

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 761**

51 Int. Cl.:

B01J 8/44	(2006.01)	C10K 3/00	(2006.01)
C07C 29/149	(2006.01)	C07C 29/15	(2006.01)
C07C 29/151	(2006.01)	C10K 1/08	(2006.01)
C07C 67/36	(2006.01)		
C07C 51/12	(2006.01)		
C07C 51/44	(2006.01)		
C10J 3/72	(2006.01)		
C10J 3/48	(2006.01)		
C10K 1/02	(2006.01)		
C10K 1/12	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2007 E 07754985 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2004583**

54 Título: **Sistema y método para convertir biomasa en etanol a través del gas de síntesis**

30 Prioridad:

05.04.2006 US 789067 P
19.01.2007 US 881189 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2015

73 Titular/es:

WOODLAND BIOFUELS INC. (100.0%)
220 Superior Boulevard
Ontario Mississauga L5T 2L2, CA

72 Inventor/es:

MELNICHUK, LARRY JACK;
KELLY, KAREN VENITA y
DAVIS, ROBERT S.

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 539 761 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema y método para convertir biomasa en etanol a través del gas de síntesis

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a procesos para el gas de síntesis y, en particular, un método para producir etanol a partir de biomasa. Este proceso se refiere a la producción de etanol (alcohol etílico) a partir de materiales de biomasa. El rendimiento de etanol se maximiza mediante la selección de etapas catalíticas eficientes.

10

Antecedentes

El gas de síntesis, o abreviado como "syngas" en inglés, es el nombre dado a una mezcla de gases que contiene cantidades variables de óxidos de carbono (tales como el monóxido de carbono) e hidrógeno. El nombre proviene de sus usos como compuestos intermedios en la creación de gas natural sintético, amoníaco, alcohol metílico (metanol), o combustibles.

15

El gas de síntesis se puede generar de muchas maneras, por ejemplo, mediante la gasificación de un combustible que contiene carbono hasta un producto gaseoso con un valor calorífico, por ejemplo, la gasificación de carbón, biomasa o materiales de desecho municipales. Otros ejemplos incluyen el reformado con vapor de gas natural, metano a partir de varias fuentes, o hidrocarburos líquidos. El gas de síntesis es combustible y, a menudo utilizado como una fuente de combustible o como un compuesto intermedio para la producción de otros productos químicos. El gas de síntesis también se usa como un compuesto intermedio en la producción de petróleo sintético para uso como combustible o lubricante a través de catálisis utilizando un catalizador de Fisher-Tropsch. El gas de síntesis para su uso como combustible es más a menudo producido por gasificación de carbón o de residuos municipales.

20

Cuando se usa como un compuesto intermedio a gran escala, la síntesis industrial de hidrógeno y amoníaco, también se produce a partir de gas natural (a través de la reacción de reformado con vapor). El gas de síntesis producido en grandes instalaciones de gasificación para conversión de materia orgánica residual en energía se utiliza como combustible para generar electricidad. Los procesos de gasificación de carbón son razonablemente eficientes y se utilizaron durante muchos años para la fabricación de lo que usualmente se conoció como gas "de alumbrado", o gas de carbón, para iluminación en las farolas de la calle y en las casas antes de que la electricidad estuviera ampliamente disponible.

25

El gas de síntesis se usa ampliamente para producir metanol. El gas de síntesis a partir de carbón también se utiliza para producir una amplia gama de productos químicos. Puede ser catalizado para producir una clase de combustibles diesel llamados "combustibles Fisher-Tropsch".

30

Recientemente, se han desarrollado bacterias especializadas para convertir gas de síntesis en una mezcla de etanol y ácido acético. La ruta química hacia el etanol no es eficiente en estos procesos de una sola etapa.

35

También se han descrito una cantidad de métodos para sintetizar etanol directamente a partir de biomasa utilizando un proceso de fermentación u otros procesos biológicos. Si bien estos procesos han sido utilizados para producir etanol a partir de la celulosa contenida en la biomasa, tales procesos están severamente limitados, entre otras cosas, por su incapacidad para convertir las ligninas contenidas en la biomasa lignocelulósica en productos útiles.

40

Se describe un proceso mediante el cual se convierte de manera eficiente gas de síntesis en etanol, que requiere poca purificación y eliminación de agua. Este etanol es adecuado como un combustible alternativo, para uso industrial, como un precursor químico, o como aditivo en productos farmacéuticos o bebidas.

45

El alcohol etílico (etanol) es un producto global que se utiliza para bebidas, procesos industriales y más recientemente como un combustible para motores de combustión que produce una combustión más limpia que la gasolina. La producción de etanol se describe en la patente de los Estados Unidos de Norteamérica No. 5.414.161, la patente de la Gran Bretaña No. 2.162.172 y la patente de los Estados Unidos de Norteamérica No. 4.454.328.

50

Debido a que la demanda mundial de etanol es tan grande y ahora creciendo increíblemente con el intento de utilizarlo como un aditivo para el combustible a gran escala aquí en Norte América, un proceso que utiliza biomasa entera aumentaría la capacidad mundial de etanol.

55

La presente invención describe un método por el cual el gas de síntesis que se produce a partir de material de biomasa se puede convertir de manera eficiente en etanol.

60

Resumen de la invención

La presente invención es un método para producir etanol a partir de gas de síntesis que comprende las etapas de:

5 proporcionar gas de síntesis;

convertir el gas de síntesis en metanol para producir metanol y monóxido de carbono e hidrógeno;

10 hacer reaccionar un catalizador y un promotor con el metanol, el monóxido de carbono y el hidrógeno para producir una mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua;

separar la mezcla para separar al promotor, una mezcla de acetato de metilo y metanol, y una mezcla de ácido acético y agua;

15 añadir hidrógeno a la mezcla de acetato de metilo y metanol y hacer reaccionar la mezcla con un catalizador de hidrogenación para producir etanol.

20 Se divulga otro proceso que convierte gas de síntesis en etanol. Se convierte el gas de síntesis en una mezcla de metanol, monóxido de carbono e hidrógeno; se hace reaccionar la mezcla de metanol y monóxido de carbono usando un catalizador de para producir ácido acético y monóxido de carbono, se hace reaccionar el ácido acético con etanol en presencia de un catalizador para producir una mezcla que comprende acetato de etilo y agua; y se hace reaccionar el acetato de etilo con el hidrógeno utilizando un catalizador de hidrogenación para producir etanol.

25 Se divulga un proceso que convierte el gas de síntesis (syngas) producido a partir de material de biomasa en alcohol etílico. Se gasifica la biomasa para producir gas de síntesis en un gasificador de vapor, se comprime el gas de síntesis y se lo hace reaccionar con uno o más catalizadores para producir etanol. El gasificador de biomasa en esta invención es un recipiente en forma de caja que tiene un fondo que es una placa de distribución y de tubos, en donde los tubos transportan gases calientes para calentar el lecho fluidizado. Cada etapa catalítica se lograría utilizando el mejor método disponible y es una etapa catalítica que requiere un catalizador, un recipiente, y el calor y la presión apropiados.

30 Se divulga un método para producir gas de síntesis a partir de biomasa seca usando gasificación de vapor con un lecho fluidizado. El lecho está en un recipiente en forma de caja con una placa de distribución para un piso, los gases calientes se transmiten a través de tubos, y se inyecta la biomasa para gasificar hasta el gas de síntesis. En una realización adicional de esta invención, se calienta el proceso de gasificación mediante la combustión de gas de síntesis de bajo BTU producido en un segundo gasificador soplado con aire.

35 También se divulga un aparato para producir etanol a partir de gas de síntesis, en el que dicho aparato incluye un reactor de metanol, un reactor de acetato de metilo con un catalizador de metal, un aparato de destilación para separar el acetato de metilo, el ácido acético, el hidrógeno y el yoduro de metilo, y un reactor de etanol que produce metanol. En una realización adicional de esta invención, el aparato para producir etanol recibe el gas de síntesis de un gasificador de vapor con un lecho fluidizado que tiene biomasa seca como combustible.

40 También se divulga un método para producir etanol a partir de biomasa, incluyendo dicho método la provisión de gas de síntesis, convertir el gas de síntesis en una mezcla que contiene metanol, hacer reaccionar la mezcla que comprende metanol para obtener una mezcla que comprende acetato de metilo y metanol; y hacer reaccionar la mezcla que comprende acetato de metilo y metanol con hidrógeno para producir etanol.

Breve descripción de los dibujos

50 Las características anteriores de la invención se entenderán más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada, tomada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1A es una vista esquemática de una forma de realización preferida del proceso para la producción de gas de síntesis a partir de biomasa.

55 La Figura 1B es una vista esquemática de una realización preferida del proceso para la compresión y reformado del gas de síntesis.

La Figura 1C es una vista esquemática de una realización preferida del proceso para la producción de etanol a partir de gas de síntesis comprimido y reformado.

60 La Figura 2 es un dibujo que muestra una vista del extremo del gasificador de vapor.

La Figura 2A es un dibujo que muestra una vista lateral del gasificador de vapor.

La Figura 3 es un dibujo que muestra una vista del gasificador de soplado de aire.

La Figura 4 es un dibujo de una placa de distribución utilizada en los gasificadores de soplado de aire y de vapor usados en un proceso de la invención.

La Figura 5 es un dibujo de un cilindro tapado en la placa de distribución utilizada en los gasificadores de soplado de aire y de vapor de esta invención.

La Figura 6 es una vista esquemática de una realización preferida para la producción de etanol a partir de gas de síntesis, un proceso de la presente invención.

La Figura 7 es una vista en corte de un tubo de calentamiento de un gasificador de vapor.

La Figura 8 es una vista esquemática que muestra el uso de un medio líquido de transferencia de calor para distribuir calor que fluye a través de todo el proceso.

Descripción detallada de realizaciones específicas

Definiciones. Tal como se utiliza en esta descripción y las reivindicaciones adjuntas, los siguientes términos tendrán los significados que se indican, a menos que el contexto indique lo contrario:

Tal como se utiliza aquí, los términos "comprende" y "que comprende" deben interpretarse como inclusivos y abiertos en lugar de exclusivos. Específicamente, cuando se usa en esta memoria descriptiva incluidas las reivindicaciones, los términos "comprende" y "que comprende" y variaciones de los mismos, significa que las características, etapas o componentes especificados están incluidos. Los términos no deben interpretarse en el sentido de excluir la presencia de otras características, etapas o componentes.

Como una primera forma de realización preferida, se convierte la biomasa en etanol. Haciendo referencia a la Figura 1A, el equipo 101 de manejo de la biomasa y los secadores 102 son las primeras etapas en el proceso. El equipo 101 de manejo de la biomasa, por ejemplo, un molino, toma la biomasa cruda y la procesa hasta un tamaño adecuado para la gasificación. En la mayoría de los casos, la biomasa debe ser picada, molida, cortada en pequeños pedazos o astillada en cubos que miden 2 pulgadas o menos.

Esta biomasa se puede secar desde un 30% de humedad hasta un 1% (preferiblemente 20% o menos) usando un secador 102 de vapor a presión, por ejemplo, un secador de vapor suministrado por BMA (Niro). El secador 102 proporciona vapor a una presión de aproximadamente 275 kPa (con un intervalo entre 225 y 325 kPa). La biomasa seca, con menos de 30% de humedad, se descarga luego a través de un sistema transportador hasta el recipiente de almacenamiento de la materia prima seca (no mostrado).

El vapor 104 de agua de la biomasa húmeda se recupera de la secadora 102 a vapor a 275 kPa y es sobrecalentado para suministrar vapor 105 de fluidización para el gasificador 106 de vapor. Esto se puede lograr pasándolo a través de un generador 103 de vapor de recuperación de calor donde es calentado por los gases 110 de combustión calientes que salen del gasificador 106 de vapor.

Una porción de la biomasa seca se alimenta al gasificador 107 aire soplado y se produce un gas de síntesis 107a de bajo BTU. Este gas de síntesis 107a de bajo BTU se puede limpiar en dos ciclones 108a y 108b para eliminar cualquier material particulado. El gas de síntesis 107b limpio de bajo BTU se quema luego en un quemador 109 de gas de bajo BTU para producir gas 110 de combustión a alta temperatura. Este gas de combustión, que sale del quemador aproximadamente a 1.090 grados Celsius (en un intervalo de 1000 a 1200 grados Celsius) proporciona calentamiento al gasificador 106 de vapor a través de un intercambiador 202 de calor interno. Como una realización alternativa, el quemador 109 puede quemar otros combustibles para producir gas de combustión, incluyendo metano, gas de vertedero, gas natural, o metano y otros hidrocarburos ligeros producidos por la digestión anaerobia de estiércoles o biosólidos.

Una realización de un gasificador de soplado de aire utilizado aquí, como se ilustra en la Figura 3, ha demostrado su éxito comercial en una planta de gasificación de 1.000 toneladas por día en Quincy, Florida. El gasificador de soplado de aire puede ser un recipiente 301 construido con un exterior de un metal tal como acero al carbono, con un revestimiento interior refractario suficiente para soportar las temperaturas generadas dentro. En una realización, el recipiente 301 es de forma cilíndrica con paredes 310 verticales y un techo 306. Una realización preferida es un techo abovedado. Un recipiente típico

ES 2 539 761 T3

sería aproximadamente de 8 pies de diámetro y 40 pies de altura, aunque el diseño puede ser escalado hacia arriba o hacia abajo.

- 5 En la realización preferida, el recipiente 301 tiene una placa 305 distribuidora como su piso y una salida 304 fijada ya sea en el techo o en una porción superior de la pared 310 vertical. El reactor tiene un lecho 303 de arena de sílice o un mineral similar en la parte inferior, teniendo típicamente la arena de sílice un tamaño de partícula de 300 a 400 micras. La cámara del gasificador se carga con material de lecho, dejando un espacio 307 francobordo entre la parte superior de la pila de combustible y el techo.
- 10 La placa 305 distribuidora tiene una serie de agujeros perforados en ella, cada uno de los cuales tiene unidos (por roscado, soldadura o alguna otra técnica de montaje segura) cilindros 309 de metal tapados. Cada uno de estos cilindros está ahuecado en la parte inferior con el fin de retirar el aire 308a presurizado desde una cámara 308 de sobrepresión debajo de la placa 305.
- 15 La cámara 308 de sobrepresión es una cámara en la que se alimenta aire presurizado bajo la placa 305 distribuidora. En una realización típica, esta será una cámara con forma de una cúpula invertida que abarca toda la placa distribuidora, y tiene una entrada para aire.
- 20 El aire 308a presurizado se dirige a la cámara de sobrepresión por debajo de la placa de distribución y es forzado a través de los cilindros 309 tapados en el lecho, provocando la fluidización del lecho. La disposición de los cilindros en la placa 305 distribuidora está diseñada con el fin de fluidificar uniformemente el material a través del lecho. Hay una cantidad de configuraciones que se pueden utilizar para lograr esto. Una forma es instalar cilindros 309 en un patrón de rejilla, que puede ser un rectilíneo, triangular, u otro patrón sobre la placa 305.
- 25 El gasificador de soplado de aire también puede presentar quemadores 302a, 302b, y 302c de arranque que calientan el recipiente hasta aproximadamente 750 a 900 grados Celsius, el rango de operación del gasificador de soplado de aire. Los quemadores 302a y 302b de arranque, puede estar orientados fuera de las paredes del gasificador, mientras que el quemador 302c puede estar localizado directamente en el lecho. Estos quemadores de arranque se apagan cuando el lecho alcanza su temperatura de funcionamiento, y la temperatura del lecho se mantiene mediante la adición de biomasa seca y aire al recipiente. El gasificador de soplado de aire se opera preferiblemente en o alrededor de la presión atmosférica, en el intervalo de 100 a 175 kPa.
- 30 La biomasa se puede alimentar al recipiente 301 de gasificación de aire mediante un alimentador 303 de tornillo cónico, que alimenta biomasa seca en el medio del lecho 302 cuando se fluidiza el lecho, y en la parte superior del lecho cuando el lecho no es fluidizado. El alimentador 311 de tornillo cónico está diseñado de tal manera que la biomasa se compacta a medida que avanza a través del tornillo, lo que resulta en un tapón 311a de madera cerca de su abertura en el recipiente que impide la contrapresión hacia el recipiente.
- 35 El lecho 303, cuando está fluidizado, se mantiene a un nivel por debajo del techo 306 para mantener suficiente espacio 307 francobordo de tal manera que no escapen materiales del lecho tales como arena de sílice, con el gas de síntesis de bajo BTU a través de la salida 304. Idealmente, se mantienen las condiciones del recipiente de modo que los gases efuentes producidos tienen al menos un tiempo de residencia de dos segundos en el espacio francobordo antes de que salgan a través de la salida, con un intervalo entre 1 y 5 segundos. En una realización típica, donde el diámetro es de 8 pies y la altura es de 40 pies, el lecho tendrá una altura de menos de 15 pies cuando esté fluidizado, y menos de 6 pies cuando esté estático.
- 40 Volviendo a la realización preferida del sistema, que se muestra en la Figura 1A, el gas 110 de combustión producido por el quemador 109 se transfiere al intercambiador de 202 calor interno de gasificador 106 de vapor.
- 45 Una realización preferida de un gasificador 106 de vapor de biomasa es un sistema de lecho fluidizado patentado, como se ilustra en la Figura 2. El diseño del reactor es un recipiente 201 en forma de caja, que tienen paredes 210 y un techo 206, una realización típica que tiene una longitud de 20 pies, 10 pies de ancho, y una altura entre 30 y 40 pies, aunque son posibles muchas otras configuraciones y tamaños. Una placa 205 distribuidora es el piso. En una realización típica, el techo 206 tiene la forma de una cúpula o un semicilindro. En la placa 205 de distribución hay agujeros perforados en los que se instalan cilindros 209 tapados capaces de extraer vapor de una cámara 208 de sobrepresión por debajo de la placa 205 distribuidora en el lecho 203 en una dirección paralela al plano de la placa distribuidora. Al igual que los gasificadores de soplado de aire, estos cilindros tapados tienen una entrada ahuecada que se comunica con el espacio debajo de la placa distribuidora, y tiene uno o más orificios de salida transversales al eje longitudinal del cilindro. En esta realización, se fuerza vapor sobrecalentado en el intervalo de 500 a 600 grados Celsius dentro de la cámara 208 de sobrepresión por debajo de la placa distribuidora y fuera de los cilindros 209 tapados en el lecho 203, en una forma que fluidiza uniformemente el lecho.
- 50 En otras realizaciones, se puede usar el vapor no sobrecalentado para fluidificar un lecho y promover la gasificación. Los
- 55
- 60

cilindros tapados pueden ser roscados mediante tornillo, soldados, o bien montados de manera segura en las aberturas de la placa distribuidora.

5 La cámara 208 de sobrepresión es una cámara en la que se alimenta vapor sobrecalentado bajo la placa distribuidora. En una realización típica, esta será una cámara en una forma de cúpula invertida que abarca toda la placa distribuidora, y tiene una entrada para el vapor.

10 Un ejemplo de tal cilindro que se puede utilizar ya sea en un gasificador de soplado de aire o de vapor se puede observar en la Figura 5, una sección transversal de una placa de distribución y una cámara de sobrepresión. La placa 503 tiene un espacio que se llena mediante un cilindro 501 montado en la placa. Típicamente, el cilindro 501 tiene una longitud de aproximadamente seis pulgadas, de las cuales 1 a 4 pulgadas están montadas por encima de la placa distribuidora. La placa distribuidora está generalmente construida de acero al carbono, con un espesor de aproximadamente media pulgada. El cilindro en esta realización está montado utilizando el roscado 502, aunque se pueden utilizar otros montajes, tales como soldadura. El cilindro tiene una tapa 506 que está roscada sobre el cilindro. Debajo de la placa 503 hay una cámara 508 de sobrepresión a través de la cual se distribuye o bien vapor sobrecalentado o aire a los cilindros. El vapor o el aire entran en el área 505 ahuecada a través del cilindro. Esta área ahuecada tiene un diámetro interior en el intervalo de ¼ hasta 1 pulgada, preferiblemente de media pulgada. Este ahuecamiento se dirige a uno o más orificios 506 de salida pequeños perforados en forma transversal al eje del cilindro, a fin de permitir el paso de vapor o de aire en el lecho 507 en una dirección paralela al plano de la placa 505 distribuidora. En esta realización, la tapa 509 del cilindro, y por lo tanto los orificios 506 de salida, se extienden en cualquier sitio desde 1 pulgada hasta 5 pulgadas por encima de la placa 503 distribuidora. Los orificios de salida en una realización preferida tienen un diámetro interior entre 1/16 y 1/4 de pulgada. Mediante la reducción de la salida de gas, el cilindro proporciona fuerza suficiente para fluidificar el material del lecho.

25 Volviendo a la Figura 2, el lecho 203 consta de un mineral, por ejemplo, arena de sílice granulada y/o dolomita (que inhibe la formación de alquitrán) u olivino o una combinación de los mismos, que también puede tener bolas de cerámica en la parte superior del lecho para mantener la sílice en su lugar en los recipientes. La materia prima de biomasa se inyecta en el lecho 203 del gasificador de vapor usando un alimentador 211 de tornillo cónico. Este alimentador de tornillo cónico, por su acción en la compresión de la biomasa produce un tapón de biomasa 211a en su salida, que evita la entrada de aire en el recipiente 201 y evita la contrapresión de los gases en el interior del recipiente. Es importante que la biomasa esté sustancialmente libre de aire para evitar las reacciones químicas no deseadas que implican la presencia de nitrógeno durante todo el proceso. Este alimentador de tornillo está orientado de modo que la biomasa sea inyectada en el medio del lecho cuando el lecho esté fluidizado, y en la parte superior del lecho 203 cuando el lecho no esté fluidizado.

35 El lecho y la materia prima leñosa se añaden para que el recipiente del gasificador se mantenga en un nivel óptimo. La cantidad de espacio 207 de francobordo entre el lecho 203 y el techo 206 se mantiene en un nivel de modo que, cuando se fluidiza, ninguno de los minerales del lecho es expulsado fuera del recipiente. Idealmente, el tiempo de residencia de los gases en el espacio de francobordo está en el intervalo de uno a cinco segundos, preferiblemente dos segundos. El tiempo de residencia extendido permite que se produzcan reacciones tales como el desplazamiento del gas del agua (que convierte en CO en H₂ y CO₂) y la reformación del vapor, maximizando así la salida de hidrógeno. Es importante que la biomasa esté sustancialmente libre de aire para evitar las reacciones químicas no deseadas que involucran nitrógeno durante todo el proceso.

45 El vapor 105 sobrecalentado, se calienta a una temperatura entre 500 y 600 grados Celsius (preferiblemente 550 grados Celsius), que puede venir desde el generador 103 de vapor de recuperación de calor, se inyecta en el lecho del gasificador de vapor a través de la cámara 208 de sobrepresión debajo de la placa 205 distribuidora y a través de los cilindros 209 tapados. El vapor se inyecta a una presión suficiente para tornar fluido el lecho en forma uniforme. También se puede utilizar vapor no sobrecalentado para fluidificar el lecho y fomentar la gasificación.

50 Un ejemplo de la orientación de los cilindros 209 tapados en la placa 205 distribuidora puede observarse en la Figura 4, que es una vista de arriba hacia abajo de una placa 205 distribuidora. Los pernos 209 están dispuestos de manera uniforme alrededor de la placa, en un patrón en forma de gradilla que puede ser rectilíneo, como se muestra, o triangular, o alguna otra disposición regular. Típicamente, los cilindros tapados están a una distancia entre 1 pulgada y 6 pulgadas uno del otro, preferiblemente 2 pulgadas. De esta forma, toda el área del lecho se torna fluida en forma uniforme. Se puede usar un patrón similar para la placa 305 distribuidora del gasificador de soplado de aire.

55 Volviendo a la Figura 2, el lecho 203 se calienta a través de un intercambiador 202 de calor interno, que consta de una pluralidad de tubos de acero inoxidable que corren a través del eje del lecho fluidizado para transferir calor desde el gas 110 de combustión caliente, que sale del quemador a una temperatura de alrededor de 1090 grados Celsius (en un intervalo de 1000 a 1200 grados Celsius), al lecho 203 fluido del gasificador de vapor. En esta forma, el lecho se mantiene a una temperatura de aproximadamente 815 grados Celsius, con un intervalo entre 750 y 900 grados Celsius. En la Figura 2 (vista lateral), se puede observar que los tubos 202 del intercambiador de calor extienden la longitud del gasificador y transportan

los gases de combustión calientes del quemador 109.

La Figura 2A, una vista de extremo del gasificador de vapor, muestra cómo los tubos están dispuestos en el lecho. Los tubos 202 están dispuestos en haces 202a que se extienden a través del ancho del recipiente 201. Estos haces, se mantienen unidos por soportes 202b que están anclados en las paredes o el techo y que mantienen los tubos en posición. Los tubos se mantienen juntos con los soportes de tal manera que se pueden quitar fácilmente del gasificador como un grupo para limpieza y mantenimiento. Los tubos típicamente se componen de acero inoxidable o materiales similares. Los tubos tienen un diámetro interior entre la mitad y 4 pulgadas, preferiblemente de 1,5 a 3 pulgadas.

En la realización preferida, los haces 202a de tubos se componen de filas de tubos en donde las filas están dispuestas en forma escalonada entre sí de modo que, mirando hacia abajo los extremos de los tubos, los tubos forman arreglos triangulares entre sí. En esta configuración, los tubos ayudan no sólo en el calentamiento del lecho fluidizado, sino en el flujo de los gases a través del lecho. Esto se logra por el hecho de que los gases que se producen deben golpear constantemente las superficies de los tubos a medida que viajan hacia arriba, rompiendo de ese modo grandes burbujas de gas y formando burbujas más pequeñas, lo que mejora la mezcla de gases con los materiales del lecho a través del lecho.

En una disposición preferida, el primer haz de tubos está configurado aproximadamente con desde dos hasta cuatro pies de la parte inferior del lecho, de acuerdo a lo marcado por la placa distribuidora. Se coloca un segundo haz, si es necesario, de dos a cuatro pies por encima del primer haz, y un tercero (si es necesario), dos a cuatro pies por encima del segundo haz. El número de haces necesarios depende de muchos factores, incluyendo el tamaño del recipiente, el coeficiente de transferencia de calor, la temperatura del gas de combustión. De esta manera, el lecho fluido se calienta en toda su profundidad. En una disposición típica, las filas están espaciadas de modo que los centros de los tubos están aproximadamente a 6 pulgadas de distancia, de modo que en 10 pies de ancho el recipiente del gasificador tendría filas de 20 tubos. Los haces de tubos pueden tener en cualquier lugar de 2 a 6 de estas filas, escalonadas entre sí como se describió anteriormente a fin de maximizar la superficie de contacto de los gases emergentes.

El número de tubos requeridos depende en gran medida de la temperatura del gas de combustión que ingresa, así como de la naturaleza de la biomasa, los coeficientes de transferencia de calor de los tubos y el materia del lecho, y la temperatura deseada del lecho. El número de tubos requeridos puede reducirse mediante la inserción de tiras en los tubos, como se ilustra en la Figura 7. En esta figura, se puede observar que el tubo 701, cortado contiene una tira 702 que está retorcido en un patrón tipo hélice a todo lo largo de la longitud del tubo. Esta tira insertada puede estar hecha de cualquier metal conductor del calor, y puede aumentar el coeficiente de transferencia de calor del tubo por un factor entre 2 y 10, disminuyendo así el número de tubos necesarios para la transferencia de calor adecuada.

El recipiente se mantiene aproximadamente a presión atmosférica, con un intervalo entre 100 y 175 kPa. Muchas calderas de vapor encendidas con carbón fluidizado tales como aquellas fabricadas por Babcock & Wilcox y ABB/Combustion Engineering utilizan tubos de transferencia de calor en el lecho para producir vapor. Cualquiera de los compuestos orgánicos volátiles presentes se convierte en componentes ambientalmente seguros en el gasificador de vapor. Volviendo a la Figura 2, el gas 114 de síntesis producido por el gasificador de vapor sale a través de una salida 206 en el techo 206 a 815 grados Celsius (intervalo de 750 a 900 grados Celsius).

Volviendo ahora a la Figura 1, el gas 110 de combustión que sale del intercambiador 202 de calor interno del gasificador 106 de vapor, aproximadamente a 815 grados Celsius (en un intervalo de 750 a 900 grados Celsius), se alimenta a un generador 103 de vapor de recuperación, como se muestra en la figura 1A. Este generador 103 produce y calienta vapor utilizando el calor proporcionado por los gases de combustión. Este vapor puede ser utilizado para producir vapor 105 sobrecalentado para el gasificador de vapor usando el vapor 104 procedente del secador, o puede producir vapor 113 de presión media para uso en el secador 102. Alternativamente o además, el vapor formado puede ser utilizado para uso externo, o para etapas de síntesis posteriores, tales como el reformador 117 de vapor o el reactor 120 de metanol.

El gas de síntesis 114 sale del gasificador de vapor a través de la salida 206 y pasa a través de dos separadores 111a, 111b de ciclón para remover esencialmente toda la materia particulada. El gas de síntesis libre de partículas se enfría en un segundo generador 112 de vapor de recuperación de calor para producir vapor de proceso adicional. Este vapor de proceso puede ser utilizado como vapor para el secador 113, para el gasificador 106 de vapor, vapor de reformado para el reformador 117 de vapor, o vapor de desplazamiento del gas de agua para el reactor 120 de metanol, o puede ser utilizado para procesos externos a la planta. En una realización preferida, el vapor 112a producido por el segundo generador 112 se envía al primer generador 103 para ser calentado adicionalmente hasta vapor sobrecalentado para el gasificador 106 de vapor.

El gas de síntesis caliente es luego limpiado adicionalmente a través de un aparato 113 de depuración. Esto se puede lograr utilizando un depurador en húmedo tipo Venturi o lecho de protección o alguna combinación de los mismos. la depuración se realiza en una forma que deja al gas de síntesis libre de material particulado y de compuestos potencialmente venenosos

5 para el catalizador que se utilizan en las secuencias sintéticas. En particular, el gas de síntesis debe estar libre de compuestos azufrados, metálicos y nitrogenados. También es deseable que la composición del gas de síntesis contenga una alta proporción de monóxido de carbono e hidrógeno, y tan poco dióxido de carbono, metano y otros hidrocarburos como sea posible. Si es necesario, el gas de síntesis también puede haber sido secado para remover el contenido de agua. Por último, el gas de síntesis puede ser tratado en un depurador 113a cáustico para remover más contaminantes.

10 Cuando ya está limpio, el gas de síntesis, que se compone principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno, con cantidades menores de dióxido de carbono y de hidrocarburos pequeños tales como metano, es adecuado para uso como combustible o como material de partida para una serie de rutas sintéticas.

15 El gas de síntesis producido de este modo se puede utilizar para sintetizar etanol utilizando una cantidad de rutas sintéticas conocidas. En una realización, el gas de síntesis producido por este proceso de gasificación de biomasa se pone en contacto con un catalizador de tipo Fischer-Tropsch para producir mezclas de etanol y de productos hidrocarbonados, de los cuales se separa el etanol usando técnicas conocidas. Los catalizadores que pueden utilizarse en esta realización incluyen los catalizadores bien conocidos de cobalto y de hierro, pero también incluyen otros compuestos tales como sulfuro de molibdeno, sulfuro de tungsteno, sulfuro de renio, carburo de molibdeno.

20 En otra realización, el gas de síntesis producido por este proceso de gasificación de la biomasa se pone en contacto con un catalizador para producir una mezcla de metanol, monóxido de carbono, e hidrógeno. Esta mezcla de metanol, monóxido de carbono e hidrógeno reacciona a continuación en presencia de un catalizador de homologación de metanol, tal como acetato de rutenio, para producir una mezcla que contiene etanol. Son indicadas las patentes de Estados Unidos Nos. 4.954.665, 4.133.966, 4,111.837, 4.233.466 y 4.239.924.

25 Algunos ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse en este proceso son $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, IrCl_3 , dicarbonildiyoduro de rodio, RhCl_3 , RhI_3 , $\text{RhI}_2(\text{CO})_2$.

30 Como una alternativa a esta realización adicional, la mezcla de metanol, monóxido de carbono e hidrógeno reacciona en presencia de un catalizador de carbonilación para producir una mezcla que comprende, en parte, ácido acético e hidrógeno. El catalizador de carbonilación puede ser un catalizador heterogéneo u homogéneo con base en metales del Grupo VIII. Está indicada la patente de los Estados Unidos No. 5.488,143. Reaccionan luego ácido acético e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como un catalizador Degussa, para producir etanol.

35 En otra alternativa, la mezcla de gas de síntesis puede reaccionar con un catalizador de haluro de rodio a una temperatura entre 150 y 300 grados Celsius y a una presión de 6.900 y 17.000 kPa para producir acetaldehído, que puede luego ponerse en contactado catalíticamente con un catalizador de hidrogenación para producir etanol. Está indicada la patente de Estados Unidos No. 4.482.647.

40 En una realización preferida, como se ilustra en la Figura 1B y 1C, se reforma el gas de síntesis producido por la gasificación de biomasa usando vapor, se lo convierte en metanol, luego se lo convierte por carbonilación en acetato de metilo (con una cantidad más pequeña de ácido acético). Este acetato de metilo reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir metanol y etanol.

45 La corriente 115 de gas de síntesis limpia (predominantemente CO y H_2 , con cantidades menores de CO_2 y metano) se procesa adicionalmente para maximizar el rendimiento de etanol en el proceso. Se comprime el gas de síntesis usando la unidad 116 de compresión a una presión entre 2.400 - 3500 kPa, preferiblemente 3.200 kPa y se calienta a una temperatura entre 220 y 450 grados Celsius (preferiblemente 225 grados C) usando un intercambiador 116b de calor. Este compresor es un compresor de pistón de cuatro etapas con enfriamiento entre etapas en todas las etapas. Cada etapa está equipada con un separador de agua para remover el agua condensada en cada etapa. Dos motores eléctricos de 2.240 kW nominales suministran la potencia para el movimiento de los compresores. Este proceso produce líquidos 116a condensados que se remueven de la corriente de reciclaje, procesamiento posterior, o descarga.

50 El gas de síntesis entra entonces en un reformador 117 de vapor, que convierte el metano y otros hidrocarburos ligeros presentes en el gas de síntesis en monóxido de carbono e hidrógeno adicionales, con la adición de vapor. El reformado con vapor se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico base, y opera a una presión de 3200 kPa [rango: 2.900 - 3500 kPa] y 225C [rango de 220 a 450C]. La reformación de vapor es una tecnología conocida, se puede seleccionar a partir de una cantidad de diseños comerciales conocidos, y se puede adquirir a través de un constructor conocido de tales unidades como Haldor Topsoe A/S, Lurgi AG, o ICI. Los catalizadores adecuados para este propósito comprenden los catalizadores de reformado bien conocidos del Grupo VIII de la Tabla Periódica, incluyendo níquel y/o cobalto, óxidos de circonio y manganeso. Son indicadas las patentes de los Estados Unidos Nos. 7.090.789 y 7.074.347. En otras realizaciones, el reformador de vapor que no se necesita utilizar, depende de la composición del gas de síntesis producido por una materia prima particular de biomasa.

- 5 En esta etapa, dependiendo de la composición del gas de síntesis, el gas de síntesis puede ser sometido a remoción del dióxido de carbono, usando un sistema 119 de remoción de dióxido de carbono, tal como el sistema de remoción de etanolamina Praxair. En esta etapa se remueve tanto dióxido de carbono 119a como se puede lograr, por el equipo del estado de la técnica, a partir del gas de síntesis, y se envía a almacenamiento, que se utiliza en otra parte en el proceso, o se purga hacia la atmósfera, dependiendo de las circunstancias. En otra realización, esta etapa de remoción del dióxido de carbono se lleva a cabo después de la segunda etapa 118 de compresión.
- 10 Cuando sale del reformador 117 de vapor, se comprime aún más el gas de síntesis a una presión entre 4.700 y 5.500 kPa (preferentemente 4.900 kPa) y se calienta a una temperatura entre 220 y 300 grados Celsius (preferiblemente 225 grados C), y se remueve cualquiera de los líquidos 118a condensados para su reciclaje, posterior procesamiento, o descarga. Al igual que el compresor 116, este compresor 118 es un compresor de pistón de cuatro etapas con enfriamiento entre etapas en todas las etapas. Cada etapa está equipada con un separador de agua para remover el agua condensada en cada etapa. Dos motores eléctricos de 2.240 kW nominales suministran una potencia de movimiento para los compresores. Se usa un intercambiador 118a de calor para calentar el gas a la temperatura de operación.
- 15 En este punto, el gas de síntesis 116a comprimido que sale del compresor 116 está a una presión de 4900 kPa [rango: 4.700 - 5.500 kPa] y 225C [rango de 220 - 300 grados C], el gas de síntesis se encuentra ahora en una temperatura y presión óptimos para la primera etapa catalítica. Luego se alimenta el gas de síntesis a la primera etapa en la secuencia de reacción química, que es la conversión del gas de síntesis en metanol 120. La conversión del gas de síntesis en metanol es un proceso bien establecido, y se puede lograr ya sea a través de reacciones en fase gaseosa o en fase líquida. El metanol se produce normalmente a partir del gas de síntesis producido por el reformado con vapor del gas natural y muchas instalaciones comerciales están en funcionamiento en la actualidad.
- 20 En esta forma de realización de un reactor de metanol, se combinan monóxido de carbono e hidrógeno para formar metanol en una proporción de 1:2, respectivamente. En la realización preferida, se utiliza un reactor de suspensión. En la realización de suspensión, el reactor 120 de metanol es un reactor de metanol comercialmente disponible a través de Air Products, que proporcionaría el beneficio adicional de tener el ingeniero productor comercial y garantizar su desempeño. El proceso del reactor de Air Products es extremadamente eficiente y se utiliza en la instalación más grande del mundo de producción de metanol a partir de carbón en Kingsport, Tennessee. En la realización preferida, el reactor 120 es un recipiente vertical con tubos verticales internos. El catalizador en el reactor de metanol se compone de metales base, y opera a una presión de 4.900 kPa [rango: 4.700 - 5.500 kPa] y 225 grados C [rango de 220 a 300 grados C]. Una realización comprende óxidos de cobre y zinc sobre alúmina, suspendidos en un aceite mineral inerte. El gas de síntesis a presión se burbujea a través del recipiente que contiene el catalizador de aceite mineral y se escapa a través de la parte superior del recipiente vertical. En la realización preferida, el gas de síntesis que entra en el recipiente contendrá algo de metanol. Este metanol adicional se proporciona mediante el reciclaje del metanol recuperado del reactor de etanol. Son indicadas las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.888.896, 4.031.123, 4.639.470, 4.910.227, 4.628.066, 4.567.204, y 4.628.066. Debido a que la reacción es exotérmica, se proporciona agua de refrigeración para la generación de vapor en los tubos.
- 25 La información publicada de Air Products describe que se puede utilizar una relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 0,6 a 4,0 para producir metanol. El reactor de metanol es capaz de rendimientos de conversión de 20 a 90% del monóxido de carbono en metanol en el reactor, aunque típicamente cae en el rango de 40 a 70%.
- 30 En esta realización del reactor de metanol, durante el tiempo en que el gas de síntesis se encuentra en el reactor de metanol, la concentración requerida de hidrógeno puede ser ajustada mediante la adición de vapor a los gases que entran al reactor de metanol y también mediante la remoción del dióxido de carbono. Esta etapa puede ser deseable debido a que la relación de hidrógeno con respecto al dióxido de carbono en el gas de síntesis puede no ser óptima para el alto rendimiento en la producción de etanol. En esta realización, el catalizador de metanol, en presencia de vapor, convertirá el monóxido de carbono en hidrógeno y dióxido de carbono, aumentando así la relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono.
- 35 Esta reacción se produce bajo condiciones de presión y temperatura similares a las de la conversión de metanol, y se sabe que puede ser completada en una sola etapa. La patente de los Estados Unidos No. 4.946.477 divulga este tipo de reacción combinada de desplazamiento de metano. También está indicada la patente de los Estados Unidos No. 4.980.145.
- 40 En esta realización que combina metanol y reacciones de desplazamiento, se interpone una unidad 121 de remoción de dióxido de carbono a la salida del reactor 120 de metanol para remover el dióxido de carbono formado en el desplazamiento del gas de agua. La concentración de hidrógeno en la salida del reactor de metanol se puede controlar mediante la remoción del monóxido de carbono y controlando la cantidad de vapor suministrado, así como controlando la cantidad de metanol e hidrógeno reciclados a la entrada del reactor 127 de metanol.
- 45 Existen otras formas de realización para el reactor de metanol. Por ejemplo, se puede utilizar un lecho sólido empacado de catalizador sobre un material inerte, y se puede pasar el gas de síntesis a través de este lecho empacado. Se pueden
- 50
- 55
- 60

utilizar catalizadores habituales de metanol en un método de este tipo.

Se pueden utilizar catalizadores alternativos en otras realizaciones. El catalizador de síntesis de metanol utilizado en el proceso de esta invención puede incluir un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de cobre, plata, zinc, boro, magnesio, aluminio, vanadio, cromo, manganeso, galio, paladio, osmio y circonio. El catalizador puede ser un catalizador a base de cobre, tal como óxido de cobre. El proceso puede utilizar un catalizador a base de cobre, que también incluye un óxido de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste de plata, zinc, boro, magnesio, aluminio, vanadio, cromo, manganeso, galio, paladio, osmio y circonio.

La mezcla de metanol, CO e hidrógeno en esta forma de realización, que también puede contener vapor de agua de la reacción de desplazamiento del gas de agua, pasa desde el reactor de metanol al reactor 122 de acetato de metilo. El reactor de acetato de metilo en esta realización es un reactor de lecho empacado compuesto de uno o más tubos verticales de aproximadamente una pulgada de ancho (rango desde media hasta 2 pulgadas) y 20 pies de largo (rango de 15 a 30 pies). El catalizador utilizado en la realización preferida del reactor 122 se compone de acetato de iridio adsorbido sobre carbón activado y se empaqueta en los tubos verticales. El reactor opera a una temperatura entre 200 y 300 grados Celsius (de forma óptima 220 grados C) y una presión entre 1.000 y 1.200 kPa (de manera óptima 1.034 kPa). Se añade gas de yoduro de metilo como un promotor para los gases antes de que entren a la entrada del reactor, y la reacción procede en los tubos para producir una mezcla predominantemente de acetato de metilo, junto con hidrógeno y pequeñas cantidades de ácido acético y agua a la salida. La reacción es exotérmica, y el recipiente del reactor se enfría en forma indirecta usando un medio de intercambio de calor, tal como Dowtherm que corre, ya sea en tubos a través del recipiente, o como una chaqueta alrededor de los tubos empacados.

En otras realizaciones, se puede usar una amplia variedad de catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores son útiles en la carbonilación de metanol: RhX_3 , $RhX_3 \cdot 3H_2O$, $Rh_2(CO)_4X_2$, $[Rh(CO)_4X]Y$, $Rh_2(CO)_8$, $Rh(NO_3)$, $[Rh(CO)_2X]Y$, Rh_2O_3 , $Rh(CH_3COO)_0.3$, $[Rh(C_2H_4)_2X]_2$, $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)X$, Rh metal, $RhX[(C_6H_5)_3P]_2(CH_3X)_2$, $Rh(SnX_3)[(C_6H_5)_3P]_3$, $RhX(CO)[(C_6H_5)_3Q]_2$, $(P_4Z)Rh(CO)_2X_2$, $(R_4Z)_2Rh(CO)X_4$, $RhX[(C_6H_5)_3P]_3$, $RhX(C_6H_5)_3PH_2$, $(C_6H_5)_3P_3$, $Rh(CO)H$ y $Y_4 Rh_2X_2 (SnX_3)_4$ en donde X es Cl, Br o I; Y es Na, Li o K; Z es N, As o P; Q es As, P o Sb; y R es un grupo alquilo o arilo C_1 a C_{12} .

En realizaciones adicionales, también se puede utilizar un segundo cocatalizador. Tales catalizadores secundarios pueden escogerse de $CoCl_2$, $RuCl_3$, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $CuCl_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $OsCl_3$, $IrCl_3$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $ReCl_5$, $CrCl_3$, $MoCl_3$, WCl_6 , VCl_3 , $NbCl_5$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, LiI , NaI , KI , $RbCl$, $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. La patente de Estados Unidos No. 5.414.161 se incorpora aquí por referencia.

Una amplia variedad de promotores además del yoduro de metilo pueden utilizarse en otras realizaciones. Estos promotores incluyen, pero no se limitan a CH_3Br , CH_3Cl , I_2 , Br_2 , Cl_2 , HI , HBr , HCl .

En otras realizaciones alternativas, el reactor puede ser un reactor de fase líquida. En una realización, un catalizador sólido, tal como aquellos enumerados anteriormente puede ser suspendido en un líquido inerte tal como aceite mineral. En tal realización, se puede hacer burbujear los reactivos gaseosos a través del líquido inerte.

En otra forma de realización de una reacción de carbonilación, el catalizador es un catalizador homogéneo, compuesto de un complejo de uno o más metales del Grupo VIII disueltos en una solución. En esta realización, los reactivos gaseosos se disuelven en la solución que contiene el catalizador y reaccionan bajo condiciones adecuadas. En esta realización, la solución de la reacción se destila una o más veces para separar la solución que contiene el catalizador de los productos de la carbonilación.

Una cantidad de complejos del Grupo VIII son apropiados para la catálisis homogénea de carbonilación en esta realización. Estos catalizadores incluyen $IrCl_3$, IrI_3 , $IrBr_3$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CO)_2Cl]_2$, $[Ir(CO)_2Br]_2$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CO)_2Br]_2$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CH_3)_3(CO)_2]^-$, $Ir_4(CO)_{12}$, $IrCl_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, $Ir_3(CO)_{12}$, iridio metal, Ir_2O_3 , IrO_2 , $Ir(acac)(CO)_2$, $Ir(acac)_3$, $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ y ácido hexafluoroirídico $[H_2IrCl_6]$, $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $[Rh(CO)_2I]_2$, $[Rh(Cod)Cl]_2$, cloruro de rodio (III), cloruro de rodio (III) trihidratado, bromuro de rodio (III), yoduro de rodio (III), acetato de rodio (III), dicarbonilacetilacetato de rodio, $RhCl_3(PPh_3)_3$ y $RhCl(CO)(PPh_3)_2$. Son indicadas las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.773.642, 5.883.289, 5.877.348, 5.917.089, 5.750.007, 5.874.610, 5.883.295, 5.663.430, 5.625.094, y 7.115.774, y describen métodos para carbonilación homogénea de alcoholes tales como metanol en ésteres.

En otra realización adicional, la reacción de carbonilación se puede llevar a cabo en un recipiente de destilación reactiva. Los reactivos en este caso se enfrían y se introducen en dicho recipiente de reacción que contiene un catalizador. El reactor calienta el recipiente, liberando los productos de punto de ebullición más ligeros, tales como acetato de metilo, con el fin de encaminar la reacción hacia los productos.

En otras realizaciones, se utilizan promotores de catalizadores alternativos, tales como alcanos halogenados distintos de

yoduro de metilo, tales como bromuro de etilo, o yoduro de etilo.

5 Volviendo a la Figura 1C, la mezcla que emerge del reactor 120a de acetato de metilo debe ser separado del promotor. La mezcla que emerge primero del reactor de acetato de metilo sometido a destilación instantánea en una unidad 123 del destilador instantáneo u otro separador adecuado, donde se separa el hidrógeno del resto de la mezcla. El hidrógeno 123a se alimenta directamente al reactor 127 de etanol. El resto de la mezcla 123b, que comprende acetato de metilo, metanol, agua, y ácido acético, se alimenta a una columna 124 de destilación, en donde una mezcla 124a de yoduro de metilo, acetato de metilo, hidrógeno y metanol se separan de una mezcla 124b de ácido acético y el agua. El yoduro de metilo, acetato de metilo, y la mezcla 124a de metanol se envía a una columna 125 de destilación, donde se recupera el yoduro de metilo 125a y se separa como una mezcla azeotrópica en la fase de vapor. El promotor 125a de yoduro de metilo se recicla luego para unirse a los gases que entran en el reactor 122 de acetato de metilo. La mezcla 125b de acetato de metilo y metanol se envía al reactor 127 de etanol.

15 En otra realización, la mezcla que sale del reactor de acetato de metilo se alimenta a una columna de destilación que separa una porción líquida de agua y ácido acético, y una porción de vapor de acetato de metilo, yoduro de metilo, hidrógeno y metanol. La mezcla de acetato de metilo, yoduro de metilo y metanol se envía a un segundo aparato de destilación, que separa el yoduro de metilo en la fase de vapor y lo recicla de nuevo al reactor de acetato de metilo. El restante acetato de metilo, metanol y el hidrógeno se envían al reactor 127 de etanol.

20 En la realización preferida, el ácido acético y el agua se envían a otra columna 126 de destilación, que remueve la mayor parte del agua del ácido acético 126b. Luego se alimenta el ácido acético 126b vaporizado al reactor 127 de etanol. Se remueve el agua 126a, para uso en el proceso de descarga.

25 El reactor 127 de etanol es un reactor de lecho empacado que opera en un rango de temperatura de 160 a 300 grados Celsius (en forma óptima alrededor de 260 grados C), y en un rango de presión de 3.500 a 4.500 kPa (de manera óptima 4000 kPa). El catalizador es un catalizador de hidrogenación conocido comercialmente compuesto de cromo, níquel y cobre, disponible a través de Degussa. El catalizador se carga en un lecho empacado con un material inerte. El recipiente en esta realización es uno o más tubos verticales, aproximadamente de media pulgada a dos pulgadas de diámetro interior y 20 pies de largo (rango de 15 a 30 pies). El exceso de hidrógeno se utiliza en la reacción, en la realización preferida un exceso de 10:1 de hidrógeno con respecto a acetato de metilo (esto puede variar desde sin exceso hasta un exceso 15:1). El hidrógeno ya está presente en la mezcla de reactivos. Si no hay hidrógeno insuficiente, se puede usar una fuente externa. La reacción en el reactor de etanol es exotérmica y el recipiente del reactor se enfría indirectamente mediante un medio de intercambio de calor, tal como Dowtherm que corre en los tubos a través del recipiente, o como una camisa que rodea los tubos del recipiente.

35 En otras formas de realización, se pueden usar una variedad de catalizadores de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación que se puede emplear en la reacción de hidrogenación incluye aquellos compuestos que contienen cobre, por ejemplo, Cu-Co-Zn, Cu-Zn-Fe, Cu-Co-Zn-Fe, Cu-Co-Zn-Fe-Ca, Cu-Co-Zn-Mo-Na, y Cu-Co-Zn-Fe. El catalizador se puede preparar mediante la adición de una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ disuelto en agua destilada en una solución de al menos un compuesto metálico seleccionado del grupo que consiste de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH , K_2PtCl_4 , PdCl_2 , RhCl_3 , RuCl_3 , NiCl_2 , CrCl_3 , WCl_3 , OsCl_3 y AlCl_3 , secando la mezcla resultante a una temperatura de aproximadamente 120 grados C durante la noche y calcinando el material seco a una temperatura de aproximadamente 450 grados C, y durante un período de aproximadamente 16 horas. El compuesto metálico se puede emplear en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 95% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 80% en peso y lo más preferiblemente de 1 a 50% en peso. Muchos otros catalizadores para este tipo de reacción de éster a ácido están disponibles y caracterizados. Son indicadas las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.414.161, 5.233.099, 5.233.100, y 6.002.054.

50 Volviendo a la Figura 1C, la corriente 127a de efluente del reactor de hidrogenación consiste en metanol, etanol, hidrógeno y agua. El hidrógeno 128a se separa de esta mezcla en una columna 128 de destilación por destilación instantánea u otro tipo de destilación, y la hidrogenación 128a se recicla de nuevo a la entrada del reactor 120 de metanol. La mezcla 128b restante de etanol, metanol y agua se destila en un aparato 129 de destilación y se recicla el metanol 129a en la fracción de vapor a la entrada del reactor de metanol.

55 La fracción 129b restante de etanol, con menos de 20% de agua, se envía luego a una unidad 130 de pervaporación, tal como aquellas diseñadas por Sulzer, para separar el agua 130b y producir etanol del grado de la especificación. El alcohol 130a anhidro de la unidad de pervaporación de etanol es dirigido luego a los tanques de almacenamiento. Se proporcionan dos tanques de almacenamiento para el almacenamiento del etanol con una capacidad total de 4.700.000 litros (1,2 MM galones americanos) (aproximadamente 21 días de operación). Se inyecta gasolina para desnaturalización antes de su almacenamiento. El desnaturalizante gasolina se mezcla con el etanol puro en una base en volumen de 5,263%. El tanque de almacenamiento de gasolina tiene una capacidad de 235.000 litros (62.500 galones americanos), que es suficiente para

60

aproximadamente 16 días de operación.

5 En otra realización de la invención, se puede utilizar una ruta a etanol a través de una carbonilación en un cuarto reactor, como se ilustra en la Figura 6. En esta realización, la corriente 115 de gas de síntesis se convierte en el reactor 120 de metanol, como se indicó anteriormente. Estos gases se transfieren a un reactor 601 de fase líquida, donde se ponen en contacto con un catalizador, por ejemplo, iridio sobre carbono. El rodio también puede ser efectivo para esta reacción, así como otros metales del Grupo VIII sobre soportes sólidos. Algunos catalizadores eficaces conocidos que pueden usarse en esta carbonilación son $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, IrCl_3 , dicarbonildiyoduro de rodio, RhCl_3 , RhI_3 , $\text{RhI}_2(\text{CO})_2$. En esta realización, los reactivos se hacen reaccionar bajo una presión entre 140 y 160 psi, y a una temperatura entre 215 y 250 grados Celsius, en una solución de un promotor, tal como un haluro de alquilo. El yoduro de metilo puede ser tal promotor, aunque otros, como CH_3Br , CH_3Cl , I_2 , Br_2 , Cl_2 , HI , HBr , HCl .

10 Los productos de esta reacción son ácido acético, hidrógeno y agua. El hidrógeno se debe remover de la solución por destilación en un destilador 602. El hidrógeno 602a se envía al reactor 127 de etanol. En la siguiente etapa, se envían el ácido acético y el agua a un reactor 603, donde se añade etanol en presencia de un catalizador oxidante tal como óxido de azufre. Esta reacción se lleva a cabo en la fase líquida, aproximadamente a presión atmosférica (15 a 25 psi) y una temperatura entre 90 y 110 grados Celsius (preferiblemente 100 grados Celsius). La última etapa puede ocurrir después de que se eleva la temperatura de los productos, acetato de etilo y agua, en el calentador 604 entre 250 y 270 grados Celsius, y se comprimen en compresor 605 a una presión entre 580 y 610 psi, que son las condiciones del reactor 606 de etanol. El hidrógeno 602a se añade a los reactivos acetato de etilo y agua para producir etanol y agua. Se pueden usar aquí catalizadores de hidrogenación similares a aquellos utilizados para el proceso de acetato de metilo, tales como Cu-Cr-Ni en un catalizador de lecho empacado.

15 La corriente resultante de etanol y agua se divide en dos corrientes, donde se transfiere 606a al reactor 603 de acetato de etilo, y el resto 606b se pervapora en la unidad 130 de pervaporación de Sulzer para separar el agua restante del etanol. De esta manera, se forma el etanol a partir del gas de síntesis.

20 Se ha observado anteriormente que el reactor 127 de etanol, el reactor 122 de acetato de metilo, y el reactor 120 de metanol de la Figura 1C son exotérmicos, y que los reactores de acetato de metilo y etanol emplean un medio de transferencia de líquido, tal como Dowtherm para enfriar las reacciones. Se puede usar por lo tanto un medio de intercambio de calor líquido, para transferir este calor a otros procesos que requieren calor. De este modo, es posible idear un bucle de un medio de intercambio de calor líquido que puede transferir calor alrededor de una planta. Tal esquema se ilustra en la Figura 8. Esta ilustración muestra un flujo de un medio 801 de intercambio de calor líquido alrededor de la planta. Los diferentes equipos de proceso a lo largo de este bucle, tales como destiladores o reactores están diseñados para tener superficies de intercambio de calor capaces de poner en contacto el medio de reacción líquido y el calor de transferencia hasta o desde el medio. En una etapa, el medio líquido aplica calor al secador 102 de la Figura 1A. El secador, mediante el enfriamiento de su vapor de escape, también puede proporcionar calor al medio líquido al poner en contacto los gases de escape con el medio líquido. El secador, al mismo tiempo, requiere calor para producir el vapor utilizado para secar la biomasa, y puede utilizar el medio líquido para ese propósito.

25 En esta realización, el bucle, que puede ser creado por las líneas que transportan el medio líquido entre los componentes de la planta, puede ser dirigido a las unidades 116 y 118 de compresión de la Figura 1B entre etapas, que generan calor que puede ser transferido al medio. A lo largo de la misma ruta, el medio 801 transfiere calor poniéndose en contacto con los intercambiadores 116a, 118a de calor de la Figura 1B. El medio puede transferir más calor al sistema 119 de remoción de CO_2 .

30 En una elaboración adicional, el medio de transferencia de líquido puede recibir calor al entrar en contacto térmico con los gases de combustión que salen de un gasificador 106 de vapor, reactor 120 de metanol, el reactor 122 de acetato de metilo, y el reactor 127 de etanol de la Figura 1C. En forma similar, el medio puede transferir calor a los aparatos 124, 125, 126, 129 y 130 de destilación de la Figura 1C.

35 En otras formas de realización, el medio líquido puede ser utilizado para calentar el vapor en un intercambiador 802 para su uso en procesos externos. Este ejemplo es meramente ilustrativo, y no agota la posibilidad para el uso del medio de transferencia de calor líquido. El proceso de destilación emplea una etapa de enfriamiento para volver líquida la composición de reacción, y esta etapa de enfriamiento puede ser utilizada para transferir calor al medio. El uso de tal medio, por supuesto, será altamente dependiente de la planta específica, y debe ser calibrado para equilibrar mejor los flujos de calor a través del sistema.

40 De esta forma, junto con la recuperación de calor de los gases de combustión y del gas de síntesis, se puede observar que el proceso de biomasa hasta etanol procede haciendo el mayor uso posible del calor disponible, y por lo tanto minimiza la cantidad de combustibles externos para llevar a cabo el proceso.

5 Se requieren varios sistemas útiles en toda la planta. Estos incluyen vapor de alta presión, vapor a presión media, vapor a
 10 baja presión, agua de refrigeración, aire para el instrumento, un sistema de control, un sistema eléctrico, gas combustible y
 una llamarada auxiliar, un producto acondicionador de agua y un acondicionador del agua que se alimenta a la caldera. Se
 15 requiere agua de refrigeración en el sistema de destilación de etanol. Se utiliza Dowtherm para suministrar calor a las
 columnas de destilación, así como remoción de calor de los reactores de metanol, acetato de metilo y etanol. Dos
 20 compresores de aire de tornillo al 100% que operan a 760 kPa proporcionan aire al instrumental. Los secadores de aire para
 el instrumento, basados en la tecnología de deshidratación de gel de sílice, suministrarán aire al instrumento a un punto de
 rocío de menos 50°C (@ 700 kPag). Un suministro de aire al instrumento durante 60 minutos se acumulará en el receptor de
 25 aire seco entre las presiones normal y mínima. El control del proceso se logrará mediante el sistema de control distribuido
 (DCS) que se basa en instrumentos (transmisores / transductores) ubicados a todo lo largo de la instalación de la planta
 montados en el equipo de procesamiento. El control de alarma y apagado se logrará por medio de señales de campo
 enviadas a y desde un DCS en la sala de control y se hará seguimiento por medio de un registrador de datos de los eventos
 de la secuencia para su posterior análisis. Los dispositivos medidores de flujo enviarán información al PLC para la
 visualización local del flujo de corriente y los flujos totalizados. Las entradas y salidas de la instrumentación y equipos del
 proceso, que se muestran en los P&ID son monitoreados y controlados por el PLC que se encuentra en la sala de control de
 la instalación. Todos los puntos del proceso de campo controlan las cabinas que tienen un control I/O (encendido/apagado)
 adecuado para la zona. Todo el cableado de campo será intrínsecamente seguro mediante el uso de dispositivos limitantes
 de la corriente en la cabina de control local. Las señales analógicas y digitales hacia y desde los dispositivos de campo
 serán intrínsecamente seguras mediante los controles I/O. El sistema de control usará un bucle de control DC de 24 V para
 instrumentos de campo. La batería de respaldo del sistema de control será suministrada por un sistema de potencia
 verdadero que puede ser interrumpido en línea (la carga está siempre conectada al inversor) capaz de mantener el
 funcionamiento del sistema durante una hora. La calidad del proceso se logrará mediante analizadores instalados que
 proporcionarán una indicación en línea de los datos de proceso requeridos. Los datos serán archivados para su análisis en
 una fecha posterior. El sistema completo de control y las variables de proceso también podrán ser monitoreados en forma
 remota por el operador para garantizar que se mantenga la eficiencia mecánica y del proceso.

Reivindicaciones

1. Un método de producción de etanol a partir de gas de síntesis que comprende:
- 5 proporcionar gas de síntesis;
- convertir el gas de síntesis en presencia de un catalizador para producir una mezcla que comprende metanol y monóxido de carbono e hidrógeno;
- 10 la producción de una mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético, y agua, mediante reacción del metanol, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un promotor y un catalizador metálico que comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en iridio, hierro, cobalto, níquel, rodio, rutenio, paladio, osmio, y platino, y el promotor;
- 15 separar la mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua para producir una mezcla de acetato de metilo y metanol y una fracción seleccionada del grupo que consiste de una fracción de hidrógeno, una fracción del promotor, una fracción de ácido acético, y una fracción de agua; y
- 20 la producción de una mezcla que comprende etanol por reacción de una mezcla de acetato de metilo y metanol con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.
2. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el catalizador que comprende un metal es un catalizador de iridio.
- 25 3. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la conversión del gas de síntesis adicionalmente comprende:
- comprimir el gas de síntesis para producir gas de síntesis comprimido;
- 30 calentar el gas de síntesis comprimido para producir gas de síntesis comprimido calentado;
- reformado con vapor del gas de síntesis comprimido calentado para producir gas de síntesis reformado;
- 35 comprimir nuevamente el gas de síntesis reformado para producir gas de síntesis reformado comprimido; y
- convertir el gas de síntesis reformado comprimido en una mezcla que comprende metanol, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno.
- 40 4. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la conversión del gas de síntesis comprende adicionalmente la remoción del dióxido de carbono de la mezcla.
5. Un método de producción de etanol como en las reivindicaciones 3 o 4, en donde la conversión del gas de síntesis reformado comprimido en la mezcla que comprende metanol comprende además:
- 45 hacer burbujear el gas de síntesis reformado comprimido a través de una suspensión para producir metanol, en donde dicha suspensión contiene un catalizador metálico suspendido en un líquido inerte.
6. Un método de producción de etanol como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde un reactor de lecho empacado es utilizado para la producción de la mezcla que comprende etanol, en donde dicho reactor de lecho empacado contiene un catalizador compuesto de cobre, níquel, cromo, o una combinación de los mismos, adsorbido sobre un material inerte.
- 50 7. Un método de producción de etanol como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la producción de la mezcla que comprende etanol se lleva a cabo con una relación de hidrógeno con respecto a acetato de metilo desde 0:1 hasta 15:1.
- 55 8. Un método de producción de etanol como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la producción de una mezcla que comprende etanol se lleva a cabo con una relación de hidrógeno con respecto a acetato de metilo de aproximadamente 10:1.
- 60 9. Un método de producción de etanol como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la

producción de la mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua se lleva a cabo en un reactor de carbonilación de lecho empacado, en donde dicho reactor de carbonilación de lecho empacado está empacado con un material de carbón activado sobre el que se adsorbe el catalizador metálico.

- 5 10. Un método de producción de etanol como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la provisión de gas de síntesis adicionalmente comprende:
- 10 gasificación de biomasa en un gasificador de vapor que tiene un lecho fluidizado para producir una corriente de gas de síntesis.
- 15 11. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en la reivindicación 10, en donde la provisión de gas de síntesis comprende además:
- el secado de la biomasa en un secador de vapor hasta un contenido de humedad del 1% al 30% antes de la gasificación de la biomasa.
- 20 12. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en las reivindicaciones 10 o 11, en donde la gasificación de biomasa en un gasificador de vapor comprende además:
- la producción de gases de combustión calientes por la quema de un combustible; y
- 25 la transferencia de los gases de combustión calientes a una serie de tubos incrustados en el lecho fluidizado del gasificador de vapor para calentar el lecho fluidizado, en donde dicho combustible es el gas de síntesis de bajo BTU producido por gasificación de biomasa en un gasificador de soplado de aire.
- 30 13. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la gasificación de biomasa en un gasificador de vapor comprende además:
- desfogar los gases de combustión calientes a un generador de vapor de recuperación de calor del gas de combustión;
- 35 convertir el vapor del generador de vapor de recuperación de calor del gas de síntesis en vapor en el generador de vapor de recuperación de calor del gas de combustión; y
- transferir dicho vapor para gasificar la biomasa en un gasificador de vapor.
- 40 14. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en la reivindicación 13, en donde la provisión de gas de síntesis comprende además:
- el secado de la biomasa en un secador de vapor hasta un contenido de humedad de 1% a 30% o menos antes de gasificar dicha biomasa en un gasificador de vapor;
- 45 transferir el condensado del secador de vapor al generador de vapor de recuperación de calor del gas de combustión para generar vapor;
- transferir el vapor generado por el generador de vapor de recuperación de calor del gas de combustión para el secado de la biomasa en un secador de vapor.
- 50 15. Un método de producción de etanol tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde dicho combustible se selecciona del grupo que consiste de metano, gas natural, gas de vertedero, o gas obtenido por digestión anaeróbica de estiércol o biosólidos.
- 55 16. Un método de producción de etanol a partir de gas de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la provisión de gas de síntesis comprende además:
- el secado de la biomasa en un secador de vapor hasta un contenido de humedad del 1% al 30%;
- 60 gasificar la biomasa en un gasificador de vapor para producir gas de síntesis, en donde dicho gasificador es un recipiente en forma de caja que tiene paredes verticales y un techo; un lecho fluidizado que comprende arena de sílice, dolomita u olivino, o una combinación de los mismos; una parte inferior compuesta de una placa distribuidora que tiene una superficie interior y una pluralidad de orificios que la atraviesan en los que están montados cilindros que tienen tapas, en donde dichos cilindros tapados son ahuecados a fin de tener un canal que se extiende desde una cámara de sobrepresión por debajo de la placa

- 5 distribuidora que lleva el vapor y en donde dicho canal se extiende y se estrecha hasta uno o más orificios de salida perforados en dichos tapones, siendo los orificios de salida transversales a un eje longitudinal de dichos cilindros, a través de los cuales se inyecta vapor desde la cámara de sobrepresión a través de los orificios que la atraviesan en el lecho, para fluidizar uniformemente el lecho a través de los orificios de salida en una dirección paralela a un plano definido por la superficie interior de la placa distribuidora; y en donde dicho recipiente tiene una pluralidad de tubos incrustados en el lecho que transmiten gases de combustión calientes para calentar el lecho, y en donde dichos tubos son paralelos al plano de la placa distribuidora y están dispuestos en grupos en donde los tubos en dichos grupos son paralelos entre sí y tienen una orientación triangular entre sí, y en donde dicha gasificación se lleva a cabo a una temperatura de 750 a 900 grados Celsius y a una presión de 100 a 175 kPa; y en donde dichos gases de combustión calientes son producidos por gasificación de la biomasa en un gasificador de soplado de aire para producir gas de síntesis de bajo BTU y quemar dicho gas de síntesis de bajo BTU;
- 10 y que comprende además:
- 15 la etapa de convertir el gas de síntesis en una mezcla que comprende metanol y monóxido de carbono e hidrógeno que comprende hacer burbujear el gas de síntesis a través de un líquido inerte a una presión de 4.700 hasta 5.500 kPa, y una temperatura de 220 a 300 grados Celsius;
- 20 la etapa de producir la mezcla de acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua se lleva a cabo en un primer reactor de lecho empacado en presencia de un promotor, donde el catalizador metálico es acetato de iridio adsorbido sobre carbón activado, y en donde tal reacción se lleva a cabo a una presión de 900 hasta 1500 kPa, y a una temperatura de 200 a 300 grados Celsius;
- 25 la etapa de producir la mezcla que comprende etanol se lleva a cabo en un segundo reactor de lecho empacado en presencia de un catalizador de hidrogenación, en donde el catalizador de hidrogenación está compuesto por cobre, níquel y cromo adsorbidos sobre un material inerte,
- 30 en donde la producción de la mezcla que comprende etanol se lleva a cabo a una temperatura de 160 a 300 grados Celsius, y a una presión de 3.500 a 4.500 kPa;
- la etapa de separación de la mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua para producir una fracción de ácido acético, y una fracción de agua; y
- 35 la adición de la fracción de ácido acético al reactor para producir etanol.

Figura 1B

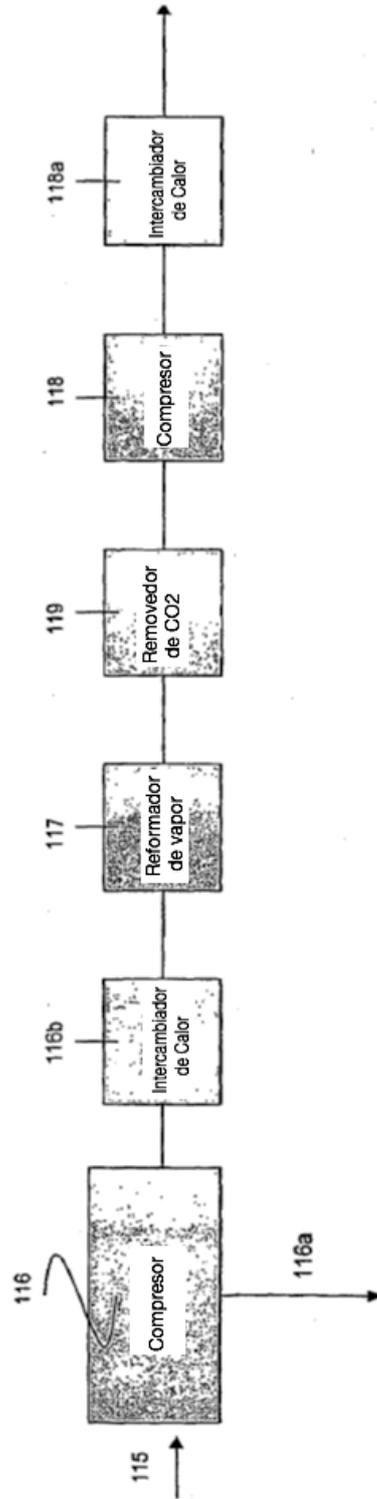


Figura 1C

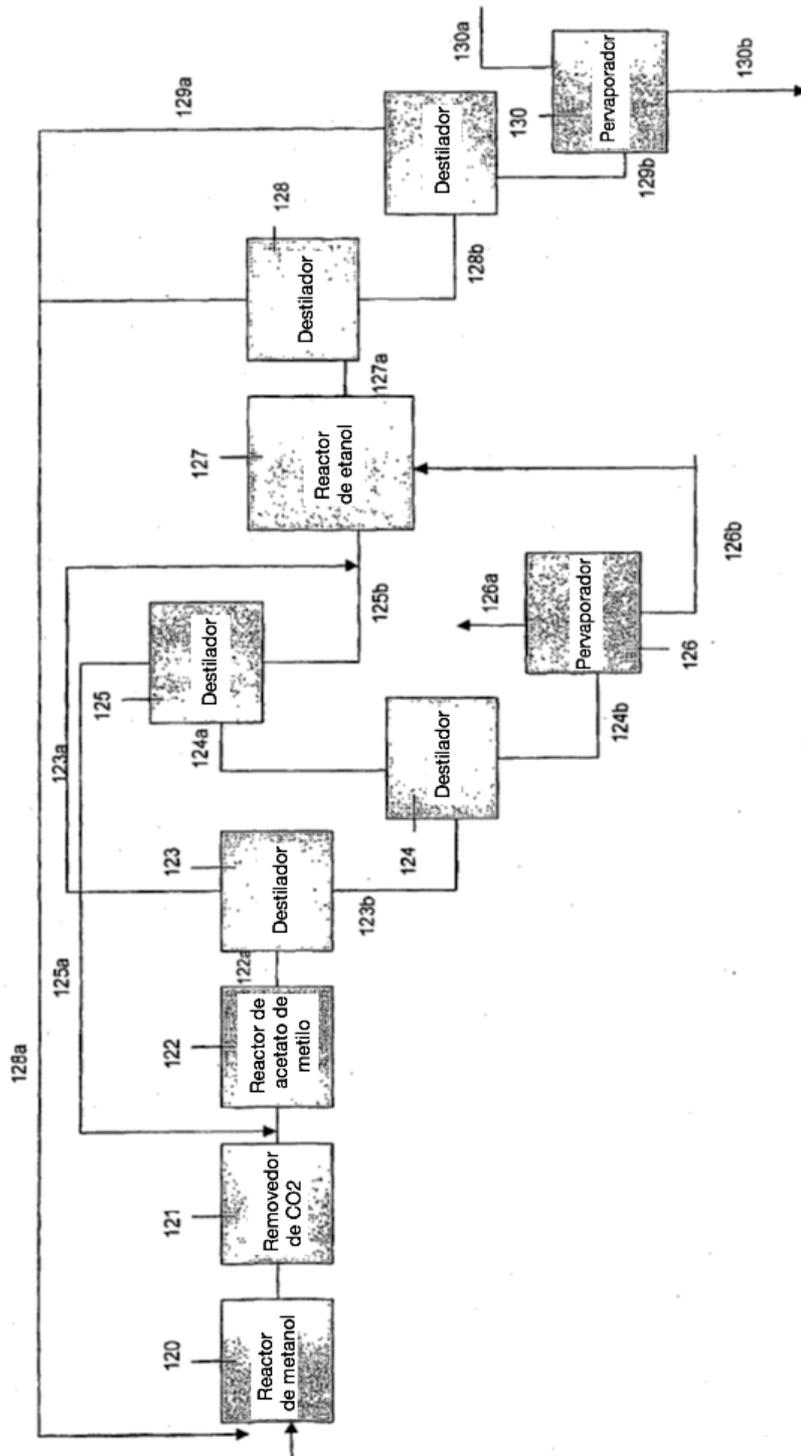


Fig. 2

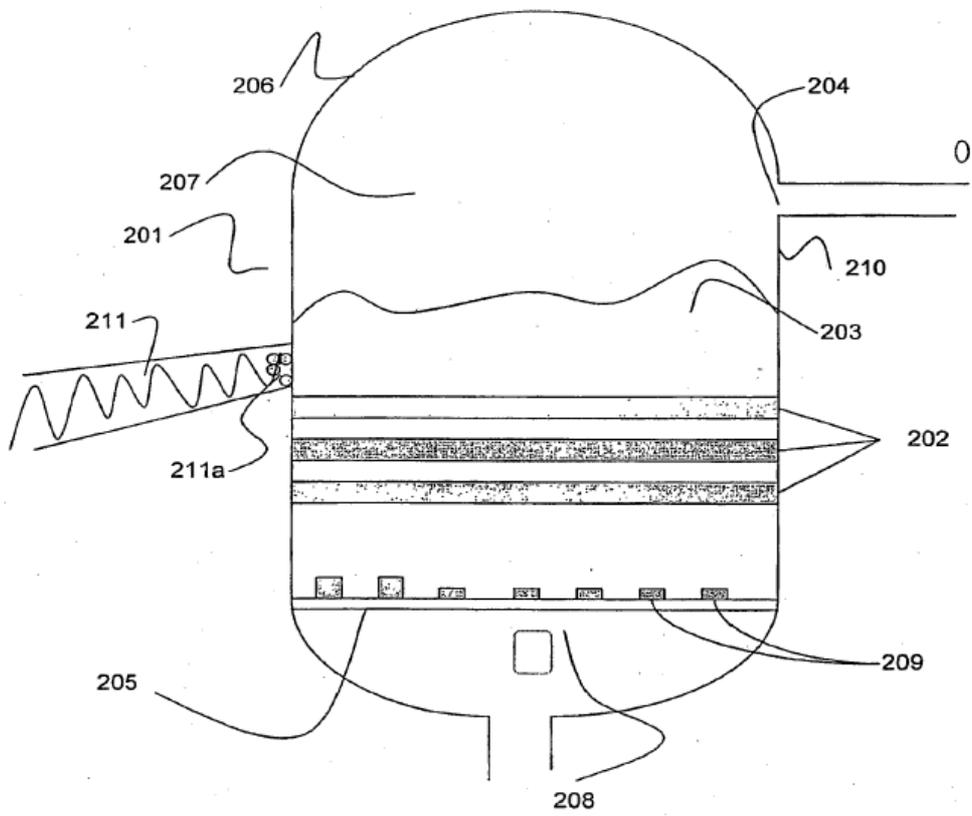


Fig 2A

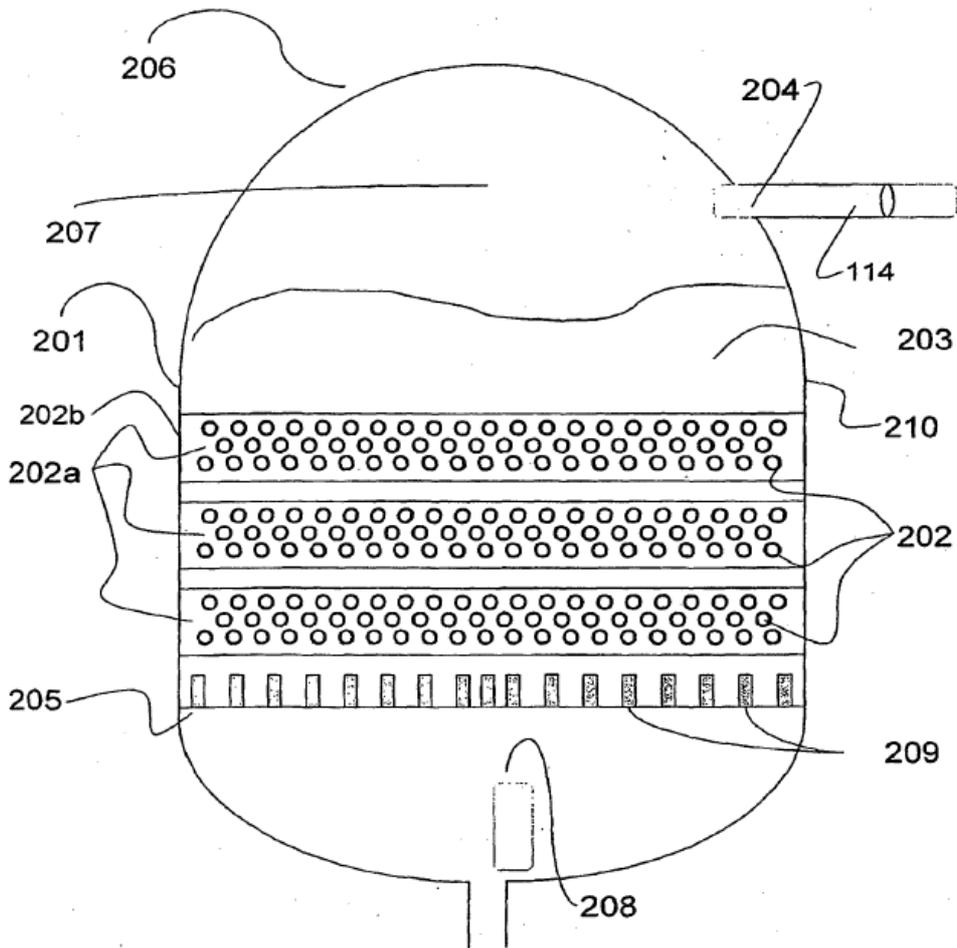


Fig 3

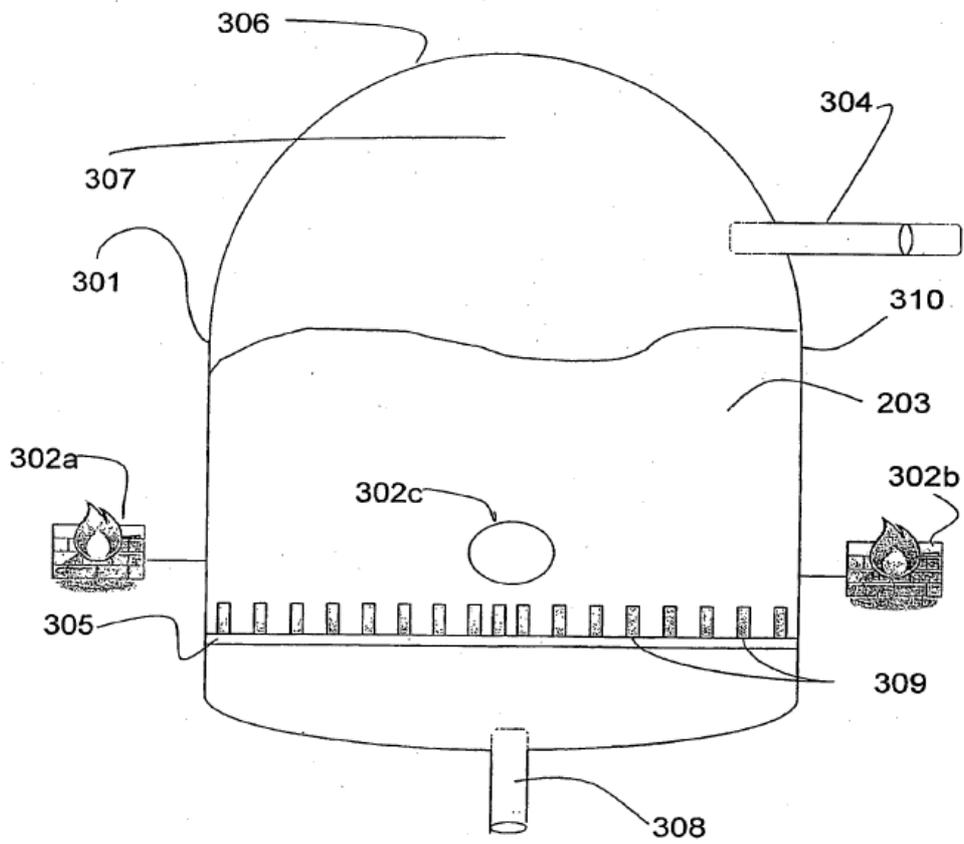


Fig. 4

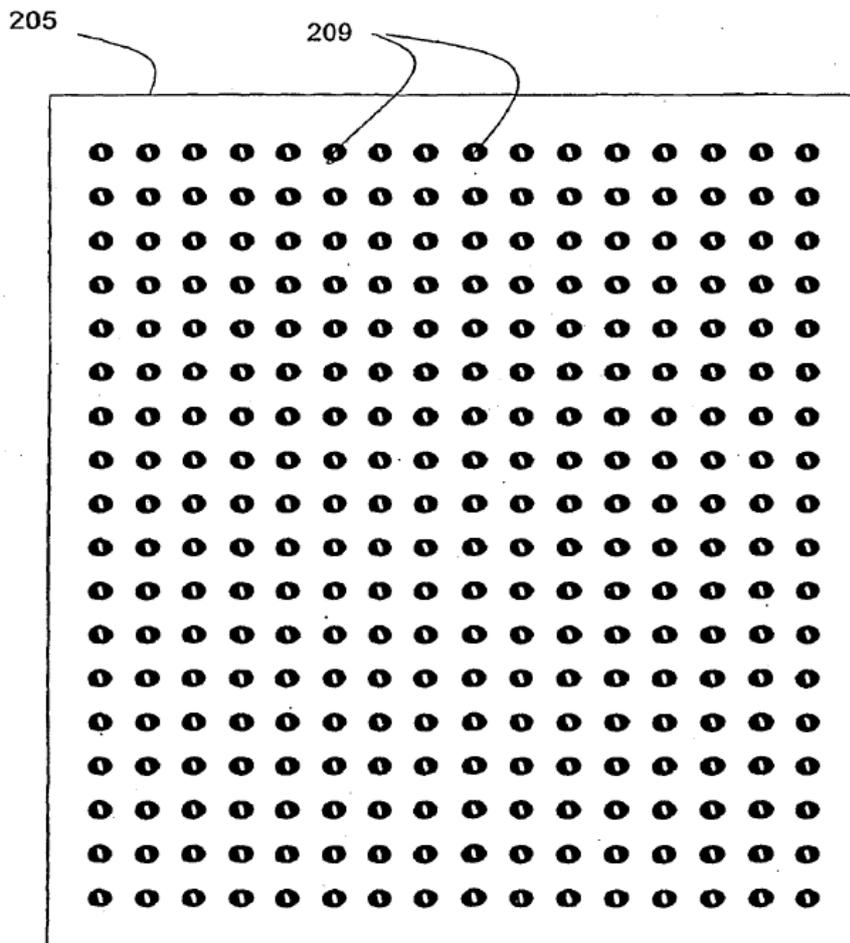


Fig. 5

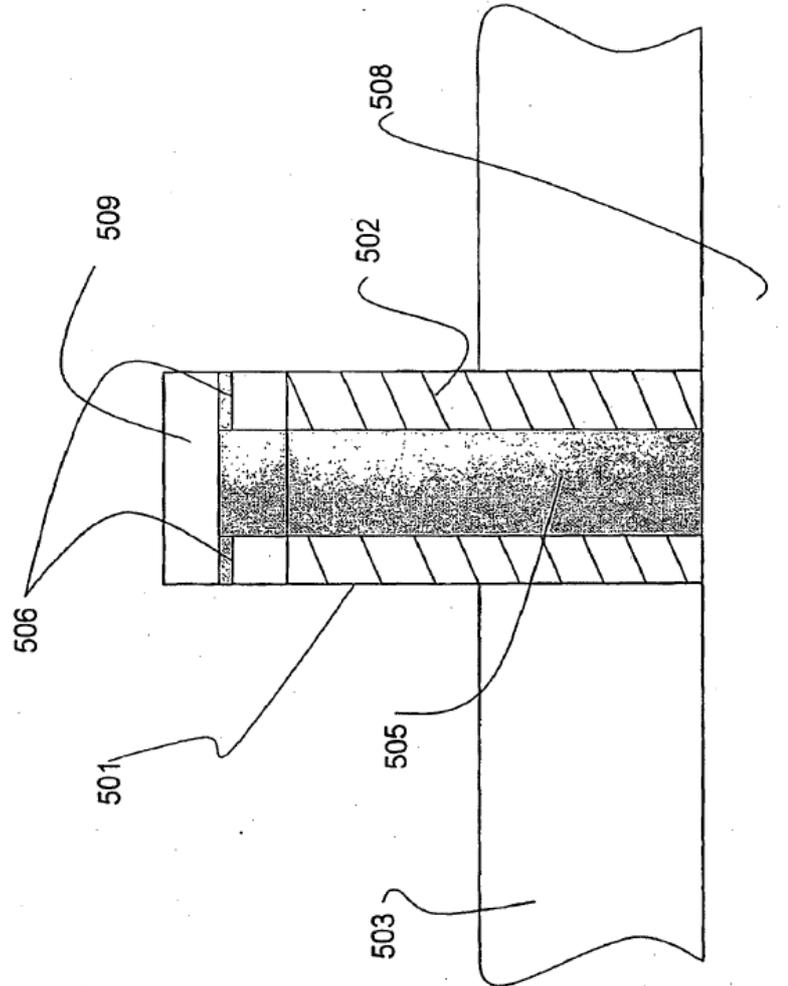


Fig. 6

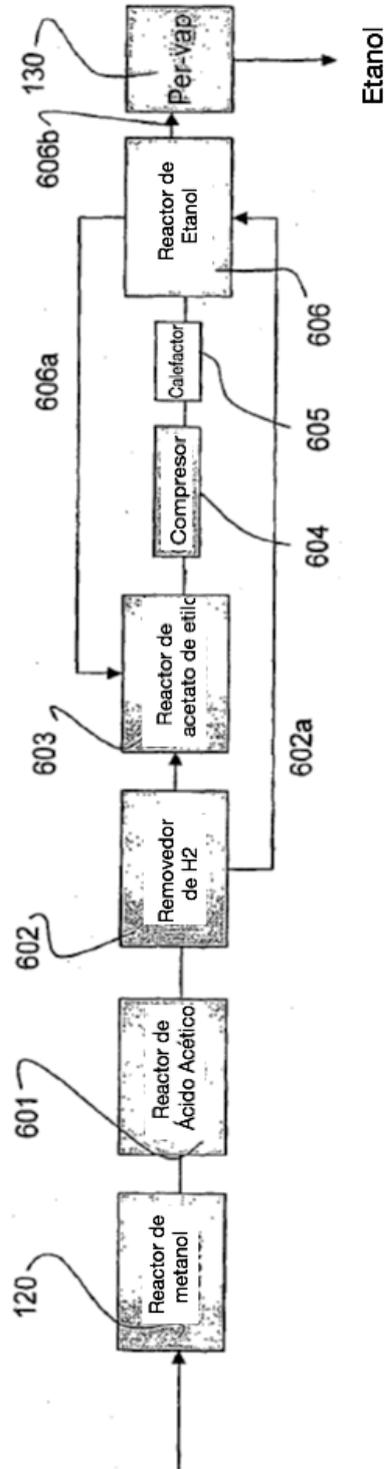


Fig. 7

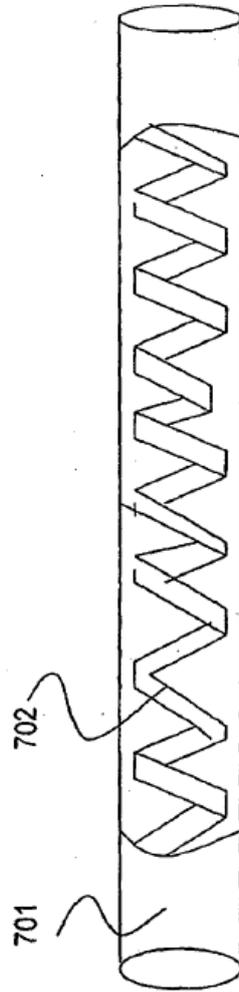


Fig. 8

