

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 171**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06 (2006.01)

C07C 5/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2008 E 08759353 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2173469**

54 Título: **Proceso para realizar una reacción endotérmica**

30 Prioridad:

05.07.2007 EP 07013192

26.11.2007 EP 07022847

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

18.09.2014

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)**

**P.O. BOX 5101
11422 RIYADH, SA**

72 Inventor/es:

KÖSTERS, PETER HUBERTUS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 496 171 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

Proceso para realizar una reacción endotérmica

5 La invención se refiere a un proceso para realizar una reacción endotérmica en un reactor que contiene tubos de catalizador, conteniendo los tubos de catalizador un catalizador que promueve la reacción endotérmica.

10 El documento DE-10229661-A describe un proceso para la deshidrogenación catalítica de alcanos, que es un ejemplo de una reacción de equilibrio endotérmico. Este documento desvela un proceso en el que los tubos que contienen un catalizador se calientan mediante quemadores situados entre los tubos. Controlando el calor producido por los quemadores se consigue imponer un perfil de temperatura deseado a lo largo de la longitud de los tubos, para conseguir una selectividad y una tasa de conversión elevadas y continuas. Sin embargo, no se da una divulgación concreta sobre cómo debe realizarse en la práctica. Adicionalmente, el uso de quemadores en las proximidades de los tubos de catalizador provoca el calentamiento por radiación de los tubos, lo que puede dar lugar a puntos calientes, lo que requiere un material para tuberías resistente a alta temperatura que es caro, y provoca la formación de coque local, lo que necesitará regeneración frecuente del catalizador y puede conducir a la obturación de los tubos. Como un problema adicional asociado con la alta temperatura local, pueden ocurrir reacciones secundarias no deseadas adicionales.

20 El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para realizar una reacción de equilibrio endotérmico que provoque un perfil de temperatura favorable a lo largo de los tubos de reacción, evitando puntos calientes locales.

25 A partir del documento GB 1549736 se conoce un horno de reformador que desvela un proceso en el que se evita que caiga el calentamiento radiante desde la sección de quemador del horno en los tubos del reformador.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el proceso que comprende las etapas de la reivindicación 1 y mediante un reactor de acuerdo con la reivindicación 5.

30 Usando calentamiento convectivo de los tubos en combinación con recirculación parcial del medio de calentamiento puede garantizarse una temperatura de calentamiento inicial que está por debajo del nivel máximo, de manera que pueden usarse materiales comunes y más baratos como el acero inoxidable para los tubos. El presente proceso permite controlar el caudal y la temperatura de calentamiento inicial del medio de calentamiento independientemente, de manera que el perfil de temperatura a lo largo de los tubos puede controlarse con mucha precisión. Adicionalmente, dicho caudal y temperatura de calentamiento inicial en combinación con las dimensiones del tubo, pueden elegirse de manera que puede conseguirse un perfil de temperatura axial óptimo a lo largo de los tubos.

40 El catalizador contenido en los tubos de catalizador se pone en contacto con un flujo de alimentación que pasa a través de los tubos desde un extremo de entrada hasta un extremo de salida. Al desplazarse a través de los tubos de alimentación se convertirá en el producto deseado.

45 Preferentemente, el flujo de alimentación se somete a una caída de presión crítica en el extremo de entrada de cada tubo. Esto evita diferentes caudales de alimentación a través de los diferentes tubos. Caudales menores en algunos tubos conducirán a mayores temperaturas en esos tubos, potencialmente hasta altas temperaturas no deseadas, provocando la degradación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas en esos tubos. La formación de coque es una de las reacciones secundarias no deseadas y disminuirá adicionalmente el caudal y, finalmente, conducirá a la obturación de ese tubo.

50 Los catalizadores aplicables en el proceso de acuerdo con la invención son esencialmente catalizadores en forma de partícula, que preferentemente están presentes como un lecho fijo en los tubos.

55 A continuación se supondrá que los tubos del reactor discurren verticalmente y que las corrientes paralelas de alimentaciones y medio de calentamiento discurren en una dirección ascendente desde la parte inferior, denominada fondo o entrada, hasta la parte más alta, parte superior o salida de los tubos. También es posible realizar el proceso de la invención con dichas corrientes que circulan en paralelo en una dirección descendente, o aplicar un reactor en el cual los tubos discurren horizontalmente o a un ángulo respecto al plano horizontal.

60 La temperatura de calentamiento inicial del medio de calentamiento es considerablemente mayor que la temperatura de la alimentación que entra en los tubos de catalizador. La entalpía del medio de calentamiento será suficiente para compensar el calor consumido por la reacción endotérmica de la alimentación y calentar la mezcla de alimentación/producto en los tubos. La diferencia de temperatura entre el medio de calentamiento y los contenidos de los tubos es la fuerza impulsora para este intercambio de calor. Esta diferencia disminuirá a lo largo de los tubos, desde la entrada hasta la salida, y también la velocidad de transferencia de calor disminuirá desde la entrada hasta la salida. Puesto que la cantidad restante de alimentación no convertida también disminuirá desde la entrada hasta la salida, se requiere también menos calor de compensación. Preferentemente, el caudal y la temperatura inicial del

medio de calentamiento se eligen de manera que la temperatura de los contenidos del tubo no disminuirá a lo largo del tubo desde el fondo hasta la parte superior y, más preferentemente, se eligen de manera que dicha temperatura aumenta continuamente a lo largo de los tubos. El caudal y la temperatura inicial del medio de calentamiento se elegirán de manera que la temperatura de las paredes del tubo y los contenidos del tubo en su extremo de salida permanezcan por debajo de una temperatura a la que pueden ocurrir la descomposición de la alimentación o el producto, la formación de coque y otras reacciones secundarias no deseadas.

En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción en la entrada de los tubos transcurrirá a una alta velocidad debido a la presencia de una mayor cantidad de alimentación no convertida. La alta temperatura inicial del medio de calentamiento compensará el calor consumido e incluso elevará la temperatura de los contenidos del tubo. Debido al calentamiento continuo adicional a lo largo de la longitud del tubo, la reacción sigue de cerca el aumento de la conversión de equilibrio, dando como resultado una alta conversión de la alimentación en el extremo de salida. La temperatura más alta que pueda soportar el catalizador, de hecho, es el factor limitante principal para alcanzar una conversión completa. En el presente proceso, la parte principal de la alimentación ya se ha convertido a una temperatura relativamente baja y la selectividad de la reacción parece ser alta.

También con una elección apropiada de temperatura de calentamiento y caudal iniciales puede conseguirse una situación en la que la temperatura de las paredes del tubo es casi constante sobre la parte más larga de su longitud.

Preferentemente, las alimentaciones se precalientan a una temperatura mínima necesaria para que el catalizador sea activo antes de que entren en contacto con el catalizador. Esta temperatura provoca que la reacción se inicie ya a una alta velocidad en el extremo de entrada, siendo impulsada la velocidad por la distancia hasta el equilibrio a la temperatura gobernante y con menos riesgo de reacciones secundarias no deseadas que a una temperatura de entrada mayor. Al ascender, la temperatura de la alimentación, mezclada gradualmente con una cantidad en aumento de producto formado y de catalizador, aumentará por intercambio de calor con el medio de calentamiento, y esta subida de temperatura favorece la velocidad de la reacción, incluso a una extensión tal que se encontró que la reacción seguía el aumento de conversión de equilibrio aumentando la temperatura, dando una conversión global óptima.

Se descubrió que la eficacia de conversión del proceso puede mejorarse incluso cuando los tubos de catalizador se llenan de la parte inferior a la superior con capas de al menos dos catalizadores diferentes, en el que el catalizador más cercano al fondo se selecciona por su actividad relativamente alta, mientras que puede aceptarse una resistencia a la temperatura relativamente menor o un nivel relativamente bajo de otra propiedad del catalizador dependiente de la temperatura, y el catalizador más cercano a la parte superior se selecciona por su resistencia a la temperatura relativamente alta o un nivel relativamente alto de otra propiedad del catalizador dependiente de la temperatura, mientras que puede aceptarse una actividad relativamente menor. Si se usan más de dos capas de catalizador, la resistencia a la temperatura o el nivel de otra propiedad del catalizador dependiente de la temperatura de las capas aumentará desde el fondo hasta la parte superior, si se acepta de forma inevitable alguna disminución en su actividad desde el fondo hasta la parte superior. Esto permite un uso óptimo del perfil de temperatura controlado a lo largo de los tubos, obtenido la conversión más alta posible y posiblemente también la selectividad. El término relativamente se usa en este documento con respecto a capas adyacentes.

El intervalo de temperatura controlada sobre los tubos permite aplicar catalizadores sensibles al calor en los procesos de acuerdo con la invención. En general, el proceso de acuerdo con la invención garantiza una alta actividad catalítica durante un largo tiempo.

Para mejorar la selectividad de conversión y el ciclo de vida del catalizador, la corriente de alimentación puede diluirse con un gas inerte, por ejemplo, con dióxido de carbono, nitrógeno o vapor, prefiriéndose vapor. Si se diluye, la relación de dilución dependerá de la reacción realizada en los tubos y, en la práctica, variará de 0,1 o 2 a 12 moles de base inerte por mol de alimentación.

También es posible añadir de 0,01 a 1 mol de H_2 por mol de alimentación, en lugar de un gas inerte, por ejemplo, cuando el catalizador usado no es compatible con los gases inertes.

El medio de calentamiento, que fluye a lo largo de los tubos, transferirá calor a las paredes de los tubos, que a su vez transfieren el calor al catalizador y la alimentación. Cuando esta corriente de medio de calentamiento alcanza la parte superior de los tubos se habrá enfriado desde la temperatura de calentamiento inicial hasta una temperatura inferior. Como se describirá posteriormente, parte de la energía térmica aún presente en el medio puede usarse para generar vapor o para otros fines de integración de calor en el proceso, lo que enfriará el medio aún más. Al menos parte del medio enfriado se recirculará para controlar la temperatura de calentamiento inicial del medio de calentamiento. Esto puede realizarse mezclando un medio de calentamiento recién generado, por ejemplo, gas de combustión de un quemador o vapor reciente. Este medio reciente generalmente tendrá una mayor temperatura que la temperatura de calentamiento inicial. Mezclándolo con una cantidad controlada del medio de calentamiento, que se ha enfriado poniéndolo en contacto con los tubos de catalizador y opcionalmente también mediante un intercambio de calor adicional, por ejemplo, para generación de vapor, se forma un medio de calentamiento paralelo reciente que tiene la temperatura de calentamiento inicial deseada.

Otra manera de conseguir la temperatura de calentamiento inicial deseada, es aplicando el medio de calentamiento enfriado recirculado a través del quemador para mezclarlo con el gas de combustión inmediatamente cuando se genera tras la combustión.

5 El medio de calentamiento reciente consiste en gases de combustión de un quemador, por ejemplo, un quemador de gas o de aceite. La cantidad de gases de combustión producidos por tal quemador puede controlarse fácilmente, lo que permite la versatilidad en la relación de medio de calentamiento reciente a medio de calentamiento enfriado recirculado para obtener un medio de calentamiento con la temperatura de calentamiento y caudal iniciales deseados para ponerlo en contacto con los tubos de catalizador de nuevo.

10 El proceso de acuerdo con la invención permite mantener la temperatura a lo largo de toda la longitud de los tubos entre una temperatura máxima, a la que la pueden ocurrir la degradación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas, y una temperatura mínima requerida para que la reacción transcurra a una velocidad aceptable.

15 En el proceso de acuerdo con la invención, la cantidad de gases calientes del quemador y la cantidad de medio de calentamiento agotado recirculado más frío puede controlarse independientemente. Esto provoca una gran versatilidad tanto en el caudal como en la temperatura inicial del medio de calentamiento, independientemente, permitiendo controlar el perfil de intercambio de calor a lo largo de la longitud de los tubos de catalizador en un amplio intervalo. En el proceso conocido, la relación entre el gas de combustión y el aire de combustión es el único parámetro de control. Esto permite únicamente una variación limitada en el caudal y la temperatura, puesto que la variación en la cantidad de aire está restringida por la cantidad mínima de oxígeno requerida para quemar el gas de combustión.

25 En el proceso de acuerdo con la invención no se permitirá un calentamiento por radiación de los tubos de catalizador por el quemador ubicando apropiadamente los quemadores respecto a los tubos de catalizador, aislando los tubos de catalizador en puntos expuestos a radiación, o combinaciones de estas medidas. El calentamiento de los tubos de catalizador ocurre entonces a través únicamente de calentamiento por convección.

30 Los tubos en el reactor pueden ser tuberías de reformador convencionales como se sabe a partir del documento DE-A-10229661. Tales tuberías pueden aplicarse como tubos de catalizador en el proceso de acuerdo con la invención, evitando el calentamiento por radiación y sus problemas asociados. Sin embargo, tienen una grave disyuntiva respecto al volumen de catalizador y las propiedades de transferencia de calor. Para evitar gradientes de temperatura radiales no deseados, su diámetro debería ser relativamente pequeño. Esto requerirá un gran número de tuberías para obtener un volumen de catalizador deseado. La sustitución del catalizador también es un proceso tedioso.

35 Se descubrió que estos y otros problemas asociados con los reactores tubulares conocidos se resolvían en una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención aplicando un reactor de panel como se describe a continuación.

40 El proceso de acuerdo con la invención es adecuado para realizar reacciones endotérmicas. Los ejemplos de este tipo de reacción que pueden realizarse con resultados favorables con este proceso incluyen reacciones de equilibrio endotérmico, por ejemplo, deshidrogenaciones de alcanos C_2-C_8 a olefinas (por ejemplo, etileno, propileno e isobutileno), deshidrogenaciones de mezclas de alcanos C_2-C_8 a di-olefinas (por ejemplo, butadieno e isopreno),
45 deshidrogenación de etilbenceno a estireno y deshidrogenaciones no oxidativas de alcoholes a aldehídos (por ejemplo, de metanol a formaldehído y de etanol a acetaldehído) y deshidrogenaciones de ácidos carboxílicos C_2-C_8 a sus anhídridos intramoleculares, y reacciones irreversibles por ejemplo, craqueo catalítico de olefinas superiores a olefinas inferiores.

50 Una reacción que ha resultado muy adecuada para realizarla con el proceso de acuerdo con la invención es la reacción de deshidrogenación de un hidrocarburo con uno o más enlaces de carbono saturados, en particular un alcano C_2-C_8 como etano, propano, (iso) butano, (iso) pentano, hexano, heptano y octano, y etilbenceno. Estas reacciones discurren con mayor conversión a mayores temperaturas de reacción. La temperatura de reacción máxima permisible está limitada por el catalizador, que puede descomponerse o perder su actividad a una alta
55 temperatura. En la práctica, se aplican temperaturas de aproximadamente 500 a 750 °C y, de esta manera, se aprovecharán más de un suministro de calor continuo por el medio de calentamiento a lo largo de toda la longitud de los tubos de reacción. Pueden usarse mayores temperaturas cuando lo permiten los catalizadores disponibles.

60 La realización de los procesos de acuerdo con la invención impone requisitos específicos al reactor. De esta manera, la invención se refiere adicionalmente a un reactor para realizar un proceso de reacción de equilibrio endotérmico, que comprende una sección para proporcionar calor que contiene un medio para proporcionar calor, estando la sección para proporcionar calor en comunicación con un extremo de entrada de una sección del reactor, conteniendo la sección del reactor tubos de catalizador y teniendo un extremo de salida en comunicación con una sección del espacio de cabeza, estando protegidos los tubos de catalizador de la radiación térmica mediante medios
65 de generación de calor, comprendiendo el reactor adicionalmente una sección de recirculación que conecta la sección del espacio de cabeza a la sección para proporcionar calor.

El reactor comprende una sección para proporcionar calor. En esa sección se prepara el flujo de medio de calentamiento para suministrar el calor requerido a los tubos de catalizador. El medio para proporcionar calor comprende uno o más quemadores, para generar gas de combustión. Adicionalmente, esa sección contiene, como conexión con la sección de recirculación, una entrada para recircular el medio de calentamiento agotado.

5 La entrada de medio de calentamiento recirculado puede conectarse con la sección para proporcionar calor en una posición aguas abajo del quemador. Puede conectarse también tan cerca del quemador que se mezcle inmediatamente con el gas de combustión reciente.

10 La sección para proporcionar calor se comunica con un extremo de entrada de una sección del reactor aguas abajo. El término comunicación en este documento significa que hay una conexión abierta para la corriente de medio de calentamiento. Al mismo tiempo, los tubos de catalizador están protegidos del calor por radiación mediante medios de generación de calor. El calentamiento por radiación de los tubos de catalizador puede provocar puntos calientes locales que deben evitarse. Para conseguir esta protección, se proporciona una trayectoria ópticamente cerrada desde las llamas del quemador hasta los tubos de catalizador. Para ello, la sección para proporcionar calor y la sección del reactor pueden situarse bajo un cierto ángulo, preferentemente mediante un codo de 90°, dando paso al medio de calentamiento pero bloqueando cualquier trayectoria óptica recta al tubo de catalizador para radiación desde los quemadores. Otra manera de evitar el calor por radiación de los tubos de catalizador es aislar térmicamente aquellas partes de los tubos de catalizador que están orientadas hacia las llamas del quemador.

20 El reactor comprende adicionalmente una sección de reacción. Esta sección de reacción contiene tubos del reactor que se llenarán con partículas de catalizador que pueden promover la reacción endotérmica que se realizará en el reactor. Los tubos del reactor generalmente discurren paralelos a un eje longitudinal del reactor y, en general, también en una dirección sustancialmente vertical.

25 Un concepto conocido para tales tubos del reactor es el reactor multitubular conocido, que comprende un haz de tubos paralelos. Cada tubo está conectado individualmente a una línea de alimentación que proporciona la corriente de alimentación respecto a una línea de producto para retirar el producto formado del reactor para procesamiento adicional.

30 La sección de reacción puede comprender adicionalmente un medio para crear un patrón de flujo deseado del medio de calentamiento a lo largo de los tubos de catalizador, por ejemplo, en forma de tabiques deflectores.

35 El reactor de acuerdo con la invención tiene un extremo de entrada, conectado a y en comunicación con la sección de generación de calor, a través del cual el medio de calentamiento puede entrar en la sección de reacción para calentar los tubos de catalizador. La sección del reactor tiene también un extremo de salida situado opuesto al extremo de entrada más allá de y aguas arriba de los tubos de catalizador que conectan la sección del reactor a una sección del espacio de cabeza.

40 La sección del espacio de cabeza está diseñada para recoger el medio de calentamiento agotado, es decir, el medio de calentamiento después de que haya pasado y salido de la sección del reactor. Puede contener un equipo de intercambio de calor para desviar adicionalmente calor del medio de calentamiento agotado, por ejemplo, para generar vapor o para precalentar la alimentación.

45 La sección del espacio de cabeza tiene al menos una conexión a una sección de recirculación. Esta sección de recirculación conecta la sección del espacio de cabeza a la sección para proporcionar calor. Puede comprender un medio para controlar la cantidad y temperatura del medio de calentamiento agotado que se va a suministrar a una entrada de la sección de calentamiento.

50 La sección del espacio de cabeza puede comprender adicionalmente una salida para el medio de calentamiento agotado que no se recircula a la sección de calentamiento del reactor. Esta salida puede estar conectada a un equipo para aprovechamiento adicional de la energía térmica que aun queda en el medio de calentamiento agotado.

55 Los medios para proporcionar calor son al menos un quemador. La temperatura del medio de calentamiento del gas de combustión se controla entonces ya sea por mezcla del gas de combustión con el refrigerante recirculado del medio de calentamiento agotado o alimentando el medio de calentamiento agotado recirculado en las cercanías de la llama del quemador, de manera que el gas de combustión generado se diluirá y enfriará inmediatamente. En el último caso, también puede reducirse el contenido de NOx del medio de calentamiento de gas de combustión.

60 La relación de medio de calentamiento recirculado a gas de combustión reciente se elegirá para obtener un medio de calentamiento que tiene la temperatura y caudal deseados. En la práctica, se aplicarán relaciones del 90 %-10 % al 10 %-90 %.

65 El reactor comprenderá adicionalmente un medio para distribuir la alimentación a los tubos de catalizador y para recoger el producto formado de los tubos. Puede comprender también un medio para distribuir uniformemente el medio de calentamiento sobre los tubos del reactor para evitar regiones locales calientes o frías en el reactor.

El reactor comprenderá también un medio para suministrar una corriente de alimentación a los tubos de reacción, conectado a una línea de alimentación externa, y un medio para transportar una corriente de producto formada por una alimentación mixta desde los tubos de reacción, conectado a una línea de producto.

5 En una realización preferida, la línea de producto y la línea de alimentación están conectadas a un cambiador de calor para el intercambio de calor entre la corriente de alimentación y la corriente de producto a mayor temperatura. Esta construcción tiene la ventaja de que la temperatura de la corriente de alimentación permanecerá en un intervalo seguro, evitando la formación de coque y otras reacciones secundarias no deseadas.

10 Preferentemente, el reactor de acuerdo con la invención comprende paneles de reactor que comprenden canales que funcionan como tubos de catalizador.

15 En este caso, el reactor comprende adicionalmente una línea de alimentación y una línea de producto y la sección del reactor contiene paneles de reactor, comprendiendo cada panel de reactor un colector de alimentación, un colector de producto y canales adyacentes, teniendo cada canal una longitud, que discurre desde un extremo de entrada hasta un extremo de salida, y en el que los extremos de entrada están conectados directamente a y abiertos al colector de alimentación y los extremos de salida están conectados directamente a y abiertos al colector de producto, y en el que el colector de alimentación tiene al menos una conexión a una línea de alimentación y el colector de producto tiene al menos una conexión a una línea de producto, y en el que parte de al menos uno del colector de alimentación y el colector de producto es desmontable, dando acceso a los extremos del canal.

20 Los paneles en el reactor están situados entre el extremo de entrada y el extremo de salida de la sección de reacción del reactor, y pueden intercambiarse por separado y fácilmente, y los paneles permiten mayor versatilidad respecto a dimensiones, y dan mayor flexibilidad para aplicar medios de calentamiento para obtener perfiles de temperatura deseados a lo largo de los tubos de catalizador.

25 En lugar de un haz de tubos individuales, como en el reactor multitubular conocido, el volumen de reacción requerido puede acumularse a partir de un número de paneles de reactor, cada uno de los cuales tiene una entrada de alimentación y una salida de alimentación para un número de canales en lugar de para cada tubo individual y que es más fácil de manipular, manteniendo y reemplazando el catalizador. Aumentar el volumen de reacción no requiere conectar cada vez más tubos individuales a las líneas de alimentación y producto, sino que puede conseguirse simplemente añadiendo más paneles o paneles de otro tipo.

30 Los canales del reactor están conectados mutuamente. De esta manera, forman una unidad que tiene alta rigidez frente a la torsión, permitiendo que un panel se cuelgue en el reactor, únicamente soportado por el extremo superior.

35 Los extremos de entrada de los canales están conectados directamente a y abiertos directamente al colector de alimentación, que debe entenderse que es una conexión abierta a través de la cual los reactantes del colector de alimentación pueden entrar en los canales, siendo visible el extremo de entrada del canal desde el interior del colector. Por lo tanto, el término directamente debe entenderse como que no contiene elementos de construcción intermedios como conexiones en espiral, fuelles, tuberías y similares, sino únicamente medios de conexión directa como bridas empernadas y soldaduras.

40 Preferentemente, el extremo de entrada de cada tubo de catalizador está provisto de medios de restricción de flujo adecuados para imponer una caída de presión casi crítica a un flujo de alimentación que entra en el tubo. Esto asegura un caudal de alimentación constante a los canales, incluso cuando los canales no tienen exactamente la misma caída de presión. La diferencia en la caída de presión puede ocurrir debido a diferencias en el llenado o relleno con catalizador dentro de intervalos considerables y también puede ocurrir durante el funcionamiento por acumulación de coque. La caída a presiones casi críticas se define como la caída de presión que provoca que la velocidad de flujo sea al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70, más preferentemente al menos un 80 % de la velocidad de flujo crítica.

45 El reactor puede contener adicionalmente un medio de protección para evitar la exposición directa de los paneles a las paredes del reactor, que podría provocar diferencias de temperatura entre los paneles más cercanos a las paredes y los otros paneles. Puede controlarse la temperatura de este medio de protección por separado de los otros paneles. Un ejemplo de tal medio de protección son paneles como aquellos que contienen el catalizador pero que no contienen catalizador y se enfrían internamente.

50 Los detalles, especificaciones, alternativas y realizaciones y ventajas preferidas adicionales de los paneles como medio para proporcionar los canales de catalizador se desvelan en la publicación basada en el documento de prioridad de la solicitud EP en trámite junto con la presente número 07013192.5 (documento EP 2 173 470).

55 Al menos uno del colector de alimentación y el colector de producto puede desmontarse total o parcialmente, dando acceso a los extremos del canal.

60

65

Un colector parcialmente desmontable puede comprender una abertura bloqueada por una pieza desmontable. La pieza puede estar articulada a un borde del colector, que puede llevarse a una posición abierta, o puede ser una pieza suelta que puede conectarse y desconectarse de la abertura. La pieza debe poder conectarse de forma hermética a gas y líquido al colector y, preferentemente, también debe ser fácil de retirar. La conexión puede establecerse por empernado de la pieza desmontable al colector, pero la pieza también puede soldarse al colector y desbastarse a lo largo de la línea de soldadura para separar la pieza.

Después de separar la pieza desmontable, la abertura sirve para dar acceso a los extremos de los canales. Esto permite un fácil vaciado, limpieza y rellenado de los canales. Preferentemente, tal abertura está presente tanto en el colector de alimentación como en el de productos. Esto permite el vaciado de los canales a través de un colector, la colocación del panel de manera que este colector esté en una posición inferior que la del otro colector y el rellenado de los canales desde arriba a través de otro colector, manteniendo los paneles en la misma posición.

La abertura puede estar presente en la pared de un colector orientado hacia los extremos de los canales o en una pared perpendicular a la dirección longitudinal de los canales. De estas dos realizaciones la primera es la preferida, puesto que da un acceso más fácil.

Los canales preferentemente están dispuestos como máximo en dos filas, definiendo cada fila un plano liso o curvo, siendo los planos sustancialmente paralelos. De esta manera, los paneles permanecen finos en una primera dimensión y proporcionan una gran área para intercambio de calor respecto a su volumen. Preferentemente, los canales están dispuestos en una fila recta o doblada para adaptarse a la forma del reactor que aloja los paneles que se van a poner en su interior. Los colectores de alimentación y producto siguen después la forma de la fila de canales. De esta manera, los paneles son planos y, cuando se disponen en paralelo a una distancia apropiada en el reactor, es fácil de acceder a los canales por un medio de calentamiento que fluye en el espacio entre los paneles, permitiendo un control de temperatura preciso de los canales a lo largo de sus longitudes.

El panel puede construirse de forma sencilla y barata, por ejemplo, a partir de elementos básicos como tubos, placas dobladas, accesorios, láminas y técnicas de construcción conocidas habitualmente como soldadura, juntas de perno y otras.

Preferentemente, el reactor de acuerdo con la invención contiene paneles de reactor, el panel de reactor está compuesto de una primera y una segunda placas paralelas, rebordeadas por un primer par de bordes externos sustancialmente paralelos y un segundo par de bordes externos que conectan los bordes del primer par, en el que al menos la primera placa comprende alternar tiras de conexión planas y rebajes del canal que tienen un extremo de entrada y un extremo de salida, discurriendo las tiras y rebajes perpendiculares al primer par de bordes, en el que las placas se unen juntas al menos a lo largo del segundo par de bordes externos y las tiras de conexión, combinando los rebajes del canal de la primera placa y la pieza orientada de la segunda placa hacia los canales, comprendiendo adicionalmente el panel un colector de alimentación, un colector de producto y canales adyacentes, teniendo cada canal una longitud, que discurre desde un extremo de entrada hasta un extremo de salida, y en el que los extremos de entrada están conectados directamente a y abiertos hacia el colector de alimentación, y los extremos de salida están conectados directamente hacia y abiertos hacia el colector de producto, y en el que el colector de alimentación tiene al menos una conexión a una línea de alimentación y el colector de producto tiene al menos una conexión a una línea de producto, y en el que parte de al menos uno del colector de alimentación y el colector de producto es desmontable, dando acceso a los extremos del canal.

Los canales están presentes como una combinación de un rebaje de canal de una placa y la parte opuesta de la otra parte. Esta parte puede ser un rebaje de canal, una tira plana u otra parte plana de la otra placa.

Se pretende llenar los canales con partículas de catalizador de tal manera que los espacios vacíos que existen a lo largo de toda la longitud del canal se eviten tanto como sea posible. De esta manera, se evita que el fluido que entra en los canales en el extremo de entrada alcance el extremo de salida sin haber estado suficientemente en contacto con el catalizador y quede sin reaccionar. Aunque la sección transversal de los canales puede tener cualquier forma, por la razón anterior la sección transversal de los canales preferentemente tiene una forma suave y regular, sin ángulos agudos. Los ejemplos de tales formas son formas circular, elíptica o poligonal con bordes redondeados.

Los elementos de construcción que forman los paneles deberían consistir en materiales que satisfagan las condiciones de reacción y de proceso y los componentes a los que se expondrán. Los materiales conocidos para su uso en condiciones de reacción químicas son metales, aleaciones metálicas y materiales cerámicos. También se sabe en la técnica cómo aplicar capas de recubrimiento protectoras. El experto podrá seleccionar los materiales apropiados en vista del uso pretendido. Preferentemente, el material muestra una conductividad del calor suficiente.

Las dimensiones de los paneles se determinan principalmente por la longitud y el número de los canales. Esos valores pueden variar ampliamente, dependiendo del tipo de reacción, la capacidad de producción, el tamaño y el tipo de catalizador para el que están destinados. Puesto que una gran ventaja del panel es su carácter modular, cada pared puede ser de un tamaño considerablemente menor que un único haz de tuberías multitubulares necesario en un reactor para la misma reacción y que tiene la misma capacidad de producción que una multitud de

paneles correspondiente.

5 El área transversal de los canales dependerá del tipo de catalizador y de la reacción. Cuanto más endotérmica sea la reacción menor tendrá que ser esta área para evitar un perfil de reacción no homogéneo, en particular grandes gradientes de temperatura radiales, en el lecho catalítico y asegurar un transporte de calor suficiente desde el lecho catalítico hacia o desde las paredes del canal. En la práctica, dicha área estará situada entre 5 y 300 cm². Preferentemente, el área es menor de 200, 100 o incluso 50 cm².

10 Más crítica que el área de los canales es la dimensión lineal más pequeña de una sección transversal de los canales. Preferentemente, la distancia lineal más corta desde cualquier punto del área de sección transversal del canal a la pared del canal es como máximo 3,5 cm. Más preferentemente, esta distancia es como máximo 2,5 cm. La forma de los canales puede ser circular, elipsoidal u otras formas suaves y regulares sin bordes agudos.

15 Los canales no deben tener una forma demasiado aplanada para permitir el flujo deseado por su interior. Para ello, como una regla práctica, la más larga de las distancias lineales más cortas debería ser preferible al menos 1 cm cuando se usa un catalizador sólido y al menos 2 mm cuando se usa un catalizador gaseoso.

20 La longitud de los canales puede variar dentro de amplios límites, estando restringida potencialmente la longitud superior por la caída de presión a lo largo de la longitud del canal. Esta caída de presión puede depender también del tipo densidad del lecho catalítico. Las longitudes adecuadas variarán de 0,5 a 10 m.

25 El espesor de la pared de los canales, siendo este espesor el espesor de las placas en el caso de que el panel esté construido a partir de dos placas paralelas, será suficiente para soportar las fuerzas mecánicas ejercidas sobre el mismo, por ejemplo, por diferencias de presión, gravedad o actividades de montaje. En el límite superior, el espesor estará limitado de forma práctica para paneles de acuerdo con la invención compuestos de dos placas paralelas por el requisito de que las placas puedan conformarse por técnicas habituales. El espesor práctico puede variar de 0,5 a 5 mm.

30 De manera correspondiente, la dimensión del panel se determinará por la suma de las dimensiones de las partes componentes. Como un ejemplo, esta dimensión en la dirección de la longitud de los canales será al menos igual a la longitud de los canales más la altura del colector de alimentación y de producto en esa dirección. Asimismo, el espesor del panel en su dimensión normal a la dirección de la longitud de los canales será al menos igual al diámetro del canal en esa dirección más el espesor de la pared del canal y el espesor de cualquier lámina en la superficie externa.

35 Este panel puede construirse fácilmente y con alta versatilidad por técnicas conocidas, por ejemplo, para fabricar paneles de radiador para calefacción central o en la industria de la automoción. La formación de placas metálicas con la forma y perfil deseados, por ejemplo, por prensado en caliente, permite producir placas que tienen patrones de forma y perfil complejos. En otro proceso adecuado para construir este panel, conocido como prensado hidráulico
40 en frío, se sueldan juntas dos placas planas en la posición de los bordes y todas las demás posiciones donde las placas pudieran conectarse en el panel que se va a conformar y aplicando presión hidráulica entre las dos placas para inflar las partes no soldadas en los canales y colectores requeridos.

45 Los detalles, especificaciones, alternativas y realizaciones y ventajas preferidas adicionales de estos paneles como medios para proporcionar los canales de catalizador se desvelan también en la publicación basada en el documento de prioridad de la solicitud en trámite junto con la presente solicitud con número EP 07013192.5 (documento EP 2 173 470).

50 Asimismo, el reactor de acuerdo con la invención ofrece gran versatilidad con respecto a las propiedades de intercambio de calor. La posición y distancia relativas de los paneles puede elegirse libremente, lo que permite crear un flujo de intercambio de calor previsto y eficaz entre los paneles y el medio de calentamiento. De esta manera, el reactor de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que no se requieren tabiques deflectores para crear un patrón de flujo de medio de calentamiento deseado en la sección de reacción a lo largo de los paneles. Como una ventaja adicional del reactor de acuerdo con la invención, en el caso de obturación de los canales, fugas u otros incidentes, únicamente tiene que retirarse del reactor el panel implicado y reemplazarse o simplemente cortarse
55 antes de que pueda reanudarse la producción. La reparación o sustitución de un catalizador puede realizarse por cada panel fuera de línea mientras continúa la producción. En el reactor conocido que comprende un único haz de tubos, la producción se detiene hasta que la reparación o sustitución de catalizador ha terminado.

60 Para permitir una fácil retirada de los paneles, la parte del reactor por encima de la sección de reacción preferentemente es, al menos parcialmente, desmontable.

65 Preferentemente, la conexión del panel a la línea de alimentación es flexible en el sentido de que las diferencias en la expansión térmica entre los paneles y la conexión a la línea de alimentación pueden absorberse, minimizando las tensiones. Los elementos constructivos para conseguir esta flexibilidad son conocidos en la técnica y, como ejemplos, puede mencionarse que la línea de alimentación contiene una parte de tubo en espiral o una parte de

conexión con forma de fuelle.

5 Los paneles normalmente estarán situados verticalmente en el reactor. Los canales después discurren sustancialmente de forma vertical y los colectores discurrirán esencialmente de forma horizontal. Los paneles normalmente estarán dispuestos en paralelo a una distancia unos de otros. Esta distancia puede depender del régimen de flujo del medio de calentamiento previsto para la transferencia de calor requerida, y puede variar entre 1 mm y 3 cm. Son posibles distancias más largas, pero han resultado menos eficaces para el intercambio de calor y también requieren un flujo mayor y las condiciones de calentamiento. La distancia entre los paneles mencionada en este documento es la distancia normal más corta entre dos paneles paralelos adyacentes, medida entre el canal de un panel a la parte opuesta, canal o tira del panel adyacente.

10 Los paneles pueden montarse dentro del reactor soportado pero no fijarse a los elementos constructivos de la carcasa del reactor. La carcasa del reactor es el elemento constructivo total que protege el volumen interno del reactor del entorno, y que tendrá las propiedades normales y conocidas de una carcasa de reactor adaptada para satisfacer la reacción gobernante y las condiciones de intercambio de calor. En particular, la carcasa comprende al menos la sección de generación de calor, la sección del reactor y la sección de espacio de cabeza.

15 Preferentemente, los paneles pueden moverse con respecto a la carcasa cuando se contraen o expanden. Esto evita la aparición de tensiones térmicas entre los paneles y la carcasa.

20 Preferentemente los paneles están colgados, soportados únicamente por su extremo más alto. Esto permite la expansión o contracción térmica de los paneles, provocando solo tensiones mínimas que amplían la vida operativa y la fiabilidad de los paneles y, de esta manera, del reactor en su conjunto.

25 La invención se refiere adicionalmente al uso del reactor de acuerdo con la invención para realizar el proceso de acuerdo con la invención.

30 En particular, la invención se refiere al uso del reactor de acuerdo con la invención que comprende paneles de reactor de la construcción descrita para la reacción de deshidrogenación de un hidrocarburo saturado o etilbenceno, en particular alcanos C₂-C₈.

La invención se elucidará adicionalmente mediante los siguientes dibujos. En estos dibujos

35 La Figura 1 es una sección transversal de una primera realización del reactor de acuerdo con la invención que contiene tuberías como los tubos del reactor;

La Figura 2 es una sección transversal de una segunda realización del reactor de acuerdo con la invención que contiene paneles del reactor;

40 La Figura 3 es una sección transversal de una tercera realización del reactor de acuerdo con la invención que contiene paneles del reactor;

La Figura 4 es un gráfico que muestra perfiles de temperatura del medio de calentamiento, la pared y la corriente de alimentación/producto a lo largo de la longitud del reactor.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la línea de conversión de equilibrio y la línea de conversión real en un tubo de catalizador en el reactor de acuerdo con la invención;

45 En la Figura 1, 2 y 3 se muestra un reactor que tiene una pared del reactor 4. El reactor comprende una sección para proporcionar calor 6, un extremo de entrada 8 a la sección de reacción 10, un extremo de salida 12 desde la sección de reacción 10, una sección de espacio de cabeza 14 y una sección de recirculación 16, que comprende los conductos 18 y 20 y el compresor 22.

50 En la Figura 1 la sección de reacción 10 contiene tubos del reactor 24, en el extremo de entrada de la sección de reacción, conectados a la línea de alimentación 26 y, en su extremo opuesto, a la línea de producto 28.

55 En la Figura 1 y 2, la sección para proporcionar calor 6 está situada bajo un ángulo de 90° con respecto a la sección de reacción 10. Esta construcción protege los tubos del reactor de la radiación térmica generada por el medio de generación de calor 30. El medio de generación de calor 30 es un quemador conectado a una entrada de combustible 32 y una entrada de aire de combustión 34.

60 La sección del espacio de cabeza 14 está conectada a la salida del medio de calentamiento 36 usado que conduce a una sección de recuperación de calor externo (no mostrada). También está conectada al conducto 18 de la sección de recirculación 16, que a su vez está conectado al compresor 22. La salida del compresor 22 está conectada mediante el conducto 20 a la sección de generación de calor 6, donde el medio recirculado se mezclará con el medio de calentamiento reciente producido.

65 En la Figura 2, el punto 40 es un panel de reactor, visto desde un lado frontal, que está colgando libremente en la sección de reacción 10 con su colector de producto 44 apoyado sobre las protuberancias de soporte 46, fijadas a la pared del reactor 4. El colector de alimentación 48 está conectado a la línea de alimentación 26 y el colector de

producto 44 está conectado a la línea de producto 28. El panel 40 comprende canales de catalizador 50.

El conducto 20 está entrando en la sección de generación de calor 6 a través de la parte inferior del quemador 30, lo que permite la mezcla del medio de calentamiento recirculado usado con medio de calentamiento reciente inmediatamente cuando se genera este último. Los números no mencionados específicamente tienen el mismo significado que en la Figura 1.

En la Figura 3, la sección de generación de calor 6 está situada verticalmente por debajo de la sección de reacción 10. En la sección de reacción 10 está situado un número de paneles de reactor 40, visto desde un lado. La parte inferior de los colectores de alimentación 48 de los paneles del reactor 40 está recubierta con capas 52 de material aislante del calor para proteger esas partes de los paneles orientadas hacia el quemador 30 de la radiación térmica de ese quemador 30, en este caso una serie de pequeños quemadores.

Los números no mencionados específicamente tienen el mismo significado que en la Figura 1.

La Figura 4, en la que el eje X denota la longitud relativa del reactor desde el extremo central (0) hasta el extremo de salida (1) y el eje Y denota la temperatura en °C, muestra tres perfiles de temperatura desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida de la zona de reacción en un reactor como se ha descrito en la Figura 3, en el que la reacción de deshidrogenación catalizada de propano a propileno se realiza en las condiciones descritas en el Ejemplo 1.

La línea 70 muestra el perfil de temperatura del medio de calentamiento a medida que fluye desde el lado de entrada de la sección de reacción hasta el lado de salida de la misma, enfriándose gradualmente a medida que transfiere calor a los canales de catalizador. La línea 72 muestra el perfil de temperatura correspondiente para la pared de los canales de catalizador, que absorbe calor desde el medio de calentamiento que fluye a lo largo de los mismos. La curva 72 muestra el aumento de temperatura resultante de la absorción de calor desde el medio de calentamiento y la transferencia de calor hasta la corriente de alimentación/producto en los tubos de catalizador. La línea 74 muestra el perfil de temperatura correspondiente para la alimentación/los propios contenidos del tubo, resultante del calor transferido por la pared de los canales de catalizador y el calor consumido por la reacción endotérmica en los canales de catalizador.

La temperatura de la pared muestra una variación muy moderada respecto a la longitud del tubo que evita la tensión térmica y mecánica en la construcción del reactor y evita puntos calientes locales.

En la Figura 5, en la que eje X denota la temperatura en °C y el eje Y denota la conversión, la línea 76 es la línea de conversión de equilibrio de la reacción de hidrogenación de propano a propileno. La línea 78 muestra la conversión real a lo largo de la longitud de los canales de catalizador desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida de la sección de reacción como una función del aumento temperatura de la corriente de alimentación/conversión (cf. línea 74 de la Figura 4). En el primer cuarto del intervalo de temperatura la conversión está impulsada principalmente por la gran cantidad de alimentación no convertida presente, en el último cuarto la mayor temperatura es la fuerza impulsora principal. Como resultado total se consigue casi la conversión de equilibrio a la temperatura más alta. La conversión máxima está restringida por la temperatura máxima permisible en vistas de la generación del catalizador o la aparición de reacciones secundarias no deseadas.

La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos, sin quedar restringida a los mismos.

Ejemplo 1: Deshidrogenación de propano

En un reactor como el mostrado en la Figura 3, en el que los canales de catalizador de los paneles del reactor se llenan con Pt/Sn sobre un soporte de alúmina como catalizador, el propano se deshidrogena a propileno.

Se suministra una mezcla de vapor y propano (relación de vapor a propano de 3,5 moles por mol) que tiene una temperatura de 550 °C y una presión de 0,25 MPa a los colectores de alimentación de los paneles de reactor a una LHSV de 1,5 m³ propano/m³ cat. hora. Después de pasar a través de los tubos de catalizador la mezcla efluente de alimentación/producto tiene una temperatura de 630 grados y una presión de 0,15 MPa. El medio de calentamiento se suministra al extremo de entrada de la sección de reacción con una temperatura de 1000 °C. Después de pasar la sección de reacción, el medio de calentamiento usado tiene una temperatura de 715 °C.

La temperatura de la pared de los canales de catalizador en el extremo de entrada es 565 °C, en el extremo de salida 635 °C.

La conversión de propano supone un 72 % y la selectividad hacia propileno supone un 89 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para realizar una reacción endotérmica en un reactor que comprende una sección para proporcionar calor que contiene un medio para proporcionar calor que comprende al menos un quemador que contiene tubos de catalizador, conteniendo los tubos de catalizador un catalizador que promueve la reacción endotérmica, comprendiendo el proceso las etapas de,
- 10 a. poner en contacto el catalizador contenido en los tubos de catalizador con un flujo de alimentación que pasa a través de los canales desde un extremo de entrada hasta un extremo de salida,
- 15 b. poner en contacto una superficie externa de los tubos de catalizador con un flujo de un medio de calentamiento que tiene una temperatura de calentamiento inicial y que fluye en paralelo con el flujo de las alimentaciones para calentar la superficie únicamente por convección, colocando la sección para proporcionar calor del reactor bajo un ángulo con respecto a la sección del reactor del mismo para dejar un paso para el medio de calentamiento pero bloqueando cualquier trayectoria óptica recta al tubo de catalizador para radiación desde los quemadores, o aislando térmicamente los tubos de catalizador en aquellas partes de los mismos que están orientadas hacia las llamas del quemador,
- 20 c. mezclar al menos parte del medio de calentamiento después de haber puesto en contacto los tubos de catalizador con un flujo de medio de calentamiento reciente que tiene una temperatura de partida mayor que la temperatura de calentamiento inicial y que forma el medio de calentamiento paralelo que tiene la temperatura de calentamiento inicial.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el flujo de alimentación está sometido a una caída de presión crítica en el extremo de entrada de cada canal.
- 25 3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la reacción de equilibrio endotérmico es una reacción de deshidrogenación.
- 30 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la reacción de deshidrogenación se realiza en un hidrocarburo, preferentemente un alcano C₂-C₈, o una olefina o un etilbenceno.
- 35 5. Reactor para realizar un proceso de reacción endotérmica, que comprende una sección para proporcionar calor (6) que contiene un medio para proporcionar calor (30) que comprende al menos un quemador, comunicándose la sección para proporcionar calor (6) con un extremo de entrada (8) de una sección del reactor (10), conteniendo la sección del reactor (10) tubos de catalizador y que tiene un extremo de salida (12) que se comunica con una sección del espacio de cabeza (14), estando protegidos los tubos de catalizador de la radiación térmica del medio de generación de calor, comprendiendo el reactor adicionalmente una sección de recirculación (16) que conecta la sección del espacio de cabeza (14) a la sección para proporcionar calor (6); caracterizado por que la sección para proporcionar calor (6) está situada bajo un ángulo con respecto a la sección del reactor (10) para dejar un paso para el medio de calentamiento pero bloqueando cualquier trayectoria óptica recta hacia el tubo de catalizador para la radiación desde los quemadores, o los tubos de catalizador (24) están aislados térmicamente en aquellas partes de los mismos que están orientadas hacia las llamas del quemador.
- 40 6. Reactor de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende adicionalmente una línea de alimentación (26) y una línea de producto (28) y en el que la sección del reactor (10) contiene paneles de reactor (40), comprendiendo cada panel de reactor (40) un colector de alimentación (48), un colector de producto (44) y canales adyacentes, teniendo cada canal una longitud, que discurre desde un extremo de entrada hasta un extremo de salida, y en el que los extremos de entrada están conectados directamente a y abiertos al colector de alimentación (48), y los extremos de salida están conectados directamente a y abiertos al colector de producto (44) y en el que el colector de alimentación (48) tiene al menos una conexión a una línea de alimentación (26) y el colector de producto (44) tiene al menos una conexión a una línea de producto (28), y en el que parte de al menos uno del colector de alimentación (48) y el colector de producto (44) es desmontable, dando acceso a los extremos del canal.
- 45 7. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que el extremo de entrada de cada tubo de catalizador está provisto de medios de restricción de flujo adecuados para imponer una caída de presión crítica en un flujo de alimentación que entra en el tubo.
- 50 8. Uso del reactor de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 para realizar el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

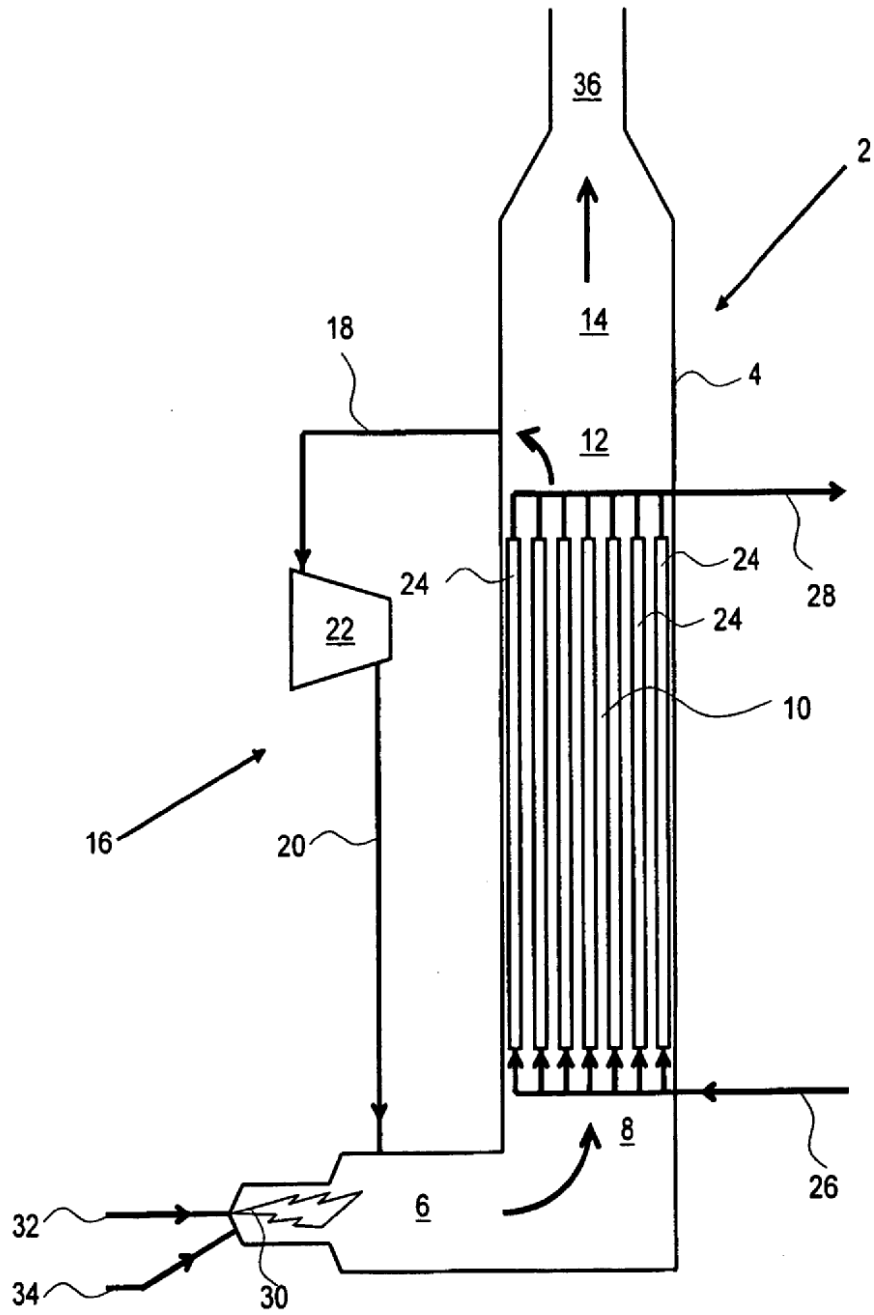


Fig. 1

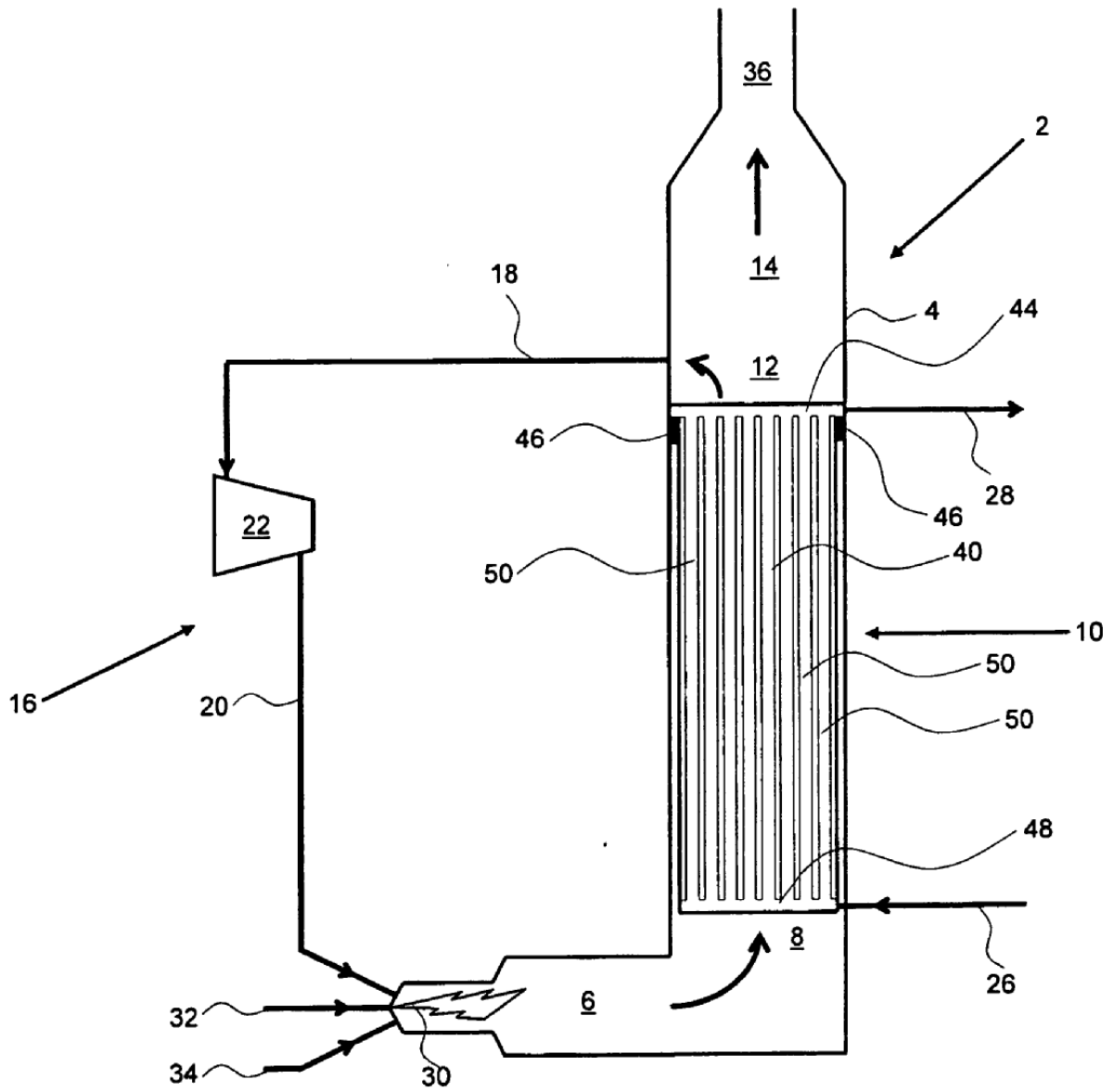


Fig 2.

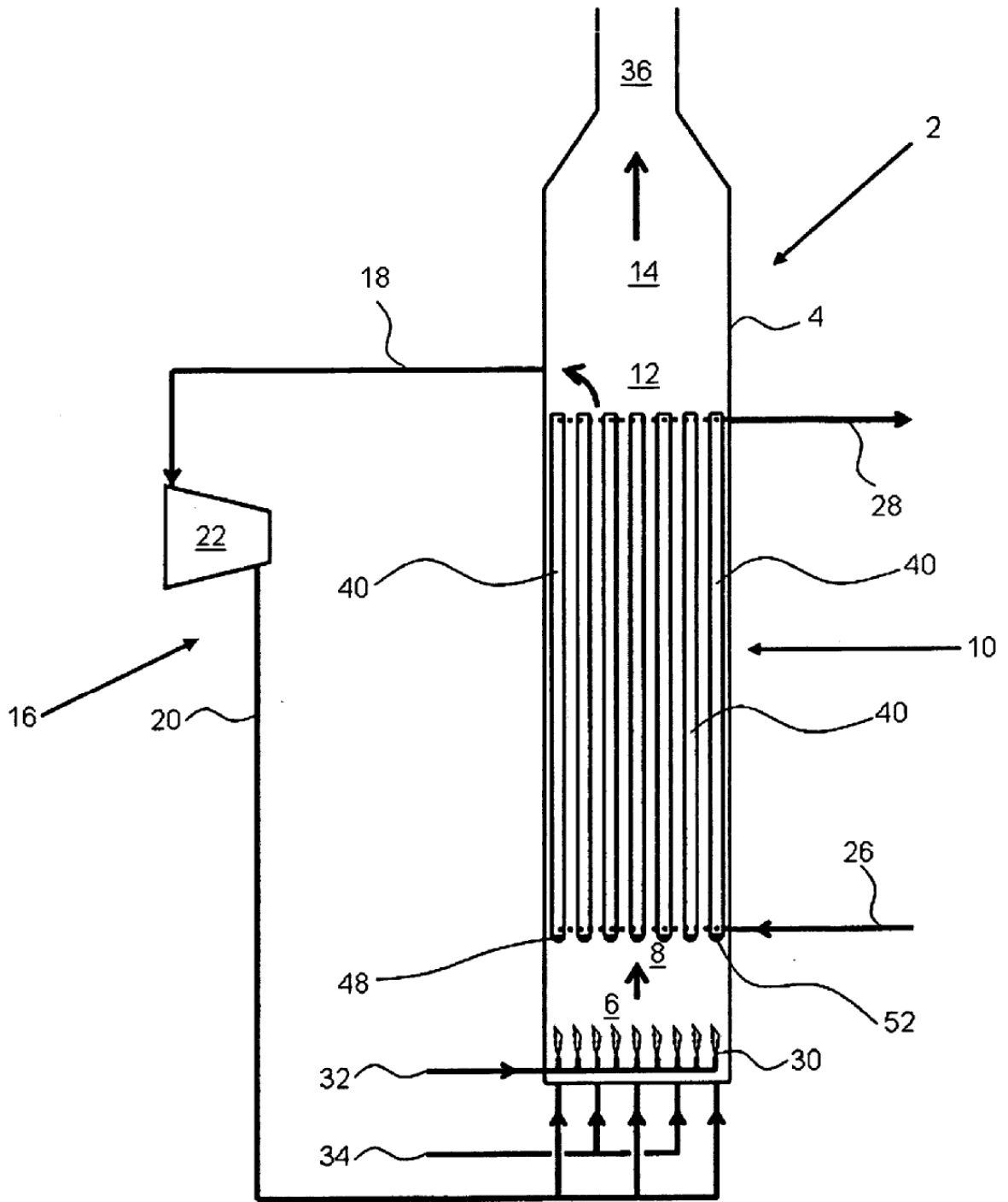


Fig. 3

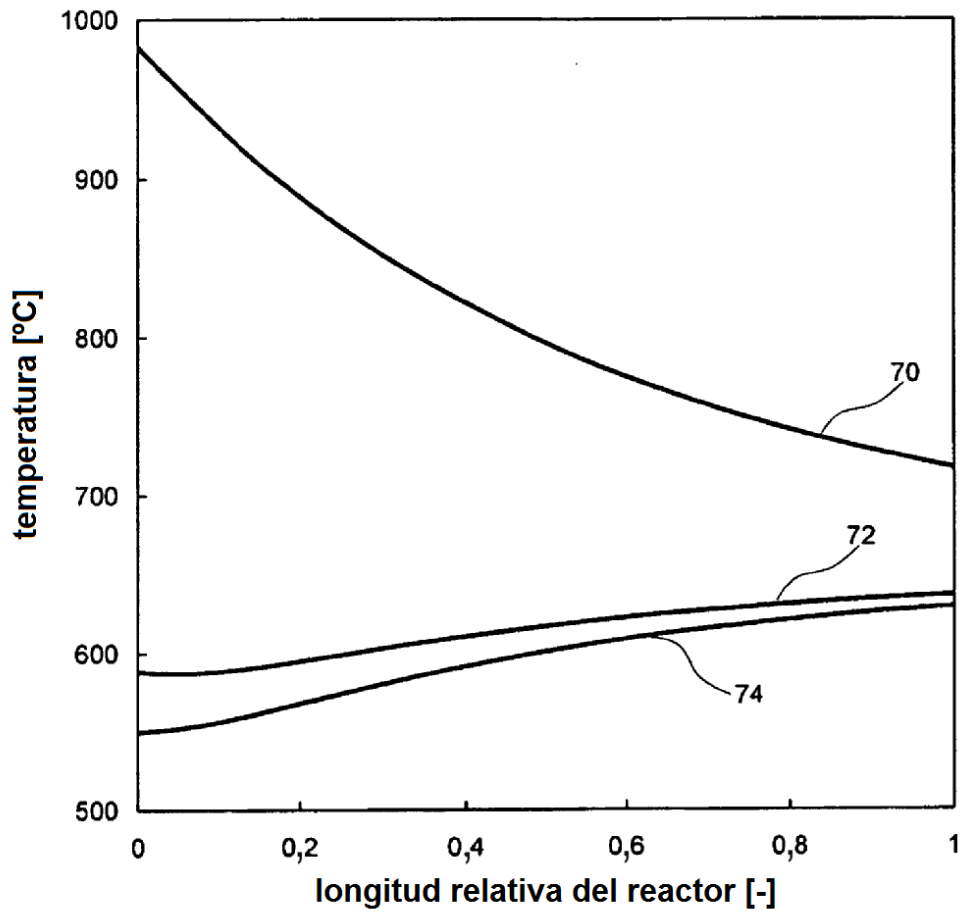


Fig. 4

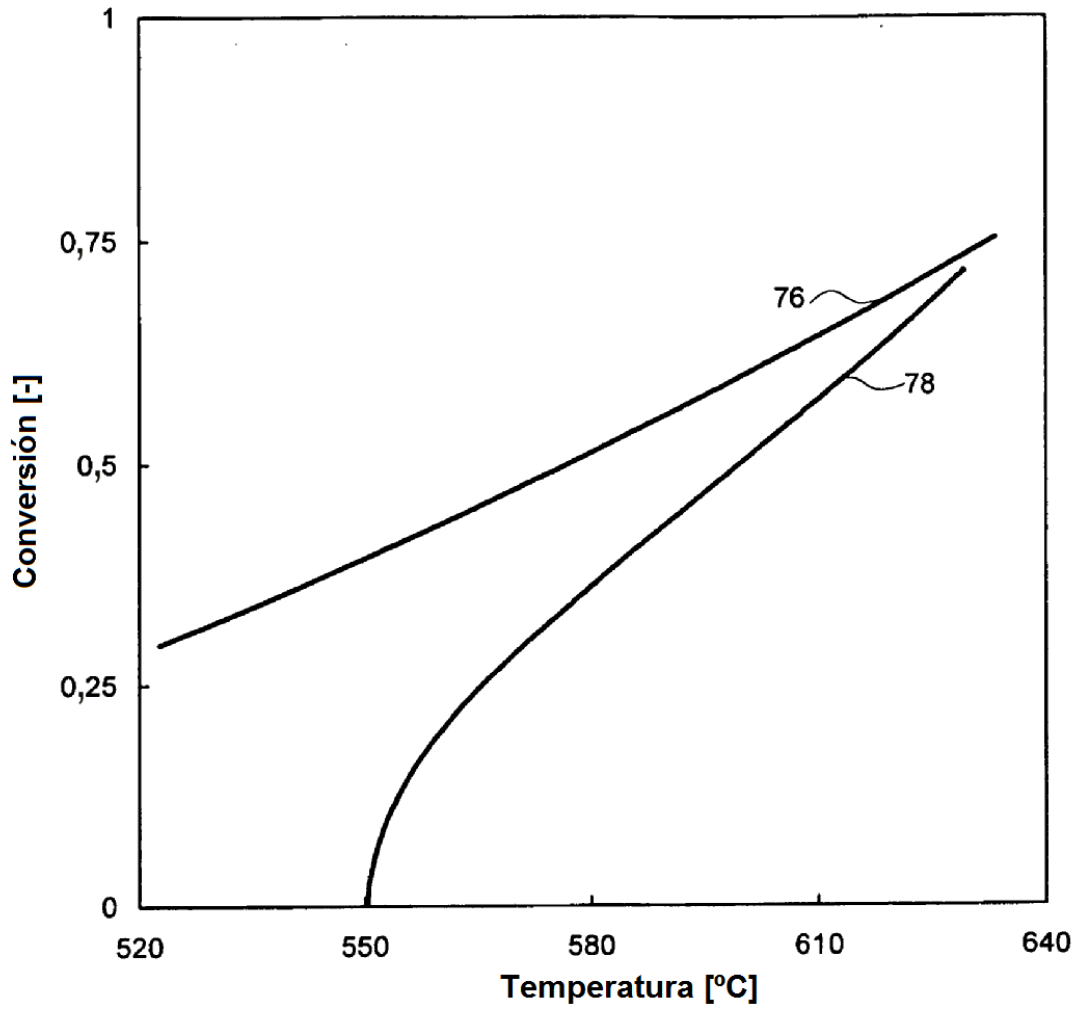


Fig. 5