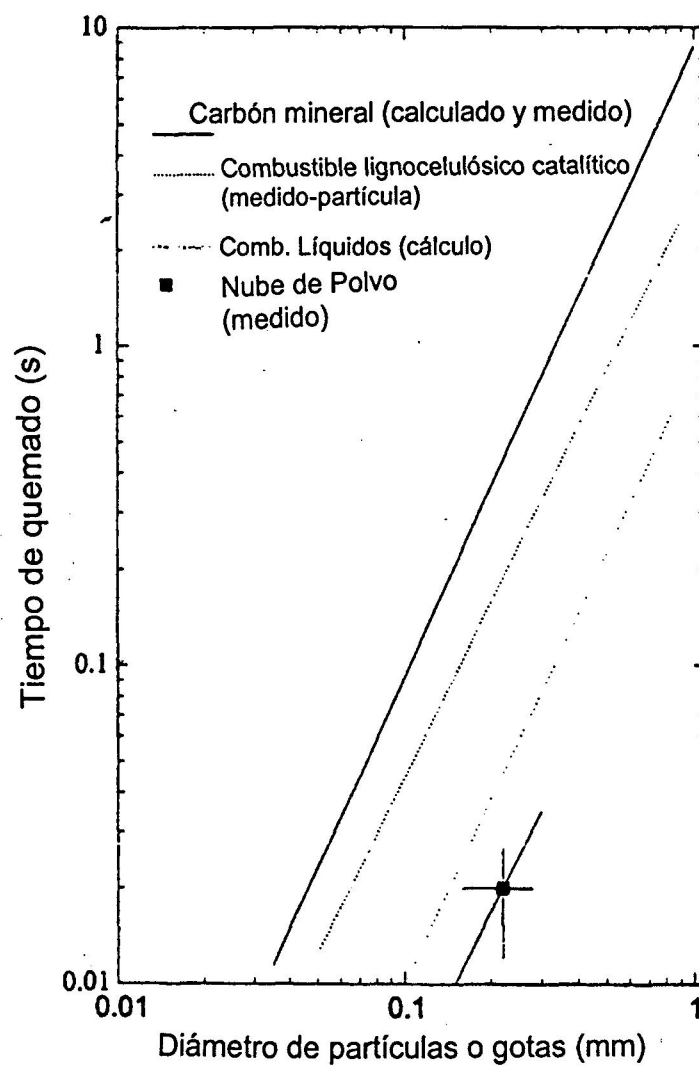


FIG 6

Tiempo de quemado versus diámetro de partícula para carbón mineral, combustible lignocelulósico catalítico, en partículas y en nube de polvo y combustibles líquidos

7/11

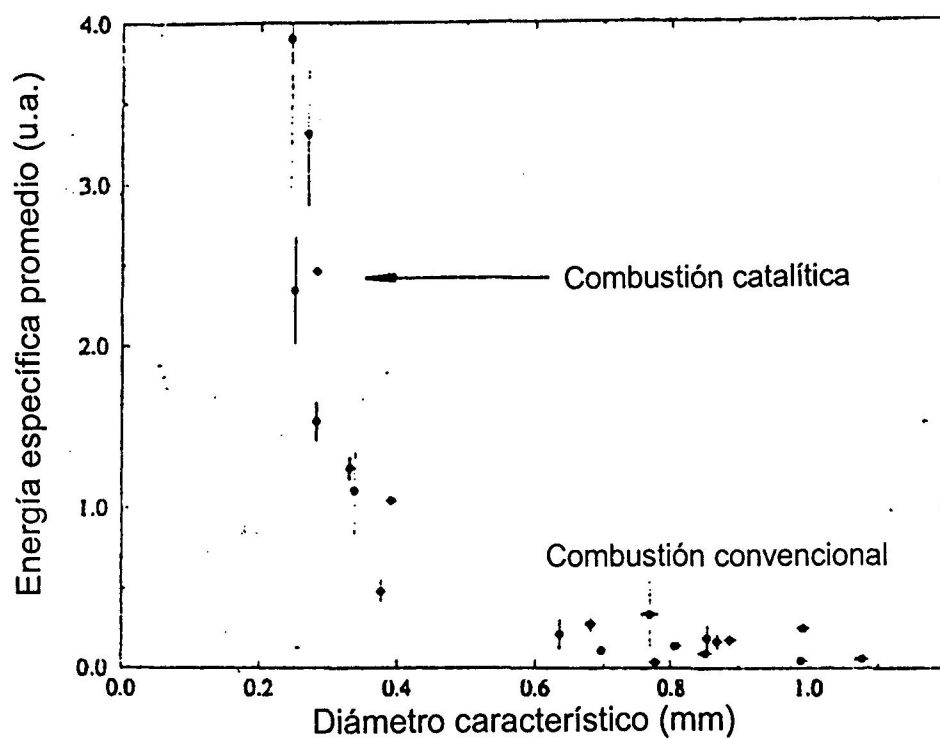


FIG 7a

Energía específica promedio irradiada en la combustión de una partícula lignocelulósica catalítica (escala lineal)

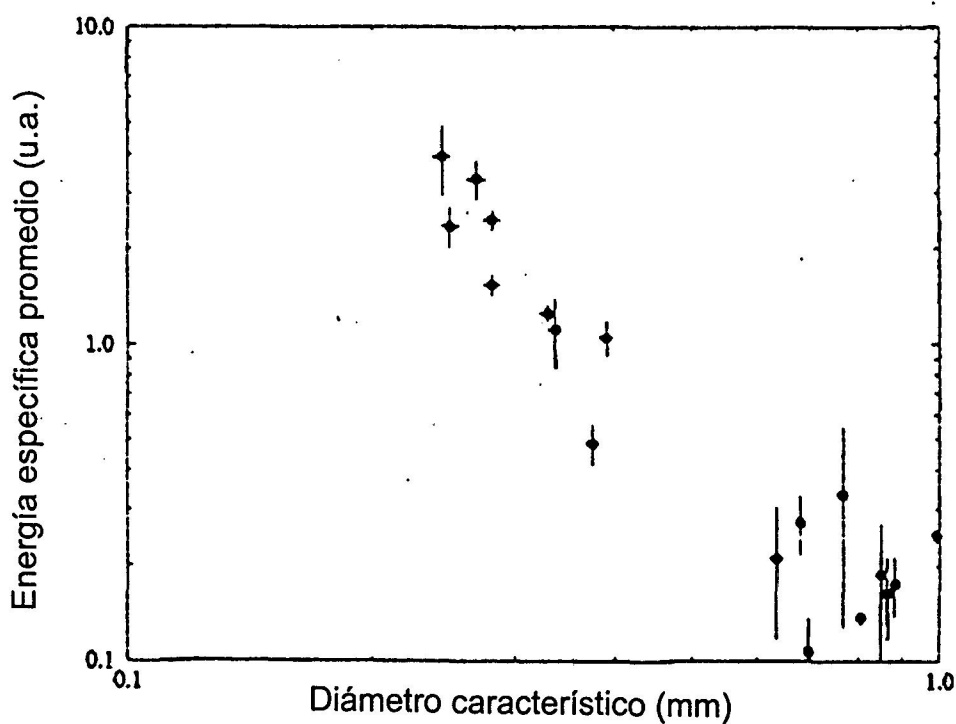


FIG 7b

Energía específica promedio irradiada en la combustión de una partícula lignocelulósica catalítica (escala logarítmica)

8/11

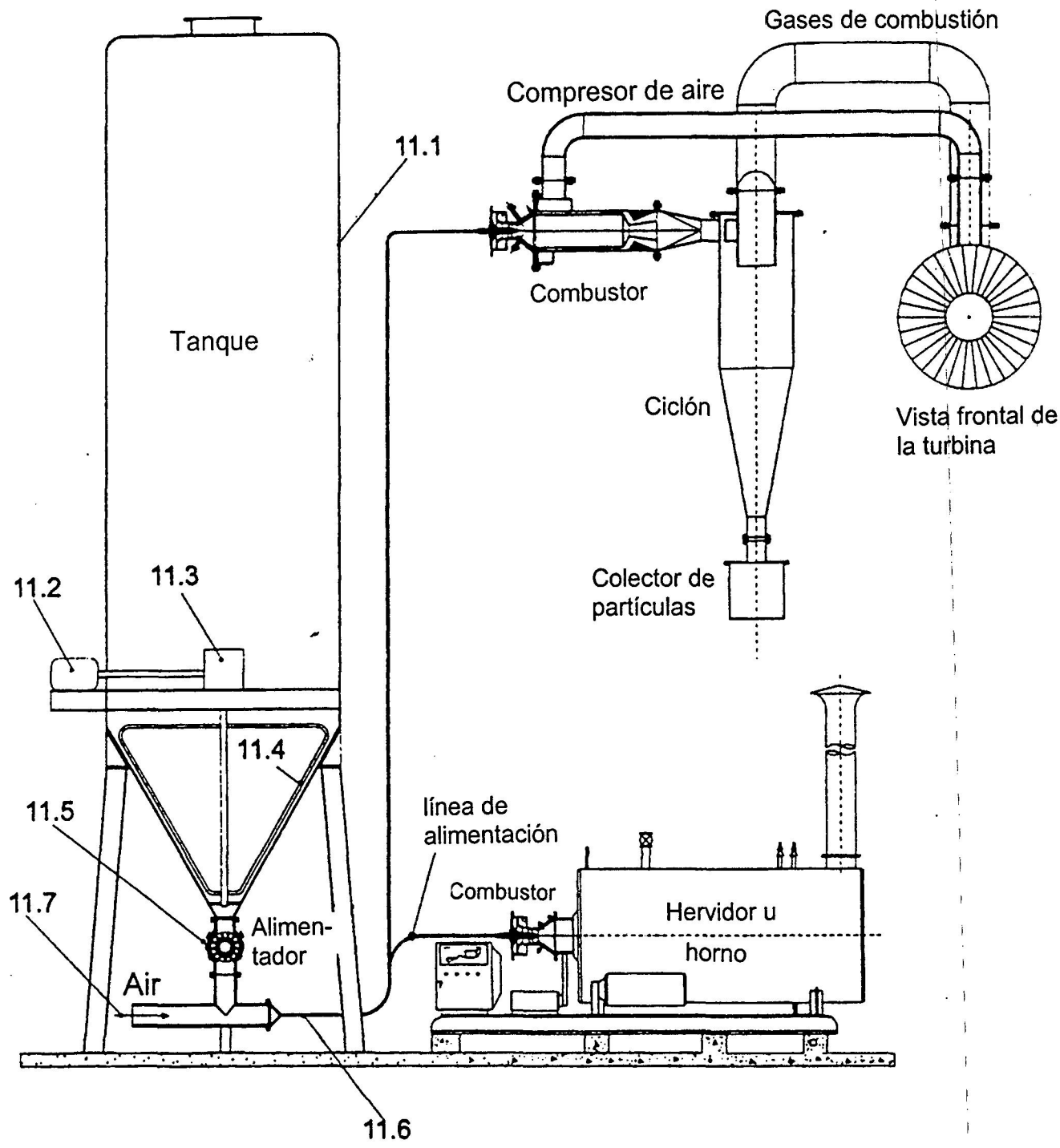


FIG 8

Sistema de alimentación de lignocelulosa catalítica para hervidores/hornos o turbinas de gas

9/11

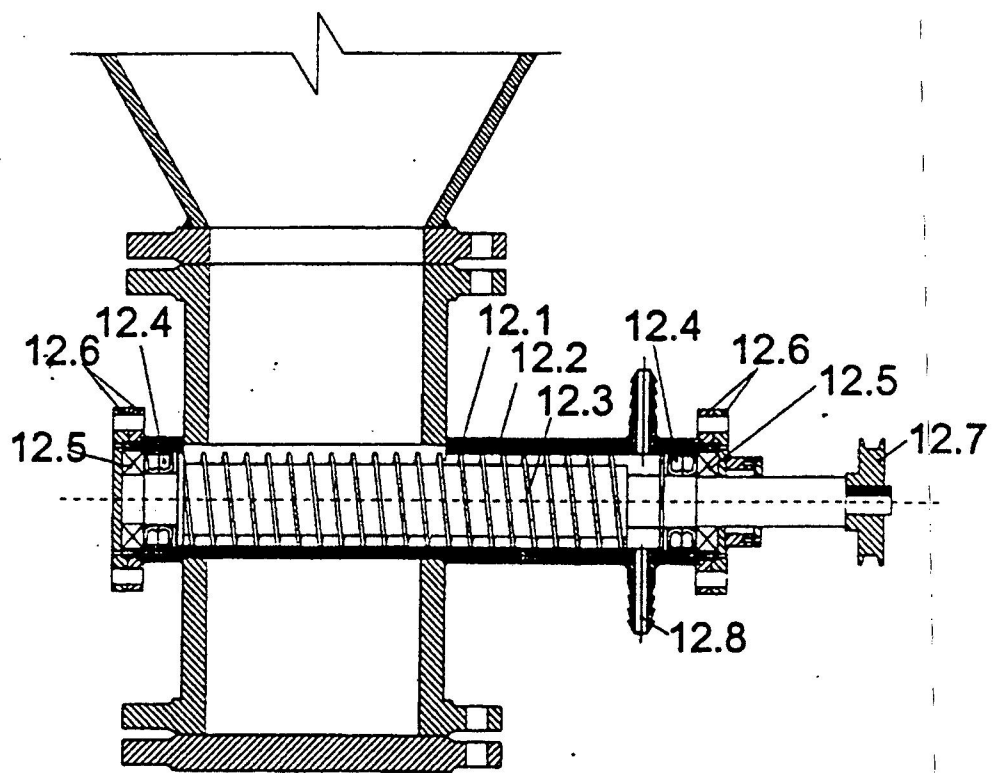


FIG 9 Alimentador helicoidal

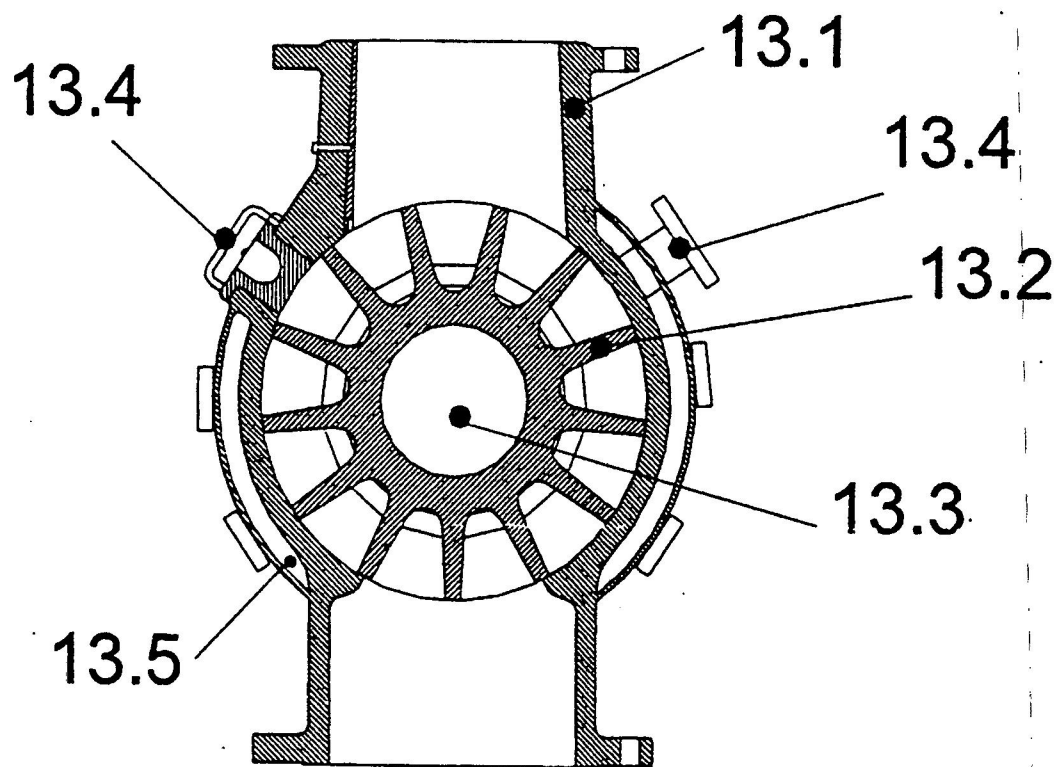
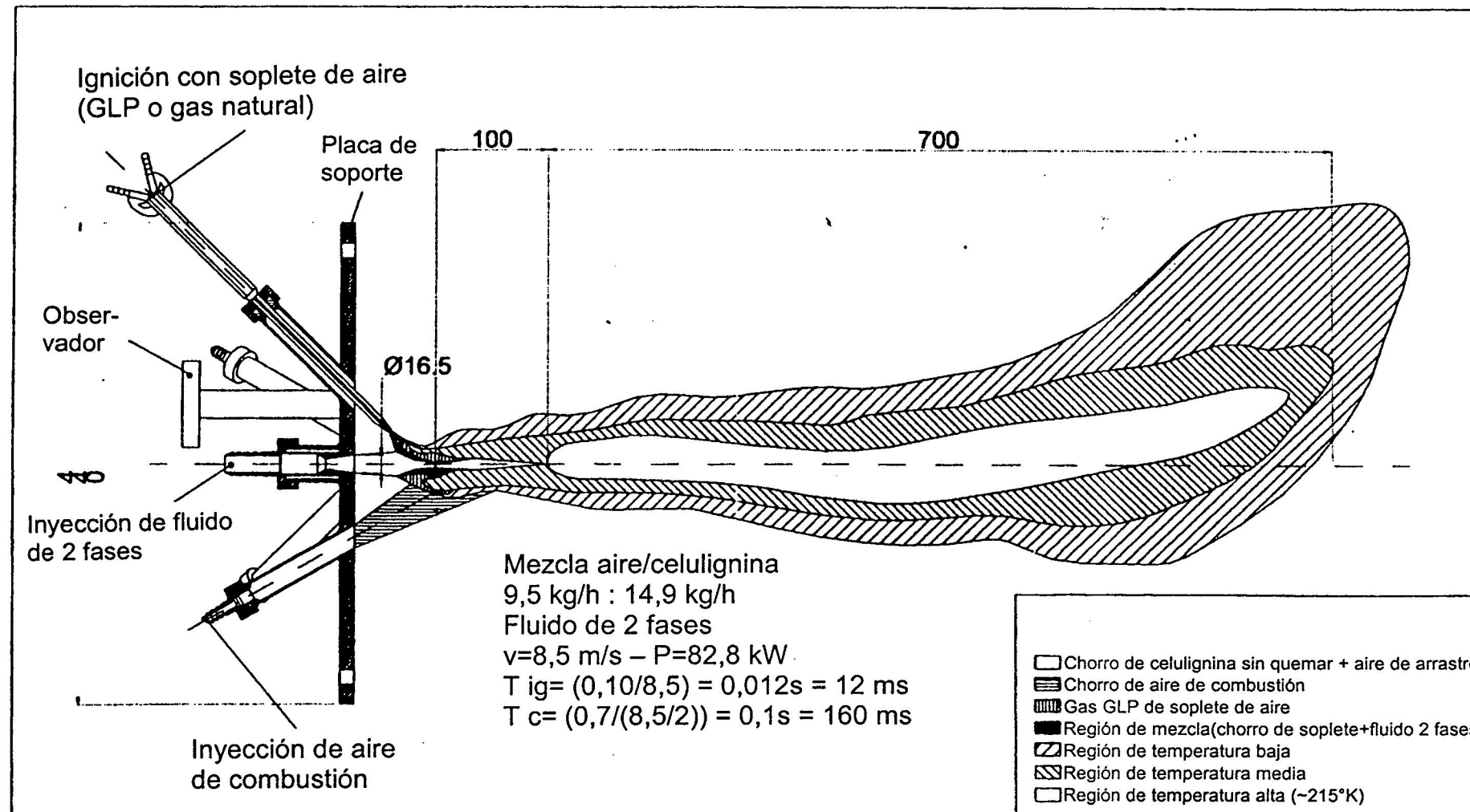


FIG 10 Válvula rotativa



10/11

FIG 11

Combustor axial con llama, de celulignina en ambiente abierto

195-477

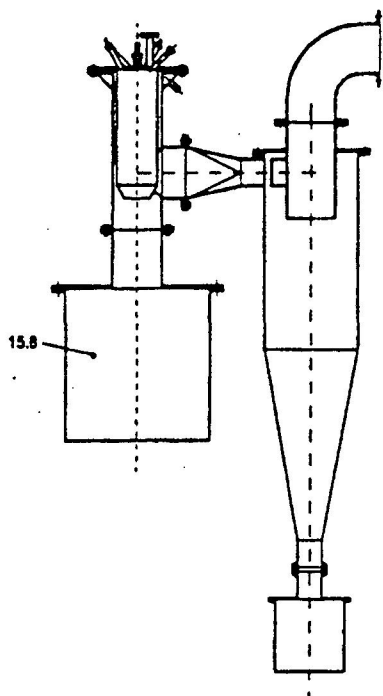


FIG 12a

Combustor para celulignina, ciclón y recolección de particulados (horizontal)

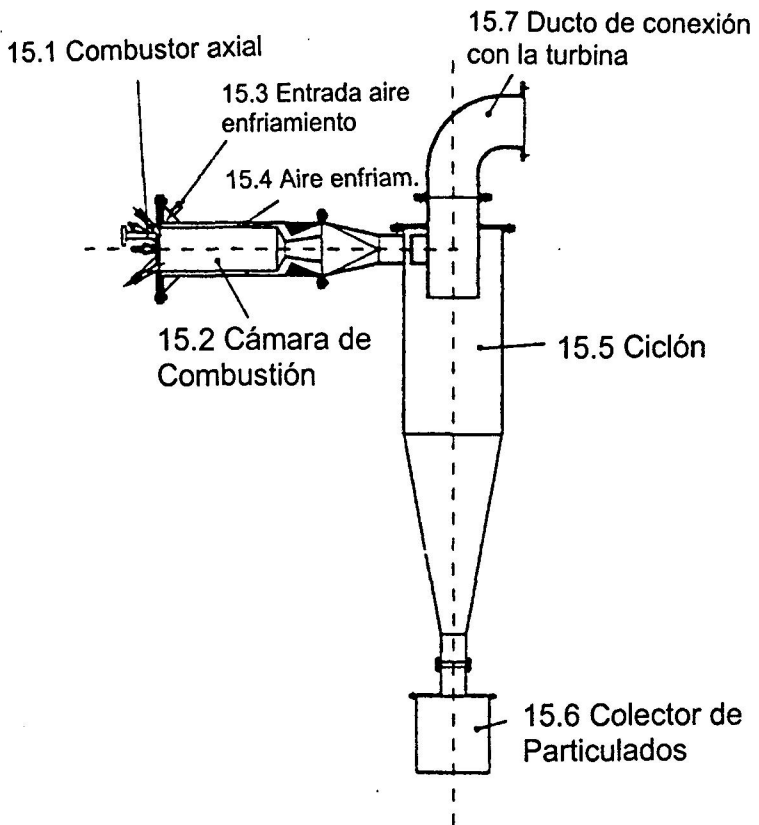


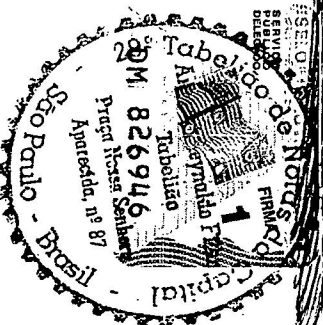
FIG 12b

Combustor para celulignina, ciclón y recolección de particulados (vertical)

29.º TABELÃO DE NOTAS DE SÃO PAULO - SP
Tabela: 2.º Antônio Reynaldo Filho
Pruca Nossa Senhora Aparecida, 11 - Cuiabá, 13.º andar - SP - Fone: 504.7222

Reconheço por assinatura a firma de DANIEL BHS VARELA, e dou fé.

São Paulo, 21 de setembro de 2000.
La Testemunho
Carlos Alberto M.C. de Almeida - Escrevente Autorizada
Cartão 1.09 e VÁLIDO SOMENTE COM O SELO DE AUTENTICAÇÃO 1



CORREGEDORIA GERAL
DA JUSTIÇA RJ
SELO DE FISCALIZAÇÃO
Nº BMS 222229

CORREGEDORIA GERAL
DA JUSTIÇA RJ
SELO DE FISCALIZAÇÃO
Nº BMS 222230

22 AGO 2000



29.º FIRMADA POR
FIRMA CONFIRMADA



22.º OFÍCIO DE NOTAS - NOTÁRIO WILIAM DE OLIVEIRA
22.º Ofício de Notas - Matriz - NOTÁRIO WILIAM DE OLIVEIRA
Rua Senador Dantas, 39 - Rm - 544-0277 - Nº 183941
Reconheço por assinatura a firma de PAULO CESAR PEIXOTO DE CASTRO
O PALHARES-231/04. ANTONIO JOAQUIM PEREIRO DE CASTRO PALHARES-231/804
Rio de Janeiro, 23 de Agosto de 2000
Fm. Testemunho
Nº 104 541 VÁLIDO SOMENTE COM O SELO DE AUTENTICAÇÃO 1
VÁLIDO SOMENTE COM O SELO DE AUTENTICAÇÃO 1

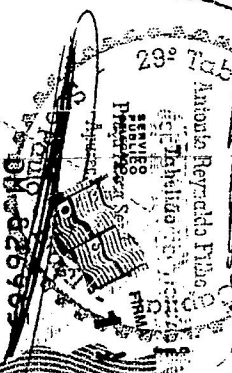
MINISTÉRIO DAS RELACIONES EXTERIORES
ESCRITÓRIO DE REPRESENTAÇÃO NO RIO DE

de 2000, 21 de setembro de 2000
La Testemunho
Jairo Pereira de Carvalho

29.º TABELÃO DE NOTAS DE SÃO PAULO - SP
Tabela: 2.º Antônio Reynaldo Filho
Pruca Nossa Senhora Aparecida, 11 - Cuiabá, 13.º andar - SP - Fone: 504.7222

Reconheço por assinatura a firma de DANIEL BHS VARELA, e dou fé.

CONSULADO
DE COLOMBIA



COMO HODIARIO SELO ENCARGADO DEL CIRCULO
DE SANITATE DE BRASIA, NAZO CONSTA QUE
ESSE COPIA FOTOGRAFIA CONCORDA COM EL ORIGINAL QUE TE TENGO A LA VISTA

09 OCT 2000

PABLO WENDSEN BARBAIAS

PROCURAÇÃO

Conste que **RM MATERIAIS REFRATÁRIOS LTDA.**, Estrada do Pinhal, 750, 12600-000, Lorena, SP, Brasil

outorga(m) pela presente a German Cavelier, tpa. 832, Gonzalo Perdomo, tpa. 831, Emilio Ferrero, tpa. 31929 e/ou Luz Clemencia de Paez, tpa. 23555, conjunta ou separadamente, procuração ampla e

suficiente para que o(a) represente perante as repartições e autoridades correspondentes da **COLÔMBIA** para a obtenção de patentes, registros de modelos e desenhos industriais e registros de marcas de indústria e de comércio, e a sua defesa e manutenção

a cujo propósito o(s) faculta a dar perante as ditas autoridades todos os passos necessários ao objeto indicado, depositar petições, fazer declarações, pagar impostos, justificar uso, solicitar testemunhos, receber documentos, formular apelações e reclamações, desistir e aceitar pagamentos. Outrossim, o(s) faculta a aceitar transferências, apresentar oposições e protestos e retirá-los, e fazer tudo que seja necessário perante quaisquer autoridades administrativas ou judiciais para os propósitos acima indicados, dando-lhes também faculdade para substabelecer a presente; ficando expressamente ratificados pela presente todos os atos anteriormente praticados pelo(s) outorgado(s) em nome do(s) outorgante(s). (*) Também, ratificamos as solicitações de patente Nos. 00.047.556 e No. 00.047.560, apresentadas por **EMILIO FERRERO**, em 23 de junho de 2000.

Firmado e Assinado em Rio de Janeiro, 22 de agosto de 2000

Firma:

Mario Jorge Campos Alcides Morales Filho
Rodrigues

Paulo Cesar Peixoto de Castro Palhares

Antônio Joaquim Peixoto de Castro
Palhares

PODER

Conste que **RM MATERIAIS REFRATÁRIOS LTDA.**, Estrada do Pinhal, 750, 12600-000, Lorena, SP, Brasil

por el presente otorga(n) a German Cavelier, tpa. 832; Gonzalo Perdomo, tpa. 831; Emilio Ferrero, tpa. 31929 y/o Luz Clemencia de Paez, tpa. 23555 conjunta ou separadamente, poder amplio y

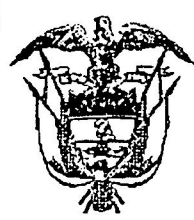
bastante para que le(s) represente ante las oficinas y autoridades que corresponde da **COLÔMBIA** para la obtención de patentes de invención y registros de modelos y diseños industriales y marcas de fabrica y de comercio, y para su defensa y mantención

a cuyo efecto lo(s) faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, hacer declaraciones, oblar impuestos, justificar explotaciones, solicitar testimonios, recibir documentos, formular apelaciones y reclamos, desistir y percibir. Asimismo los faculta para aceptar transferencias, deducir oposiciones y protestas y retirarlas, y hacer cuanto fuere necesario ante cualesquier autoridades administrativas o judiciales a los efectos arriba indicados, dándoles también facultad para sustituir el presente; quedando expresamente ratificados por el presente todos los actos anteriormente praticados por lo(s) otorgado(s) en nombre de lo(s) otorgante(s). (*) Además, ratificamos las solicitudes de patente Nos. 00.047.556 y No. 00.047.560 presentadas por **EMILIO FERRERO** el 23 de junio de 2000.

Dado y firmado en Rio de Janeiro, 22 de agosto de 2000



198-204



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN SAO PAULO

N. 231

EL SUSCRITO CONSUL GENERAL DE COLOMBIA, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA: Que el señor Carlos Alberto m.c. de Almeida quien como Escritor autorizado autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercia en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; Que la compañía Rm. materiais Refratorios Ltda. es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de BRASIL y cumple su objeto conforme a las mismas; Que señor(es) Paulo Cesar Paschoa de Castro m. Filho y Antonio Joaquim P. de Castro quien(es) en su caracter de Representantes (Directores) de la citada compañía contengo(n) el poder precedente y cuya(s) firma(s) fue(ron) autenticada(s) ante notario 29 S. Paulo representante(s) legal(es) en este pais.

El Cónsul no asume responsabilidad por el contenido del documento

São Paulo, 22 SET 2000

DERECHOS US\$ 27.00 (Veintisiete Dólares)



Martha L. de Arevalo
MARTHA LAFABRIE DE AREVALO
CONSUL GENERAL

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

14 OCT 19
Carlos de Almeida

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL EXEJO

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTIAFE DE BOGOTA D.C.

1999 OCT - 14 OCT 11:30



COMO NOTARIO SE FUE ENCARGADO DEL CIRCULO DE SANTIAFE DE BOGOTA, HAYE CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
09 OCT 2000
PAULO MEDEZ BARRAJAS
NOTARIO (L)

199
Consuelo de Santa Maria
205

TRADUCCION OFICIAL N° 2774 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN PORTUGUES EFECTUADA EL 6 DE OCTUBRE DE 2000, POR CONSUELO S. DE SANTA MARIA, C.C. 20.165.246 DE BOGOTA, INTERPRETE Y TRADUCTORA OFICIAL JURAMENTADA SEGUN RESOLUCION N° 8085 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA – SANTAFE DE BOGOTA – COLOMBIA.-

Sellos en idioma portugués que aparecen a continuación de un (1)

Documento escrito en español y portugués: - “ **PODER** ” - otorgado por: -

“**RM MATERIAIS REFRATÁRIOS LTDA.**” - de Lorena, SP, Brasil, -

a: - **GERMAN CAVELIER**, tpa 832, **GONZALO PERDOMO** tpa.

831, **EMILIO FERREIRO**, tpa 31929; y **LUZ CLEMENCIA DE**

PAEZ, tpa. 23555 - de Bogotá, Colombia, -

Dado y firmado en Rio de Janeiro el 22 de Agosto de 2000. – Cuatro (4)

firmas ilegibles.

A continuación se agrega a este documento escrito en portugués la traducción del último párrafo escrito en español:

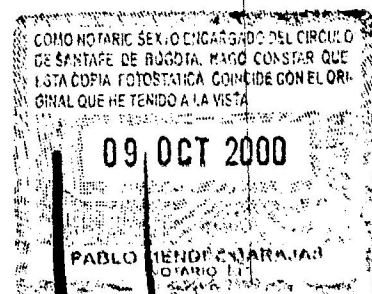
“También, ratificamos as solicitações de patente Nos. 00.047.556 e N° 00.047.560, apresentadas por **EMILIO FERRERO**, em 23 de junho de 2000”.

Sello: NOTARIA 29ª DE SÃO Paulo – sp. – Notario Bel. Antonio Reynaldo

Filho. – Praça Nossa senhora Aparecida, 87 – Cep 94077-020 - Moema – SP -

Teléfono: 50151-2628 - Notario 29 de São Paulo SP. - Reconozco por

semejanza la firma de: **DANIEL DOS SANTOS**, y doy fe. – São Paulo, 21 de



septiembre de 2000. - En testimonio de la verdad. - (fdo): firma ilegible. -

Carlos Alberto M.C. de Almeida. - escribiente autorizado. - Total: 1,69 \$ -

VALIDO UNICAMENTE CON LA ESTAMPILLA DE AUTENTICIDAD. -

(fdo): firma ilegible. -

Una (1) Estampilla debidamente adherida. ESTAMPILLA DE AUTENTICIDAD.

Servicio Público Delegado. - FIRMA 1 - DM 826946. -

Sello: Notaría 29ª de la Capital - Antonio Reynaldo Filho - Praça Nossa Senhora Aparecida Nº 87. - São Paulo - Brasil. -

Sello: NOTARIA 24ª. - Av. Almirante Barroso, 139-C - Teléfono:

5320(ilegible) - Rio de Janeiro - RJ. - Reconozco por SEMEJANZA la(s)

firma(s) BMS22229- MARIO JORGE CAMPOS RODRIGUES - BMS22230-

ALCIDES MORALES FILHO. - En testimonio de la verdad. (fdo): firma ilegible.

- Rio de Janeiro, 22/08/2000. - (fdo): firma ilegible. - 021- DAMIEL DOS

SANTOS. - Escribiente Autorizado. - Reconocimiento de firmas. - Firma

conferida por: 29ª. -

Sello: NOTARIA 22ª. - NOTARIO WILHAMI DE OLIVEIRA. - Notaría 29ª -

Principal - Notario: Wilhami de Oliveira. - Rua Senador Dantas, 39 - RJ -

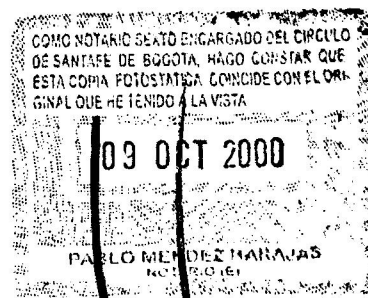
Tel: 544-0277 - Nº 183941. - Reconozco por semejanza la(s) firma(s): PAULO

CESAR PEIXOTO DE CASTRO PALHARES - 231/80, - ANTONIO

JOAQUIM PEIXOTO DE CASTRO PALHARES- 231/80#. - Rio de Janeiro,

23 de Agosto de 2000 - a las 16:30:32. - En testimonio de la verdad. (fdo):

firma ilegible. - ADILSON SALVADOR DA SILVA - Suplente - LMSS. -



Válido unicamente con la Estampilla de Fiscalización. - Total: 4,94. - Firma conferida por: 22ª. -

Sello: Notaría 22ª. - Suplente: Adilson Salvador da Silva. - Rua Sen. Dantas 39. - Rio de Janeiro RJ. - CEP 20031-200 - Brasil. -

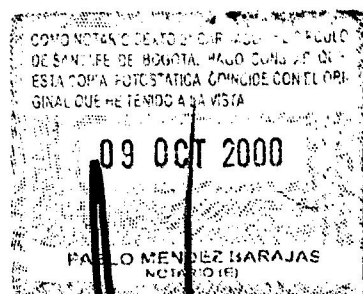
Sello: NOTARIA 29ª DE SÃO Paulo - sp. - Notario Bel. Antonio Reynaldo Filho. - Praça Nossa senhora Aparecida, 87 - Cep 94077-020 - Moema - SP - Teléfono: 50151-2628 - Notario 29 de São Paulo SP. - Reconozco por semejanza la firma de: ADILSON SALVADOR DA SILVA, y doy fe. - São Paulo, 21 de septiembre de 2000. - En testimonio de la verdad. - (fdo): firma ilegible. - Carlos Alberto M.C. de Almeida. - Escribiente Autorizado. - Total: 1,69 \$ - VALIDO UNICAMENTE CON LA ESTAMPILLA DE AUTENTICIDAD. - (fdo): firma ilegible. -

Un (1) Estampilla debidamente adherida. ESTAMPILLA DE AUTENTICIDAD. Servicio Público Delegado. - FIRMA 1 - DM 826965. -

Sello: Notaría 29ª de la Capital - Antonio Reynaldo Filho - Praça Nossa Senhora Aparecida Nº 87. - São Paulo - Brasil. -

Cuatro (4) estampillas debidamente adheridas : CORREGEDURIA GENERAL DE LA JUSTICIA, RJ. - ESTAMPILLA DE FISCALIZACION - 1 ACTO - Números: BMS 22229, BMS 22230, BNC 00668, BNC 00669, respectivamente. -

Sello: MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES - OFICINA DE REPRESENTACION EN RIO DE JANEIRO. - Sección Consular. -



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

Consuelo S. Santanariva

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

SANTAFE DE BOGOTA, **09 OCT. 2000**



JOSE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2000 OCT - 9 10:03

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Consuelo S. Santanariva
352146

COPIA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

2. ELABORAR LA COPIA DEL DOCUMENTO ORIGINAL EN

FORO DE LA VISTA DOY FE

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
09 OCT 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

202
200

Reconozco verdadera la firma: Infra – Supra – Retro, - de: Adilson Salvador da Silva – Suplente – MRE - Sección Consular RJ, el 31/08/00. - (fdo): Maria Augusta de Carvalho. -

Un (1) Sello en español del Consulado General de Colombia en São Paulo, N° 251, con fecha: 27 de Septiembre de 2000, - firmado por Martha Lafaurie de Arévalo, Cónsul General, certificando: 1) - La firma y cargo de CARLOS ALBERTO M.C. DE ALMEIDA - 2) La existencia legal de la Compañía: "RM MATERIAIS REFRACTARIOS LTDA.." de Lorena – SP, Brasil - 3) La firma y cargo de: - Paulo Cesar Peixoto de Castro M. Filho e Antonio Joaquim P. de Castro -.

Pagado Impuesto de Timbre. Derechos: US\$ 27 (US veintisiete dólares). -

Un (1) sello en español del Ministerio de Relaciones Exteriores, N°447017, con fecha del 4 de Octubre de 2000, firmado por el Jefe de Legalizaciones, certificando la firma y cargo de Martha Lafaurie. -

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ORIGINAL EN PORTUGUES QUE TENGO A LA VISTA. DOY FE.....

Consulado Subsección Santa Marta
Traductores Oficial Juramentada
Resolución 2000
Marta Lafaurie de Arévalo

C.C. 20.165.246 Rpt

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCUITO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
09 OCT 2000
CARLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (C)

**NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL**

Santafé de Bogotá D. C.

Ante Mí JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

NOTARIO SEXTO DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ

Compareció(eron)

10 SET, 2000

Calen(es) exhibió(eron) la(s) C. C.

2877924
438019

y la(s) Libreta(s) Militar(es):

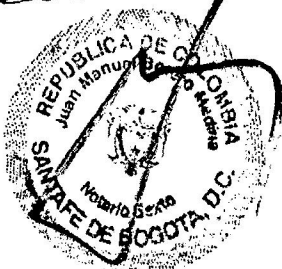
832 - 31929

domiciliado(s) en Bogotá, y declaró(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.

No constancia se firma esta diligencia, y se imprimen huellas dactilares

Rene Carlos

Enrique



203
2009

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señora Jefe de la

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

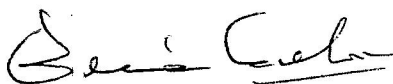
Poderdante: RM MATERIALS REFRATARIOS LTDA.

Poder conferido el: 22-08-00

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional N° 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señora Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 210

Radicación no 00-47556

Concepto Técnico no 498

Clasificación Internacional de Patentes C 10 L 5/44

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI [☒] NO [☐] Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI [☒] NO [☐] Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI [☒] NO [☐] Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI [☒] NO [☐] NO ES APLICABLE [☐] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI [☒] NO [☐] Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI [☐] NO [☐] La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI [☒] NO [☐] La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI [☒] NO [☐] **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI [☒] NO [☐] ver hoja(s) anexa(s)

NOVA DESCRIPCION EN FOLIOS 139 A 186

NOVO CAPITULO REIVINDICATORIO EN FOLIOS 187 Y 188

EXAMINADOR TÉCNICO

207092

Bogotá D. C., 19 MARZO 02

416.
2002/09/27

Folio 211

2020
Bogotá DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-47556
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	939
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, a los 17 días del mes de mayo del año 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 520 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 27-09-02. El término hábil señalado por la ley expiró el 26-12-02, y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.

202042

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 00-47556

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION** FUE PUBLICADO EN
LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **520**, DE FECHA **27 DE SEPTIEMBRE DE 2002**, EL
TERMINO HABIL SEÑALADO POR LA LEY EXPIRA EL **26 DE DICIEMBRE DE 2002**.

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____

NO _____