



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 512**

51 Int. Cl.:
B01J 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04758647 .4**

96 Fecha de presentación : **30.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1617942**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Reformado autotérmico en un procesador de combustible que utiliza un catalizador de conversión no pirofórico.**

30 Prioridad: **04.04.2003 US 408001**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2011

73 Titular/es:
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
6001 Bollinger Canyon Road, Third Floor
San Ramon, California 94583, US

72 Inventor/es: **Krause, Curtis, L.;**
Mirkovic, Vesna, R.;
Stevens, James, F.;
Wheat, William, S.;
Casey, Daniel, G. y
Nguyen, Kevin, H.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 512 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

Reformado autotérmico en un procesador de combustible que utiliza un catalizador de conversión no pirofórico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se dirige a un procesador de combustible y, más particularmente, a un sistema de control para un procesador de combustible.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

10 La tecnología de pilas de combustible es una fuente de energía alternativa para fuentes de energía más convencionales que emplean la combustión de combustibles fósiles. Una pila de combustible típicamente produce electricidad, agua y calor a partir de un combustible y oxígeno. Más particularmente, las pilas de combustible proporcionan electricidad a partir de reacciones químicas de oxidación-reducción y poseen ventajas significativas sobre otras formas de generación de energía en términos de limpieza y eficacia. Típicamente, las pilas de combustible emplean hidrógeno como el combustible y oxígeno como el agente oxidante. La generación de energía es proporcional a la velocidad de consumo de los reaccionantes.

15 Una desventaja significativa que inhibe el uso más amplio de las pilas de combustible es la falta de una amplia infraestructura para el hidrógeno. El hidrógeno tiene una densidad de energía volumétrica relativamente baja y es más difícil de almacenar y transportar que los combustibles hidrocarbonados actualmente usados en la mayoría de los sistemas de generación de energía. Un modo de vencer esta dificultad es el uso de “procesadores de combustible” o “reformadores” para convertir los hidrocarburos en una corriente gaseosa rica en hidrógeno que
20 pueda usarse como una alimentación para pilas de combustible. Los combustibles basados en hidrocarburos, tales como gas natural, LPG, gasolina y diésel, requieren la conversión para el uso como combustible para la mayoría de la pilas de combustible. La técnica actual usa procedimientos multietápicos que combinan un procedimiento de conversión inicial con varios procedimientos de depuración. El procedimiento inicial es lo más a menudo un reformado al vapor (“SR”), un reformado autotérmico (“ATR”), una oxidación parcial catalítica (“CPOX”) o una
25 oxidación parcial no catalítica (“POX”). Los procedimientos de depuración están comprendidos habitualmente por una combinación de desulfurización, conversión de gas de agua a alta temperatura, conversión de gas de agua a baja temperatura, oxidación de CO selectiva o metanación de CO selectiva. Procedimientos alternativos incluyen reactores y filtros de membrana selectivos para hidrógeno.

30 Así, pueden usarse muchos tipos de combustibles, algunos de ellos híbridos con combustibles fósiles, pero el combustible ideal es el hidrógeno. Si el combustible es, por ejemplo, hidrógeno, entonces la combustión es muy limpia y, como un asunto práctico, solo se queda el agua después de la disipación y/o el consumo del calor y el consumo de la electricidad. Los combustibles más fácilmente disponibles (p. ej., gas natural, propano y gasolina) e incluso los menos comunes (p. ej., metanol y etanol) incluyen hidrógeno en su estructura molecular. Por lo tanto,
35 algunas implementaciones emplean un “procesador de combustible” que procesa un combustible particular para producir una corriente de hidrógeno relativamente pura usada para aprovisionar la pila de combustible.

US 2002/0168306 describe un aparato y un método para calentar rápidamente componentes del procesador de combustible durante el arranque de un vehículo accionado por pila de combustible.

40 EP-A-0673877 describe la producción de un gas de síntesis al hacer reaccionar una alimentación hidrocarbonada, oxígeno, vapor de agua y opcionalmente dióxido de carbono, en un reactor que contiene sólidos fluidizados.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La invención comprende un método para el arranque de un procesador de combustible que incluye un reformador autotérmico que emplea un catalizador de conversión no pirofórico.

45 La invención proporciona un método para arrancar un reformador autotérmico en un procesador de combustible, que comprende: purgar el reactor del reformador autotérmico con un combustible por encima del límite explosivo superior de una corriente de alimentación del procedimiento que comprende el combustible a una temperatura inicial; mantener un catalizador de conversión no pirofórico del reformador autotérmico a una temperatura suficiente para evitar la condensación de agua en el mismo; calentar el reactor del reformador autotérmico purgado hasta la temperatura de encendido del catalizador de conversión no pirofórico mientras
50 continúa fluyendo el combustible a su través; introducir aire en el reactor del reformador autotérmico calentado para

producir una mezcla de aire y combustible que supera el límite explosivo superior del combustible; y calentar el reactor del reformador autotérmico hasta una temperatura de funcionamiento.

5 El método de la presente invención puede comprender además encender un oxidador para producir la corriente de alimentación del procedimiento que comprende el combustible para el reformado mediante el reformador autotérmico. El encendido del oxidador puede comprender: purgar un reactor del oxidador con aire a una temperatura inicial; generar un calor de ignición en al menos una porción del reactor del oxidador purgado; introducir un combustible en la región calentada del reactor del oxidador, manteniéndose la mezcla resultante del combustible y el aire por debajo del límite explosivo inferior del combustible; y calentar el reactor del oxidador que contiene la mezcla de combustible/aire hasta una temperatura de funcionamiento.

10 Esta solicitud describe además un método para apagar un reformador autotérmico que emplea un catalizador de conversión no pirofórico en un procesador de combustible, que comprende: terminar el flujo de aire al reactor del reformador autotérmico; terminar el flujo de agua al reactor del reformador autotérmico después de terminar el flujo de aire; purgar el reactor del reformador autotérmico con un combustible; y dejar que el reactor del reformador autotérmico se enfríe hasta una temperatura de apagado.

15 Esta solicitud describe además un método para apagar un oxidador para el uso con un reformador autotérmico que emplea un catalizador de conversión no pirofórico, que comprende: terminar el flujo del combustible a un reactor del oxidador; purgar el reactor del oxidador con aire hasta que la temperatura dentro del reactor del oxidador alcance temperatura ambiente; y terminar el flujo de aire al reactor del oxidador purgado.

20 La invención puede incluir usar un ordenador programado para arrancar o apagar un procesador de combustible que incluye un reformador autotérmico que emplea un catalizador de conversión no pirofórico o un medio de almacenamiento de programas codificado con una instrucción que, cuando es ejecutada por un ordenador, arranca o apaga un procesador de combustible que incluye un reformador autotérmico que emplea un catalizador de conversión no pirofórico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 La invención puede entenderse mediante referencia a la siguiente descripción tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que números de referencia iguales identifican elementos iguales, y en los que:

la FIG. 1 ilustra una realización particular de una planta energética procesadora de combustible montada y puesta en funcionamiento de acuerdo con la presente invención;

30 la FIG. 2 detalla el oxidador anódico del gas de descarga del procesador de combustible de la FIG. 1 y su funcionamiento;

la FIG. 3A y la FIG. 3B ilustran conceptualmente un aparato informático que puede usarse en la implementación de una realización particular de la presente invención; y

las FIG. 4A - FIG. 4C ilustran conceptualmente el arranque del procesador de combustible mostrado en primer lugar en la FIG. 1; y

35 la FIG. 5 ilustra gráficamente el procedimiento de reformado del reformador autotérmico del procesador de combustible mostrado en primer lugar en la FIG. 1 durante el estado de marcha en la realización ilustrada; y

las FIG. 6A - FIG. 6C ilustran conceptualmente el apagado del procesador de combustible mostrado en primer lugar en la FIG. 1.

40 Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, los dibujos ilustran realizaciones específicas descritas en la presente memoria con detalle a modo de ejemplo. Sin embargo, debe entenderse que la descripción de la presente memoria de realizaciones específicas no pretende limitar la invención a las formas particulares divulgadas, sino que por el contrario, la invención va a cubrir todas las realizaciones que estén dentro del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

45 Se describen posteriormente realizaciones ilustrativas de la invención. En interés de la claridad, no todas las características de una implementación real se describen en esta memoria descriptiva. Por supuesto, se apreciará que en el desarrollo de cualquiera de tales realizaciones reales deben tomarse numerosas decisiones específicas de la implementación para alcanzar los objetivos específicos de los investigadores, tales como la conformidad con

restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el negocio, que variarán de una implementación a otra. Por otra parte, se apreciará que tal esfuerzo de investigación, aunque sea complejo y consume mucho tiempo, debe ser una tarea habitual para los expertos normales en la técnica que tengan el beneficio de esta divulgación.

5 La presente invención se dirige generalmente a un método y un aparato para controlar un “procesador de combustible” o “reformador”, es decir, un aparato para convertir combustible hidrocarbonado en un gas rico en hidrógeno. Se usará en la presente memoria el término “procesador de combustible”. En la realización ilustrada en la presente memoria, el método y el aparato controlan un procesador compacto para producir una corriente de gas rico en hidrógeno a partir de un combustible hidrocarbonado para usar en pilas de combustible. Sin embargo, pueden usarse otros procesadores de combustible en realizaciones alternativas. Por otra parte, se contemplan otros posibles casos para el aparato y el método descritos en la presente memoria, incluyendo cualquier uso en el que se desee una corriente rica en hidrógeno. El método y el aparato también pueden usarse en realizaciones no aplicables a la producción de corrientes gaseosas. De acuerdo con esto, aunque la invención se describe en la presente memoria al usarse junto con una pila de combustible, el alcance de la invención no está limitado a tal uso.

15 La FIG. 1 ilustra conceptualmente una planta 100 de pila de combustible que incluye un procesador 102 de combustible, una pila 104 de combustible y un sistema 106 de control automatizado. El procesador 102 de combustible es, en la realización ilustrada, un procesador de combustible reformador autotérmico autónomo (“ATR”) que convierte gas natural de calidad para gaseoducto en combustible de calidad para pilas de combustible. Así, la planta 100 de producción de energía es una planta de producción de energía de gas natural, aunque la invención puede ponerse en práctica con combustibles y aplicaciones finales alternativos. En la realización ilustrada, la pila 20 104 de combustible es una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (“PEMFC”), también conocida como pila de combustible de electrolito polímero (“PEFC”), convencional. Sin embargo, pueden usarse otros tipos de pilas de combustible. Nótese además que el procesador 102 de combustible no está limitado al uso como pilas de combustible, p. ej., la pila 104 de combustible. El gas obtenido como producto del reformado 108 puede usarse como la alimentación para una pila de combustible, según se muestra, o para otras aplicaciones en las que se desee una corriente de alimentación rica en hidrógeno. Opcionalmente, el gas obtenido como producto puede enviarse a un procesamiento adicional, por ejemplo, para retirar el dióxido de carbono, el agua u otros componentes. Así, la invención no se limita al uso en plantas de producción de energía de pila de combustible o incluso en plantas de producción de energía.

30 Según se mencionó previamente, el combustible en la realización ilustrada es gas natural, pero puede ser algún otro tipo de hidrocarburo. El combustible hidrocarbonado puede ser un líquido o un gas en condiciones ambientales con tal de que pueda vaporizarse. Según se usa en la presente memoria, el término “hidrocarburo” incluye compuestos orgánicos que tienen enlaces C–H que son capaces de producir hidrógeno a partir de una reacción de oxidación parcial o reformado al vapor. No se excluye la presencia de átomos distintos de carbono e hidrógeno en la estructura molecular del compuesto. Así, combustibles adecuados para usar en el método y el aparato divulgados en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, combustibles hidrocarbonados tales como gas natural, metano, etano, propano, butano, nafta, gasolina y gasóleo, y alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y similares.

40 El funcionamiento del procesador 102 de combustible y la pila 104 de combustible están interrelacionados en la realización ilustrada. El procesador 102 de combustible proporciona una corriente efluente rica en hidrógeno, o “reformado”, según se indica mediante el gráfico 108, a la pila 104 de combustible. El reformado 108, en la realización ilustrada, incluye hidrógeno y dióxido de carbono y también puede incluir algo de agua, hidrocarburos no convertidos, monóxido de carbono, impurezas (p. ej., sulfuro de hidrógeno y amoníaco) y componentes inertes (p. ej., nitrógeno y argón, especialmente si el aire era un componente de la corriente de alimentación). Sin embargo, nótese que la composición precisa del reformado 108 es específica de la implementación y no fundamental para la práctica de la invención.

En referencia todavía a la FIG. 1, el procesador 102 de combustible de la realización ilustrada comprende varios subsistemas físicos modulares, a saber:

50 un reformador 110 autotérmico (“ATR”) que realiza la reacción de oxidación-reducción que reforma una entrada de combustible 112 al procesador 102 de combustible hasta un reformado 105 para una pila 104 de combustible;

un oxidador (“Ox”) 114, que es un oxidador anódico del gas de descarga (“ATO”) en la realización ilustrada, que mezcla agua 116, combustible 112 y aire 118 para crear una mezcla de combustible, o “corriente 120 de alimentación del procedimiento”, aportada al ATR 110;

55 un subsistema 122 de combustible, que aporta un combustible 112 de entrada (gas natural, en la realización ilustrada) al oxidador 114 para mezclar en la corriente 120 de alimentación del procedimiento aportada al ATR 110;

un subsistema 124 de agua, que aporta el agua 116 al oxidador 114 para mezclar en la corriente 120 de alimentación del procedimiento aportada al ATR 110;

un subsistema 126 de aire, que aporta aire 118 al oxidador 114 para mezclar en la corriente 120 de alimentación del procedimiento aportada al ATR 110; y

5 un subsistema 128 térmico, que controla las temperaturas en el funcionamiento del ATR 110 al hacer circular un refrigerante 113 a su través.

Realizaciones particulares del oxidador 114 y el ATR 110 se divulgan más a fondo posteriormente. El subsistema 122 de combustible, el subsistema 124 de agua, el subsistema 126 de aire y el subsistema 128 térmico pueden implementarse de cualquier modo conocido en la técnica adecuado para lograr las características operativas del oxidador 114 y el ATR 110.

La FIG. 2A representa una implementación particular del oxidador 114. El oxidador 114 recibe combustible, agua y aire a través de las alimentaciones ATO1, ATO2, ATO3, ATO4 mediante los conductos 202, 204, 206, 208, descritos anteriormente, desde el subsistema 122 de combustible, el subsistema 124 de agua, el subsistema 126 de aire y el ATR 110 a través de una pluralidad de válvulas 210 de comprobación. La alimentación ATO3 procede de un sistema de separación de agua (analizado posteriormente) asociado con el ATR 110. El escape 212 procedente del ánodo (no mostrado) de la pila 103 de combustible se devuelve a un separador 214 de agua, que separa el agua que se drena mediante la válvula 216 solenoidal a la cuba 218 de drenaje. El retorno del ánodo deshidratado se suministra a continuación al oxidador 114 mediante una válvula 210 de comprobación a través del conducto 220. El combustible, el aire y el retorno del ánodo deshidratado se mezclan a continuación en el mezclador 222, antes de la introducción al reactor 224 del oxidador 114. La mezcla resultante se calienta a continuación mediante el calentador 233 eléctrico.

En referencia todavía a la FIG. 2A, el oxidador 114 también recibe combustible, aire y agua desde el subsistema 122 de combustible, el subsistema 124 de agua, y el subsistema 126 de aire a través de las alimentaciones ATO5, ATO6, ATO2 por los conductos 226, 228 y 230, respectivamente, descritos anteriormente. Los conductos 226 y 228 están protegidos por válvulas 210 de comprobación. El aire y el combustible recibidos por los conductos 226 y 228 entran en el serpentín 232 envuelto. El agua recibida por el conducto 230 entra en el serpentín 234 envuelto. La mezcla de aire, agua y combustible calentada en el reactor 224 calienta el contenido de los serpentines 232, 234 envueltos, que se mezcla a continuación en el mezclador 236 y se suministra al ATR 110 a través de la alimentación ATR2 por el conducto 238. El oxidador 114 se pone en comunicación con un tubo de escape 240 a través de un conducto 242.

La FIG. 2B representa una implementación particular del ATR 110. El ATR 110 comprende varias fases 250a - 250e, incluyendo numerosos cambiadores 252 de calor y calentadores 233 eléctricos. Cada uno de los cambiadores 252 de calor recibe refrigerante de temperatura controlada (no mostrado) procedente del subsistema 128 térmico por los conductos 256 258 y lo devuelve por los conductos 260. Las excepciones son los cambiadores 252 de calor en la fase 262 oxidante preferente ("prox"), que recibe el refrigerante (no mostrado) del subsistema 128 térmico por el conducto 264 y lo devuelve al subsistema 128 térmico a través del conducto 260 y la alimentación TS 1. El gas del reformado que sale del ATR 110 pasa a través del oxidador 262 preferente, se calienta mediante el cambiador 252 de calor, se deshidrata mediante el separador 214 de agua, se filtra y se suministra al ánodo (no mostrado) de la pila 103 de combustible (mostrada en la FIG. 1).

Nótese que la conversión 250d emplea un catalizador de conversión no pirofórico, no mostrado. Los catalizadores de conversión no pirofóricos son aquellos que típicamente no aumentan de temperatura más de 200°C cuando se exponen a aire después de una reducción inicial. Los catalizadores de conversión no pirofóricos pueden basarse en metales preciosos, p. ej., platino, o metales no preciosos, p. ej., cobre. Un catalizador de conversión no pirofórico disponible comercialmente adecuado para el uso con la presente invención es el SELECTRA SHIFT™ disponible de:

Engelhard Corporation 101

Wood Avenue

Iselin, NJ 08830

(732) 205-5000

50 Sin embargo, pueden usarse otros catalizadores de conversión no pirofóricos adecuados.

De vuelta a la FIG. 1, el sistema 106 de control automatizado controla el funcionamiento del procesador 102 de combustible, según se indica mediante el gráfico 110. En algunas realizaciones, el sistema 106 de control automatizado puede controlar el funcionamiento de la pila 104 de combustible además del procesador 102 de combustible. El sistema 106 de control automatizado está en gran parte implementado en software en un aparato informático, tal como el aparato 300 informático montado sobre consola ilustrado en la FIG. 3A y la FIG. 3B. Nótese que el aparato 300 informático no necesita estar montado sobre consola en todas las realizaciones. En efecto, este aspecto de cualquier implementación dada no es fundamental para la práctica de la invención. El aparato 300 informático puede implementarse como un ordenador personal de sobremesa, una estación de trabajo, una agenda electrónica o un ordenador portátil, un procesador empotrado o similares.

El aparato 300 informático ilustrado en la FIG. 3A y la FIG. 3B incluye un procesador 305 que se comunica con la memoria 310 sobre un sistema 315 de bus. La memoria 310 puede incluir un disco duro y/o una memoria de acceso aleatorio ("RAM") y/o una memoria extraíble tal como un disco 317 magnético flexible y un disco 320 óptico. La memoria 310 está codificada con una estructura 325 de datos que almacena el conjunto de datos adquirido como se analiza anteriormente, un sistema 330 operativo, un software 335 de interfaz de usuario y una aplicación 365. El software 335 de interfaz de usuario, junto con una pantalla 340, implementa una interfaz 345 de usuario. La interfaz 345 de usuario puede incluir dispositivos I/O periféricos tales como un teclado numérico o teclado 350, un ratón 355 o una palanca de control 360. El procesador 305 se pone en marcha bajo el control del sistema 330 operativo, que puede ser prácticamente cualquier sistema operativo conocido en la técnica. La aplicación 365 es requerida por el sistema 330 operativo al poner en marcha, reiniciar o ambos, dependiendo de la implementación del sistema 330 operativo. En la realización ilustrada, la aplicación 365 incluye el sistema 100 de control ilustrado en la FIG. 1.

Así, al menos algunos aspectos de la presente invención se implementarán típicamente como software en un dispositivo informático apropiadamente programado, p. ej., el aparato 300 informático de la FIG. 3A y la FIG. 3B. Las instrucciones pueden codificarse en, por ejemplo, la memoria 310, el disco 317 flexible y/o el disco 320 óptico. Por lo tanto, la presente invención incluye, en un aspecto, un aparato informático programado para realizar el método de la invención. En otro aspecto, la invención incluye un dispositivo de almacenamiento de programas codificado con instrucciones que, cuando son ejecutadas por un aparato informático, realizan el método de la invención.

Por consiguiente, algunas porciones de las descripciones detalladas en la presente memoria pueden presentarse en términos de un procedimiento implementado por software que implica representaciones simbólicas de operaciones sobre bits informáticos dentro de una memoria en un sistema informático o un dispositivo informático. Estas descripciones y representaciones son los medios usados por los expertos en la técnica para expresar lo más eficazmente la sustancia de su trabajo a otros expertos en la técnica. El procedimiento y el funcionamiento requieren manipulaciones físicas de cantidades físicas. Habitualmente, aunque no necesariamente, estas cantidades toman la forma de señales eléctricas, magnéticas u ópticas capaces de ser almacenadas, transferidas, combinadas, comparadas y manipuladas de otro modo. Ha resultado conveniente a veces, principalmente por razones de utilización común, referirse a estas señales como bits, valores, elementos, símbolos, caracteres, términos, números o similares.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que todos esos términos y similares han de asociarse con las cantidades físicas apropiadas y son meramente etiquetas convenientes aplicadas a estas cantidades. A no ser que se indique específicamente, o de otro modo según pueda ser evidente, a lo largo de la presente divulgación, estas descripciones se refieren a la acción y los procedimientos de un dispositivo electrónico, que manipula y transforma datos representados como cantidades físicas (electrónicas, magnéticas u ópticas) dentro de alguna memoria de dispositivo electrónico en otros datos representados de forma similar como cantidades físicas dentro de la memoria, o en dispositivos de transmisión o exhibición. Ejemplares de los términos que indican tal descripción son, sin limitación, los términos "procesar", "computar", "calcular", "determinar", "exhibir" y similares.

Volviendo ahora a la FIG. 4A, en términos generales, la puesta en marcha del procesador 102 de combustible (en 400) implica encender del oxidador 114 (en 402), poner el oxidador 114 en condiciones de funcionamiento (en 404), encender el ATR 110 (en 406) y a continuación poner el ATR 110 en condiciones de funcionamiento (en 408). El encendido del oxidador 114 es el estado del oxidador 114 cuando existe una reacción catalizada en marcha entre el combustible y aire en un intervalo de temperatura deseado. De forma similar, el encendido del ATR 110 es el estado del ATR 110 cuando se considera que tiene una reacción catalizada en marcha entre los componentes de la corriente 120 de alimentación del procedimiento recibida del oxidador 114. La FIG. 4B ilustra (en 410) el encendido del oxidador 114 más particularmente. La FIG. 4C ilustra (en 420) el encendido del ATR 110 más particularmente.

En referencia ahora a la FIG. 4B, el encendido del oxidador 114 comienza al purgar (en 412) el reactor 224 (mostrado en la FIG. 2A) del oxidador 114 con aire a una temperatura inicial. El procesador 102 de combustible, antes de la puesta en marcha, estará a alguna temperatura ambiente, es decir, su temperatura no se controlará activamente. Esta temperatura ambiente será típicamente una temperatura "normal", o menor de aproximadamente 50°C, pero esto no es necesario para la práctica de la invención. Así, la temperatura "inicial" de la purga será

habitualmente la temperatura ambiente del entorno del procesador 102 de combustible, que será típicamente una temperatura “normal” de menos de aproximadamente 50°C.

En la realización ilustrada, el reactor 224 se purga (en 412) con aire 118 suministrado desde el subsistema 126 de aire a una velocidad de 200 l/min durante un mínimo de 15 minutos, o al menos tres volúmenes de reactor de aire 118. Como apreciarán los técnicos que tienen el beneficio de esta divulgación, esta velocidad y duración son una función del volumen del reactor 224. De acuerdo con esto, la velocidad y la duración son específicas de la implementación, y pueden aplicarse otras velocidades y duraciones en realizaciones alternativas. El contenido del reactor 224 en este punto es 100% de aire para la realización ilustrada. Sin embargo, esto no es necesario para la práctica de la invención. El objetivo es purgar el reactor 224 justo hasta por debajo del límite explosivo inferior (“LEL”) del combustible 112 que ha de introducirse subsiguientemente. Por lo tanto, pueden usarse otros caudales, duraciones y volúmenes en realizaciones alternativas.

El encendido del oxidador avanza al generar (en 414) un calor de ignición en al menos una porción del reactor 224 del oxidador purgado. El modo en el que se genera el calor de ignición será específico de la implementación, p. ej., al calentar al menos una porción de un lecho de catalizador hasta al menos una temperatura de encendido o accionar una fuente de emisión de chispas. En la realización ilustrada, el calor de ignición se genera en el lecho 257 de catalizador (mostrado en la FIG. 2A) al calentarlo hasta al menos aproximadamente 280°C con el cambiador de calor. Nótese que solo necesita calentarse de este modo una porción del lecho 257 de catalizador.

En referencia todavía a la FIG. 4B, a continuación, el encendido del oxidador introduce (en 416) un combustible a la región calentada del reactor 224 del oxidador. La mezcla resultante del combustible y el aire permanece por debajo del límite explosivo inferior del combustible. Como apreciarán los expertos que tienen el beneficio de esta divulgación, el límite explosivo inferior variará dependiendo del combustible, y la cantidad de combustible introducido (en 416) dependerá por consiguiente del combustible. En la realización ilustrada, el combustible introducido es el combustible que se reformará finalmente, es decir, el combustible. Según se mencionó previamente, el combustible 112 es, en la realización ilustrada, gas natural, aunque pueden usarse otros hidrocarburos. Por lo tanto, la realización ilustrada introduce gas natural para alcanzar una mezcla de aire y gas natural que comprende menos de 3,4% de gas natural, o una relación de O/C(NG) de más de 6,0. Esto está por debajo del LEL de 4,0% de gas natural en aire, o O/C(NG) 5,05.

El encendido del oxidador avanza al calentar (en 418) el reactor del oxidador que contiene la mezcla de combustible/aire hasta una temperatura de funcionamiento. Una “temperatura de funcionamiento” es una temperatura suficientemente alta para iniciar y mantener una reacción catalítica de la mezcla de combustible/aire con, p. ej., el lecho 257 de catalizador (mostrado en la FIG. 2). En la realización ilustrada, el reactor 224 del oxidador se calienta hasta una temperatura entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 800°C. En este punto, el oxidador 114 se enciende.

Volviendo ahora a la FIG. 4C, el encendido del ATR 110 comienza al purgar (en 422) el reactor 250b (mostrado en la FIG. 2B) del ATR 110 con un combustible a una temperatura inicial de al menos el límite explosivo superior (“UEL”) del combustible. Como con la purga (en 412, en la FIG. 4B) del oxidador 114, la temperatura “inicial” de la purga será habitualmente la temperatura ambiente del entorno del procesador 102 de combustible, que será típicamente una temperatura “normal” de menos de aproximadamente 50°C. El combustible de purga en la realización ilustrada es el combustible 112 aportado desde el subsistema 122 de combustible. Según se apuntó previamente, el combustible 112 en la presente invención es gas natural, aunque pueden usarse otros hidrocarburos. El UEL del combustible 112 variará dependiendo de la implementación del combustible 112. En la realización ilustrada, esto se hace al introducir al menos cuatro volúmenes de reactor del combustible 112 a través del reactor 250b. Sin embargo, esto no es necesario para la práctica de la invención con tal de que el reactor 250b se purgue hasta al menos por encima del UEL del combustible 112.

El encendido del ATR 110 continúa (en 424) al mantener el catalizador de conversión no pirofórico (no mostrado) de la conversión 250d del reformador 110 autotérmico a una temperatura suficiente para evitar la condensación de agua en el mismo. En la realización ilustrada, el ATR 110 emplea calentadores (es decir, el cambiador 290 de calor, en la FIG. 2B) y serpentines de enfriamiento (es decir, el serpentín 292 de enfriamiento, en la FIG. 2B) para mantener la temperatura del catalizador de conversión no pirofórico entre aproximadamente 150°C y 200°C. El límite superior se pone a la temperatura del catalizador de conversión no pirofórico para evitar el daño al mismo. Nótese que, como se indicaba previamente, la puesta en marcha comienza con el ATR 110, incluyendo la conversión 250d, a una temperatura ambiente. Por lo tanto, será probable que en primer lugar sea necesario calentar el catalizador de conversión no pirofórico. Este calentamiento puede realizarse antes, durante o después de la purga del reactor 250b, dependiendo de la realización particular.

En referencia todavía a la FIG. 4C, el encendido del ATR 110 continúa (en 426) al calentar el reactor 250b purgado hasta la temperatura de encendido del catalizador de conversión no pirofórico mientras continúa fluyendo el combustible 112 a su través. Como apreciarán los expertos que tienen el beneficio de la presente divulgación, la temperatura de encendido variará dependiendo de la implementación del catalizador de conversión no pirofórico. La

realización ilustrada emplea el SELECTRA SHIFT™ según se analiza anteriormente y calienta el reactor 250b hasta aproximadamente 300°C.

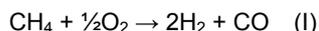
El ATR 110 se enciende a continuación introduciendo aire 118 (en 428) en el reactor 250b para producir una mezcla de aire y combustible (no mostrada) que supera el límite explosivo superior ("UEL") del combustible 112. La realización ilustrada implementa el combustible 112 con gas natural, que tiene un UEL de 17,0% en aire, o O/C(NG) 1,03. Así, la realización ilustrada introduce aire para alcanzar una concentración de 26% de gas natural en aire, o una relación de O/C(NG) de 0,6.

El encendido del ATR 110 concluye al calentar (en 430) el reactor 250b hasta una temperatura de funcionamiento. En la realización ilustrada, la temperatura de funcionamiento será entre aproximadamente 600°C y aproximadamente 900°C, y preferiblemente aproximadamente 700°C. El catalizador de conversión no pirofórico se mantendrá a una temperatura de aproximadamente 250°C. Más detalle del funcionamiento normal del ATR 110 después de la puesta en marcha se proporciona inmediatamente a continuación.

En el funcionamiento normal, el reactor procesador (no mostrado) de ATR 104 reforma la corriente 120 de alimentación del procedimiento en la corriente gaseosa de hidrógeno, o enriquecida en hidrógeno, y los subproductos efluentes, tales como agua. La corriente 120 de alimentación del procedimiento en la realización ilustrada transporta una mezcla de combustible, aire y agua desde el oxidador 114, mostrado en la FIG. 1. La FIG. 5 representa un organigrama general del procedimiento que ilustra las etapas del procedimiento, incluidas en las realizaciones ilustrativas de la presente invención. La siguiente descripción asociada con la FIG. 5 está adaptada de la Solicitud de Patente de Estados Unidos 10/006.963, titulada "Procesador de Combustible Compacto para Producir un Gas Rico en Hidrógeno", presentada el 5 de diciembre de 2001, a nombre de los inventores Curtis L. Krause, et ál., y publicada el 18 de julio de 2002, (Nº de Publicación US2002/0094310 A1).

La corriente 120 de alimentación del procedimiento del procesador 102 de combustible incluye una mezcla de combustible hidrocarbonado, oxígeno y agua, según se describió anteriormente. El oxígeno puede estar en forma de aire, aire enriquecido u oxígeno sustancialmente puro. El agua puede introducirse como un líquido o vapor. Los porcentajes de composición de los componentes de alimentación están determinados por las condiciones de funcionamiento deseadas, según se analiza posteriormente. La corriente efluente del procesador de combustible procedente de la presente invención incluye hidrógeno y dióxido de carbono y también puede incluir algo de agua, hidrocarburos no convertidos, monóxido de carbono, impurezas (p. ej., sulfuro de hidrógeno y amoníaco) y componentes inertes (p. ej., nitrógeno y argón, especialmente si el aire era un componente de la corriente de alimentación).

La etapa A del procedimiento es un procedimiento de reformado autotérmico en el que, en una realización particular, se realizan dos reacciones, una oxidación parcial (fórmula I, posteriormente) y un reformado al vapor opcional (fórmula II, posteriormente) para convertir la corriente 120 de alimentación en gas de síntesis que contiene hidrógeno y dióxido de carbono. Las fórmulas I y II son fórmulas de reacción ejemplares en las que el metano se considera el hidrocarburo:



La corriente 120 de alimentación del procedimiento es recibida por el reactor del procesador desde el oxidador 114, mostrado en la FIG. 1. Una concentración superior de oxígeno en la corriente 120 de alimentación del procedimiento favorece la oxidación parcial mientras que una concentración superior de vapor de agua favorece el reformado al vapor. Por lo tanto, las relaciones de oxígeno a hidrocarburo y de agua a hidrocarburo son parámetros característicos que afectan a la temperatura de funcionamiento y el rendimiento de hidrógeno.

La temperatura de funcionamiento de la etapa A de reformado autotérmico puede variar de alrededor de 550°C a alrededor de 900°C, dependiendo de las condiciones de alimentación y el catalizador. Las relaciones, las temperaturas y las condiciones de alimentación son todas ejemplos de parámetros controlados por el sistema de control de la presente invención. La realización ilustrada usa un lecho de catalizador de un catalizador de oxidación parcial en el reformador con o sin un catalizador de reformado al vapor.

La etapa B del procedimiento es una etapa de enfriamiento para enfriar la corriente de gas de síntesis procedente de la etapa A del procedimiento hasta una temperatura de alrededor de 200°C a alrededor de 600°C, preferiblemente de alrededor de 375°C a alrededor de 425°C, para preparar la temperatura del efluente de gas de síntesis para la etapa C del procedimiento (analizada posteriormente). Este enfriamiento puede alcanzarse con disipadores de calor, tubos isotérmicos o cambiadores de calor dependiendo de las especificaciones de diseño y la necesidad de recuperar/reciclar el contenido de calor de la corriente de gas usando cualquier tipo adecuado de refrigerante. Por ejemplo, el refrigerante para la etapa B del procedimiento puede ser el refrigerante 113 del subsistema 128 térmico.

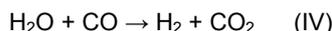
La etapa C del procedimiento es una etapa de purificación y emplea óxido de zinc (ZnO) como un absorbente de sulfuro de hidrógeno. Una de las principales impurezas de la corriente hidrocarbonada es el azufre, que se convierte mediante la etapa A de reformado autotérmico en sulfuro de hidrógeno. El núcleo de procesamiento usado en la etapa C del procedimiento incluye preferiblemente óxido de zinc y/u otro material capaz de absorber y convertir sulfuro de hidrógeno, y puede incluir un soporte (p. ej., un monolito, un producto extruido, una pella, etc.). La desulfurización se efectúa al convertir el sulfuro de hidrógeno en agua de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción III:



La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de alrededor de 300°C a alrededor de 500°C, y más preferiblemente de alrededor de 375°C a alrededor de 425°C.

Todavía en referencia a la FIG. 5, la corriente efluente puede enviarse a continuación a una etapa D de mezclado en la que el agua 116 recibida del subsistema 124 de agua, ambos mostrados en la FIG. 1, se añade opcionalmente a la corriente gaseosa. La adición de agua disminuye la temperatura de la corriente de reaccionantes a medida que se vaporiza y suministra más agua para la reacción de conversión de gas de agua de la etapa E del procedimiento (analizada posteriormente). El vapor de agua y otros componentes de la corriente efluente se mezclan al hacerse pasar a través de un núcleo de procesamiento de materiales inertes tales como cuentas cerámicas u otros materiales similares que mezclan y/o ayudan eficazmente en la vaporización del agua. Alternativamente, cualquier agua adicional puede introducirse con la alimentación, y la etapa de mezclado puede resituarse para proporcionar una mejor mezclado del gas oxidante en la etapa G de oxidación de CO (analizada posteriormente). Esta temperatura también está controlada por el sistema de control de la presente invención.

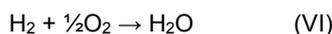
La etapa E del procedimiento es una reacción de conversión de gas de agua que convierte monóxido de carbono en dióxido de carbono de acuerdo con la fórmula IV:



La concentración de monóxido de carbono preferiblemente debe disminuirse hasta un nivel que pueda ser tolerado por las pilas de combustible, típicamente por debajo de 50 ppm. Generalmente, la reacción de conversión de gas de agua puede tener lugar a temperaturas de 150°C a 600°C, dependiendo del catalizador usado. Bajo tales condiciones, la mayoría del monóxido de carbono en la corriente gaseosa se convierte en esta etapa. Esta temperatura y concentración son más parámetros controlados por el sistema de control de la presente invención.

Volviendo de nuevo a la FIG. 5, la etapa F del procedimiento es una etapa de enfriamiento. La etapa F del procedimiento reduce la temperatura de la corriente gaseosa para producir un efluente que tiene una temperatura preferiblemente en el intervalo de alrededor de 90°C a alrededor de 150°C. Oxígeno procedente de un subsistema de aire (no mostrado) también se añade al procedimiento en la etapa F. El oxígeno es consumido por las reacciones de la etapa G del procedimiento descrita posteriormente.

La etapa G del procedimiento es una etapa de oxidación en la que casi todo el monóxido de carbono restante en la corriente efluente se convierte en dióxido de carbono. El procesamiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador para la oxidación de monóxido de carbono. Se producen dos reacciones en la etapa G del procedimiento: la oxidación deseada de monóxido de carbono (fórmula V) y la oxidación no deseada de hidrógeno (fórmula VI) como sigue:



La oxidación preferente de monóxido de carbono está favorecida por las bajas temperaturas. Puesto que ambas reacciones producen calor, puede ser ventajoso incluir opcionalmente un elemento de enfriamiento tal como un serpentín de enfriamiento, dispuesto dentro del procedimiento. La temperatura de funcionamiento del procedimiento se mantiene preferiblemente en el intervalo de alrededor de 90°C a alrededor de 150°C. La etapa G del procedimiento reduce el nivel de monóxido de carbono preferiblemente hasta menos de 50 ppm, que es un nivel adecuado para el uso en pilas de combustible.

El reformado que sale del procesador de combustible es un gas rico en hidrógeno que contiene dióxido de carbono y otros constituyentes que pueden estar presentes, tales como agua, componentes inertes (p. ej., nitrógeno, argón), hidrocarburo residual, etc. El gas obtenido como producto puede usarse como el combustible para una pila de combustible o para otras aplicaciones en las que se desee una corriente de alimentación rica en hidrógeno. Opcionalmente, el gas obtenido como producto puede enviarse a un procesamiento adicional, por

ejemplo, para retirar el dióxido de carbono, el agua u otros componentes. La Tabla 1 presenta información adicional sobre la operación normal del ATR 110.

Tabla 1. Áreas de Funcionamiento del Catalizador de Conversión no Pirofórico

Reducción (Reformado)	Oxidación (Aire)
Temperatura Máxima cuando se opera < 300°C	Sin vapor de agua durante la oxidación
Hasta 350°C para regímenes transitorios < 30 minutos	El H ₂ O es reversible; 220°C durante la noche; 400°C en 1 hora
Si hay sobretemperatura, comienza una metenación no reversible	
Sin agua líquida	Sin agua líquida

5 Finalmente, el ciclo operativo termina, y el procesador 102 de combustible se apaga, según se muestra en la FIG. 6A (en 600). El apagado puede ser planeado, como en el caso del mantenimiento, o no planeado, como cuando se produce una condición de error de apagado. El oxidador 110 y los reactores 256 y 250b ATR 110, respectivamente, en términos generales, se purgan y se enfrían. Durante la transición al estado apagado, el subsistema 126 de aire, el subsistema 124 de agua y el subsistema 128 térmico están proporcionando aire 118, agua 116 y control térmico al oxidador 110 y el ATR 110. En la realización ilustrada, el ATR 110 en primer lugar se purga (en 602) y se apaga (en 604), seguido por la purga (en 606) y el apagado (en 608) del oxidador 110.

10 Volviendo ahora a la FIG. 6B, para apagar y purgar el ATR 110, el subsistema 126 de aire termina el flujo de aire 118 (en 610), seguido por el subsistema 124 de agua que termina (en 612) el flujo de agua 116 al reactor 250b del ATR 110. El subsistema 122 de combustible continúa entonces (no mostrado) el flujo de combustible 112 a medida que el reactor 250b del ATR 110 se purga (en 614) con el combustible 112. Los componentes se dejan enfriar hasta una temperatura de apagado (en 616). La temperatura de apagado puede ser una temperatura ambiente. Sin embargo, en la realización ilustrada, el subsistema 128 térmico continúa enfriando (no mostrado) diversos componentes del ATR 110, incluyendo el reactor 250b, hasta que se enfrían hasta por debajo de aproximadamente 50°C, con lo que los serpentines de enfriamiento se desconectan.

15 Para apagar y purgar el oxidador 110, según se muestra en la FIG. 6C, el subsistema 122 de combustible termina (en 618) el flujo de combustible 112 al reactor 224 del oxidador 110, con lo que el reactor 224 del oxidador se purga (en 620) con aire 118 procedente del subsistema 126 de aire. El reactor 224 del oxidador se purga hasta que alcanza una temperatura de apagado predeterminada, en oposición al reactor 250b ATR, que se purga por volumen. Este sistema se adopta en la purga del reactor 224 del oxidador debido a que las diferencias en la carga de catalizador en diferentes partes del lecho pueden ser más activas que las otras. En la realización ilustrada, el reactor 224 del oxidador se purga a una temperatura ambiente, o "normal", o una temperatura por debajo de aproximadamente 50°C. Una vez que el reactor 224 del oxidador se purga, el subsistema 126 de aire termina (en 622) el suministro de aire al oxidador 110 y apaga los componentes (p. ej., el compresor) del subsistema 126 de aire. El subsistema 124 de agua, el subsistema 122 de combustible y el subsistema 128 térmico también apagan los componentes del subsistema 124 de agua, el subsistema 122 de combustible y el subsistema 128 térmico.

20 Las realizaciones particulares divulgadas anteriormente son solamente ilustrativas, ya que la invención puede modificarse y ponerse en práctica de modos diferentes pero equivalentes evidentes para los expertos en la técnica que tienen el beneficio de las enseñanzas de la presente memoria. Por otra parte, no se pretenden limitaciones a los detalles de construcción o diseño de la presente memoria mostrados, distintos a los descritos en las reivindicaciones posteriores. De acuerdo con esto, la protección buscada en la presente memoria se indica en las
 25
 30
 35 reivindicaciones `posteriores.

REIVINDICACIONES

1. Un método para poner en marcha un reformador (110) autotérmico en un procesador (102) de combustible, que comprende:
- 5 purgar el reactor (250b) del reformador (110) autotérmico con un combustible (112) por encima del límite explosivo superior de una corriente (120) de alimentación del procedimiento que comprende el combustible (112) a una temperatura inicial;
- mantener un catalizador de conversión no pirofórico del reformador (110) autotérmico a una temperatura suficiente para evitar la condensación de agua en el mismo;
- 10 calentar el reactor (250b) del reformador autotérmico purgado hasta la temperatura de encendido del catalizador de conversión no pirofórico mientras continúa fluyendo el combustible (112) a su través;
- introducir aire (118) en el reactor (250b) del reformador autotérmico calentado para producir una mezcla de aire y combustible que supera el límite explosivo superior del combustible (112); y
- calentar el reactor (250b) del reformador autotérmico hasta una temperatura de funcionamiento.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además el encendido de un oxidador (114) para producir la corriente (120) de alimentación del procedimiento que comprende el combustible (112) para el reformado mediante el reformador (110) autotérmico.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que encender el oxidador (114) incluye:
- purgar un reactor (224) del oxidador con aire (118) a una temperatura inicial;
- generar un calor de ignición en al menos una porción del reactor (224) del oxidador purgado;
- 20 introducir un combustible (112) que comprende una porción de la corriente de alimentación del procedimiento en la región calentada del reactor (224) del oxidador, manteniéndose la mezcla resultante del combustible (112) y el aire (118) por debajo del límite explosivo inferior del combustible (112); y
- calentar el reactor (224) del oxidador hasta una temperatura de funcionamiento.
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que purgar el reactor (224) del oxidador a la temperatura inicial incluye purgar el reactor del oxidador por debajo de aproximadamente 50°C.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que purgar el reactor (224) del oxidador a la temperatura inicial incluye purgar el reactor (224) del oxidador a temperatura ambiente.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que purgar el reactor (224) del oxidador incluye purgar el reactor (224) del oxidador a través de al menos tres volúmenes de reactor de aire.
- 30 7. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que generar un calor de ignición incluye calentar al menos una porción de un lecho (257) de catalizador hasta al menos una temperatura de encendido.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que generar un calor de ignición incluye accionar una fuente de emisión de chispas.
- 35 9. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que generar el calor de ignición incluye generar un calor de ignición de al menos aproximadamente 280°C.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que introducir el combustible (112) incluye introducir gas natural.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que introducir el gas natural incluye introducir el gas natural para conseguir una mezcla de aire y gas natural que tiene una relación de O/C(NG) de hasta 6,0.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que calentar el reactor (224) del oxidador hasta una temperatura de funcionamiento incluye calentar el reactor (224) del oxidador hasta una temperatura entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 800°C.
- 5 13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico incluye introducir al menos cuatro volúmenes de reactor de combustible (112) a través del reactor (250b) del reformador autotérmico.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico a una temperatura inicial incluye purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico por debajo de aproximadamente 50°C.
- 10 15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico a la temperatura inicial incluye purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico a una temperatura ambiente.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que purgar el reactor (250b) del reformador autotérmico con el combustible incluye purgar el reformador (110) autotérmico con gas natural.
- 15 17. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que calentar el reactor (250b) del reformador autotérmico purgado hasta la temperatura de encendido incluye calentar el reactor (250b) del reformador autotérmico purgado hasta aproximadamente 300°C.
- 20 18. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que introducir aire (118) en el reactor (250b) del reformador autotérmico calentado incluye introducir aire (118) para conseguir una relación de O/C(NG) de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,65, inclusive.
19. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que introducir aire (118) en el reactor (250b) del reformador autotérmico calentado incluye introducir aire (118) para conseguir una concentración de 26% de gas natural en aire.
- 25 20. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que calentar el reactor (250b) del reformador autotérmico hasta la temperatura de funcionamiento incluye calentar el reformador (110) autotérmico hasta una temperatura entre aproximadamente 600°C y aproximadamente 900°C.

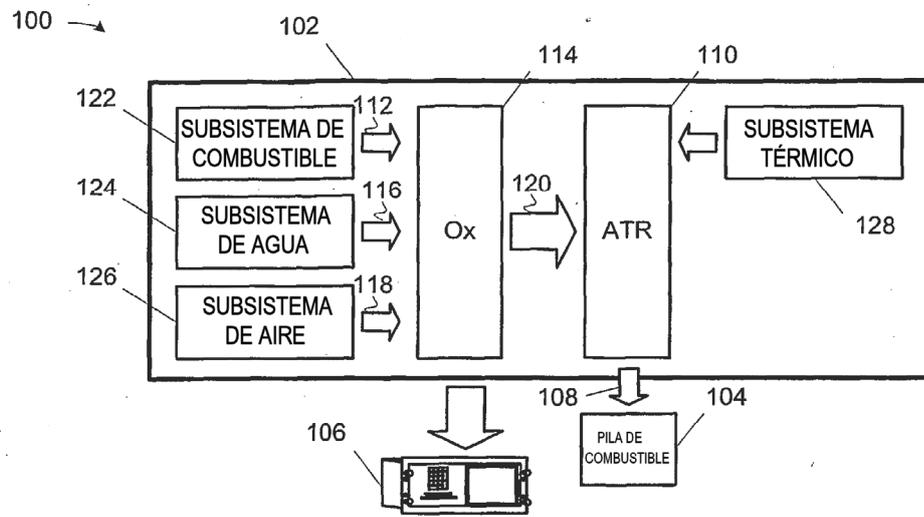


FIG. 1

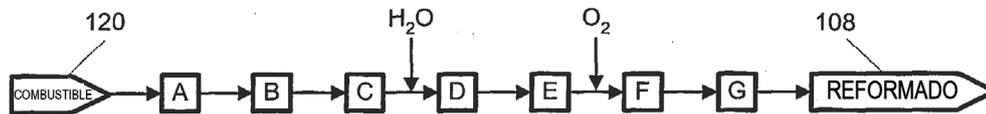


FIG. 5

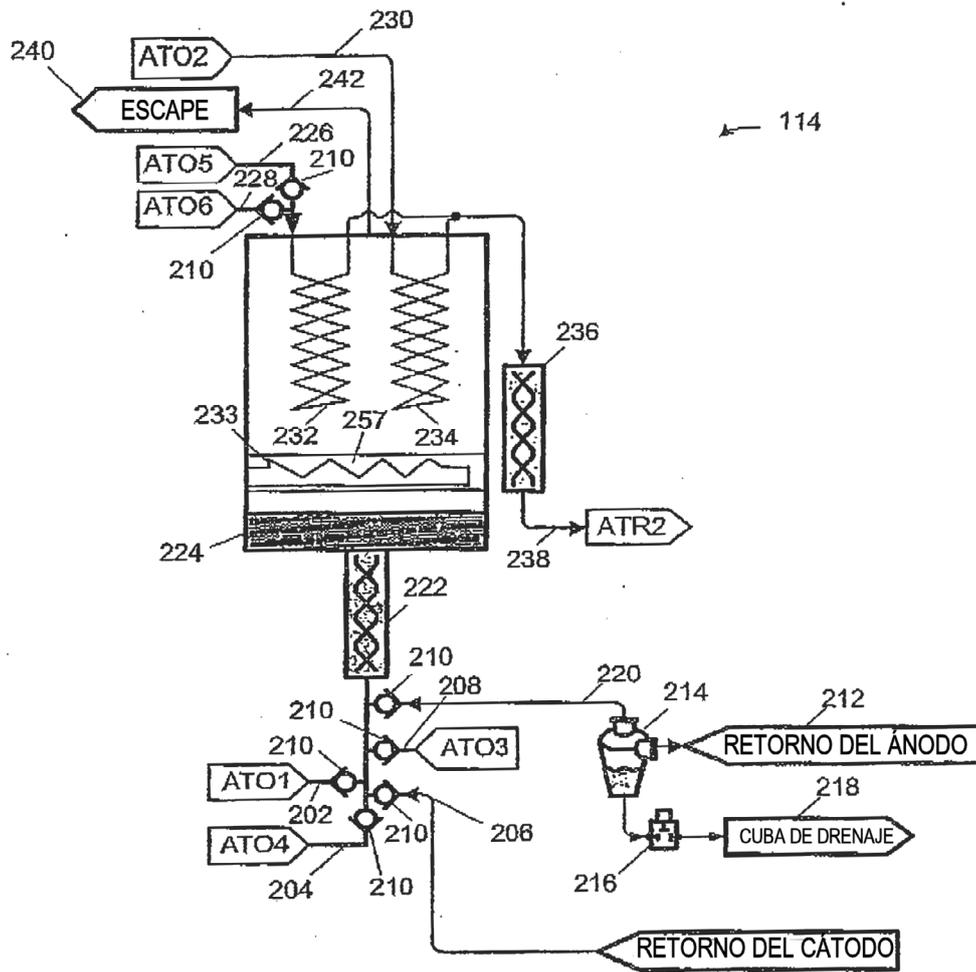


FIG. 2A

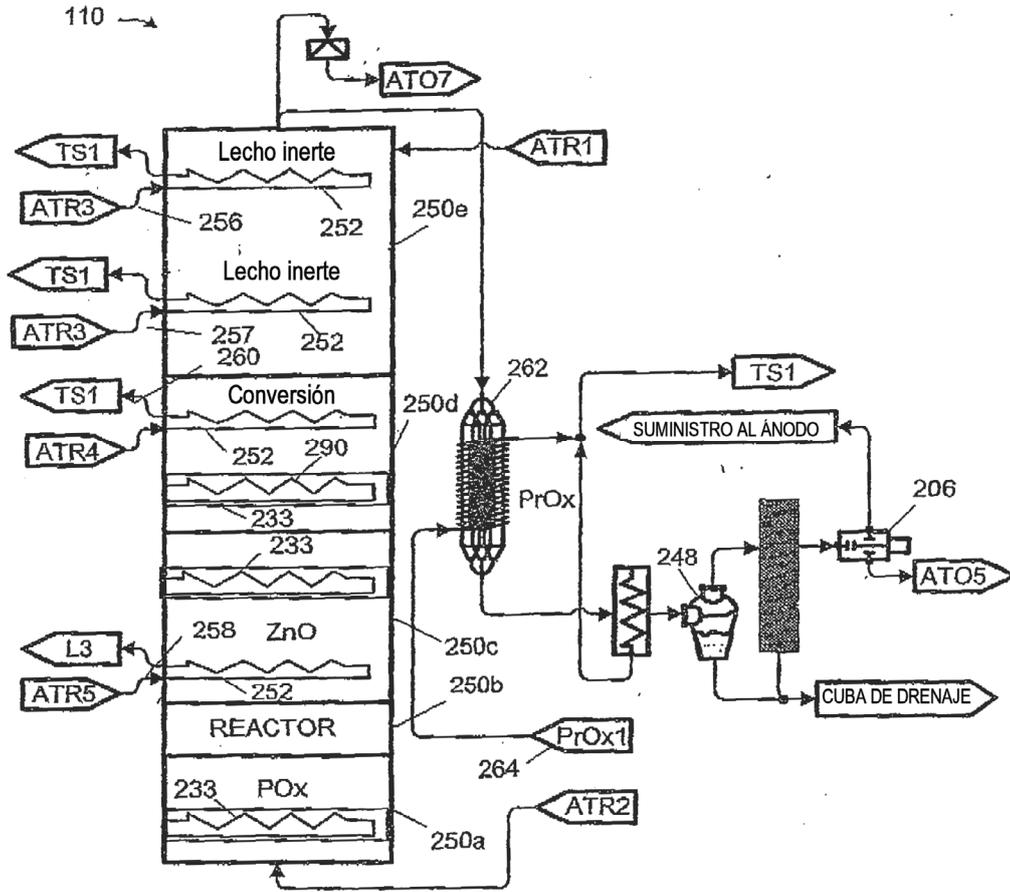


FIG. 2B

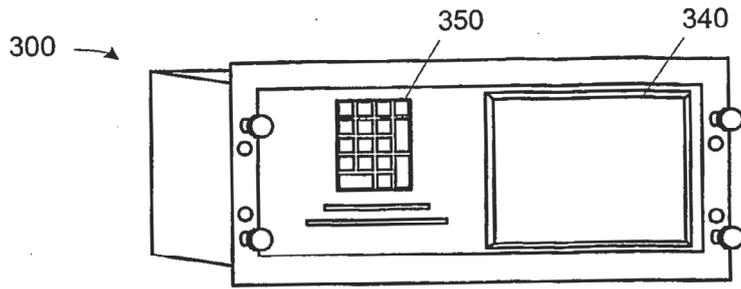


FIG. 3A

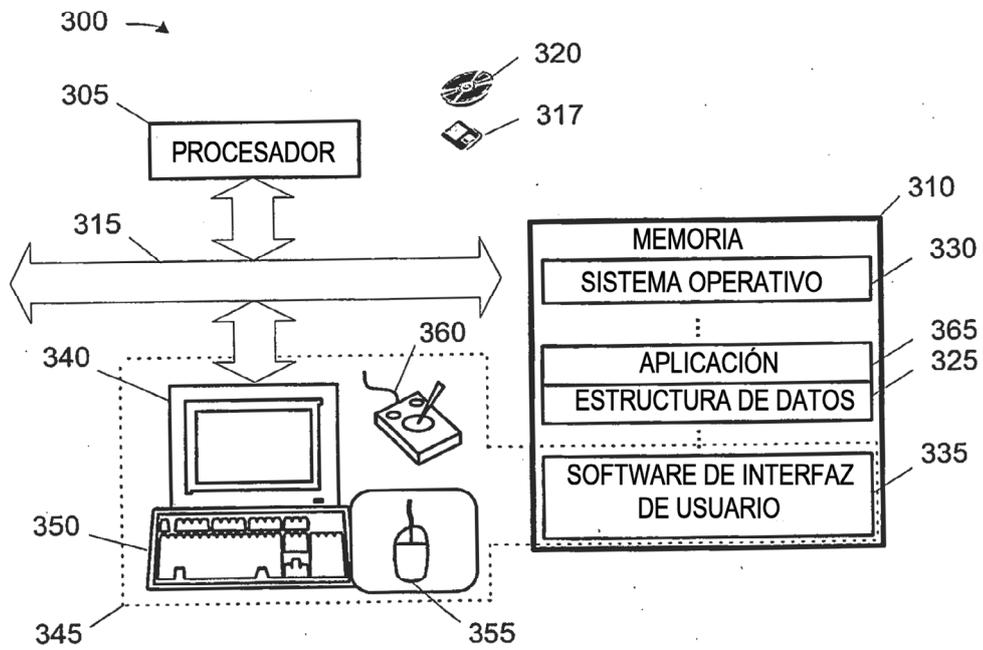


FIG. 3B

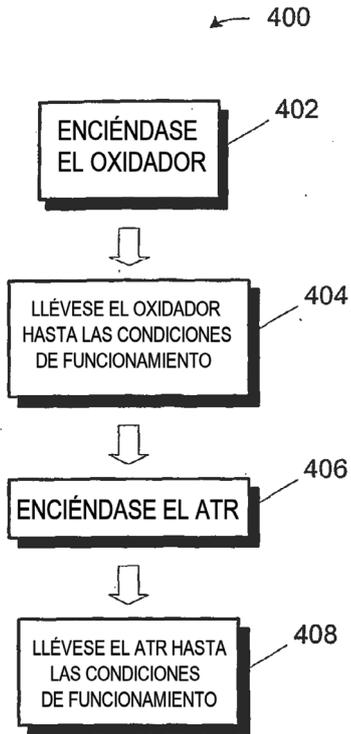


FIG. 4A

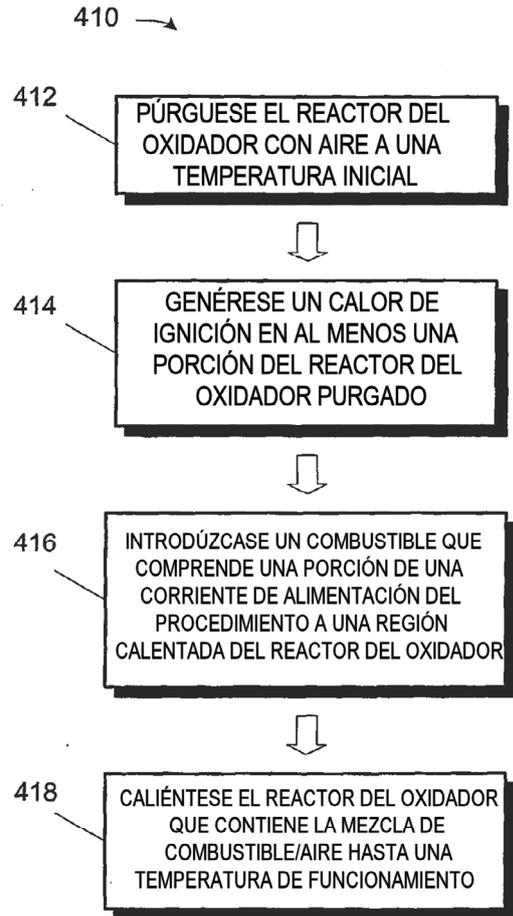


FIG. 4B

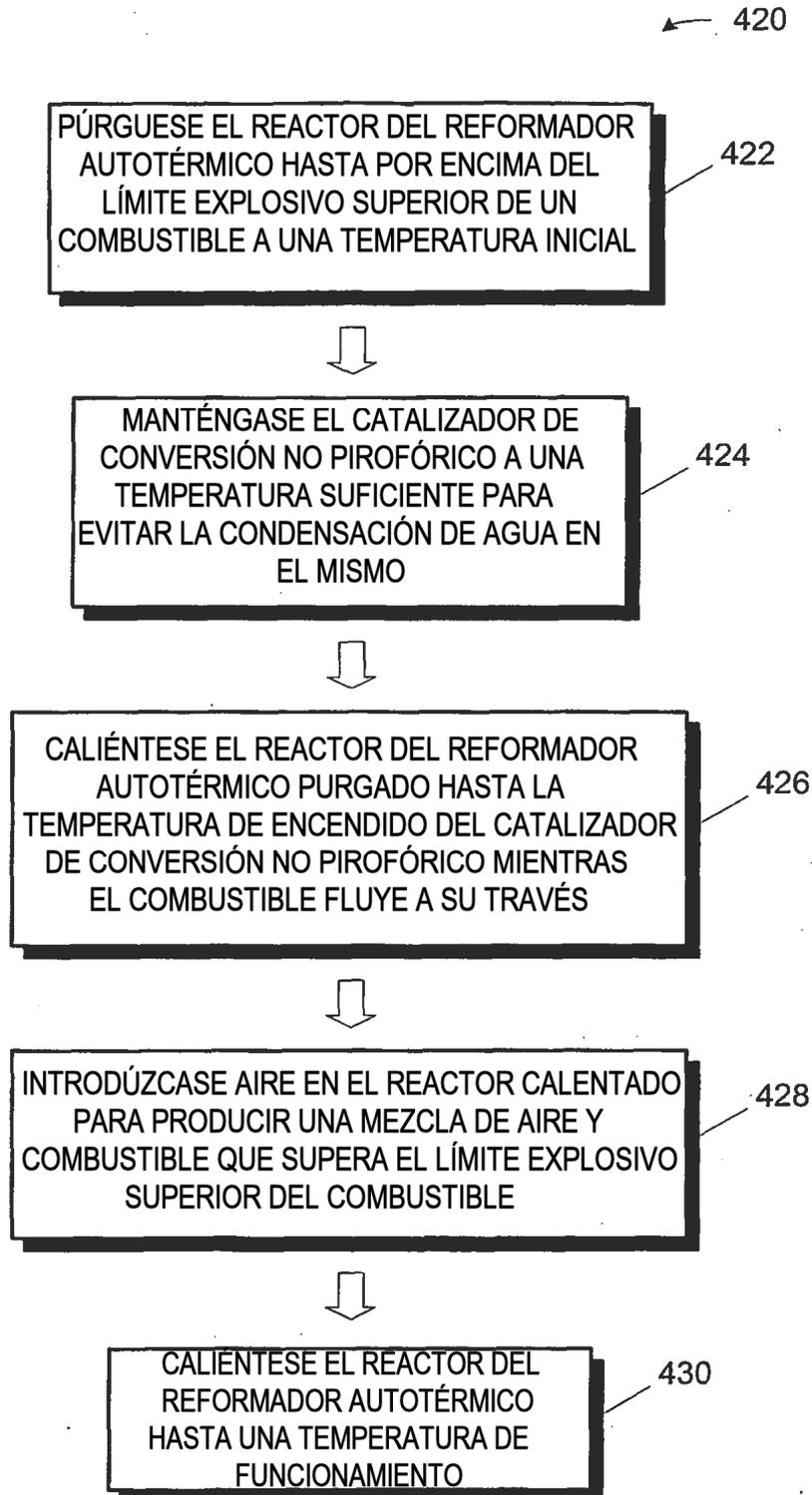


FIG. 4C

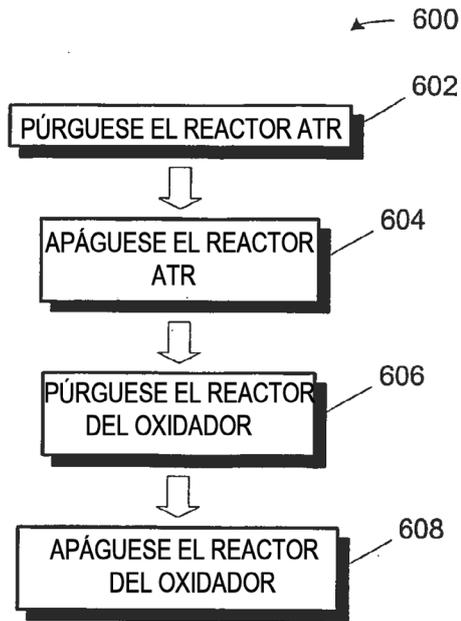


FIG. 6A

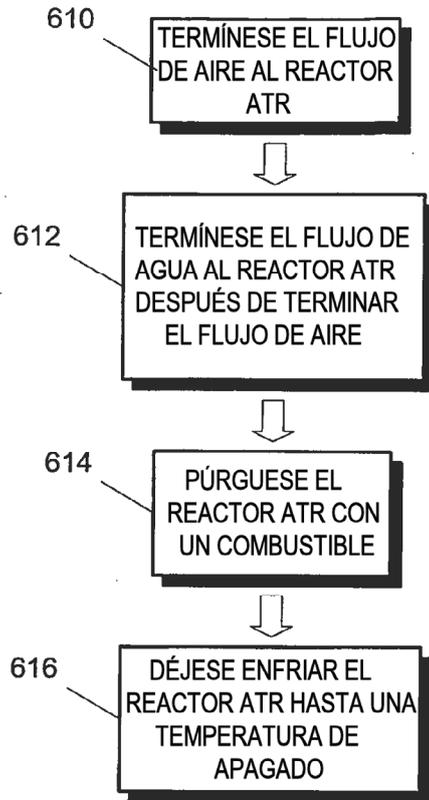


FIG. 6B

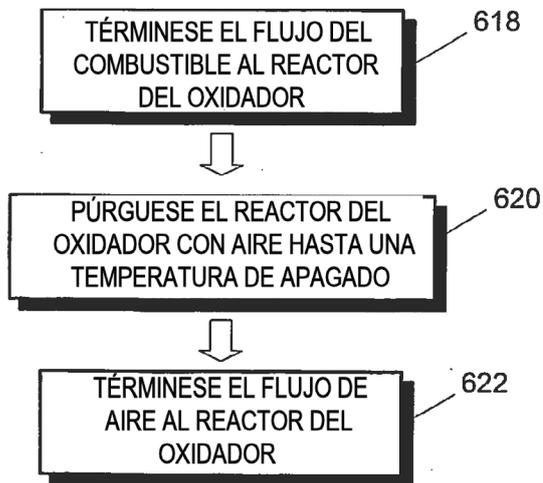


FIG. 6C