

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 494**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00 (2006.01)

C07H 3/06 (2006.01)

C07H 3/04 (2006.01)

C07H 3/02 (2006.01)

C13K 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07830334 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2075347**

54 Título: **Método y sistema para sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica**

30 Prioridad:

26.10.2006 JP 2006291194

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

13.04.2016

73 Titular/es:

**KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA
(100.0%)**

**1-1, Higashikawasaki-cho 3-chome Chuo-ku
Kobe-shi, Hyogo 650-8670, JP**

72 Inventor/es:

**NAGAHAMA, TAKESHI y
IZUMI, NORIAKI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 566 494 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

Método y sistema para sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un método de hidrólisis y a un sistema para producir de forma eficaz sacáridos a partir de biomasas, particularmente biomasas celulósicas, usadas como materiales de partida.

Descripción de la técnica relacionada

15 Como parte de la utilización de energía de la biomasa, se han realizado intentos para obtener etanol (bioetanol) por hidrólisis de celulosa o hemicelulosa, que son los constituyentes principales de las plantas. Se planea que el etanol obtenido de ese modo se utilice como combustible para mezclar con combustible de automóvil o como combustible alternativo para la gasolina.

20 Los constituyentes principales de las plantas incluyen celulosa (un polímero de glucosa, que es un sacárido C6 que comprende seis átomos de carbono), hemicelulosa (un polímero de un sacárido C5 que comprende cinco átomos de carbono y un sacárido C6), lignina, almidón, y similares. El etanol se produce a partir de sacáridos, tales como un sacárido C5, un sacárido C6, y un oligosacárido que es un complejo de estos sacáridos, usados como materiales de partida, mediante la acción de la fermentación de una levadura fúngica o similar.

25 Se prevé el uso industrial de tres métodos de hidrólisis de una biomasa celulósica que comprende celulosa, hemicelulosa o similar en sacáridos, que incluyen: 1) un método de hidrólisis de tal biomasa mediante la potencia oxidativa de un ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico; 2) un método de hidrólisis de tal biomasa mediante levadura; y 3) un método que utiliza la potencia oxidativa de agua supercrítica, agua subcrítica o similar. Sin embargo, el método hidrolítico 1) que usa un ácido requiere necesariamente un tratamiento para neutralizar el ácido añadido después de la hidrólisis de la celulosa o la hemicelulosa en sacáridos y antes de la fermentación de los sacáridos en etanol debido a que el ácido añadido actúa como inhibidor frente a la fermentación de la levadura o similar. El coste de tal tratamiento hace difícil poner en práctica este método en vista del aspecto económico.

35 La perspectiva para la realización a escala industrial el método de hidrólisis 2) que usa levadura es todavía incierta en vista de la rentabilidad debido a que aún no se ha encontrado una levadura eficaz para el método 2) y, si se encontrara, se espera que tal levadura acarree un alto coste de producción de la misma, aunque el método 2) se puede llevar a cabo mediante un proceso a temperatura normal y presión normal.

40 En cuanto al método 3) de hidrólisis de celulosa o similar en sacáridos mediante el uso de agua supercrítica o subcrítica, el documento de Patente 1 ha desvelado un método de producción de polisacáridos insolubles en agua, que se caracteriza por la hidrólisis de polvo celulósico al poner en contacto el polvo con agua caliente presurizada de 240 a 340 °C. El documento de Patente 2 ha desvelado un método que incluye: hidrolizar astillas de biomasa con agua caliente presurizada a una presión de vapor saturada o superior de 140 a 230 °C durante un período de tiempo predeterminado para extraer la hemicelulosa; y a continuación llevar a cabo la hidrólisis usando agua caliente presurizada calentada a una temperatura no inferior a la temperatura de hidrólisis de la celulosa para extraer celulosa. El documento de Patente 3 ha desvelado un método de producción de glucosa y/o celo-oligosacárido soluble en agua, que se caracteriza por que la celulosa que tiene un grado de polimerización medio no inferior a 100 se hidroliza mediante las etapas de: poner en contacto la celulosa con agua supercrítica o subcrítica a una temperatura no inferior a 250 °C y no superior a 450 °C y a una presión no inferior a 15 MPa y no superior a 450 MPa durante un período de tiempo no inferior a 0,01 segundos y no superior a 5 segundos; enfriar la celulosa; y a continuación poner la celulosa en contacto con agua subcrítica a una temperatura no inferior a 250 °C y no superior a 350 °C y a una presión no inferior a 15 MPa y no superior a 450 MPa durante un período de tiempo no inferior a 1 segundo y no superior a 10 minutos.

55 Por otra parte, el documento de Patente 4 ha desvelado un método de tratamiento de un residuo de tipo biomasa, que incluye: colocar un objeto para tratamiento que contiene un disolvente que contiene alcohol de bajo peso molecular como componente principal y el residuo de tipo biomasa en un recipiente cerrado; y tratar el objeto mediante presurización y calentamiento del interior del recipiente cerrado de modo que el alcohol de bajo peso molecular alcance su estado supercrítico. Además, el documento de Patente 5 ha desvelado un método de hidrólisis y licuefacción de biomasa, que incluye tratar una biomasa celulósica mediante el uso de un disolvente mixto preparado por adición al 5-20 % el volumen de agua a un alcohol alifático C1 a C8 en condiciones supercríticas o subcríticas del alcohol.

65 Documento de Patente 1: Publicación Provisional de Patente Japonesa Nº 2000-186102

Documento de Patente 2: Publicación Provisional de Patente Japonesa Nº 2002-59118

Documento de Patente 3: Publicación Provisional de Patente Japonesa Nº 2003-212888

Documento de Patente 4: Publicación Provisional de Patente Japonesa N° 2001-170601

Documento de Patente 5: Publicación Provisional de Patente Japonesa N° 2005-296906

5 Los documentos de Patente US 4.992.105, WO 96/25553 y US 4.941.944 desvelan métodos de hidrólisis de materiales celulósicos que implican el uso de temperaturas y presiones elevadas. En el documento de Patente WO 96/09882 se desvela un método de hidrólisis de materiales orgánicos que comprende el uso de una pluralidad de recipientes de reacción presurizados.

10 En comparación con el método hidrolítico que usa un ácido fuerte, el método de sacarificación hidrolítica de celulosa y hemicelulosa como constituyentes principales de una biomasa mediante el uso de agua supercrítica o subcrítica a alta temperatura y alta presión requiere un coste de procesamiento inferior y es más ecológico debido a que este método no requiere ningún tratamiento de neutralización de ácido. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que sin una refrigeración inmediata después de la finalización de la hidrólisis, los sacáridos producidos de ese modo se degradarían en gran medida a ácidos orgánicos o similar debido a que el uso de agua supercrítica o subcrítica hace que la celulosa y la hemicelulosa se hidrolicen completamente en los sacáridos en varios segundos a varios minutos debido a su fuerte poder oxidativo.

15 Con un sistema pequeño a escala de laboratorio para la hidrólisis, parece que tal degradación se puede prevenir mediante la refrigeración rápida del agua supercrítica o subcrítica en el recipiente de calentamiento. Con un sistema de hidrólisis a escala industrial, sin embargo, es muy difícil refrigerar una gran cantidad de agua supercrítica o subcrítica en un período de tiempo corto. Por esta razón, el método de hidrólisis de biomasa celulósica que usa agua supercrítica o subcrítica a alta temperatura y alta presión, cuando se aplica a un sistema a escala de una planta, proporcionará un bajo rendimiento de sacáridos, lo que conforma uno de los factores que evitan que este método se ponga en práctica.

20 Cuando se usa una gran cantidad de agua supercrítica o subcrítica, la suspensión se tiene que calentar con una gran cantidad de energía, lo que conforma un factor que aumenta el coste de procesamiento. El método de hidrólisis de biomasa celulósica, que somete una suspensión que contiene alcohol o similar como disolvente a hidrólisis en condiciones supercríticas o subcríticas, requiere una presión de vapor muy elevada y, por lo tanto, requiere una mayor cantidad de energía y tiene que usar un sistema que tenga una elevada resistencia a la presión.

25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método y un sistema para hidrolizar celulosa y/o hemicelulosa contenida en una biomasa en monosacáridos y oligosacáridos (en lo sucesivo en el presente documento denominados "sacáridos") mediante el uso de agua a alta temperatura y alta presión en condiciones subcríticas, cuyo método y sistema son excelentes en eficacia térmica y rendimiento de sacáridos.

30 Sumario de la invención

35 El inventor de la presente invención ha descubierto que en la hidrólisis de celulosa o hemicelulosa en sacáridos mediante el uso de agua a alta temperatura y alta presión en condiciones subcríticas es posible refrigerar una gran cantidad de suspensión a una temperatura no superior a la temperatura de hidrólisis de la celulosa evitando de ese modo que los sacáridos se degraden en ácidos orgánicos o similar así como ahorrar energía por recuperación de energía térmica, al someter la suspensión contenida en un recipiente de presión en condiciones de alta temperatura y alta presión a una evaporación por expansión instantánea de vapor en un recipiente de presión que se carga con una suspensión de una biomasa celulósica y se calienta a medio camino. De ese modo, se ha conseguido la presente invención.

40 Específicamente, la presente invención se refiere un método de sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica con el uso de recipientes de presión plurales, comprendiendo el método una etapa de carga, una etapa de calentamiento, una etapa de hidrólisis, una etapa de disminución de temperatura, y una etapa de descarga que se llevan a cabo secuencialmente mediante cada uno de dichos recipientes de presión, en el que:

45 dicha etapa de carga es una etapa de carga de una suspensión preparada por molienda de dicha biomasa celulósica y a continuación mezcla de dicha biomasa celulósica molida de ese modo con agua en cada uno de dichos recipientes de presión;

50 dicha etapa de calentamiento es una etapa de cierre hermético del recipiente de presión y calentamiento de dicha suspensión;

dicha etapa de hidrólisis es una etapa de hidrólisis de la celulosa y/o la hemicelulosa contenidas en dicha biomasa celulósica en sacáridos mediante el poder oxidativo del agua a alta temperatura y alta presión;

55 dicha etapa de disminución de temperatura es una etapa de evaporación por expansión instantánea de vapor de la suspensión a alta temperatura y alta presión contenida en el recipiente de reacción para disminuir la temperatura del mismo;

60 dicha etapa de descarga es una etapa de retirada de la suspensión fuera del recipiente de presión;

65 se requiere el mismo tiempo para completar las cuatro etapas respectivas distintas de dicha etapa de hidrólisis; el tiempo requerido para completar dicha etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural) mayor que el tiempo requerido para completar cada una de las otras cuatro etapas; y el número de recipientes de presión usado es un múltiplo de $(4 + n)$;

mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de carga, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de descarga de modo que permita que se produzca el intercambio de calor entre la suspensión que se carga en el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de carga y la suspensión que se descarga del recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de descarga; y

mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de calentamiento, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de disminución de temperatura y permite que se realice una recuperación de calor mediante el suministro de vapor de expansión instantánea descargado desde el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de disminución de temperatura al recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento.

La presente invención también se refiere a un sistema para la sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica, que comprende recipientes de presión plurales configurados cada uno para llevar a cabo etapas secuenciales que incluyen:

una etapa de carga de carga de una suspensión preparada por molienda de dicha biomasa celulósica y a continuación mezcla de dicha biomasa celulósica molida de ese modo con agua en el recipiente de presión; una etapa de calentamiento de cierre hermético del recipiente de presión y calentamiento del recipiente de presión; una etapa de hidrólisis para hidrolizar la celulosa y/o la hemicelulosa contenida en dicha biomasa celulósica en sacáridos mediante el poder oxidativo del agua a alta temperatura y alta presión;

una etapa de disminución de temperatura de evaporación por expansión instantánea de vapor de la suspensión a alta temperatura y alta presión contenida en el recipiente de presión para disminuir la temperatura del mismo; y una etapa de descarga de retirada de la suspensión fuera del recipiente de presión, en el que:

se requiere el mismo tiempo para completar las cuatro etapas respectivas distintas de dicha etapa de hidrólisis; el tiempo requerido para completar dicha etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural) mayor que el tiempo requerido para completar cada una de las otras cuatro etapas; y el número de recipientes de presión usado es un múltiplo de $(4 + n)$;

mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de carga, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de descarga de modo que permita que se produzca el intercambio de calor entre la suspensión que se carga en el recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de carga y la suspensión que se descarga del recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de descarga; y

mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de calentamiento, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de disminución de temperatura y permite que se realice una recuperación de calor mediante el suministro de vapor de expansión instantánea descargado desde el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de disminución de temperatura al recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento.

En el método y sistema a la sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica de acuerdo con la presente invención, se llevan a cabo cinco etapas de proceso en cada uno de los recipientes de presión plurales. Mediante la conexión del recipiente de presión en la etapa de disminución de temperatura a otro recipiente de presión en la etapa de calentamiento, la suspensión en el recipiente de presión en la etapa de disminución de temperatura se puede refrigerar rápidamente mediante evaporación por expansión instantánea de vapor. Al mismo tiempo, la suspensión en el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento se puede calentar mediante vapor de expansión instantánea a alta temperatura, mediante lo cual se puede ahorrar la energía requerida para calentar la suspensión.

Mediante la reducción de la presión interna del recipiente de presión de la parte de la fase gaseosa, no existe ningún peligro de que los componentes disueltos y los sólidos contenidos de la suspensión se trasladen para obstruir la boquilla y la tubería para el paso del vapor de expansión instantánea. Además, no existe ninguna necesidad de proporcionar un controlador de temperatura especial o similar. En el suministro del lado precalentado (es decir, el recipiente de presión en la etapa de calentamiento) con vapor de expansión instantánea, el precalentamiento de la suspensión se vuelve más eficaz mediante el suministro de vapor de expansión instantánea en la suspensión.

El método y sistema para sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica de acuerdo con la presente invención permite que se produzca el intercambio de calor entre la suspensión que se descarga (desagua) del recipiente de presión en la etapa de descarga y la suspensión que se carga en otro recipiente de presión en la etapa de carga, haciendo posible de ese modo ahorrar además la energía requerida para calentar la suspensión.

Se requiere el mismo tiempo para completar las cuatro etapas respectivas distintas a la etapa de hidrólisis y el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural) mayor que el tiempo requerido para completar las otras cuatro etapas respectivas, el número de los recipientes de presión usado es preferentemente un múltiplo de $(4 + n)$. Cuando el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis es n veces mayor que el requerido para completar cualquier otra etapa, el número de recipientes de presión para llevar a cabo la etapa de hidrólisis es preferentemente n veces mayor que el número de recipientes de presión para llevar a cabo las otras etapas. Con esta característica, las etapas secuenciales se pueden llevar a cabo sin dificultad mientras que se lleva a cabo la recuperación de calor dos veces.

5 Cuando la etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 140 °C y no superior a 180 °C, la hemicelulosa se puede hidrolizar en sacáridos (que incluyen principalmente monosacáridos C5). Una biomasa que contiene una gran cantidad de hemicelulosa se procesa preferentemente en condiciones relativamente moderadas debido a que el procesamiento a alta temperatura hace que los monosacáridos C5 y similares se degraden en ácidos orgánicos y similares.

10 Después de esto, la suspensión resultante de la etapa de descarga se somete a una separación sólido-líquido; el contenido sólido producido después de la elución de la hemicelulosa hidrolizada en el lado del disolvente se separa para su uso como suspensión de partida reciente; la suspensión de partida se somete de nuevo a la etapa carga; y la etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C. Al hacerlo de ese modo, la celulosa se puede hidrolizar en sacáridos (que incluyen principalmente monosacáridos C6).

15 La hemicelulosa contenida en la biomasa se hidroliza en primer lugar en sacáridos a una temperatura no inferior a 140 °C y no superior a 180 °C y a continuación la biomasa se somete a una separación sólido-líquido. De ese modo, la celulosa se puede separar en forma de un sólido. La suspensión que comprende la celulosa obtenida de ese modo se somete a la etapa de carga y a continuación a la etapa de hidrólisis a una temperatura no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C. De ese modo, la celulosa se puede hidrolizar en sacáridos. Este proceso es eficaz para una biomasa que contiene celulosa y hemicelulosa en cantidades básicamente iguales.

20 Cuando la etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C, la celulosa se puede hidrolizar en sacáridos (que incluyen principalmente monosacáridos C6). En el caso de una biomasa que tiene un alto contenido de celulosa, un proceso para hidrolizar solo la celulosa en sacáridos a una temperatura relativamente alta es más eficaz debido a que la necesidad de tener en consideración la degradación de la hemicelulosa es baja.

25 Preferentemente, la etapa de carga incluye la adición de etanol en una cantidad no inferior a un 2 % de moles y no superior a un 10 % de moles a la suspensión de partida. La adición de una pequeña cantidad de etanol a la suspensión de partida hace que disminuya la velocidad de reacción de hidrólisis de la celulosa y/o la hemicelulosa en sacáridos mediante el agua subcrítica. De ese modo, se puede ajustar el tiempo de hidrólisis de la celulosa y/o la hemicelulosa en la etapa de hidrólisis de modo que se facilite la inhibición de la degradación en ácidos orgánicos y similares, aumentando de ese modo el rendimiento.

35 El etanol añadido a la suspensión de partida se transfiere en su mayor parte al vapor de expansión instantánea en la etapa de disminución de temperatura y a continuación se recoge en la suspensión en otro recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento. La solución acuosa que contiene sacáridos, que se retira de cada recipiente de presión mediante la etapa de descarga, se somete a fermentación de etanol y se convierte de este modo en bioetanol. Si queda etanol en la fase inicial de la fermentación de etanol, la fermentación mediante la levadura queda inhibida por tal etanol residual. La invención de acuerdo con la reivindicación 5 tiene la característica de que es difícil de inhibir la fermentación de etanol debido a que el método puede reducir la cantidad de etanol en la suspensión que contiene celulosa y/o hemicelulosa que se obtiene después de la etapa de descarga mientras se mantiene una concentración de etanol deseada en la etapa de hidrólisis.

40 Como se desvela en el documento de patente 4 o 5, cuando el medio que comprende alcohol o similar como componente mayoritario se lleva a su condición subcrítica, la presión interna del recipiente de presión se hace tan alta como o mayor de 12 MPa a 280 °C, por ejemplo. Por el contrario, con la invención de acuerdo con la reivindicación 3, la presión interna del recipiente de presión no alcanza más de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 9,7 MPa a 280 °C, que es la misma temperatura. De ese modo, el método de acuerdo con la presente invención es capaz de ahorrar energía de presurización mientras que permite que la resistencia a la presión del recipiente de presión sea inferior, ofreciendo de ese modo un mérito económico.

50 Los anteriores y otros objetivos, características y ventajas asociadas de la presente invención serán más evidentes a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada de la invención junto con las figuras acompañantes.

55 [Ventaja de la invención]

De acuerdo con la presente invención, se puede hidrolizar la celulosa y/o la hemicelulosa contenida en una biomasa celulósica en sacáridos con un rendimiento elevado a un bajo coste con el uso de recipientes de presión plurales. Además, la presente invención puede ahorrar el consumo calórico en aproximadamente un 60 % y por lo tanto tiene un mérito económico muy excelente debido a que se puede recuperar fácilmente el calor desprendido desde un recipiente de presión para llevar a cabo otra etapa y se utiliza para precalentar a una temperatura adecuada la reacción de sacarificación hidrolítica.

Breve descripción de las figuras

65 La Figura 1 es un gráfico que ilustra un procedimiento para operar un sistema de sacarificación hidrolítica de acuerdo con la realización 1;

la Figura 2 es un gráfico de programación temporal para operar el sistema de sacarificación hidrolítica de la realización 1 como un sistema discontinuo de secuenciación;

la Figura 3 es un gráfico de programación temporal para operar un sistema de sacarificación hidrolítica de la realización 2 como un sistema discontinuo de secuenciación;

5 la Figura 4 es un gráfico que representa la relación entre el tiempo de reacción de la sacarificación hidrolítica de una biomasa y el rendimiento de sacáridos (%); y

la Figura 5 es un gráfico de programa temporal para operar un sistema de sacarificación hidrolítica de la realización 3 como sistema discontinuo de secuenciación.

10 Descripción detallada de las realizaciones preferentes

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán realizaciones de la presente invención con referencia apropiada a las figuras. La realización 2 no forma parte de la invención pero sirve para ilustrar las etapas de proceso que se pueden usar en la invención reivindicada y los sistemas adaptados para llevar a cabo tales etapas de

15 proceso.

Realización 1

20 Por referencia a la Figura 1, se hará una descripción de un procedimiento para operar un sistema de sacarificación hidrolítica configurado para llevar a cabo cinco etapas de proceso en total y usar cinco recipientes de presión de acuerdo con la realización 1.

25 En primer lugar, se tritura una biomasa celulósica (por ejemplo, una biomasa de vegetación que comprende bagazo, residuos de remolacha azucarera, pajas o similar) hasta tamaños no superiores a varios milímetros y a continuación se mezclan con agua o una solución acuosa diluida de etanol (2 a 10 % en moles) para preparar una suspensión que tiene una concentración de materia sólida de aproximadamente un 30 %. La suspensión obtenida de ese modo (suspensión de partida) se carga en un recipiente de presión N° 1, como se muestra en la Figura 1(a) (etapa de carga). Dado que no hay energía térmica liberada en ningún otro recipiente de presión en el momento en que el sistema de sacarificación hidrolítica empieza a operar, la suspensión de partida no se puede precalentar mediante

30 intercambio de calor.

Los recipientes de presión N° 1 a 5 llevan a cabo cada uno repetidamente la secuencia de etapas de proceso: etapa de carga → etapa de calentamiento → etapa de hidrólisis → etapa de disminución de temperatura → etapa de

35 descarga, y los cuatro recipientes de presión N° 2 a 5 operan cada uno con un retraso temporal que corresponde a una etapa de proceso. En el caso de las Figuras 1(a) a 1(e), cuando el recipiente de presión N° 1 está en la etapa de carga, los recipientes de presión N° 2 a 5 están en la etapa de descarga, la etapa de disminución de temperatura, la etapa de hidrólisis y la etapa de calentamiento, respectivamente.

40 En las Figuras 1(a) a 1(e), las expresiones "precalentamiento y carga", "precalentamiento y calentamiento", "calentamiento", "expansión instantánea" y "drenaje" representan la etapa de carga, la etapa de calentamiento, la etapa de hidrólisis, la etapa de disminución de temperatura y la etapa de descarga, respectivamente.

45 En los casos en los que el sistema de sacarificación hidrolítica ya está en operación y la segunda o posterior etapa de carga se va llevar a cabo en el recipiente de presión N° 1, se permite que se produzca intercambio de calor entre la suspensión (que contiene sacáridos) que se va a descargar (o drenar) del recipiente de presión N° 2 en la etapa de descarga y la suspensión de partida que se va a cargar el recipiente de presión N° 1, precalentando de ese modo la suspensión de partida.

50 Posteriormente, el recipiente de presión N° 1 se cierra herméticamente (etapa de calentamiento). En este momento, el recipiente de presión N° 4 está en la etapa de disminución de temperatura como se muestra en la Figura 1(b). Por esta razón, el gas a alta temperatura presente en la parte superior del recipiente de presión N° 4 se suministra como vapor de expansión instantánea al recipiente de presión N° 1 con el fin de recuperar calor (como se ha descrito anteriormente, el vapor de expansión instantánea se suministra preferentemente a la solución acuosa contenida en el recipiente de presión). Como resultado, la temperatura de la suspensión contenida en el recipiente de presión N° 1

55 aumenta adicionalmente, mediante lo cual se puede ahorrar la energía requerida para llevar la suspensión a su estado subcrítico.

60 Posteriormente, el interior del recipiente de presión N° 1 se calienta usando una fuente de calor, tal como una corriente a alta temperatura, para llevar la suspensión a su estado subcrítico, como se muestra en la Figura 1(c) (etapa de hidrólisis). Preferentemente, se añade previamente etanol a la suspensión de partida hasta una concentración no inferior a un 2 % en moles y no superior a un 10 % en moles. La adición de etanol permite que se ralentice de la velocidad de reacción de hidrólisis, haciendo de ese modo fácil controlar la reacción de hidrólisis de la celulosa o la hemicelulosa en la etapa de hidrólisis.

La "etapa de hidrólisis", como se usa en la presente invención, pretende incluir no solo el tiempo durante el cual la suspensión está en el estado subcrítico, sino también el tiempo requerido para calentar la suspensión que tiene que elevar su temperatura mediante la etapa de calentamiento hasta que la suspensión se lleva a su estado subcrítico.

5 Si se añade etanol a la suspensión de partida en una concentración superior a un 10 % en moles, el tiempo de hidrólisis se hace mayor de lo necesario mientras que al mismo tiempo el recipiente de presión necesita tener una resistencia a la presión mayor. Además, la suspensión descargada (o drenada) mediante la etapa de descarga contiene una alta concentración de etanol residual. Por estas razones, la adición de demasiado etanol perjudica el valor práctico de la invención.

10 Posteriormente, el recipiente de presión N° 1 que ha pasado un tiempo de hidrólisis apropiado se conecta al recipiente de presión N° 3 en la etapa de precalentamiento con el fin de suministrar, en forma de vapor de expansión instantánea, la suspensión a alta temperatura presente en la parte inferior del recipiente de presión N° 1 en el recipiente de presión N° 3, como se muestra en la Figura 1(d). Al hacer esto, el interior del recipiente de presión N° 1 se refrigera rápidamente a una temperatura inferior a la temperatura de sacarificación hidrolítica, haciendo de ese modo posible detener la reacción de degradación de sacáridos en ácidos orgánicos o similares. Al mismo tiempo, aumenta la temperatura de la suspensión en el recipiente de presión N° 3.

20 Con el fin de que la hemicelulosa contenida en la biomasa se sacarifique hidrolíticamente en la etapa de hidrólisis, la temperatura de la suspensión se ajusta dentro del intervalo de temperatura de 140 °C a 180 °C lo que permite que solo se sacarifique hidrolíticamente la hemicelulosa, sin aumentarse dentro del intervalo de temperatura (240 °C a 280 °C) que permite que se sacarifique hidrolíticamente la celulosa. Por otra parte, con el fin de que la celulosa contenida en la biomasa se sacarifique hidrolíticamente, la temperatura de la suspensión se aumenta dentro del intervalo de temperatura (240 °C a 280 °C) lo que permite que se sacarifique hidrolíticamente la celulosa.

25 Posteriormente, el recipiente de presión N° 1 cuya temperatura ha disminuido y cuya presión ha disminuido a una presión normal o a una presión cercana a la presión normal se abre y la suspensión que contiene sacáridos se descarga (o drena) del mismo, como se muestra en la Figura 1(e) (etapa de descarga). En el caso de que la suspensión se haya sometido a una temperatura de 240 °C a 280 °C en la etapa de hidrólisis, la temperatura de la suspensión en la etapa de descarga es de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 150 °C. Por esta razón, se permite que se produzca intercambio de calor entre la suspensión en el recipiente de presión N° 1 en la etapa de descarga y la suspensión que se carga en el recipiente de presión N° 5. Al hacer esto, es posible que calentar la suspensión que se carga el recipiente de presión N° 5 así como enfriar la suspensión que se retira del recipiente de presión N° 1.

35 Aunque se ha realizado principalmente la descripción del procedimiento de operación para el recipiente de presión N° 1 por referencia a las Figuras 1(a) a 1(e), los recipientes de presión N° 2 a 5 también se operan cada uno de acuerdo con el mismo procedimiento. Con respecto a los recipientes de presión distintos del recipiente de presión N° 1, las operaciones de recuperación del calor residual (es decir, intercambio de calor) que usan vapor de expansión instantánea y suspensión a alta temperatura están parcialmente omitidas en las Figuras 1(a) a 1(e). Sin embargo, es innecesario decir que la recuperación de calor residual (es decir, intercambio de calor) se lleva a cabo para cada uno de estos recipientes de presión de la misma manera que para el recipiente de presión N° 1.

45 Los sacáridos y el contenido sólido residual coexisten en la suspensión descargada (o drenada) mediante la etapa de descarga y refrigerada mediante intercambio de calor. Cuando la temperatura de la etapa de hidrólisis está dentro del intervalo de 140 °C a 180 °C, el contenido sólido residual comprende celulosa y lignina como componentes principales. Cuando la temperatura de la etapa de hidrólisis está dentro del intervalo de 240 °C a 280 °C, el contenido sólido residual comprende lignina como componente principal.

50 Después de que el contenido sólido residual de la suspensión se haya retirado mediante separación sólido-líquido, el líquido resultante se somete a fermentación de etanol utilizando la acción de fermentación y similar de la levadura, proporcionando de ese modo bioetanol. Dado que la técnica de fermentación de etanol se conoce bien, la descripción de la misma se omite el presente documento. Los sacáridos obtenidos mediante la presente invención se pueden convertir en bioetanol mediante un proceso de fermentación conocido distinto de la fermentación de levadura.

55 Por referencia a la Figura 2, se realizará la descripción de una programación temporal para la operación del sistema de sacarificación hidrolítica que usa los cinco recipientes de presión que se muestran en las Figuras 1(a) a 1(e) como un sistema discontinuo de secuenciación. En la Figura 2, el tiempo requerido para completar cada etapa del proceso es cinco minutos.

60 Inicialmente, el recipiente de presión N° 1 lleva a cabo la etapa de carga y, posteriormente, los recipientes de presión N° 2 a 5 llevan a cabo la etapa de carga secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos desde un recipiente de presión al siguiente. Cada recipiente de presión repite las cinco etapas secuenciales: [C] → [PH] → [GL] → [F] → [DC] y, por lo tanto, un ciclo del proceso de sacarificación hidrolítica para una biomasa celulosa es 5

min x 5 etapas = 25 minutos. Los recipientes de presión N° 1 a 5 llevan a cabo este ciclo secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente.

5 La expansión instantánea del vapor contenido en el recipiente de presión N° 1 en la etapa de disminución de temperatura se suministra al recipiente de presión N° 2 en la etapa de calentamiento, consiguiendo de ese modo recuperación de calor. Asimismo, la expansión instantánea del vapor contenido en cada uno de los recipientes de presión N° 2 a 5 en la etapa de disminución de temperatura se suministra al respectivo recipiente de presión N° 3, 4, 5 y 1, consiguiendo de ese modo recuperación de calor.

10 La suspensión que se descarga (o drena) del recipiente de presión N° 1 en la etapa de descarga intercambia calor con la suspensión que se carga en el recipiente de presión N° 5 en la etapa de carga. Asimismo, la suspensión a alta temperatura contenida en cada uno de los recipientes de presión N° 2 a 5 en la etapa de descarga intercambia calor con la suspensión que se carga en el respectivo recipiente de presión N° 1 al 4 en la etapa de carga.

15 Tal sistema discontinuo de secuenciación hace posible sacarificar hidrolíticamente una biomasa en un corto período de tiempo con ahorro de la energía requerida.

Realización 2

20 Por referencia a la Figura 3, se realizará descripción de una programación temporal para la operación de un sistema de sacarificación hidrolítica como sistema discontinuo de secuenciación, configurándose el sistema de sacarificación hidrolítica para llevar a cabo cuatro etapas en total y usar cuatro recipientes de presión configurados cada uno para llevar a cabo la etapa de descarga y la etapa de carga en paralelo como una etapa de descarga y carga en una operación continua. En la Figura 3, el tiempo requerido para completar cada etapa es cinco minutos.

25 Inicialmente, el recipiente de presión N° 1 lleva a cabo la primera etapa de carga Co y, posteriormente, los recipientes de presión N° 2 a 4 llevan a cabo la primera etapa de carga Co secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente. Cuando el sistema comienza a operar, el sistema lleva a cabo la misma etapa de carga que el sistema de sacarificación hidrolítica que se muestra en la Figura 1. Por esta razón, la etapa de descarga y carga realizada en primer lugar se denomina "primera etapa de carga Co" en la Figura 3. En la operación continua, cada recipiente de presión repite las cuatro etapas secuenciales: [C] → [PH] → [GL] → [F] y, por lo tanto, un ciclo del proceso de sacarificación hidrolítica para una biomasa celulósica es 5 min x 4 etapas = 20 minutos. Los recipientes de presión N° 1 a 4 llevan a cabo este ciclo secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente.

35 La expansión instantánea del vapor contenido en el recipiente de presión N° 1 en la etapa de disminución de temperatura se suministra al recipiente de presión N° 2 en la etapa de calentamiento, consiguiendo de ese modo recuperación de calor. Asimismo, la expansión instantánea del vapor contenido en cada uno de los recipientes de presión N° 2 a 4 en la etapa de disminución de temperatura se suministra al respectivo recipiente de presión N° 3 a 5 en la etapa de calentamiento, consiguiendo de ese modo recuperación de calor.

40 La suspensión se retira del recipiente de presión N° 1 en la etapa de descarga y carga después de la etapa de disminución de temperatura y a continuación se carga una suspensión de partida en el mismo recipiente de presión. Es decir, el recipiente de presión N° 1 que ha completado la etapa de disminución de temperatura lleva a cabo la etapa de descarga y carga en paralelo. Cuando la temperatura de la suspensión que se descarga es suficientemente alta, se puede realizar intercambio de calor con la suspensión que se carga.

50 Al finalizar la operación, el recipiente de presión N° 1 que ha completado la última etapa de disminución de temperatura lleva a cabo la última etapa de descarga Cx y, posteriormente, los recipientes de presión N° 2 a 4 llevan a cabo la última etapa de descarga Cx secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente. Al finalizar la operación del sistema, el sistema lleva a cabo la misma etapa de descarga que el sistema de sacarificación hidrolítica que se muestra en la Figura 1. Por esta razón, la última etapa de descarga y carga llevada a cabo se denomina "última etapa de descarga Cx" en la Figura 3.

55 Este sistema discontinuo de secuenciación es capaz de conseguir la sacarificación hidrolítica continua en un corto período de tiempo con menos recipientes de presión que el sistema de sacarificación hidrolítica que se muestra en las Figuras 1 y 2.

[Efecto de la adición de etanol en la etapa de hidrólisis]

60 Se estudió el efecto de la adición de etanol en la sacarificación hidrolítica de reactivo de celulosa en el estado subcrítico con el reactivo de celulosa usado como biomasa. La Figura 4 muestra el resultado del experimento en el que se hicieron pasar agua pura y solución acuosa al 5 % en peso de etanol (2 % en moles), que estaban a la misma temperatura de 280 °C, cada una a través de la celulosa indicada anteriormente.

65

La Figura 4 muestra la relación entre el tiempo de reacción y el rendimiento de sacáridos (%). Se descubrió que la adición de etanol no tenía básicamente ningún efecto en el rendimiento máximo de sacáridos. Sin embargo, respecto a la velocidad de producción de sacáridos y la velocidad de hidrólisis, se disminuyeron aparentemente mediante la adición del etanol. Por ejemplo, el tiempo requerido para alcanzar el rendimiento máximo aumentó aproximadamente tres veces (0,7 min → 2,0 min) mediante la adición de etanol.

Para un sistema a escala industrial, es difícil controlar el tiempo de reacción en el estado subcrítico al segundo. Por esta razón, se confirmó que la adición de etanol a una suspensión de partida es eficaz para aumentar el rendimiento de sacáridos.

Realización 3

Por referencia a la Figura 5, se realizará la descripción de una programación temporal para la operación de un sistema de sacarificación hidrolítica como sistema discontinuo de secuenciación, configurándose el sistema de sacarificación hidrolítica para llevar a cabo cinco etapas en total y usar ocho recipientes de presión. Este sistema se adapta a casos en los que la biomasa celulósica es difícil de sacarificar hidrolíticamente en condiciones subcríticas y, por lo tanto, la etapa de hidrólisis no se puede llevar a cabo durante un tiempo mayor que las otras cuatro etapas. En la Figura 5, el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis es 20 minutos y el requerido para completar cualquier otra etapa es cinco minutos.

Inicialmente, el recipiente de presión N° 1 lleva a cabo la etapa de carga y, posteriormente, los recipientes de presión N° 2 a 8 llevan a cabo la etapa de carga secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente. Cada recipiente de presión repite las cinco etapas secuenciales: [C] → [PH] → [GL] → [F] → [DC]. Aquí, el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis de una biomasa celulósica en sacáridos es 20 minutos y, por lo tanto, un ciclo del proceso de sacarificación hidrolítica es (5 min x 4 etapas) + (20 min x 1 etapa) = 40 minutos. Los recipientes de presión N° 1 a 8 llevan a cabo este ciclo secuencialmente con un retraso temporal de cinco minutos de un recipiente de presión al siguiente.

Con el sistema discontinuo de secuenciación que se muestra en la Figura 5, el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis es cuatro veces mayor que el requerido para completar cualquier otra etapa del proceso. Por lo tanto, si se usan cinco recipientes de presión, cuyo número corresponde a las cinco etapas del proceso, la energía térmica del vapor de expansión instantánea y la de la suspensión a alta temperatura no se pueden recuperar a menos que cada una de las etapas de proceso distintas de la etapa de hidrólisis dure 20 minutos al igual que la etapa de hidrólisis. Por esta razón, el tiempo de procesamiento debería ser mayor. En vista de tal inconveniente, el sistema de sacarificación hidrolítica de acuerdo con la presente realización usa ocho recipientes de presión para llevar a cabo una recuperación de calor eficaz aunque dure cinco minutos cualquiera de las etapas de proceso distintas de la etapa de hidrólisis al igual que en el sistema anterior y 20 minutos la etapa de hidrólisis.

Cuando el recipiente de presión N° 1 está en la etapa de disminución de temperatura, la expansión instantánea del vapor contenido en el recipiente de presión N° 1 se aplica al recipiente de presión N° 6 en la etapa de calentamiento. Asimismo, la expansión instantánea del vapor contenido en cada uno de los recipientes de presión N° 2 a 8 en la etapa de disminución de temperatura se suministra al respectivo recipiente de presión N° 7, 8, 1, 2, 3, 4 y 5, consiguiendo de ese modo la recuperación de calor.

La suspensión a alta temperatura que se descarga (o drena) del recipiente de presión N° 1 en la etapa de descarga intercambia calor con la suspensión que se carga en el recipiente de presión N° 8 en la etapa de carga. Asimismo, la suspensión a alta temperatura que se descarga de cada uno de los recipientes de presión N° 2 a 8 en la etapa de descarga intercambia calor con la suspensión que se carga en el respectivo recipiente de presión N° 1 a 7.

En los casos en los que se requiere un tiempo igual para completar las cuatro etapas respectivas distintas de la etapa de hidrólisis y el tiempo requerido para completar la etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural; n es cuatro en este ejemplo) mayor que el tiempo requerido para completar cada una de las otras cuatro etapas, el número de recipientes de presión usado es preferentemente un múltiplo de (4 + n). El sistema dispuesto de ese modo como sistema discontinuo de secuenciación es capaz de conseguir la sacarificación hidrolítica continua de una biomasa celulósica en un corto período de tiempo con el ahorro de la energía requerida, al igual que en la realización 1.

Aunque la realización 3 usa ocho recipientes de presión, el sistema de sacarificación hidrolítica, cuando está comprendido por dos sistemas discontinuos de secuenciación, puede usar 16 recipientes de presión en total. El sistema de sacarificación hidrolítica configurado para llevar a cabo cuatro etapas del proceso en total se puede operar de forma similar a la indicada anteriormente.

[Aplicabilidad industrial]

La presente invención es útil como método y sistema para hidrolizar una biomasa celulósica en sacáridos, para aplicarse en campos industriales tales como la bioindustria y la industria energética.

REIVINDICACIONES

1. Método de sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica con el uso de recipientes de presión plurales, comprendiendo el método una etapa de carga, una etapa de calentamiento, una etapa de hidrólisis, una etapa de disminución de temperatura, y una etapa de descarga, que se llevan a cabo secuencialmente en cada uno de dichos recipientes de presión, en el que:
- dicha etapa de carga es una etapa de carga de una suspensión preparada por molienda de dicha biomasa celulósica y a continuación mezcla de dicha biomasa celulósica molida de ese modo con agua en cada uno de dichos recipientes de presión;
- dicha etapa de calentamiento es una etapa de cierre hermético del recipiente de presión y calentamiento de dicha suspensión;
- dicha etapa de hidrólisis es una etapa de hidrólisis de la celulosa y/o la hemicelulosa contenida en dicha biomasa celulósica en sacáridos mediante el poder oxidativo de agua a alta temperatura y alta presión;
- dicha etapa de disminución de temperatura es una etapa de evaporación por expansión instantánea de vapor de la suspensión a alta temperatura y alta presión contenida en el recipiente de presión para disminuir la temperatura del mismo;
- dicha etapa de descarga es una etapa de retirar la suspensión del recipiente de presión;
- se requiere el mismo tiempo para completar las cuatro etapas respectivas distintas de dicha etapa de hidrólisis; el tiempo requerido para completar dicha etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural) mayor que el tiempo requerido para completar cada una de las otras cuatro etapas; y el número de recipientes de presión usado es un múltiplo de $(4 + n)$;
- mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de carga, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de descarga de modo que permita que se produzca el intercambio de calor entre la suspensión que se carga en el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de carga y la suspensión que se descarga del recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de descarga; y
- mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de calentamiento, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de disminución de temperatura y permite que se realice una recuperación de calor mediante el suministro de vapor de expansión instantánea descargado desde el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de disminución de temperatura al recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 140 °C y no superior a 180 °C para hidrolizar la hemicelulosa en sacáridos.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que: la suspensión que resulta de dicha etapa de descarga y carga se somete a una separación sólido-líquido; se prepara una suspensión que comprende el contenido sólido obtenido después de la disolución de la hemicelulosa hidrolizada en agua; la suspensión obtenida después de la separación sólido-líquido se somete de nuevo a dicha etapa de carga; y dicha etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C para hidrolizar la celulosa en sacáridos.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura no inferior a 240 °C y no superior a 280 °C para hidrolizar la celulosa en sacáridos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de carga incluye la adición de etanol en una cantidad no inferior a un 2 % en moles y no superior a un 10 % en moles a la suspensión de partida.
6. Sistema para la sacarificación hidrolítica de una biomasa celulósica, que comprende recipientes de presión plurales configurados cada uno para llevar a cabo etapas secuenciales que incluyen:
- una etapa de carga de retirada de carga de una suspensión preparada por molienda de dicha biomasa celulósica y a continuación mezcla de dicha biomasa celulósica molida de ese modo con agua en el recipiente de presión;
- una etapa de calentamiento de cierre hermético del recipiente de presión y calentamiento del recipiente de presión;
- una etapa de hidrólisis de hidrólisis de la celulosa y/o la hemicelulosa contenida en dicha biomasa celulósica en sacáridos mediante el poder oxidativo de agua a alta temperatura y alta presión;
- una etapa de disminución de temperatura de evaporación por expansión instantánea de vapor de la suspensión a alta temperatura y alta presión contenida en el recipiente de presión para disminuir la temperatura del mismo y
- una etapa de descarga de retirada de la suspensión del recipiente de presión, en el que
- se requiere el mismo tiempo para completar las cuatro etapas respectivas distintas de dicha etapa de hidrólisis; el tiempo requerido para completar dicha etapa de hidrólisis es n veces (donde n es un número natural) mayor que el tiempo requerido para completar cada una de las otras cuatro etapas; y el número de recipientes de presión usado es un múltiplo de $(4 + n)$;
- mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de carga, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de descarga de modo que permita que se produzca el

5 intercambio de calor entre la suspensión que se carga en el recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de carga y la suspensión que se descarga del recipiente de presión que lleva a cabo dicha etapa de descarga; y mientras uno cualquiera de dichos recipientes de presión plurales lleva a cabo dicha etapa de calentamiento, uno cualquiera de los demás recipientes de presión lleva a cabo dicha etapa de disminución de temperatura y permite que se realice una recuperación de calor mediante el suministro de vapor de expansión instantánea descargado desde el recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de disminución de temperatura al recipiente de presión que lleva a cabo la etapa de calentamiento.

- C ETAPA DE CARGA : 5 min
- PH ETAPA DE CALENTAMIENTO : 5 min
- GL ETAPA DE HIDRÓLISIS : 5 min
- F ETAPA DE DISMINUCIÓN DE TEMPERATURA : 5 min
- DC ETAPA DE DESCARGA : 5 min

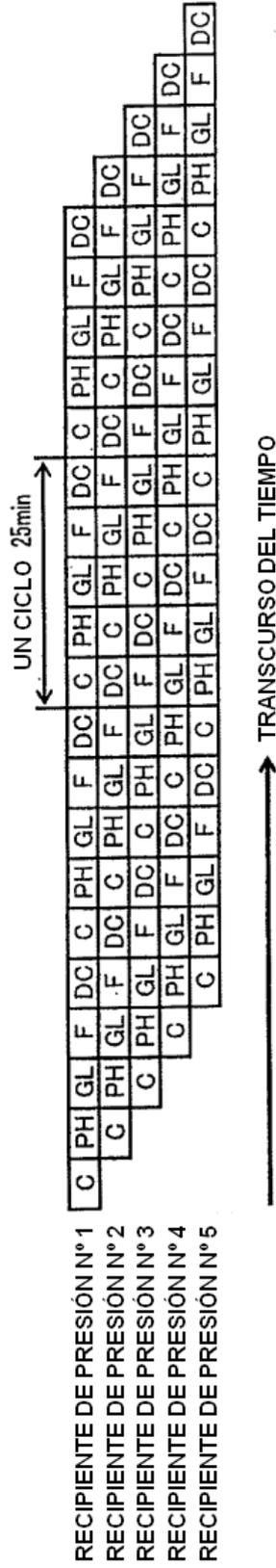


Fig. 2

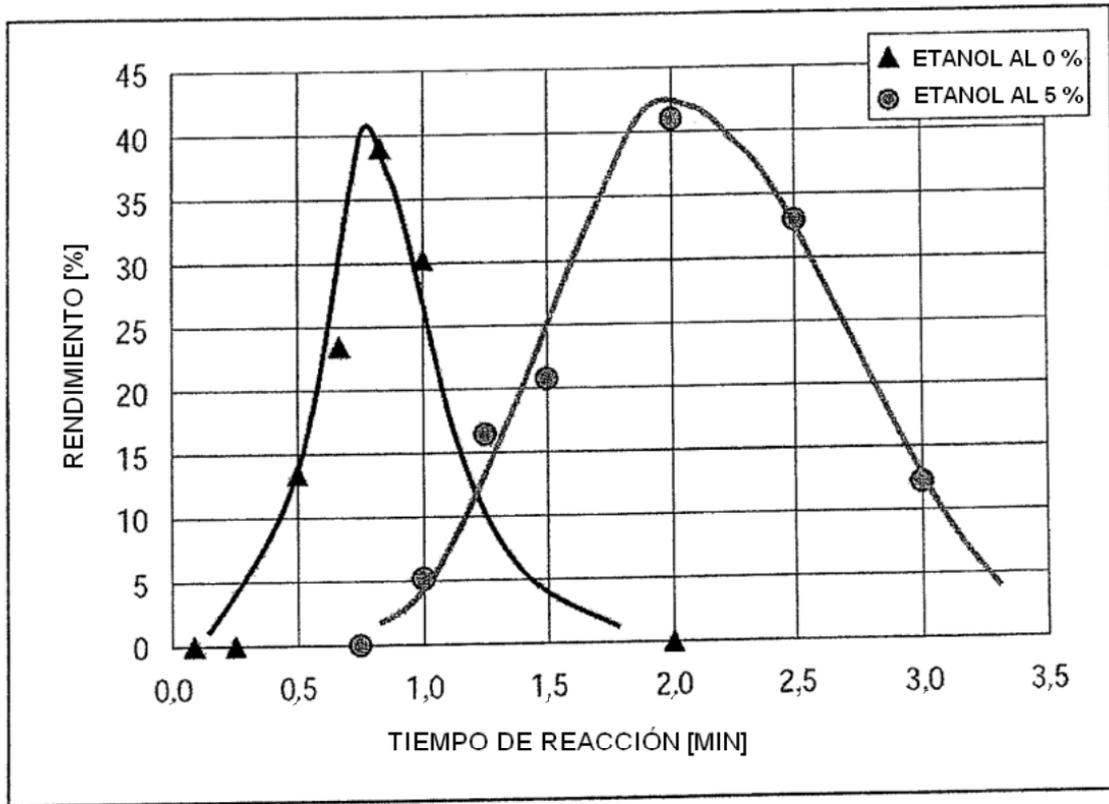


Fig. 4

