

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

00-47556

54. TITULO

COMBUSTIBLE DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS CATALITICOS

NUVO TITULO FOLIO 135

NUVO TITULO FOLIO 345 / 2006-03-15

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C10 L 5 / 44

71. SOLICITANTE

RM MATERIAIS REFRACTARIOS LTDA.

DOMICILIO

Lorena - SP. Brasil

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

00 06 23

202037

03



INDUSTRIA Y COMERCIO
SOLICITUD
02 EVENTO: 01 ACTUACION: 01

DATOS DEL SOLICITANTE

RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA.

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

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
3- Alvaro GUEDES SOARES**

2- Christian Alexandre VIEIRA

Identificación

Dirección

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

**COMBUSTIBLE DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS
CATALÍTICOS**

(54) Título de la Invención

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
Colo: 12223-801-001-3

☐ 6 meses

☐ 12 meses

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

MLR/mrm- ID-1

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

C 10 L 5 / 44

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 <i>por un valor de \$ 608.000</i> | ☒ |
| 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 <i>(11 páginas)</i> | ☒ |
| 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

COMBUSTIBLE DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS CATALÍTICOS

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).

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

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

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

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

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-metilglucóroxilanos 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:

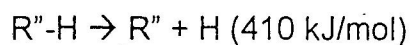
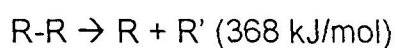
$$T_a = 1920 - (1,51 [TU/(1-TU)] \times 100) - 5,15 X_{exAr}$$

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.

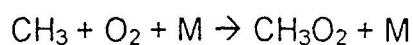
En la madera, la primer reacción es más probable debido a su energía menor y a continuación se da un ejemplo:



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 .

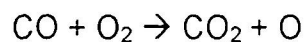
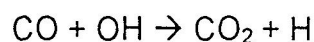
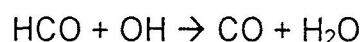
Después de las reacciones de pre-combustión, ocurren las reacciones de combustión primarias: el oxígeno y combustible en la zona de combustión

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.

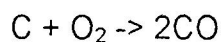
Finalmente, ocurren las reacciones de post-combustión: los procesos de la combustión de madera ocurren a baja temperatura, y las reacciones de final de cadena ocurren en la combustión secundaria. El radical hidroxilo (CH_2O) es de gran importancia cuando está presente a elevadas concentraciones. Las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



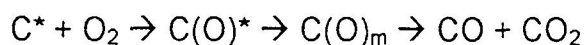
éste último es de menor importancia en esta zona. La producción de CO_2 está controlada por la concentración de OH , que es relativamente elevada para los sistemas de baja temperatura (madera). Por lo tanto el final de la cadena es la recombinación de grupos H y OH ayudados por las especies que remueven 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.

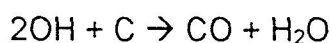
En la combustión del carbón (madera), el carbón obtenido de la pirólisis es poroso y contiene varios radicales libres para el ataque O_2 . Además, contiene oxígeno e hidrógeno, su fórmula química empírica es $C_6, 7H, 3,3O$. Se propusieron tres mecanismos para la oxidación del carbón, reconociendo que 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.

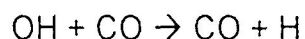


Esta reacción es altamente endotérmica con las siguientes constantes de reacción: $1,1 \times 10^{-2}$ (800 °K) y 57,1 (1200°). El CO liberado es volátil y la combustión se completa en la desintegración de la partícula. El segundo mecanismo es la adsorción química de O_2 directamente sobre el carbón. 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.

A este respecto, se han llevado a cabo varios estudios para el desarrollo de combustibles nuevos de biomasa y algunos intentos ya han presentado resultados satisfactorios, como en el caso del combustible de materiales lignocelulósicos mencionado en el artículo "Cellulignin. A new thermoelectric fuel" ("Materiales lignocelulósicos. Un nuevo combustible termoeléctrico") de Daltro G. Pinatti, Christian A. Vieira, José A. Da Cruz y Rosa A. Conte, que se refiere a un producto de materiales lignocelulósicos genérico obtenido por medio de un proceso de pre-hidrólisis de biomasa sin control optimizado. Sin embargo, aún se desea obtener un combustible que presente resultados incluso más ventajosos, principalmente desde el punto de vista económico y sus aplicaciones en las principales tecnologías termoeléctricas: hornos, hervidores, turbinas de gas y generación de energía por medio de magnetos hidrodinámicos (MHD).

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo combustible de materiales lignocelulósicos con propiedades catalíticas que alcancen los requerimientos del mercado con características de combustión mejoradas.

Síntesis de la invención

La presente invención se refiere al combustible de materiales lignocelulósicos catalítico que está formado por celulosa y lignina globulizada que presenta una superficie específica de alrededor de $1,5 - 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$, con un valor promedio de $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de la estructura celular de la biomasa.

La Figura 2 ilustra los pasos del proceso de combustión convencional de combustibles sólidos.

Las Figuras 3a – 3e muestran microfotografías de la estructura de los materiales lignocelulósicos de acuerdo con la presente invención mientras que la Figura 4 gráficamente muestra difratogramas de rayos X para la madera, celulosa y materiales lignocelulósicos.

La Figura 5 muestra un gráfico de la variación de entalpía para los reactivos en un proceso de combustión catalítico del carbón, y la Figura 6 muestra la relación entre el tiempo combustión del carbón mineral y el tamaño de partícula. Las Figuras 7 a y 7b a su vez, muestran la energía irradiada en la combustión de los materiales lignocelulósicos de acuerdo con la presente invención.

Las Figuras 8 – 12 b ilustran los sistemas y equipos útiles para la combustión del combustible de materiales lignocelulósicos definido aquí.

Descripción detallada de la invención

Después de estudios detallados, los inventores lograron un combustible de materiales lignocelulósicos catalítico obtenido de biomasa, que permite un resultado sorprendente con respecto a su combustión. El combustible de materiales lignocelulósicos catalítico de la invención se preparó por medio de un proceso de pre-hidrólisis de biomasa usando un reactor como por ejemplo, el descrito en la solicitud de patente brasileña presentada en esta misma fecha como "An Apparatus and Process of Pre-Hydrolysis of Biomass" ("UN aparato y un proceso para la pre-hidrólisis de la biomasa"). La pre-hidrólisis referida se puede llevar a cabo para cualquier tipo de biomasa, como por ejemplo, madera, bagazo y la paja de caña de azúcar, residuos vegetales, cortezas, pasto, partes orgánicas de residuos, etc.

El proceso de la pre-hidrólisis descrito en la solicitud de patente anteriormente mencionada generalmente comprende los pasos de descargar la biomasa en un alimentador helicoidal, en el dispositivo de pre-hidrólisis de la biomasa, seguido por una operación de presurización que comprende los

siguientes pasos: 1) el llenado del dispositivo de pre-hidrólisis de biomasa con una solución ácida pre-calentada; 2) el calentamiento; y 3) la presurización, dicho proceso se distingue por el hecho de que la pre-hidrólisis se llevó a cabo simultáneamente con una oscilación rotativa del aparato para pre-hidrólisis de biomasa, purgando el vapor y controlando la temperatura, presión, contenidos ácidos, tiempo de pre-hidrólisis, y relación líquido / sólido, monitoreando del contenido de azúcar hasta alcanzar un valor de alrededor de 10 Bricks por medio de un dispositivo que mide el azúcar. Luego, se llevan a cabo los pasos de descarga del pre-hidrolizado en un tanque por medio de un intercambiador de calor, lavado de recuperación de azúcar; y la descarga de materiales lignocelulósicos dentro de las lavadoras mecánicas o carritos para ser lavado por percolación.

Una vez más, haciendo referencia la figura 1 y la Tabla 1 presentada anteriormente, se puede observar que, de acuerdo con los procesos de hidrólisis de biomasa, la liberación de las fibras de celulosa no es completa debido a que la hemicelulosa tiene su concentración mayor en la segunda capa (S2) de su pared secundaria. Con el proceso de pre-hidrólisis desarrollado por los presentes inventores, ahora se ha logrado un producto con una superficie específica de alrededor de 1,5 – 2,52 g, con un valor promedio de 2 m²/g, medido por BET (Brunace, Emmet y Teller) y un número de desecho 100, esto significa que el proceso de pre-hidrólisis alcanza el nivel donde ocurre la liberación parcial de la macrofibrilla.

La confirmación de esta liberación de macrofibrillas se ilustra en las microfotografías presentas en las Figuras 3 a – 3e. La Figura 3 a muestra la microestructura de los materiales lignocelulósicos catalíticos de acuerdo con la invención después de la pre-hidrólisis, con un aumento en 1000 veces (escala de 10 μ m). La Figura 3b muestra una pared celular que presenta un lámina media

con un aumento de 10.000 veces (escala 1 μ), mientras que la figura 3c muestra la pared celular con un aumento de 50.000 veces (escala 100 nm) y la Figura 3d muestra la pared celular con un aumento de 10.000 (escala de 10 μ m). La Figura 3e muestra la microestructura de una segunda muestra donde es posible observar la globulización de la lignina.

La combinación de una estructura abierta, mientras que mantiene las características cristalinas de la celulosa demostrada por difracción de rayos X, como se puede observar en la Figura 4, permite lograr las siguientes características del combustible de materiales lignocelulósicos:

1 – Debido al mantenimiento de las características cristalinas de la celulosa, es posible realizar el molido de los materiales lignocelulósicos de acuerdo con la presente invención hasta 200 μ m utilizando los molinillos a martillo sin la necesidad de un tamizado intermedio y con un bajo consumo de energía (alrededor de 12 kWh/t). Debido a esta característica, el nuevo combustible se llama lignina "catalítica".

2 – El fácil secado del agua en secadores rotativos, hornos o ciclones: los materiales lignocelulósicos de acuerdo con la invención, que tiene un tamaño de partícula inferior a 200 μ m, presenta una estructura completamente abierta que permite que se seque a 500 ppm de humedad y a baja temperatura, esto es, a 120°C (temperatura del gas de chimenea).

El agua contenida en la biomasa es una de las peores características para la combustión, y el secado logrado para los materiales lignocelulósicos de la invención permite la obtención de un valor de 18^A 20 MJ/kg para el calor de combustión, que es el doble del calor de combustión de la biomasa con una humedad normal del 45 %.

Por lo tanto, una de las grandes ventajas técnicas obtenidas por medio de la presente invención es que los materiales lignocelulósicos catalíticos puede

secarse externamente con el calor del gas de chimenea y subsiguientemente, se puede quemar en la forma seca. Esta opción es imposible para la madera cruda.

3 – Cuando tiene la forma de polvo, la densidad de los materiales lignocelulósicos es de 600 kg/m³ en la forma llamada acomodada, y 450 kg/m³ en la forma no acomodada. Esto representa una densidad energética promedio de 20 MJ/kgx500kg/m³ : 104MJ/m³, comparada con la densidad energética de 40 MJ/kgx800 kg/m³: 3,2x10⁴MJ/m³ para los aceites combustibles, lo que significa que el llenado de tanques y manejo del combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos son sólo tres veces tan altos como los de los aceites para combustible, y es drásticamente más fácil que el manejo de las biomásas crudas (residuos de madera y vegetales), que requieren volúmenes grandes y un equipo enorme.

4 – La dosis de materiales lignocelulósicos de la invención en el aparato para combustión se realiza, por ejemplo, por medio de un dispositivo de dosificación helicoidal o válvulas rotativas y la alimentación de aire como por ejemplo, el aire como gas de arrastre en la proporción de aire: materiales lignocelulósicos de alrededor de 3,29:1 en peso y 1.261,6:1 en volumen. Esto imparte a los materiales lignocelulósicos una característica igual a la de los gases o líquidos en las operaciones de dosificación y alimentación, proporcionando una operación drásticamente más fácil que la dosificación y alimentación convencionales de los combustibles sólidos, especialmente las biomásas.

5 – Las fotos de microestructuras muestran la descripción de las microfibrillas en una dimensión de 50 nm. Esta técnica determina la correlación entre el proceso (digestión de hemicelulosa) y el producto (estructura abierta con una superficie específica media). Esto constituye una de las principales características nuevas del producto, así como también de la tecnología para controlar el proceso de pre-hidrólisis en la producción del combustible de materiales lignocelulósicos catalíticos.

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 del 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	2.483	1.197	1.496
	1.353	2.758	0,997	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	2.474	1.014	1.254
	1.327	1.452	1.002	0,727
4c- materiales ligno celulósicos de 1,0h	1.371	1.932	1.009	0,974
	1.421	2.497	1.000	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.

21
 Tabla 4b: Distribución de meso ($2\text{nm} < 0 < 50\text{ nm}$) y macro ($0 > 50\text{nm}$) poros (cm^3/g)

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

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 descarbonilación 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 $m = (4/3) \pi a^3 \sigma$.

$$\begin{aligned}\frac{dm}{dt} &= \frac{\partial m}{\partial a} \frac{da}{dt} + \frac{\partial m}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt} \\ \frac{dm}{dt} &= 4\pi a^2 \sigma \frac{da}{dt} + \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{d\sigma}{dt} \\ R_s &= \frac{dm/dt}{4\pi a^2} = \sigma \frac{da}{dt} + \frac{a}{3} \frac{d\sigma}{dt} = R_e + R_i = R_e \left[1 + \frac{R_i}{R_e} \right] \\ \frac{R_i}{R_e} &= \frac{a}{3\sigma} \frac{d\sigma}{da} = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}\end{aligned}$$

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:

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

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).

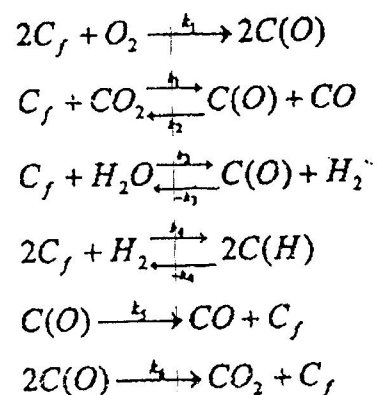
Para el caso del carbón mineral, $\alpha = S_v/\gamma$ donde γ es el parámetro Thiele dado por

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

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 ($\alpha = 0 > 100$).

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:

$$t_b = \frac{\rho_0 RT_m}{96\phi D P_g} d_0^2$$

ii) a diámetro constante

$$t_b = \frac{\rho_0 RT_m}{144\phi D P_g} d_0^2$$

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 $R^2 D/a^2 \sigma < 1$ se deduce que un $T_{i\beta}^{-1} = (const)$ y si $R^2 D/a^2 \sigma > 1$, entonces, $T_{i\beta}^{-1} = (const)a$. 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 $R = 1 \text{ m}$, $a = 100 \times 10^{-6} \text{ m}$, $\sigma = 500 \text{ kg/m}^3$, $D = 0,4 \text{ kg/m}^3$ resultando en $R^2 D/a^2 \sigma = 800 > 1$. 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 ($\phi > 250\ \mu\text{m}$): 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, $(0 \times 20 / (\pi \times (0,01)^2 \times 0,5)) \neq 1,146 \text{ GJ/m}^3 \text{h}$.

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 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 $\text{Na} + \text{K}$ 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

47

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 Iconel 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

Habiendo así especialmente descripto y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

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 μm .

5. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta un tiempo de ignición igual a o menor a 20 ms (0,02s).

6. Un combustible de materiales lignocelulósicos de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, caracterizadas 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.

P : RM MATERIAIS REFRATARIOS LTDA

RESUMEN

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 alcanzar hasta 18 – 20 MJ/kg y un tiempo de ignición igual a o menor que 20 ms (0,02s).

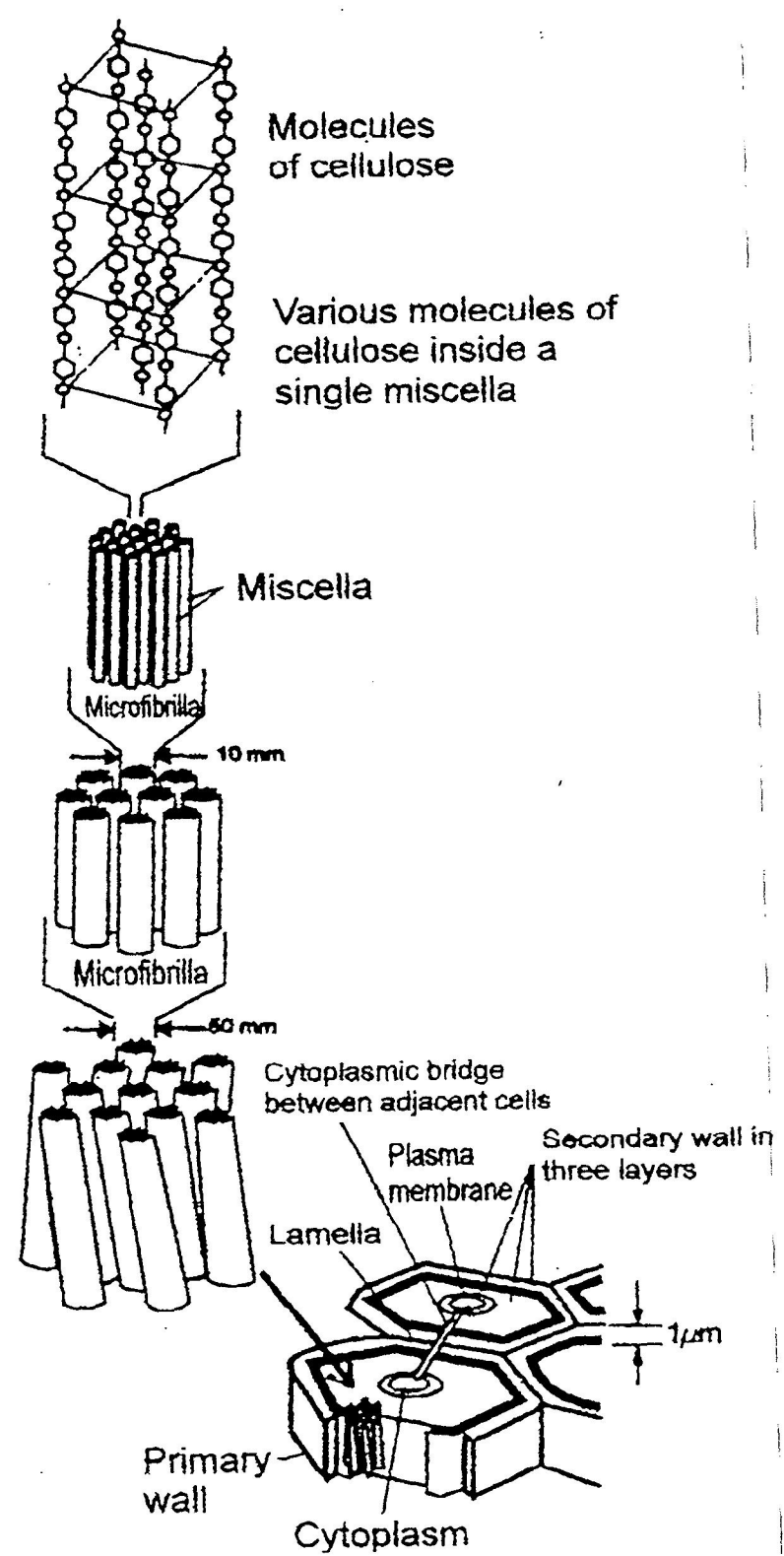


FIG 1 Cellular structure of biomass

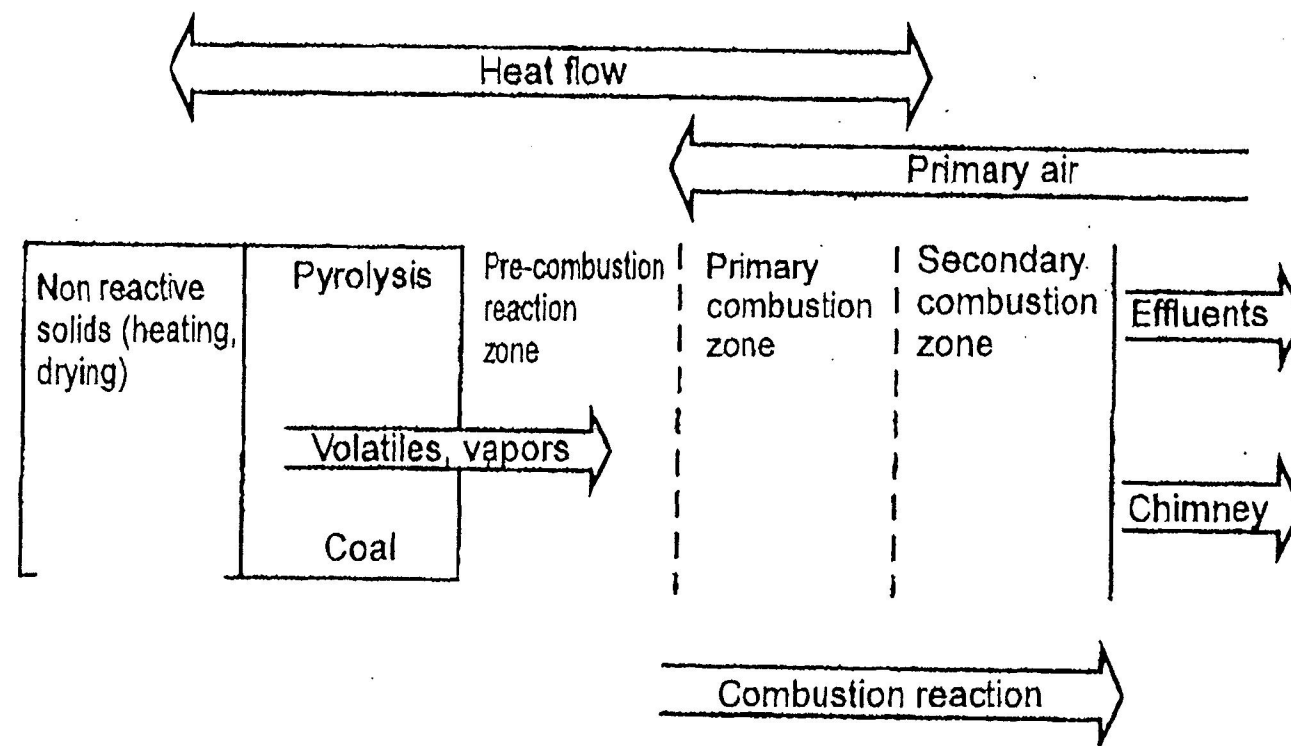


FIG 2 Conceptual model of the combustion of solid fuels.
Complexity of the combustion of wood

2/11

№ 09115

54

РЭ-3304

PE. 2307
55

3/11

Nº 09115

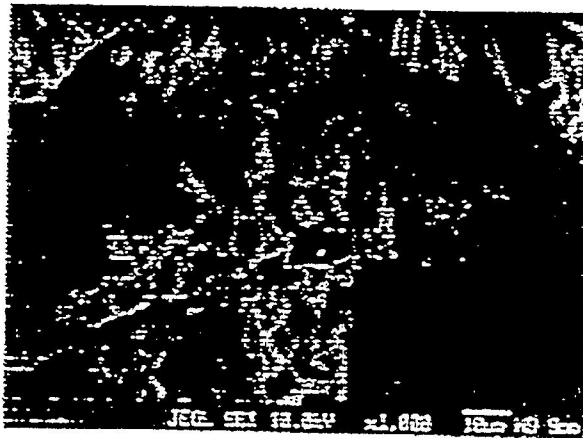


Fig 3a



Fig 3b



Fig 3c



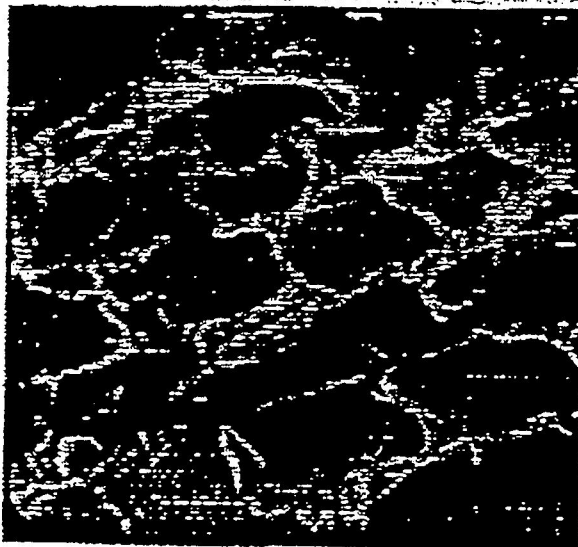
Fig 3d

PE-3907

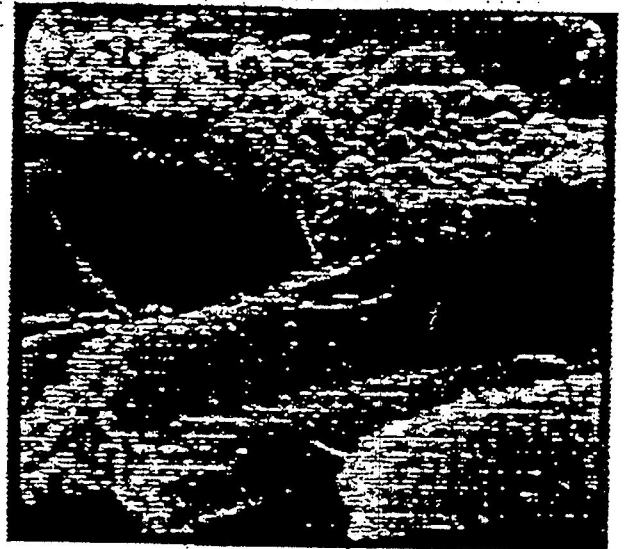
56

4/11

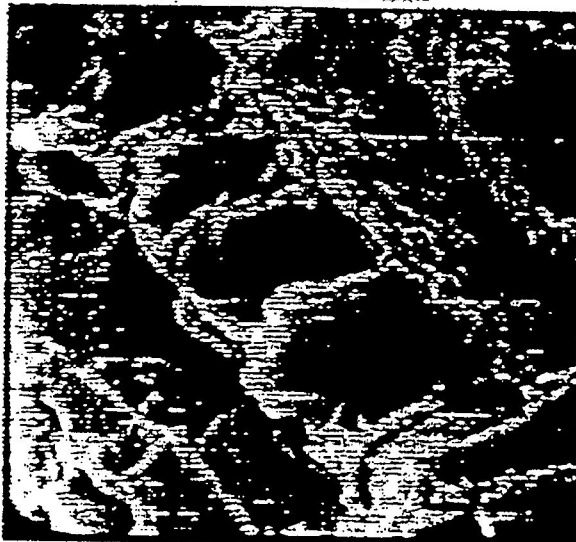
Nº 09115



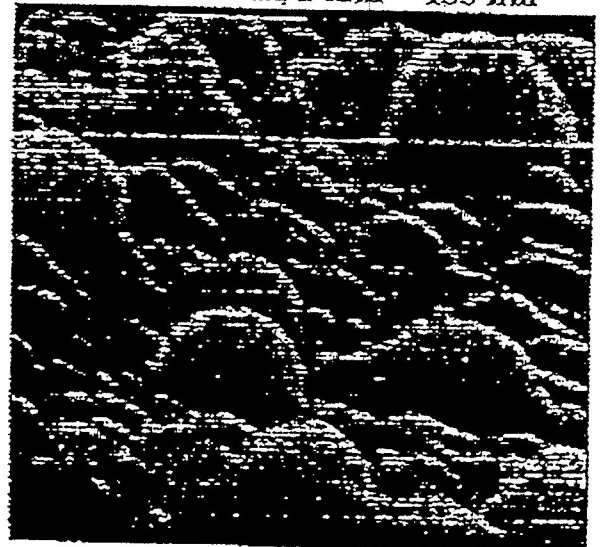
1800 X, 1 mm = 370 nm



5000 X, 1 mm = 133 nm



2000 X, 1 mm = 333 nm



20.000 X, 1 mm = 33 nm

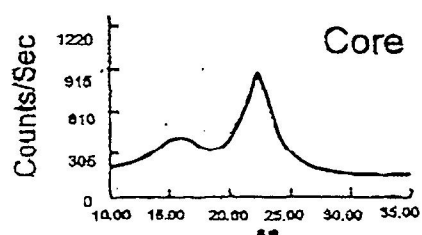
Fig 3e: Microstructure of the cellulignin with globalized lignin

PE-3507
52

5/11

Nº 09115

Diffraction of X-ray of wood
and eucalyptus cellulose



Diffraction of X-ray
for cellulignim

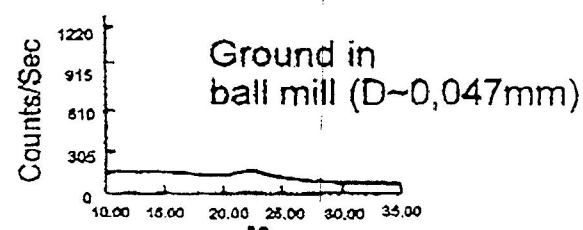
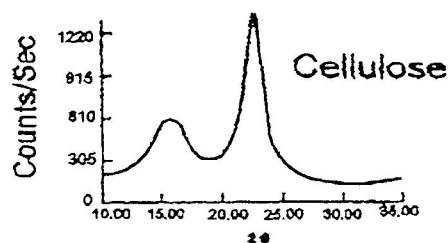
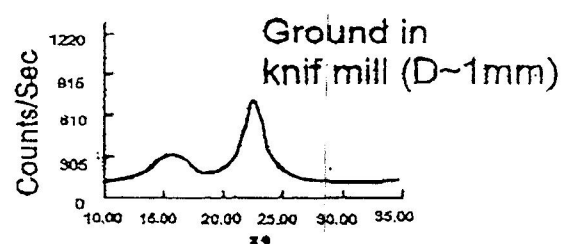
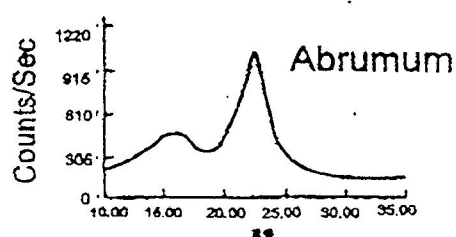
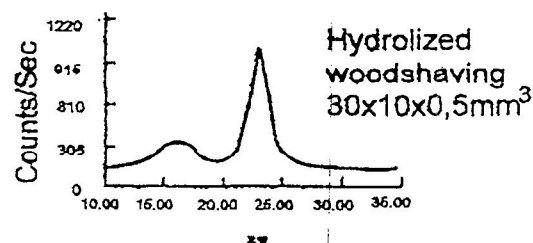


FIG 4 X-Ray diffratogram for wood, cellulose and cellulignim

PE-3907
JB

NO 09115

6/11

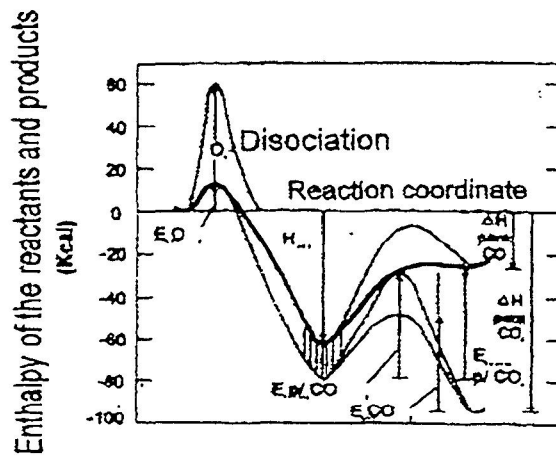


FIG 5 Variation of the Enthalpy of the Reactants and products the coordinate of the Carbon-Oxygen reaction.

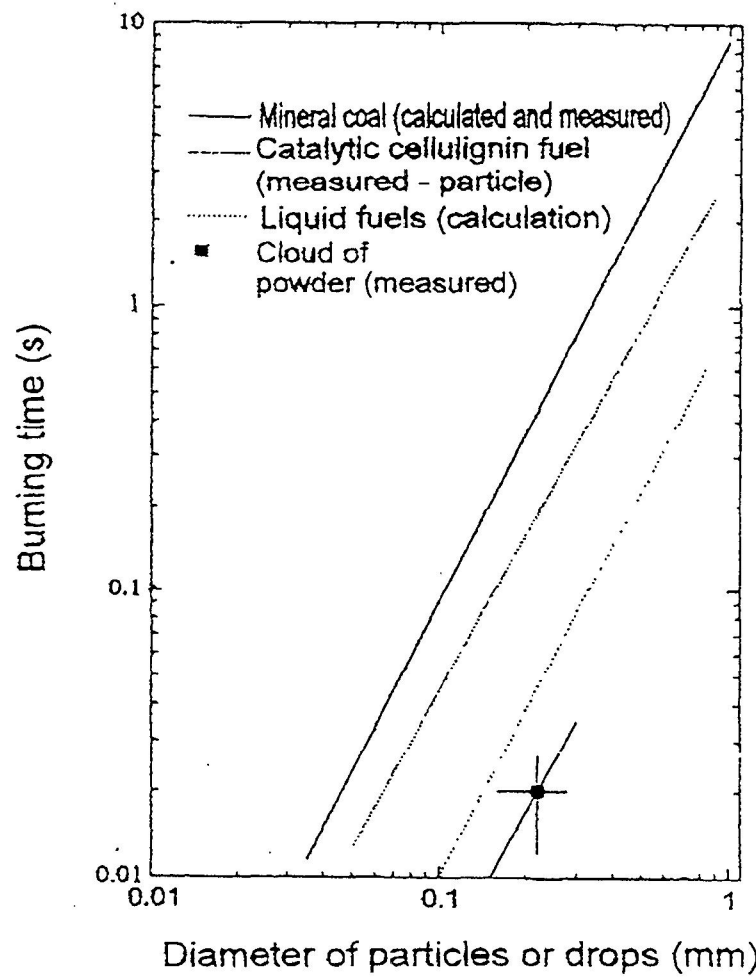


FIG 6 Burning time versus Diameter of particle for mineral coal, catalytic cellulignin fuel, particle and in powder cloud and liquid fuels

No 09115

P.E. 3 32

59

7/11

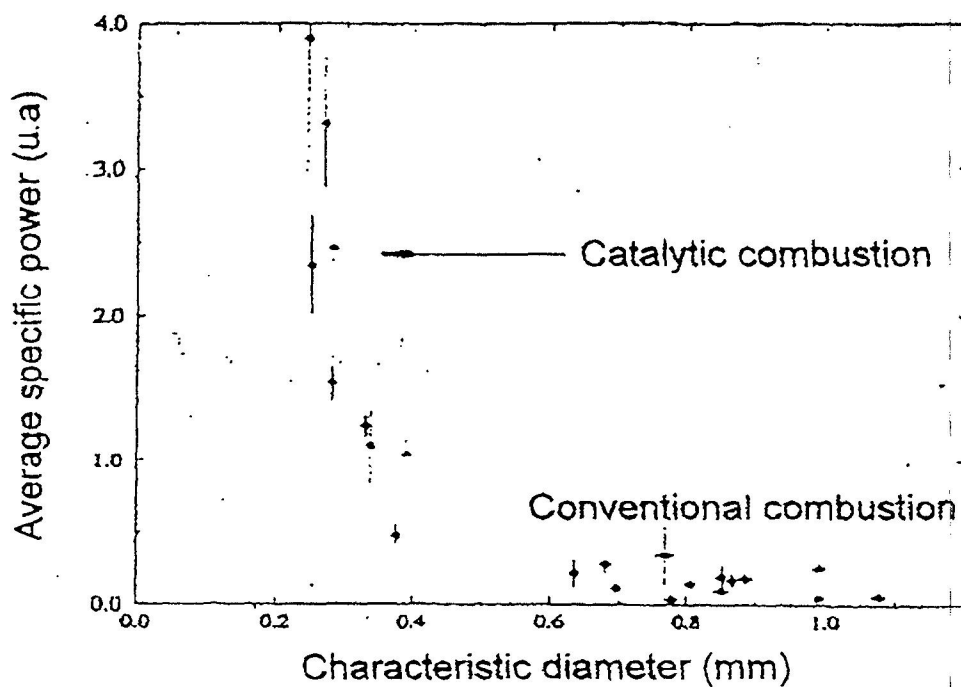


FIG 7a Average specific power irradiated in the combustion of a Catalytic Cellulignin particle (linear scale)

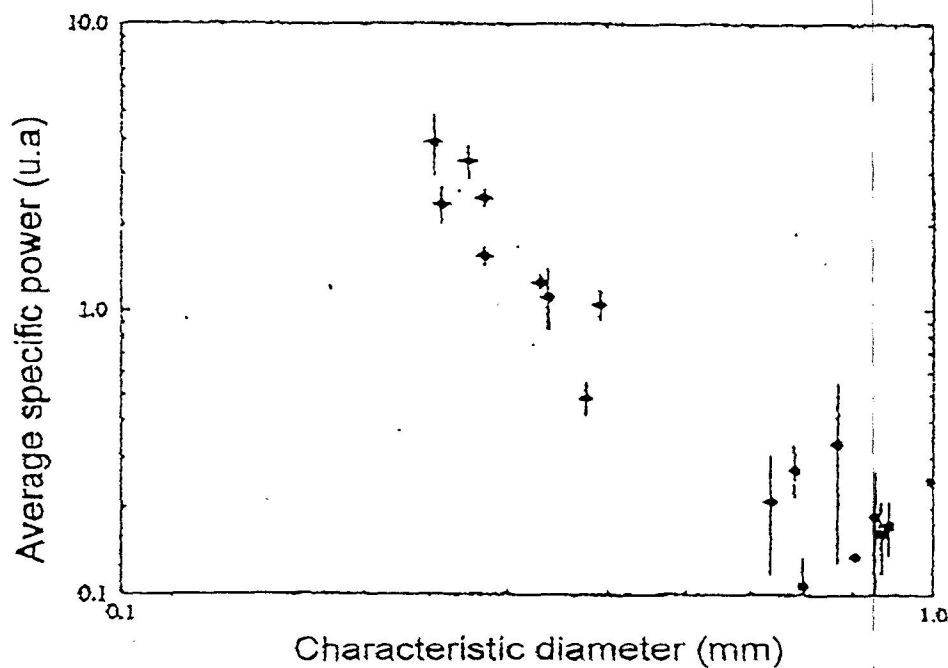


FIG 7b Average specific power irradiated in the combustion of a catalytic cellulignin particle (logarithmic scale)

09115

PE-2307

60

8/11

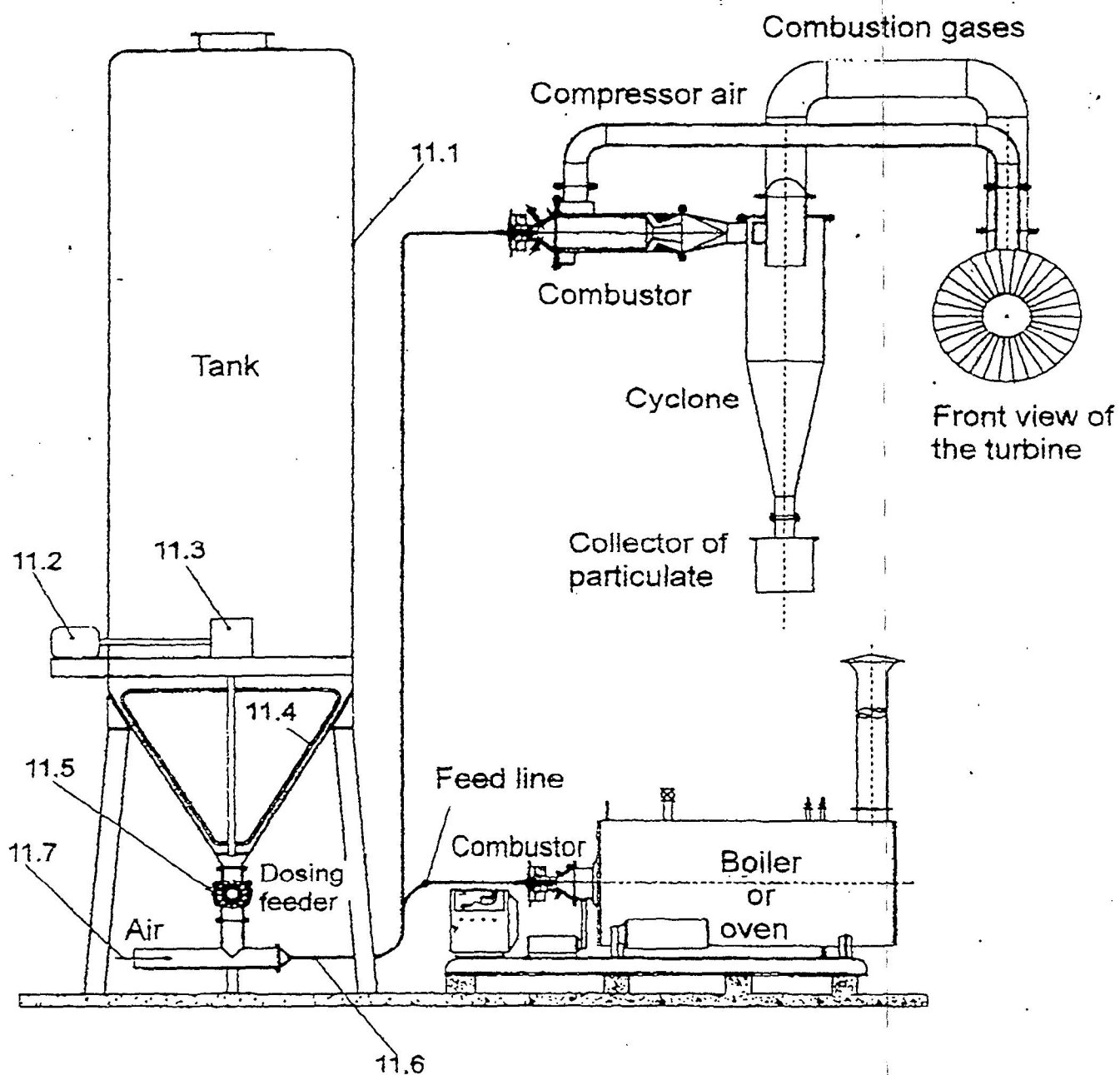


FIG 8 Catalytic Cellulignin feeding system for Boilers/Ovens or gas turbines

9/11

N^o 09115

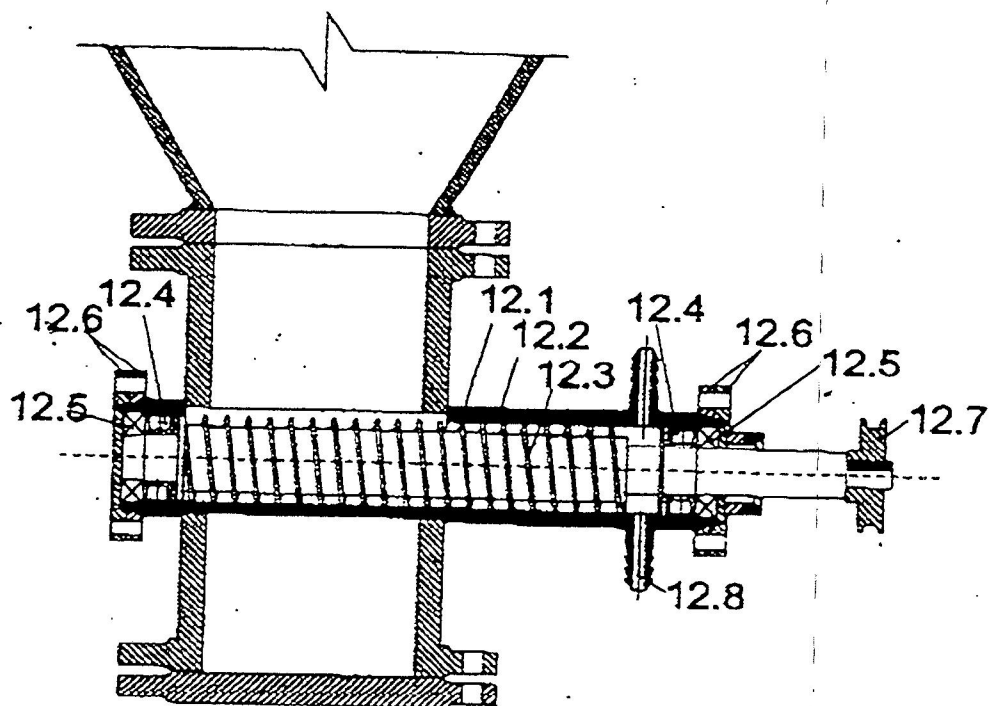


FIG 9 Helical feeder

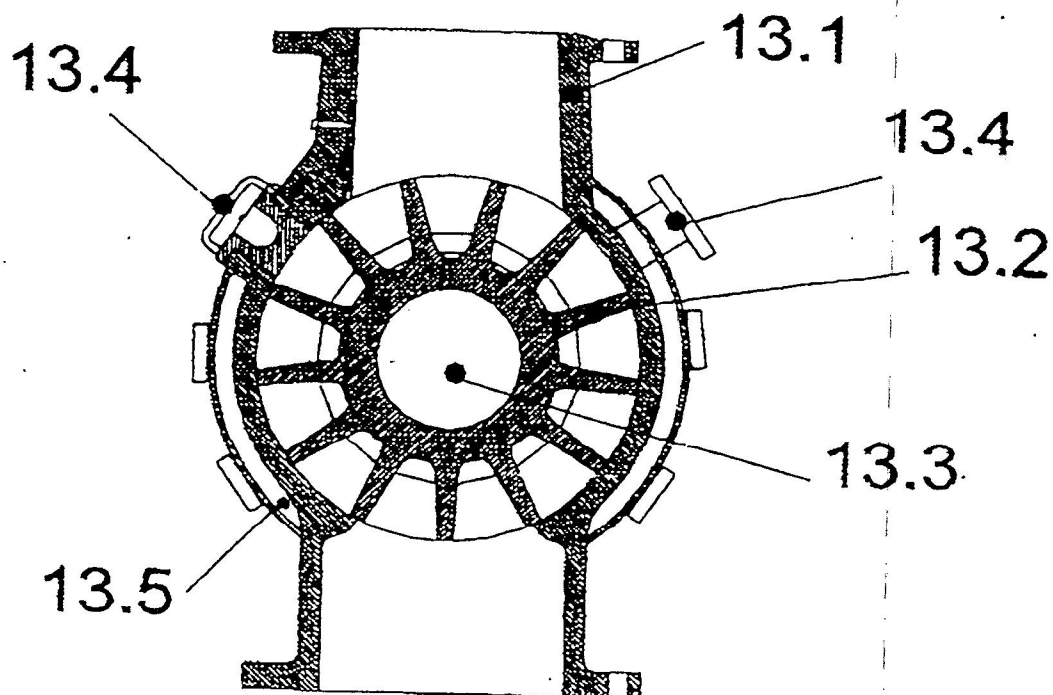


FIG 10 Rotary valve

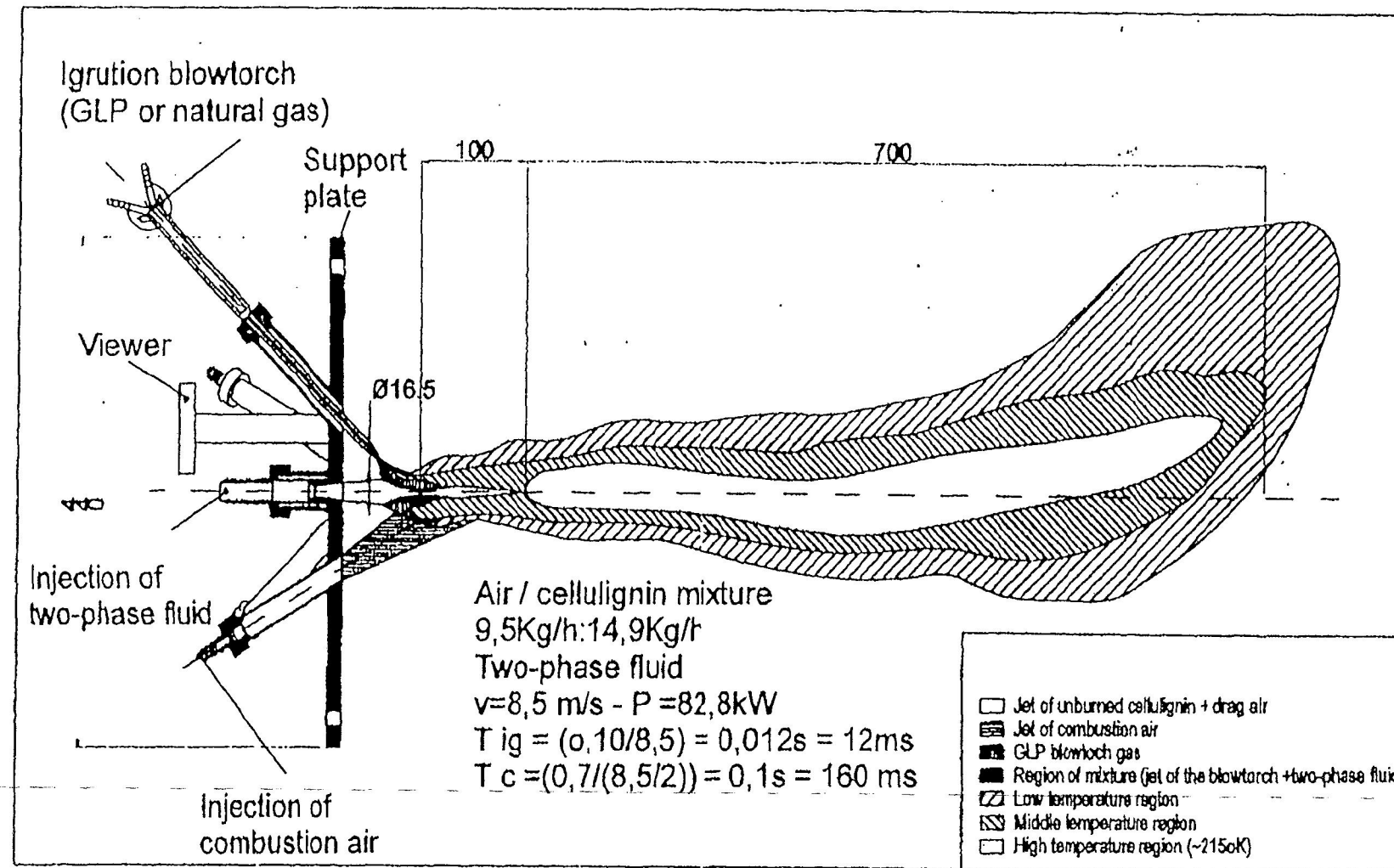


FIG 11 Axial combustor with flame of cellulignin in an open environment

PE-3907

63

№ 09115

11/11

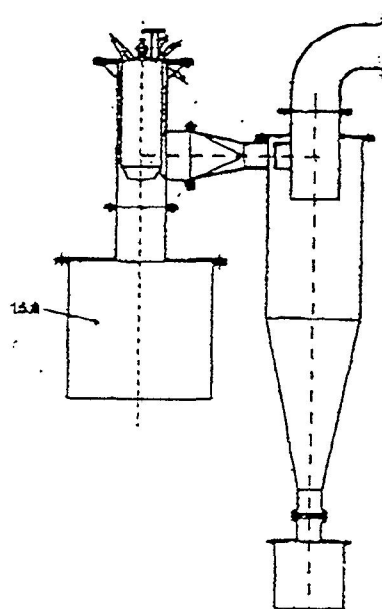


FIG 12a Combustor for cellulignin, cycloning and collection of particulates (horizontal)

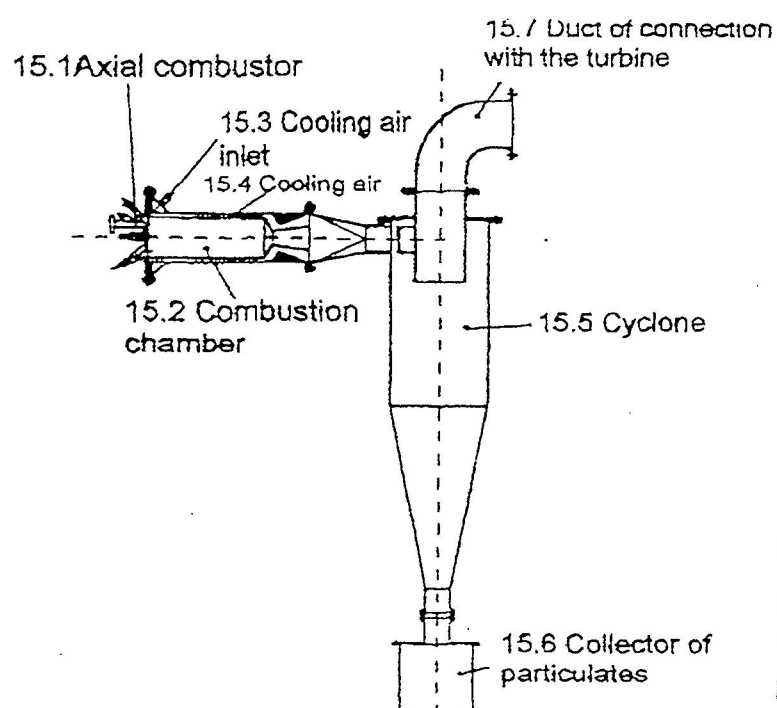


FIG 12b Combustor for cellulignin, cycloning and collection of particulates (vertical)

EXTRACTO PARA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21)	No.SOLICITUD:	(51)	INT.CL.: C10L 005/040
(22)	FECHA DE PRESENTACIÓN:	(71)	SOLICITANTE: RM MATERIAIS REFRACTARIOS LTDA.
(30)	PRIORIDAD:		
	SI		
(31)	No.DE SOLICITUD:	(72)	INVENTOR(ES):
	PI 99 02606-6		1- Daltro GARCIA PINATTI
(32)	FECHA DE PRESENTACIÓN:		2- Christian Alexandre VIEIRA
	23 - VI - 1999		3- Alvaro GUEDES SOARES
(33)	PAÍS:	(74)	APODERADO:
	BR.		EMILIO FERRERO

(54) TÍTULO: COMBUSTIBLE DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS CATALÍTICOS

(57) RESUMEN:

REIVINDICACION:

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 m²/g.

NOTA: FAVOR NO PUBLICAR ANTES DE LOS 18 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

65
69

MIT : 000171000, Radicado : 000-7553 00000000

Fecha (AMD) : 2000-05-23 17:12:31

Folios: 07

Asunto : 000 PATENTES : 1 REGISTRO : 101 PRESENTAC
Competencia: 2000 DIVISION DE AGENCIAS DE PATENTES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 35,073
FECHA : JUNIO 6 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

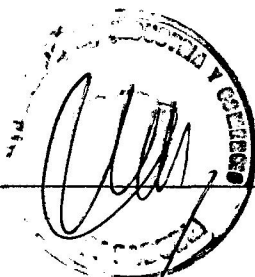
DEBITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CENTRAL	CUENTA	ML. PAGO	ML. PAGO
CANELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	100000	000-00000-0	000000	20,000,000.00

***** CONCEPTOS *****

CONCEPTO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50000 01 01 SOLICITUDES	1 TRAMITE DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	400,000.00

CON: CIENTO CERO MIL PESOS

RECIBO DE CAJA :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°:

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Nombre e identificación del Solicitante ☐
- Nombre e identificación del Inventor ☐
- Título o nombre de la Invención ☐
- Descripción 2 ☐
- Reivindicaciones 50 ☐
- Resumen 52 ☐
- Comprobante de Pago 67 ☐

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Nombre e identificación del peticionario ☐
- Nombre e identificación del inventor o diseñador ☐
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse ☐
- Representación gráfica ☐
- Comprobante de pago ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 03047580 00000000

Fecha: 07

Fecha (AMD): 2020-05-23 17:12:04

Fecha: Trámite : 032 PATENTES Y 1 REGISTRO 131 PRESENTAC
Dependencia: 2030 DIVISION DE NUEVAS CATEGORIAS

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

430.
2000/06/27

EXPEDIENTE 00-47556

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

SI ☐ NO ☒ NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI ☐ NO ☒ NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000)

SI ☒ NO ☐ EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de París.

SI ☐ NO ☒ NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI ☐ NO ☒ NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS

OBSERVACIONES JURÍDICAS CONVENIO DE PARIS: Deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI ☐ NO ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI ☐ NO ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 27 de Junio del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

70
68

430.
2000/08/02

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 00 47556

Concepto Técnico no 1266 Clasificación Internacional de Patentes C10 L 5/44

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117/94. |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117/94. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117/94). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117/94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

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

Santa Fe de Bogotá, D.C.,

00 08 02

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

372.
SIN FECHA

CONCEPTO TÉCNICO N° 1266

EXPEDIENTE N° 00-47556

IPC:C10 L 5/44

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

Las figuras presentadas no pueden ser admitidas ya que algunas son copias de microfotografías (enviar las originales) y otras presentan textos explicativos en el idioma inglés, éstas deben presentarse en español.

Aclarar la expresión Na + K, que aparece en el capítulo reivindicatorio.

El encabezado de las cláusulas no es claro, es mejor, mencionar que el combustible es obtenido de biomasa o a partir de materiales lignocelulósicos. Enviar un nuevo capítulo reivindicatorio. Lo anterior también es válido para el título de la invención.

En las reivindicaciones no se permite utilizar términos que puedan generar duda sobre la materia que se este reclamando; cuando el solicitante utiliza la expresión: **ALREDEDOR** (en rangos o para valores puntuales), es ambiguo (Alrededor es un sinónimo de más o menos); cuando haya que referirse a un valor o rango de valores para una determinada variable, se debe especificar lo más exactamente posible, describiendo claramente cual es la cota inferior y cual la superior; se hace de este modo por que las reivindicaciones deben determinar el alcance de la protección otorgada, en el caso de obtener la patente, de otra forma no se podría medir la extensión de la misma.

Incluir de nuevo el extracto para la publicación conteniendo las principales reivindicaciones corregidas de la invención.

Los documentos que involucren los cambios anteriormente mencionados deben incluirse de nuevo.

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

430.
2000/08/10

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-47556

AUTO 2228

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndolo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____

08 AGO 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C.,
fecha.

notificado por anotación en estado de esta misma

10 AGO. 2000

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

202022