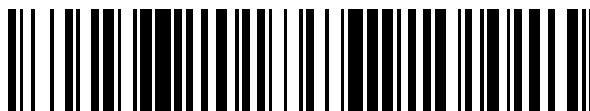


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 368**

51 Int. Cl.:

C01B 17/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011** **E 11290609 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015** **EP 2607304**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la desgasificación de azufre líquido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2015

73 Titular/es:

**AIR LIQUIDE GLOBAL E&C SOLUTIONS
GERMANY GMBH (50.0%)
Olof-Palme-Strasse 35
60439 Frankfurt am Main, DE y
NGD CONSULT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NOUGAYREDE, JEAN;
NEHB, WOLFGANG y
JÜNGST, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 539 368 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

Procedimiento y dispositivo para la desgasificación de azufre líquido

La invención se refiere a un procedimiento para la desgasificación de azufre líquido en un recipiente que presenta dos zonas contiguas, en donde una primera zona del recipiente es anegada con azufre líquido y una segunda zona del recipiente es anegada con un gas, y en donde en la primera zona se inyecta una corriente gaseosa, así como a un dispositivo para la desgasificación de azufre líquido utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los gases disueltos en líquidos albergan siempre el riesgo de una corrosión incrementada en la instalación. En el azufre líquido se encuentran impurezas gaseosas, en particular en forma de H_2S (sulfuro de hidrógeno), H_2S_x (polisulfuros de hidrógeno), SO_2 (dióxido de azufre) y eventualmente otros compuestos de azufre gaseosos.

H_2S es un compuesto muy peligroso, dado que es venenoso en una concentración menor que 10 ppm en vol. en el aire y actúa mortalmente en el caso de una concentración de algunos cientos de ppm en vol. Además, al alcanzarse una concentración de > 3,4% en vol. de sulfuro de hidrogeno en el aire se puede formar una mezcla explosiva.

H_2S tiene la tendencia de separarse en forma de gas del azufre líquido cuando éste es agitado y enfriado, lo cual sucede particularmente en el caso de la manipulación, el almacenamiento y el transporte. El gas peligroso se acumula entonces en la fase gaseosa de los recipientes de almacenamiento y transporte. A partir de azufre líquido no desgasificado se prepara azufre sólido, H_2S y SO_2 se separan del azufre asimismo de forma natural en forma de gas. En ambos casos, el azufre líquido no desgasificado representa por lo tanto una fuente para la emisión de H_2S y SO_2 volátiles en las zonas de almacenamiento y, de esta forma, no sólo provoca contaminaciones de sustancias nocivas así como una contaminación del medio ambiente, sino que también es un riesgo de seguridad considerable.

Por todos estos motivos es necesario separar H_2S mediante desgasificación del azufre bruto generado, con el fin de prevenir todos los riesgos de toxicidad, de la formación de un incendio y del riesgo de explosión en el caso de la manipulación, almacenamiento y transporte.

Las empresas industriales que se dedican al azufre (productores, transportistas y consumidores finales) han llegado a un acuerdo sobre regulaciones internacionales que establecen la especificación del producto comercial y en ellas limitan, entre otros, el contenido total de sulfuro de hidrógeno a como máximo 10 ppm en peso.

Se conoce una serie de procedimientos con los que se ha de reducir a menos de 10 ppm el contenido en sulfuro de hidrógeno en el azufre líquido.

En el caso del procedimiento de D'GAASS, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 95/07854 A, azufre es conducido en contracorriente al aire comprimido en una columna con varios platos de separación. El transporte de fases es facilitado mediante estructuras interiores de la columna para aumentar la superficie de contacto.

En el proceso de desgasificación Shell (véase, p. ej., la patente de EE.UU. 6.149.887) la transferencia de fases del líquido a la fase gaseosa es facilitada mediante el burbujeo de aire en el azufre. Mediante el barrido con aire, el H_2S es aportado a una combustión posterior con el aire incorporado en forma de burbujas. De manera similar funciona también la tecnología de desgasificación de Exxon Mobil (véase, por ejemplo, el documento US 7.927.577 B2). También en este caso se encuentra una pluralidad de boquillas tipo Venturi en el fondo de un recipiente que es anegado, al menos en parte, con azufre líquido y a través del cual el gas de arrastre introducido a través de las boquillas se transforma en pequeñas burbujas y, de esta forma, separa del azufre líquido sulfuro de hidrógeno disuelto.

Otros procedimientos que se basan en una desgasificación del azufre líquido con un gas de arrastre se describen, por ejemplo, en el documento US 6.149.887 o el documento WO 03/106335 A1. En el documento US 6.149.887 un gas es conducido a través del azufre líquido, siendo asimismo bombeado el propio azufre líquido. En este caso, éste atraviesa al menos dos compartimientos de desgasificación, estando divididos estos compartimientos de desgasificación en cada caso de nuevo en al menos dos sub-compartimientos y estando los compartimientos de desgasificación separados uno de otro por al menos un tabique. En al menos uno de los sub-compartimientos el gas es inyectado en forma finamente dividida a través del fondo. Mediante orificios entre los sub-compartimientos y los compartimientos de desgasificación se forma una corriente del azufre líquido, con lo que se favorecen las condiciones de transición en la superficie límite gas-líquido.

El documento WO 03/106335 A1 describe finalmente un procedimiento para la separación de sulfuros de hidrógeno a partir de azufre líquido, en el que azufre líquido es incorporado en un recipiente de arriba hacia abajo y, a través de una salida en la cara inferior del dispositivo, fluye hacia un anillo exterior que es gasificado con aire.

5 Todos estos procedimientos tienen en común que no se puede incorporar en el azufre líquido agente de desgasificación adicional alguno. En el caso de una realización adecuada del procedimiento se puede reducir de esta forma, a pesar de ello, el contenido en sulfuro de hidrógeno por debajo del valor límite exigido por ley de 10 ppm en vol., debiendo utilizarse, sin embargo, aire como gas de arrastre.

10 El uso de aire conduce, junto a reacciones indeseadas en el sistema, también a una oxidación directa de H_2S y H_2S_x , así como del propio azufre, con lo que, dependiendo de la temperatura, resulta SO_2 en una cantidad de hasta varios cientos ppm en peso en estado disuelto en el azufre.

Una parte del SO_2 se encuentra de nuevo en el aire de arrastre junto con el H_2S desgasificado, lo cual contribuye en pérdidas de azufre del proceso global.

15 Mediante la incorporación del oxígeno contenido en el aire, así como mediante la formación de dióxido de azufre, tienen lugar, además de ello, otras reacciones de oxidación. Como consecuencia de ello, aumenta claramente la porción de SO_3 contenida en el sistema y otros productos de oxidación de alta calidad, a saber, azufre en una etapa de oxidación de 6+ (H_2SO_4 , ácidos politiónicos, etc.), lo cual conduce de nuevo a un aumento de la acidez del azufre y de la corrosión que resulta de ello.

Los procedimientos descritos para la desgasificación requieren, por norma general, tiempos de desgasificación muy prolongados (10 a 20 horas), lo cual conduce a una formación incrementada de SO_2 .

20 Si, por el contrario, se utiliza gas inerte como gas de arrastre, todos los compuestos de azufre no pueden ser separados de manera fiable. Estos pueden descomponerse en el caso del uso ulterior del azufre líquido, con lo cual se forma nuevo H_2S . Una desgasificación que, por lo tanto, sólo separa a corto plazo el sulfuro de hidrógeno, pero no los polisulfuros de hidrógeno, no es por lo tanto adecuada para preparar azufre líquido que cumpla de manera permanente, los valores límites de H_2S remanente establecidos por ley.

25 Por este motivo, se desarrolló una serie de procedimientos para la desgasificación de azufre líquido que hacen uso de un catalizador. En este caso es conocido, ante todo, el procedimiento Aquisulf® (véase el documento EP 0 252 836 B1). En este caso, se destruyen catalíticamente cadenas de polisulfuro, pasando a emplearse el catalizador líquido Aquisulf®. El H_2S que resulta con ello, así como el disuelto, son transportados de la fase líquida a la fase gaseosa, pulverizando en cámaras el azufre mediante bombas y boquillas de atomización.

30 También el documento DE 28 42 141 A1 describe un procedimiento para la desgasificación de azufre líquido utilizando un catalizador. En este caso, una columna de tres platos es barrida con un gas nitrógeno con contenido en amoníaco, y los platos individuales son cargados en isocorriente con azufre y mezcla gaseosa.

Sin embargo, el uso de amoníaco conduce a deterioros persistentes en las piezas de la instalación.

35 Por lo tanto, es misión de la presente invención proporcionar un procedimiento en el que se separen de manera fiable H_2S disuelto así como otros polisulfuros de hidrógeno contenidos en el sistema, mantener baja la formación de SO_2 y, al mismo tiempo, hacer superfluo el uso de un catalizador.

Este problema se resuelve con la invención mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1 y mediante un dispositivo conforme a la reivindicación 6.

40 En el procedimiento continuo, la desgasificación tiene lugar en varias cámaras, preferiblemente dos, penetrando el azufre bruto en la primera cámara en la que es pulverizado de forma continua. A través de un orificio en el tabique, preferiblemente en el fondo del recipiente, fluye entonces el azufre líquido a una segunda cámara. En la segunda cámara, el azufre es mantenido en movimiento mediante una bomba de circulación, teniendo lugar la pulverización del azufre bruto en la zona del gas de la segunda cámara. A partir de la segunda cámara se retira entonces de forma continua también el azufre desgasificado.

45 Una primera zona de un recipiente con azufre líquido y una segunda zona del recipiente por encima de la fase líquida son anegadas con un gas. En la primera zona se inyecta una corriente gaseosa, teniendo lugar

preferiblemente esta inyección de manera que se forma una pluralidad de burbujitas de gas lo más pequeñas posibles. Además, en la segunda zona anegada con gas se incorpora por pulverización azufre líquido, teniendo lugar esta incorporación por pulverización de manera que el azufre sea pulverizado lo más fino posible.

5 El azufre líquido que es incorporado por pulverización en la segunda zona procede de la primera zona y es bombeado de ésta al dispositivo para la pulverización. Con ello resulta una corriente dentro del azufre líquido lo cual garantiza una mezcladura a fondo del sistema y, por consiguiente, una desgasificación homogénea.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se favorecen entonces las condiciones de transición para la difusión del gas de la fase líquida a la fase gaseosa en la medida en que las superficies límite gas-líquido son aumentadas, por una parte, en conjunto en relación con la superficie de contacto, pero por otra se crean superficies límites que se diferencian particularmente en relación con la concentración respectiva. Se crean entonces por primera vez tres tipos de superficies límites, a saber

1. la superficie límite que es formada por el burbujeo del azufre líquido con gas de arrastre,
2. la superficie límite que se forma en la superficie de separación entre el azufre y la fase gaseosa, y
3. la superficie límite que se forma mediante la pulverización del azufre en la fase gaseosa.

15 Con este procedimiento puede separarse de manera fiable del azufre líquido ante todo H_2S , pero también SO_2 . De esta forma es posible la combinación de una separación de H_2S y SO_2 .

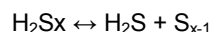
En el caso de la desgasificación de azufre con aire resulta, en función de diferentes parámetros del procedimiento, una cantidad distinta de SO_2 , permaneciendo una parte del SO_2 en estado disuelto en el azufre (aprox. 100 ppm en peso).

20 El dióxido de azufre es un producto extremadamente venenoso, peligroso y contaminante. Provoca emisiones volátiles y acumulaciones de dióxido de azufre en el entorno de instalaciones de azufre líquido y sólido, con lo que estas instalaciones deben ser equipadas con instalaciones de ventilación adecuadas y dispositivos para el control de esta emisión. Esto es válido, en particular, para instalaciones para el almacenamiento de azufre sólido en grano. El mismo problema se manifiesta también en el caso de los medios de transporte. Por estos motivos que afectan a la
25 protección del medio ambiente y a otros requisitos en función del uso del azufre, puede ser necesario minimizar en el azufre líquido, adicionalmente al sulfuro de hidrógeno, también el dióxido de azufre. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en una etapa de desgasificación adicional y subsiguiente al tratamiento de azufre, después de la desgasificación de H_2S con aire, se separa también el SO_2 mediante desgasificación.

30 La separación del SO_2 mediante desgasificación tiene lugar según el mismo principio que la desgasificación en relación con H_2S . También en este caso, el azufre es pulverizado dentro de una zona anegada con gas, y la zona con azufre líquido adyacente a esta zona de gas es burbujeada con un gas de arrastre. Como gas de arrastre se utiliza en este caso gas inerte. En este caso es favorable utilizar un gas residual de una instalación de producción de azufre o de una instalación de tratamiento de gas residual (TGT) agregada (preferiblemente gases residuales de una
35 instalación de TGT del tipo SCOT o bien LTGT, que con aminas proporcionan gases residuales barridos y totalmente exentos de SO_2 con un contenido en H_2S de aprox. 100 a 300 ppm en vol.). El gas inerte de arrastre de la separación de SO_2 puede ser conducido, después de la separación de SO_2 en forma de una corriente gaseosa que contiene el SO_2 separado, a una segunda zona anegada con gas de la separación de H_2S antepuesta.

40 El transcurso de este procedimiento ha de explicarse brevemente en lo que sigue. En el azufre bruto que procede de la producción, el H_2S se presenta en dos formas: H_2S libre físicamente disuelto y H_2S_x (sulfanos o polisulfuros de hidrógeno). En función de las condiciones de producción del azufre, el contenido total de H_2S en ambas formas oscila entre 250 y 500 ppm en peso, referido al contenido total de azufre.

El sulfuro de hidrógeno libre y los polisulfuros de hidrógeno están unidos entre sí mediante equilibrio químico:



45 La desgasificación tiene por finalidad separar el H_2S libre y el H_2S que se presenta en forma de polisulfuros de hidrógeno. La relación entre sulfuro de hidrógeno y polisulfuros de hidrógeno dentro del azufre líquido oscila en

función de la temperatura, aumentando en el caso de la temperatura creciente (20:80% en peso a 130°C, 50:50% en peso a 150°C).

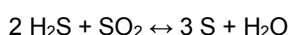
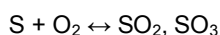
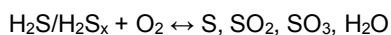
De manera correspondiente a este equilibrio, la disminución de la presión parcial de sulfuro de hidrógeno favorece la descomposición de los sulfanos, a la cual se aspira mediante el arrastre con gas del azufre. En virtud del equilibrio químico, la cinética de descomposición de los polisulfuros de hidrógeno se convierte en el parámetro más importante que delimita la eficacia del proceso de desgasificación. Este parámetro es particularmente decisivo para la duración del proceso de desgasificación.

Una influencia sobre la cinética de descomposición del H_2S la tiene la naturaleza química del gas de arrastre utilizado en la primera zona y del gas que anega la segunda zona, pudiendo pasar a emplearse en ambas zonas, independientemente una de otra, dos tipos de gas diferentes:

Como primer tipo se han de mencionar gases inertes, es decir, gases que no pasan a formar parte de reacción química alguna con el azufre y las impurezas contenidas en el mismo. Gases inertes típicos son N_2 , CO_2 o gases residuales de una instalación de producción de azufre (p. ej., unidades de Claus, tratamiento de gas residual añadido), a saber bajo la condición de que estos gases no contengan más de aproximadamente 5.000 ppm en vol. de compuestos de azufre residual tales como H_2S . Asimismo puede utilizarse vapor de agua, pero se mezcla preferiblemente con gases inertes. En el caso de estos gases de arrastre, la eficacia del arrastre se determina exclusivamente por las condiciones físicas de la difusión del sulfuro de hidrógeno por parte de la capa de separación gas-líquido. Mediante la creación de tres tipos diferentes de superficies límite, puede separarse más rápidamente sulfuro de hidrógeno del sistema, con lo que, como consecuencia de la reacción en equilibrio, se descomponen polisulfuros de hidrógeno para la formación de nuevo sulfuro de hidrógeno.

Como segundo tipo de gas pueden emplearse también reactivos que, adicionalmente al efecto de arrastre, son participantes en la reacción con el azufre y/o con las impurezas contenidas en el mismo. El gas de arrastre más eficaz, y al mismo tiempo más económico, es en este caso el aire. Aparte del efecto físico del proceso de arrastre sobre la separación del sulfuro de hidrógeno, tienen lugar reacciones de oxidación directas del H_2S y del H_2S_x mediante las cuales se desplaza el equilibrio más en la dirección del lado de la descomposición. El concepto del arrastre reactivo se basa en estos transcurso de la reacción.

Los productos de oxidación (SO_2 , SO_3 , ácidos tiónicos) son designados por algunos autores como iniciadores de la descomposición de los polisulfuros de hidrógeno. La química del sistema aire-azufre es compleja y se representa sólo de manera simplificada mediante las siguientes ecuaciones de reacción (estequiométricamente no corregidas):



Estos transcurso químicos y procesos de intercambio físicos entre gas y fases de líquido se representan esquemáticamente en la Figura 1.

En el caso del arrastre con aire, la cinética global de la desgasificación es acelerada de forma apreciable por las reacciones de oxidación. Bajo las mismas condiciones de arrastre (difusión gas-líquido), el aire hace posible alcanzar más rápidamente las 10 ppm en peso preestablecidas para el H_2S residual. El arrastre puede tener lugar en un tiempo menor y en instalaciones más pequeñas. No obstante, el uso de aire repercute negativamente, en virtud de la formación de SO_2 , sobre la calidad del azufre, dado que, por una parte, el azufre es expulsado y, por otra, se forman productos de oxidación que conducen a un aumento de la acidez y, con ello, de la corrosión. Mediante la formación de tres superficies límites diferentes puede reducirse sin embargo de manera clara el tiempo de permanencia en el sistema, con lo que se minimiza la incorporación de oxígeno.

Básicamente, en este caso es imaginable que la corriente gaseosa incorporada en el azufre líquido de la primera zona se diferencie en su naturaleza de la corriente gaseosa que recorre la segunda zona. Con el fin de minimizar la formación de SO_2 o de impedirla por completo, es particularmente posible llevar a cabo el burbujeo con gas inerte. En este caso, es posible cargar con gases inertes sólo la corriente gaseosa utilizada para el burbujeo y/o cargar con gases inertes la corriente gaseosa que se encuentra en la segunda zona. Esto tiene la ventaja de que se puede reducir la incorporación de grandes cantidades de oxígeno durante el burbujeo.

El uso del mismo gas para todas las corrientes gaseosas reduce, por el contrario, el número de los dispositivos de abastecimiento requeridos y, por consiguiente, disminuye los costes de inversión.

5 Es ventajoso, además, que la segunda zona anegada con gas sea recorrida por una corriente gaseosa, debiendo tener lugar este recorrido de manera particularmente preferida principalmente en paralelo a la superficie del azufre líquido. Con ello se garantiza que se maximice la caída de concentraciones tanto en relación con la zona límite entre las dos zonas, como en relación con la superficie límite que resulta mediante la pulverización del azufre y que el sulfuro de hidrógeno contenido en la fase gaseosa no acceda de nuevo al azufre líquido.

10 Una pulverización particularmente buena y una mezclado a fondo completa se alcanzan cuando la pulverización del azufre líquido en la segunda zona tiene lugar en contracorriente a la corriente gaseosa que recorre la segunda zona.

Además, es posible desgasificar azufre de forma discontinua en el procedimiento por tandas. Un procedimiento de este tipo comprende sucesivamente los siguientes procesos:

1. Carga del recipiente con el azufre a desgasificar.
- 15 2. Desgasificación del azufre mediante burbujeo con gas y pulverización del azufre, preferiblemente también con recirculación del azufre y barrido de la segunda zona hasta alcanzar el contenido residual en H_2S necesario en el azufre.
3. Vaciado del recipiente del azufre desgasificado.

20 El periodo de desgasificación total de una tanda de azufre de este tipo asciende típicamente a 6 hasta 12 horas en función de la dimensión de los sistemas, en particular en función del rendimiento de recirculación de la bomba para el bombeo del azufre, el rendimiento de burbujeo-arrastre y de un posible catalizador utilizado adicionalmente.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo como procedimiento continuo. Para ello, el procedimiento se lleva a cabo tal como el procedimiento por tandas, pero continuamente se aporta azufre al recipiente de desgasificación y se retira una cantidad correspondiente de azufre tratado.

25 La corriente gaseosa que fluye a la zona anegada con gas no debe ser bombeada por separado, sino que es suficiente con una disposición a la presión atmosférica, dado que en esta segunda zona de la primera cámara resulta una depresión por la evacuación continua del gas.

30 Los gases de barrido y burbujeo se mezclan por encima del azufre en la zona primeramente anegada y se retiran con los productos de desgasificación, principalmente H_2S . Preferiblemente, para ello se utiliza un sistema de chorro de vapor basado en un eyector que aspira y arrastra los gases. Por norma general, gases de este tipo son conducidos a una instalación de combustión (una cámara de combustión o un horno de reacción de la unidad de Claus asociada al proceso).

35 Básicamente, es además también posible efectuar adicionalmente una desgasificación catalítica. Ésta se ha de aconsejar particularmente cuando el arrastre tiene lugar con gases inertes y, por lo tanto, faltan las reacciones de oxidación. Existen catalizadores que pueden ser empleados ventajosamente para la aceleración de la desgasificación en el procedimiento, dado que fomentan la descomposición de polisulfuros de hidrógeno. Los catalizadores más eficaces son compuestos que se caracterizan por su función de base química, a saber, en general compuesto nitrogenado del tipo amino, en particular, amoníaco, urea, aminas secundarias y terciarias (bases débiles), compuestos nitrogenados heterocíclicos, quinolina (C_9H_7N) y morfina (C_4H_9NO) o catalizadores sólidos sobre una base de óxido de aluminio (Al_2O_3), en particular óxidos de aluminio activados, óxidos de aluminio dotados con sales de Fe, Ni, Ti.

40

Otro parámetro decisivo para el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención es la temperatura del azufre líquido. El contenido en H_2S y H_2S_x disueltos en el azufre líquido depende fuertemente de la temperatura. Debido al equilibrio químico entre los sulfanos y el sulfuro de hidrógeno, esta dependencia no sigue la ley de absorción física normal. Bajo la acción del aumento de los sulfanos, aumenta la cantidad en el contenido total de H_2S con la temperatura. Si ambas sustancias se encuentran en equilibrio, la relación ponderal de H_2S_x a H_2S a 150°C asciende a aprox. 50:50, pero a 130°C, a sólo aprox. 20:80. La refrigeración del azufre bajo la reducción de la porción de sulfanos facilita por consiguiente la desgasificación. En el caso de una temperatura demasiado elevada del azufre bruto (> 140°C), esta refrigeración puede incorporarse en el proceso propuesto. En este caso, el azufre se lleva preferiblemente a una temperatura entre 130 y 135°C. Preferiblemente, tiene lugar un enfriamiento asimismo en

45

el caso de una recirculación del azufre, de modo que el azufre es enfriado cuando es bombeado de la zona 1 para la pulverización a la zona 2.

- 5 El procedimiento puede optimizarse en relación con la separación de SO_2 en el sentido de que el azufre se calienta y, de esta forma, se reduce la solubilidad del dióxido de azufre. En este caso, debe tener lugar un calentamiento hasta una temperatura de como máximo 160°C (un valor límite aceptable para la viscosidad de azufre líquido), preferiblemente de 150 a 160°C . En este caso, se ha manifestado ventajoso llevar a cabo un calentamiento de este tipo del azufre en el marco de la recirculación del azufre a los pulverizadores.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención, la desgasificación total del azufre puede llevarse a cabo con éxito de manera que los valores residuales del contenido acumulado en $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ oscilen entre 10 y 20 ppm en peso.

- 10 Además, se ha manifestado favorable utilizar la cantidad de H_2S y/o SO_2 como magnitud de control o de regulación para el tiempo de permanencia del azufre líquido en la desgasificación.

La invención comprende, además, un dispositivo adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, con las características de la reivindicación 6.

- 15 El recipiente está dividido en al menos dos cámaras, en donde en la primera cámara se aporta continuamente azufre bruto y de la última cámara, preferiblemente la segunda, se retira constantemente una cantidad correspondiente del azufre tratado. Cada una de las cámaras está dotada de un sistema de bombeo consistente en una bomba de recirculación y en un sistema de pulverización. El azufre bruto evacuado, por ejemplo, de una instalación de Claus, penetra en la primera cámara en donde es absorbido de forma continua por el sistema de bombeo y es pulverizado a la segunda zona. A través de un orificio en el tabique, en el fondo del compartimiento, el azufre puede pasar a la segunda cámara. En la segunda cámara se encuentra un sistema de bombeo idéntico. Mediante una corriente parcial de la bomba de recirculación, el azufre desgasificado es retirado continuamente.
- 20

- 25 Un dispositivo de este tipo presenta un recipiente en el que se encuentran dos zonas contiguas entre sí. La primera de estas zonas es anegada con azufre líquido y la segunda zona es anegada con un gas. En la primera zona cargada con azufre líquido se inyecta una corriente gaseosa. Preferiblemente, la inyección tiene lugar mediante una pluralidad de boquillas, de modo que tiene lugar un burbujeo del azufre con gas de arrastre. Como particularmente favorable se ha manifestado llevar a cabo esta inyección en las cercanías del fondo del recipiente. Además, en la segunda zona desemboca un dispositivo para la pulverización de azufre líquido, debiendo tener lugar la pulverización de manera que el azufre líquido acceda de forma finamente pulverizada a esta fase gaseosa.

- 30 Con el fin de separar el SO_2 presente en el sistema y que resulta eventualmente de forma adicional, a la desgasificación de H_2S se dispone a continuación una desgasificación de SO_2 .

- 35 Ésta está prevista dentro del mismo recipiente, con lo cual se consigue que el recipiente presente una cámara dispuesta a continuación (la tercera cámara en el caso de utilizar originalmente dos cámaras) para la separación de SO_2 . Esta tercera cámara delimita junto a la segunda cámara y está separada por un tabique que, sin embargo, está abierto preferiblemente en la parte inferior, de modo que se posibilita un transporte continuo del azufre entre la segunda y la tercera cámaras. También en la segunda zona anegada con gas está previsto que el tabique no termine de forma enrasada, de modo que esté presente una zona abierta, preferiblemente dispuesta en la parte superior, con el fin de que una corriente gaseosa que penetra pueda fluir de la tercera cámara a la segunda y primera cámaras. Por consiguiente, cada una de estas cámaras presenta una primera zona con azufre líquido y una segunda zona anegada con gas.

- 40 El dispositivo está por lo tanto diseñado de manera que la difusión del H_2S de la fase líquida al gas es favorecida por la mejora de las condiciones de transición en la superficie límite gas-líquido y mediante el aumento de la superficie de contacto gas-líquido. El dispositivo de arrastre se compone de tres sistemas de contacto combinados e integrados:

- 45 1. Un sistema de contacto mediante burbujeo con gas de arrastre en la masa de azufre con ayuda de difusores, preferiblemente difusores de eyectores que preferiblemente están dispuestos en el fondo de la cámara. El gas es dispersado en forma de burbujas en azufre líquido que forma la fase permanente del sistema. El contacto gas/azufre tiene lugar en contracorriente.

2. Un sistema de contacto mediante pulverización del azufre de la fase gaseosa. El azufre es dispersado en forma de gotitas en el gas que forma la fase permanente. Preferiblemente, la fase gaseosa pasa a través de la niebla del azufre pulverizado.

5 3. Un sistema de contacto en la superficie de separación entre el azufre y la fase gaseosa. Esta superficie es renovada continuamente por pulverización del azufre y la colocación de las burbujas de gas de arrastre que aparecen en la superficie.

10 Los sistemas de contacto están dispuestos en un bucle de recirculación de azufre que es mantenido en funcionamiento mediante una bomba que transporta el azufre sucesivamente al sistema de pulverización y al sistema de burbujeo. La bomba recoge el azufre, preferiblemente en las proximidades del fondo del recipiente, y le transporta hacia el dispositivo de pulverización. Los dos sistemas están dispuestos de esta forma en un único bucle de recirculación de azufre.

El diseño y las dimensiones de la instalación dependen del tipo y modo de la realización industrial del procedimiento. Los parámetros de dimensionamiento son:

- 15 - El volumen de azufre en el recipiente de desgasificación; éste determina en el caso de un procedimiento continuo el tiempo de permanencia necesario del azufre para las reacciones y, en particular, la descomposición de los polisulfuros de hidrógeno (cuya cinética es más lenta y, por lo tanto, es un factor limitante del rendimiento de desgasificación)
- Las cantidades de burbujeo y barrido del gas de arrastre
- La cantidad de recirculación (R) del azufre con la bomba (P)
- 20 - El modo de dispersión de las burbujas de gas en la fase líquida
- El tipo de separación de las gotitas pulverizadas en la fase gaseosa.

25 Además, se ha manifestado favorable dotar a la segunda zona anegada con gas de una tubería de entrada de gas y una tubería de salida de gas, con lo que a través de la segunda zona se conduce a otra corriente de gas preferiblemente paralela a la superficie del azufre líquido. Con ello, se refuerza, por una parte, el efecto de arrastre en la superficie de separación entre la fase de azufre y la fase gaseosa, dado que el gas de barrido cubre entonces la superficie del azufre líquido. Por otra parte, de esta forma es posible llevar a cabo la pulverización del azufre en contracorriente con el gas de barrido.

30 Es posible llevar a cabo un procedimiento de desgasificación de azufre en una desgasificación por tandas. El tratamiento del azufre líquido tiene lugar en este caso de forma escalonada. Una bomba transporta el azufre al sistema de arrastre en el que tiene lugar una desgasificación triple, a saber

1. mediante pulverización del azufre en el gas de barrido,
2. mediante el burbujeo directo del gas a través del azufre y
3. mediante el contacto del gas de barrido y azufre líquido en la superficie límite entre la primera y la segunda zonas.

35 Los gases de arrastre que contienen el (H₂S) desgasificado y el (SO₂) resultante y desgasificado se eliminan a través de un sistema de extracción (p. ej., un eyector de vapor) y se conducen la mayoría de las veces a una instalación de combustión.

La desgasificación tiene lugar en un compartimiento cerrado, la mayoría de las veces un pozo a base de hormigón resistente a los ácidos y piedra o un recipiente de acero.

40 El gas de arrastre se introduce preferiblemente al mismo tiempo a través de dos sistemas diferentes. Por una parte, a través de unas tuberías de entrada y de salida que en cada caso desembocan en la segunda zona anegada con gas y, por otra parte, a través de un ventilador para el arrastre mediante inyección de gas. En este caso, un dispositivo correspondiente se encuentra en la masa de azufre líquido, tratándose en este caso preferiblemente de dispositivos de boquillas/eyectores que favorablemente están dispuestos en el fondo de las cámaras respectivas.

Los productos de desgasificación son retirados de las cámaras junto con los gases de barrido y burbujeo, pasando a emplearse aquí preferiblemente un sistema de eyector de vapor.

La desgasificación puede llevarse a cabo con particular éxito a temperaturas entre 130 y 150°C, con lo que un dispositivo de acuerdo con la invención está dotado preferiblemente de al menos un dispositivo de refrigeración.

5 Como particularmente favorable se ha manifestado en este caso disponer al menos un dispositivo de refrigeración entre la bomba y el dispositivo de pulverización y, de esta forma, enfriar el azufre dentro del proceso de recirculación.

Con el fin de una mayor eficacia, también puede emplearse un catalizador que puede ser introducido con ayuda de un dispositivo de inyección en el lado de aspiración de la bomba.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención y el dispositivo para llevar a cabo este procedimiento pasan a emplearse, en particular, en el caso de azufre líquido que contiene impurezas disueltas en forma de H_2S , H_2S_x , SO_2 y otros compuestos de azufre que posiblemente se presenten. Lo más frecuentemente, el procedimiento se aplica en el caso de azufre generado en instalaciones de recuperación de azufre que procede de gases de carácter ácido que resultan en la desulfuración de gas natural y petróleo de refinación. En este caso, las instalaciones de producción de
15 azufre (o unidades de producción de Claus) se diseñan en unión con una instalación de tratamiento de gas residual (TGT). Estas instalaciones se designan en general como "instalaciones de Claus" o "instalaciones de azufre". Los gases ácidos preparados en estas instalaciones se componen esencialmente de H_2S , CO_2 y pequeñas cantidades de hidrocarburos. En las refinerías de petróleo, una parte del gas ácido puede contener también amoníaco, lo cual es el caso en el gas ácido que resulta mediante arrastre del líquido de lavado ácido. El azufre líquido generado y
20 recogido en estas instalaciones de Claus contiene de 250 a 500 ppm en peso de sulfuro de hidrógeno total disuelto en forma unida como sulfuro de hidrógeno y polisulfuros de hidrógeno.

Asimismo, la invención se aplica al denominado azufre "FRASCH", un azufre elemental obtenido de minas, el cual se obtiene con ayuda del procedimiento FRASCH en estado líquido a partir de yacimientos naturales. Este azufre, que
25 asimismo puede contener trazas de H_2S en un orden de magnitud de 100 a 200 ppm en peso, se adecua también para este procedimiento de desgasificación.

Otras características, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención resultan de la descripción y del dibujo que siguen.

Muestran:

La Fig. 1, el esquema de reacción básico de la desgasificación,
30 la Fig. 2, esquemáticamente, una ejecución de un reactor por tandas,
la Fig. 3, esquemáticamente una ejecución de un procedimiento continuo,
la Fig. 4, esquemáticamente una ejecución de acuerdo con la invención de un procedimiento continuo, con desgasificación de SO_2 integrada.

35 En la Figura 1 se representan las reacciones y los procesos de transporte en un proceso de desgasificación. Dentro de un recipiente se observa una fase gaseosa GAS que se encuentra por encima del azufre líquido S (lq.). H_2S disuelto en el azufre líquido puede ser transportado mediante difusión a través tres diferentes superficies de intercambio en la fase gaseosa, a saber 1: el arrastre del azufre líquido con burbujas de gas, 2: la pulverización de azufre líquido en la fase gaseosa dispuesta por encima de la fase líquida y 3: en la superficie límite entre fase líquida y fase gaseosa. Básicamente, a través de la superficie límite entre gas y líquido también es posible una
40 incorporación a la fase líquida de H_2S procedente de la fase gaseosa. Al mismo tiempo, por la misma vía puede transferirse SO_2 de la fase líquida a la fase gaseosa. H_2S disuelto en el azufre líquido se encuentra en equilibrio con la formación de polisulfuros de hidrógeno. A partir del sulfuro de hidrógeno puede resultar, mediante reacción, agua, azufre, SO_2 y SO_3 a partir de GAS que contiene oxígeno. Reacciones similares tienen lugar también con polisulfuros de hidrógeno y oxígeno.

45 La Figura 2 muestra la ejecución de una realización discontinua del procedimiento en un reactor por tandas. Este reactor presenta un recipiente 1 que se divide en las dos zonas 2 y 3. En este caso, la zona 2, como primera zona, es anegada con azufre líquido, mientras que la segunda zona 3 es anegada con gas.

En la primera zona 2 pasa una tubería 11 a través de la cual es alimentado con gas de arrastre un sistema para la inyección de gas de arrastre. Este dispositivo de inyección 12 presenta una pluralidad de boquillas con el fin de generar una dispersión fina de gas de arrastre en el azufre líquido.

5 Además, la segunda zona 3 es barrida con gas que fluye a través de una tubería 13 y se desprende a través de la tubería 14. El gas fluye en este caso esencialmente paralelo a la superficie del azufre líquido. Con el gas retirado a través de la tubería 14 se extraen también compuestos de azufre gaseosos retirados del azufre líquido.

10 A través de la tubería 20 el recipiente es cargado con azufre líquido. Esta carga tiene lugar no de forma continua, sino al comienzo del procedimiento. A través del sistema de bombeo 21 puede retirarse azufre líquido de la primera zona a través de las tuberías 22 y 24 y puede aportarse a un dispositivo de pulverización 25. Este dispositivo de pulverización desemboca en la segunda zona 3 y pulveriza allí el azufre líquido de la primera zona 2 a la segunda zona 3 anegada con una mezcla de gases.

Después de realizada la desgasificación del reactor 1, el azufre líquido puede ser bombeado del recipiente 1 a través de la tubería 22 y la tubería 23 con ayuda de la bomba 21.

15 La Figura 3 muestra la ejecución de una instalación para llevar a cabo un procedimiento continuo. El procedimiento tiene lugar en este caso en un recipiente 1 que presenta una primera zona 2 anegada con azufre líquido y una segunda zona 3 anegada con gas. Además, el recipiente 1 está dividido por un tabique 4 en dos cámaras a, b, no terminando de forma enrasada el tabique 4, de modo que tanto por debajo como también por encima del tabique 4 las dos cámaras a, b están unidas entre sí a través de orificios. El orificio en la proximidad del fondo permite que el azufre fluya continuamente de la cámara a a la cámara b; a través del orificio por encima del tabique puede fluir el gas de barrido, preferiblemente en contracorriente, de la cámara b a la cámara a.

20 A través de la bomba 10 y la tubería 11 se aporta un gas de arrastre al dispositivo de inyección 12, a través del cual se insufla con varias boquillas gas de arrastre a la segunda cámara. Preferiblemente, la inyección para el gas de arrastre está prevista en el fondo de la segunda cámara, pero también es posible realizar la inyección en la primera cámara o en ambas cámaras. La forma de realización mostrada tiene la ventaja de que en la primera cámara ya se redujeron las cantidades de sulfuro de hidrógeno disuelto y de los polisulfuros de hidrógeno y solamente se lleva a cabo el burbujeo adicional para alcanzar el valor límite prescrito por ley de H_2S remanente en el azufre desgasificado en la segunda cámara. Con ello, se reduce el número de los dispositivos de burbujeo requeridos, en el caso de utilizar aire se incorpora en el sistema la menor cantidad posible de oxígeno y, al mismo tiempo, se alcanza un resultado lo suficientemente bueno.

30 A través de la tubería 13 se incorpora, además, una corriente gaseosa a la segunda zona 3 anegada con gas, la cual fluye, partiendo de la segunda cámara b, en contracorriente a la dirección de flujo del azufre líquido a la primera cámara a, de la cual es retirado a través de la tubería 14. La retirada tiene lugar a través de un dispositivo de extracción correspondiente, preferiblemente un eyector de vapor que es alimentado a través de la tubería 15. La mezcla contenida a base de las corrientes gaseosas y H_2S gaseoso se expulsa luego a través de la tubería 17.

35 El azufre líquido es incorporado continuamente en la primera cámara a de la primera zona 2 anegada con azufre líquido a través de la tubería 20. En esta zona se encuentra en la primera cámara una bomba 21 que extrae azufre líquido de la primera zona 2 a través de la tubería 22 y aporta éste al dispositivo de pulverización 25. Este dispositivo de pulverización 25 se encuentra en la segunda zona 3 anegada con gas de la primera cámara. El azufre líquido, ya desgasificado en parte en la cámara a, fluye entonces a la cámara b a través del orificio del tabique 4 dispuesto en las proximidades del fondo.

40 En la segunda cámara se encuentra asimismo una bomba 21' que a través de la tubería 22' retira azufre líquido de la primera zona 2 de la segunda cámara. Este azufre es aportado en parte a través de la tubería 24' a un segundo dispositivo de pulverización 25' que pulveriza azufre líquido en la fase gaseosa 3 de la segunda cámara. Además, el azufre líquido es retirado del sistema a través de la tubería 23, correspondiendo la cantidad retirada a la cantidad aportada. A través de un dispositivo de regulación, por ejemplo una válvula de regulación del nivel 26, la cantidad retirada de azufre líquido procedente de la zona 2 del recipiente puede ser regulada en el sentido de que la cantidad retirada es tan pequeña que es suficiente el tiempo de permanencia total del azufre con el fin de alcanzar la especificación exigida por ley de ≤ 10 ppm en peso de H_2S . De una manera no representada, preferiblemente a través de esta cantidad retirada puede regularse o bien controlarse la aportación del azufre a través de la tubería 20.

50 La Figura 4 muestra un procedimiento continuo de acuerdo con la invención para la desgasificación simultánea de H_2S y SO_2 . También este procedimiento se lleva a cabo en un recipiente 1 que presenta una primera zona 2

anegada con azufre y una segunda zona 3 anegada con gas. El recipiente está separado en tres cámaras a, b y c por dos tabiques 4 y 5, utilizándose las dos primeras cámaras a y b para la separación de H_2S y estando determinada la tercera cámara para la separación de SO_2 . Los tabiques 4 y 5 están dispuestos de manera que resultan orificios por debajo y por encima de los tabiques al no estar presente delimitación alguna y, de esta forma, es posible un flujo libre de gas o bien azufre, conduciéndose el azufre y el gas preferiblemente en contracorriente.

A través de la bomba 10 y de la tubería 11 se aporta un primer gas de arrastre, preferiblemente aire, al dispositivo de inyección 12, de manera favorable a través de una pluralidad de boquillas. Esta incorporación del gas de arrastre tiene lugar en este caso en la segunda cámara b. En esta segunda cámara b se insufla también a través de la tubería 13 una corriente gaseosa a la segunda zona 3 cargada con gas. El flujo total de los gases que se incorporan a través de las tuberías 11 y 13 recorre entonces la zona 3 de la cámara a y es evacuado de nuevo del recipiente 1 a través de la tubería 14 y, con ello, porta también el H_2S retirado del azufre líquido. Esta tubería 14 desemboca en un dispositivo de extracción 16 que está configurado preferiblemente como eyector de vapor o bien eyector que es alimentado a través de la tubería 15 con el agente propulsor. A través de la tubería 17 puede entonces expulsarse definitivamente la cantidad total de gas del procedimiento.

A través de la tubería 20 se incorpora en la primera cámara a azufre líquido a desgasificar. Este azufre se hace recircular en la primera cámara a, a través de la bomba 21, en la tubería 22 que desemboca en un dispositivo de pulverización 25. Este dispositivo de pulverización 25 se encuentra en la segunda zona 3 de la primera cámara a.

Este mismo dispositivo para la recirculación y pulverización del azufre se encuentra también en la segunda cámara b, en donde una bomba 21' aporta azufre líquido a través de la tubería 22' a un dispositivo de pulverización 25' que pulveriza el azufre líquido a la segunda zona 3 anegada con gas de la segunda cámara b.

Finalmente, el dispositivo contiene, de acuerdo con la invención, también una tercera cámara c para la separación de SO_2 que está equipada de igual manera con una bomba de pulverización y de recirculación 21'' que alimenta al dispositivo de pulverización 25'' a través de la tubería 22'' y la tubería 24. El dispositivo de pulverización 25'' está previsto en la fase gaseosa 3 de la tercera cámara c. Al mismo tiempo, a través de la tubería 22'' y 23 pueden retirarse del recipiente 1 partes del azufre líquido, que está ahora desgasificado.

El flujo del azufre desgasificado que es retirado corresponde en este caso a la cantidad del azufre bruto aportado a través de la tubería 20. Esto puede tener lugar a través de un dispositivo regulador tal como, por ejemplo, la válvula reguladora de nivel 26 en la tubería de salida 23. Esta válvula reguladora ajusta en este caso de forma continua el nivel en el recipiente 1 de modo que se ajusta aquel tiempo de permanencia que es necesario para alcanzar las especificaciones prescritas por ley de H_2S residual y SO_2 residual remanentes.

Finalmente, en la tercera cámara c, a través de la tubería 30, se incorpora un gas de arrastre en un dispositivo de inyección 31. Este dispositivo de inyección 31 está equipado con una pluralidad de boquillas en el fondo de la fase líquida y, de esta forma, asegura una dispersión adecuada del gas de arrastre a través de la masa de azufre. En el caso de este gas de arrastre se trata de un gas inerte tal como nitrógeno, mientras que a través del ventilador 10 y de la tubería 11 se insufla aire.

En el caso de la corriente gaseosa incorporada a través de la tubería 13 se trata preferiblemente de aire.

El gas de arrastre de la cámara c es incorporado a través de la tubería 30. Después de haber transformado en burbujas al azufre líquido en la cámara c, accede a la fase gaseosa de la cámara b. Allí se mezcla con el gas de arrastre de la cámara b fluyente incorporado a través de la tubería 11, así como con el gas de barrido que fluye preferiblemente en contracorriente e incorporado a través de la tubería 13. La mezcla gaseosa resultante se conduce entonces a la fase gaseosa de la cámara a. El flujo total de los gases incorporados en el recipiente se retira a través de un dispositivo de extracción 16 adecuado, estando configurado este dispositivo de extracción 16 preferiblemente como eyector de vapor que es alimentado con vapor a través de la tubería 15. Toda la mezcla gaseosa que contiene el H_2S y el SO_2 separados se separa entonces a través de la tubería 17.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la desgasificación de azufre líquido en un recipiente, en el que la desgasificación se lleva a cabo en diferentes cámaras, no cerradas por completo una de otra, y cada una de las cámaras presenta una primera zona que es anegada con azufre líquido y una segunda zona que es anegada con un gas, inyectándose una corriente gaseosa en la primera zona respectiva de las cámaras, y en el que el azufre líquido es bombeado en cada caso de la primera zona a una cámara en la segunda zona de la misma cámara y es pulverizado allí, caracterizado por que en la primera cámara se utiliza un gas con contenido en oxígeno como corriente gaseosa inyectada para la separación de H_2S y en al menos una de las cámaras dispuestas a continuación de la primera cámara se utiliza gas inerte para la separación de SO_2 como corriente gaseosa inyectada.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la corriente gaseosa inyectada en la primera zona y/o el gas que anega la segunda zona se comporta inerte frente a H_2S , sulfanos y/o azufre o es un gas con contenido en oxígeno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la segunda zona de la al menos una primera cámara es recorrida por otra corriente gaseosa.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la pulverización del azufre líquido tiene lugar en contracorriente con la corriente gaseosa que recorre la segunda zona.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el azufre líquido se mantiene a una temperatura de 120 a 140°C, preferiblemente de 130 a 135°C.
- 20 6. Dispositivo para la desgasificación de azufre líquido, con un recipiente (1), en donde el recipiente (1) está dividido por un tabique (5) en al menos dos cámaras (b, c) no cerradas por completo una de otra, y que puede ser anegado en una primera zona (2) con azufre líquido y en una segunda zona (3) con gas, con un primer dispositivo (25'), que desemboca en la segunda zona (3) de la primera cámara (b), para la pulverización de azufre líquido, estando unido el primer dispositivo (25') para la pulverización de azufre líquido, a través de una tubería (22'), con una bomba (21') alimentada a partir de la primera zona (2) de la primera cámara (b), y con un segundo dispositivo (25''), que desemboca en la segunda zona (3) de la cámara (c) dispuesta a continuación de la primera cámara, para la pulverización de azufre líquido, estando unido el segundo dispositivo (25'') para la pulverización de azufre líquido, a través de una tubería (22''), con una bomba (21'') alimentada a partir de la primera zona (2) de la cámara (c) dispuesta a continuación de la primera cámara, caracterizado por al menos un primer dispositivo (12) para la inyección de un gas con contenido en oxígeno en el azufre líquido en la primera zona (2) de la primera cámara (b), y al menos un segundo dispositivo (31) para la inyección de un gas inerte en el azufre líquido en la primera zona (2) de la cámara (c) dispuesta a continuación de la primera cámara.
- 25 7. Dispositivo según la reivindicación 7, caracterizado por una bomba (21') alimentada a partir de la primera zona (2), estando unido el dispositivo (25') para la pulverización de azufre líquido a través de una tubería (22').
- 30 8. Dispositivo según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que en la segunda zona (3) están previstas una tubería de entrada (13) y una tubería de salida (14) para una corriente gaseosa adicional.
- 35

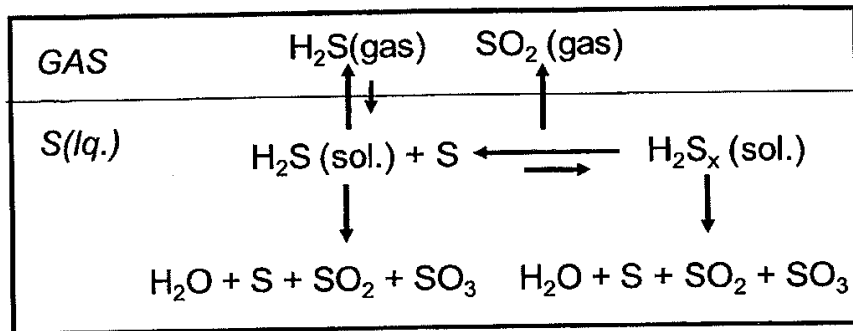


Fig. 1

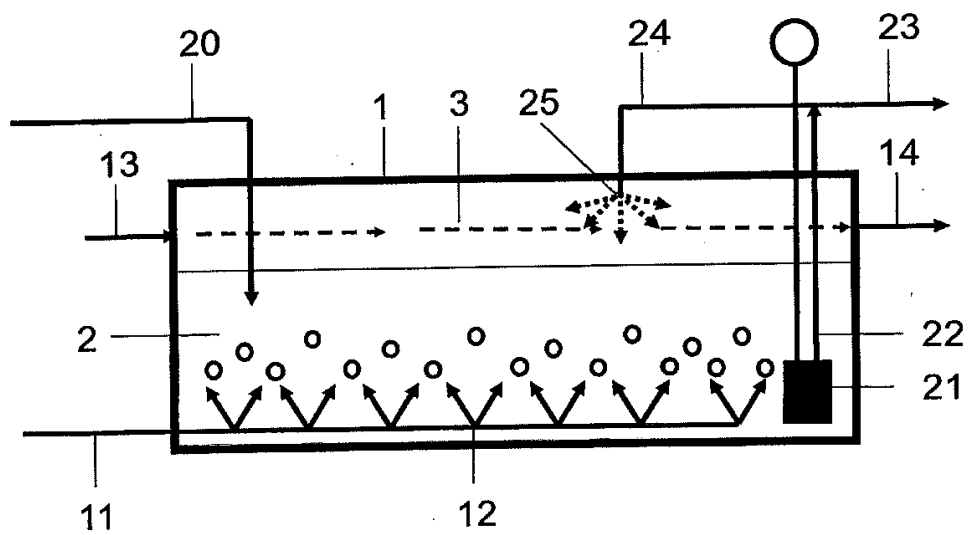


Fig. 2

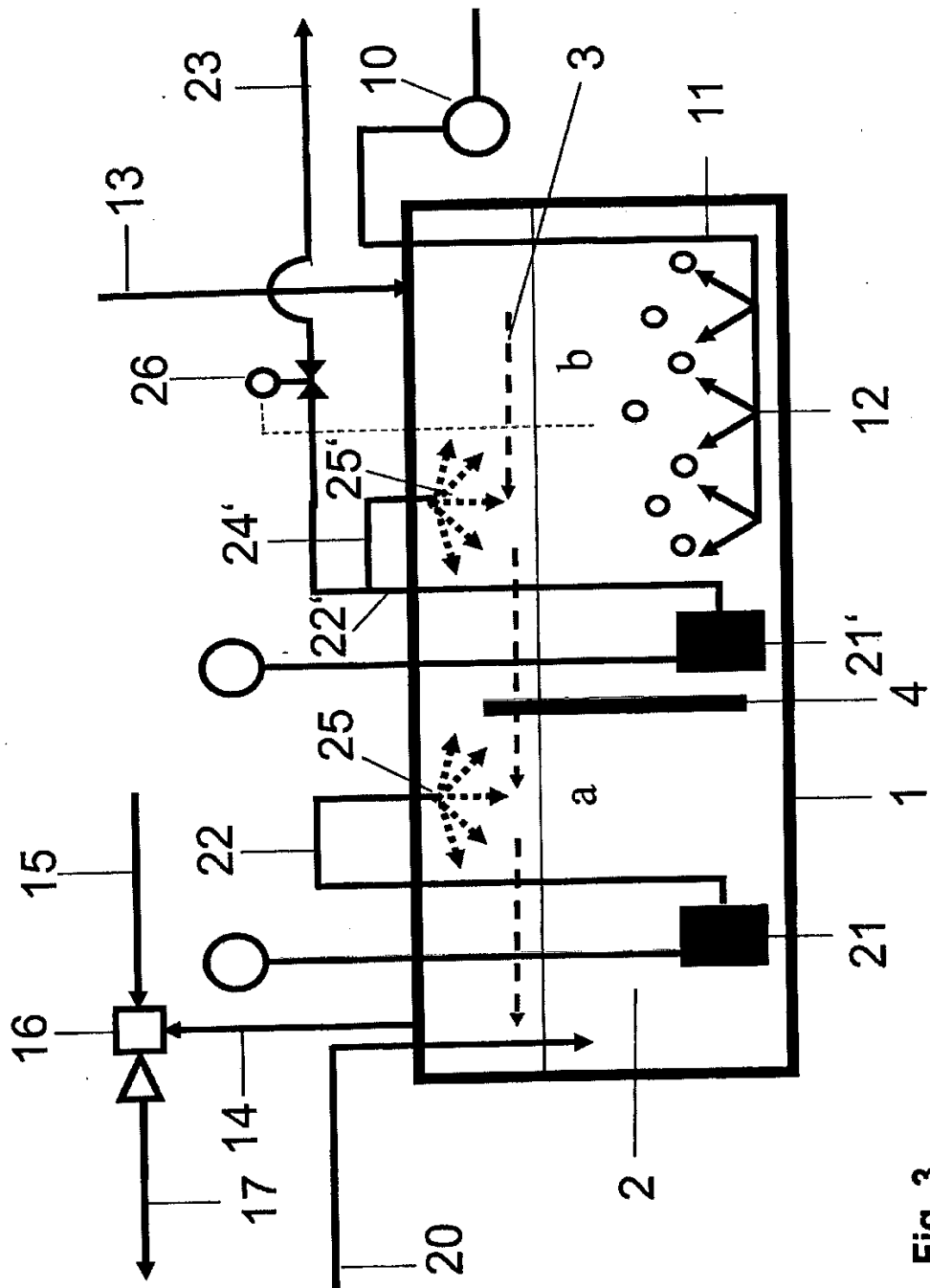


Fig. 3

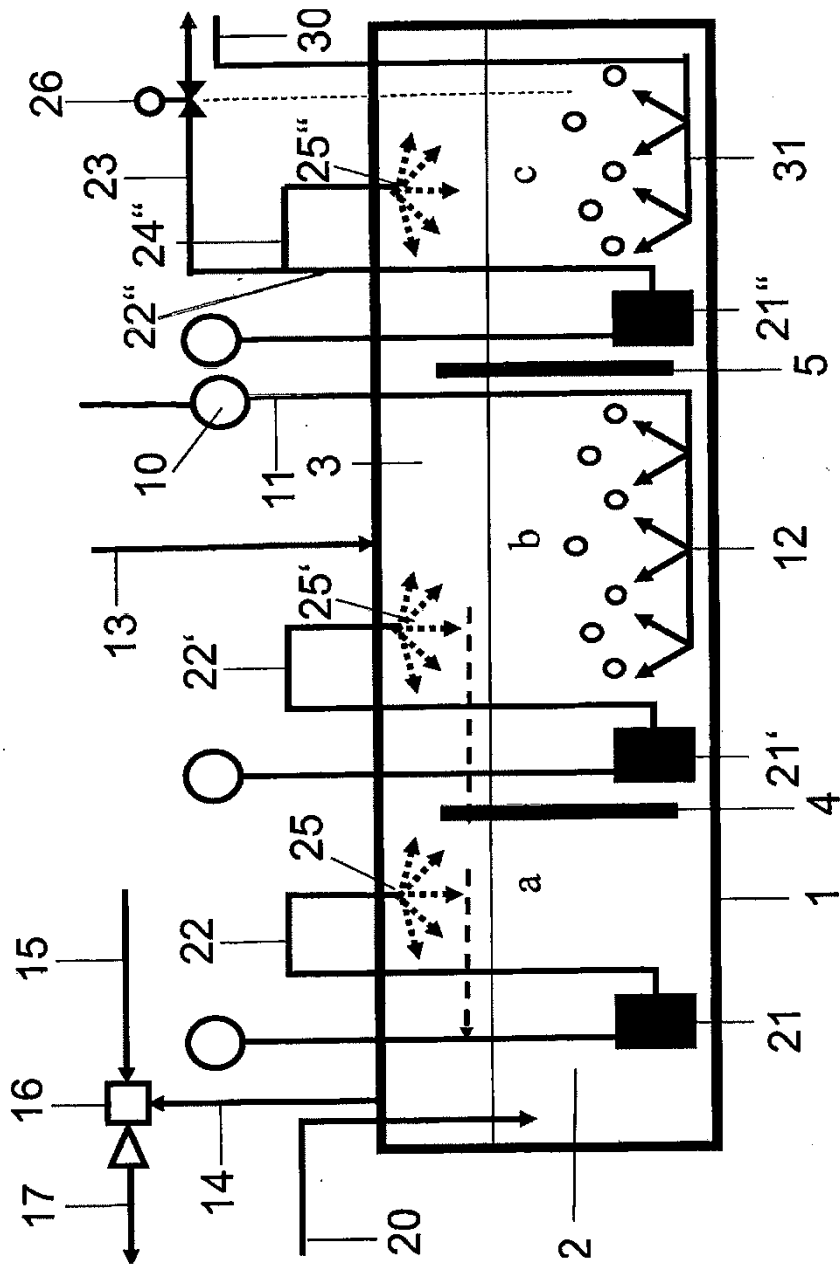


Fig. 4