

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 784**

51 Int. Cl.:

C09K 8/36 (2006.01)

C09K 8/035 (2006.01)

B01D 17/04 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 101/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13747590 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2879769**

54 Título: **Copolímero catiónico a base de vinilimidazolio para separar una emulsión de petróleo-en-agua**

30 Prioridad:

30.07.2012 US 201261677066 P

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

11.07.2016

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**YANJARAPPA, M. J.;
BOYER, CECILE;
HOYLES, STEPHEN M. y
POINDEXTER, MICHAEL K.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 576 784 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

Copolímero catiónico a base de vinilimidazolio para separar una emulsión de petróleo-en-agua

Campo de la descripción

5 La presente descripción se refiere a un método para separar una emulsión de petróleo-en-agua y más concretamente a un método para separar una emulsión de petróleo-en-agua formada durante la producción de petróleo crudo.

Antecedentes

10 Los coadyuvantes químicos usados para separar del agua petróleo y/o sólidos dispersos se denominan normalmente clarificadores de agua, separadores de emulsiones inversas, desaceitadores, coagulantes, floculantes y/o coadyuvantes de coalescencia. En la industria del petróleo y del gas, después de la separación inicial de los fluidos producidos en gran cantidad (por ejemplo, petróleo crudo), el agua producida contiene todavía sólidos y petróleo finamente dispersos. Estas partículas de aceite y sólidos están bien estabilizadas y son difíciles de separar mediante decantación física por sí sola. Frecuentemente, tal agua producida no se puede reutilizar ni desechar como está, y por tanto es necesario encontrar soluciones apropiadas para hacerlo. Las normas en todo el mundo
15 generalmente limitan el contenido de petróleo y grasa en agua producida a un máximo de 15 partes por millón (ppm) a 50 ppm para descarga en el medio ambiente (Arnold, K.; Stewart, M. Operaciones de Producción en Superficies; 3ª ed.; Elsevier/Gulf: Boston, 2008, 483). El agua es tratada de este modo para cumplir con los objetivos regulatorios, medioambientales y de operación.

20 Se conoce una serie de polímeros catiónicos sintéticos solubles en agua para separar del agua producida partículas de petróleo/sólidas. Se conocen como clarificadores de agua poli(cloruro de dialildimetilamonio), copolímeros de acrilamida o acrilatos de alquilo con diversos comonómeros catiónicos. El tratamiento químico del agua producida implica la adición de unos niveles de ppm de sales inorgánicas y/o polímeros orgánicos para facilitar la separación a través de coagulación y formación de floculos. Los polímeros orgánicos (iónicos o neutros) pueden ser más eficaces que las sales inorgánicas y dan como resultado agua con mínimos residuos de petróleo/sólidos. El documento US
25 2006/237372 describe un método para separar una emulsión que implica un copolímero catiónico de acrilamida/amonio cuaternario y un coagulante catiónico que comprende un copolímero de un tanino, y monómero catiónico.

Compendio

30 La presente descripción proporciona un método para separar una emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa usando un copolímero catiónico. Como se discute en esta memoria, la emulsión de petróleo-en-agua incluye gotitas de petróleo, tales como de petróleo crudo. Concretamente, las realizaciones de la presente descripción incluyen un método para separar la emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa, que incluye añadir 1 parte por millón (ppm) a 10000 ppm de un copolímero catiónico a base de vinilimidazolio a la
35 emulsión de petróleo-en-agua, basado en el volumen total de la emulsión de petróleo-en-agua, para formar una fase acuosa y una fase oleosa, y separar la fase acuosa de la fase oleosa.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1A es una imagen fotográfica de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua para el Procedimiento 1 de Pruebas de Botella, tratada con 0 ppm de polímero catiónico del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D (pH aproximadamente 7,6).

La Figura 1B es una imagen fotográfica de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua para el Procedimiento 1 de Pruebas de Botella, tratada con 50 ppm de polímero catiónico del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D (pH aproximadamente 7,6).

45 La Figura 1C es una imagen fotográfica de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua para el Procedimiento 1 de Pruebas de Botella, tratada con 100 ppm de polímero catiónico del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D (pH aproximadamente 7,6).

La Figura 2A es una imagen fotográfica de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua para el Procedimiento 2 de Pruebas de Botella, tratada con 0 ppm de polímero catiónico del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D (pH aproximadamente 8,7).

50 La Figura 2B es una imagen fotográfica de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua para el Procedimiento 2 de Pruebas de Botella, tratada con 50 ppm de polímero catiónico del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D (pH aproximadamente 8,7).

Descripción detallada

La presente descripción proporciona un método para separar una emulsión de petróleo-en-agua, normalmente denominada emulsión inversa en la industria del campo del petróleo, usando un copolímero catiónico, en donde el copolímero catiónico ayuda a separar la emulsión en una fase acuosa y una fase oleosa. El método de la presente descripción es particularmente útil en la producción de petróleo crudo y sistemas de procesamiento que incluyen el tratamiento de agua de refinerías e incluso de plantas petroquímicas.

Como se discute en esta memoria, una emulsión de petróleo-en-agua puede incluir gotitas de petróleo tal como petróleo crudo. La emulsión de petróleo-en-agua puede incluir también, además de gotitas de petróleo, partículas sólidas tales como arcillas, limos, arena, subproductos de corrosión, y escamas, entre otras partículas sólidas que pueden estar presentes en la emulsión. Como se discute en esta memoria, la separación de la emulsión de petróleo-en-agua es un proceso en el que la emulsión se separa en sus componentes de una fase acuosa y una fase oleosa. Como se usa en esta memoria, el "agua" de la emulsión de petróleo-en-agua y/o la fase acuosa puede incluir, por ejemplo, una salmuera, un agua congénita, agua superficial, condensado de vapor, agua carbonatada, agua de mar y una combinación de las mismas. Por razones de brevedad, la palabra "agua" se usa en esta memoria, en donde se entiende que "salmuera", "agua congénita", "agua superficial", "condensado de vapor", "agua carbonatada", y/o "agua de mar" se pueden usar indistintamente cuando sea necesario.

La emulsión de petróleo-en-agua se puede producir en la extracción de petróleo crudo (un líquido inflamable natural que se encuentra en formaciones geológicas bajo la superficie de la tierra, que consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos de diversos pesos moleculares). Una emulsión de petróleo-en-agua se puede formar en casi todas las fases de producción y procesamiento de petróleo crudo. Como se usa en esta memoria, las emulsiones de "petróleo-en-agua" pueden incluir emulsiones de petróleo-en-agua (por ejemplo, una emulsión inversa) y emulsiones múltiples o complejas, como se sabe, en donde el petróleo forma la fase dispersa y el agua forma la fase continua. Las gotitas o partículas de la emulsión de petróleo-en-agua pueden, pero no es necesario, variar en tamaño de 1 micrómetro a 1000 micrómetros. Gotitas o partículas inferiores a 1 micrómetro y/o superiores a 1000 micrómetros son también posibles. Como se usa en esta memoria, la resolución, separación o desemulsión inversa significa la separación de una emulsión de petróleo-en-agua en una fase oleosa y una fase acuosa.

El copolímero catiónico de la presente descripción es un copolímero catiónico a base de vinilimidazolio. Para las diversas realizaciones, el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio está formado con monómeros de N-vinilcaprolactama, N-vinil-2-pirrolidona y N-vinilimidazol cuaternizado. El N-vinilimidazol cuaternizado puede consistir en metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio. Para las diversas realizaciones, el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio puede ser complementado con bajos niveles de aditivos, sin perjudicar el rendimiento de separación. El aditivo puede consistir en, pero no se limita a, agentes de conservación biocidas y se puede incluir en niveles de hasta 1 por ciento en peso (% en peso) con respecto al peso total de la mezcla de copolímero catiónico/aditivo. En una realización, el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio es un copolímero de N-vinilcaprolactama (50% en peso) N-vinil-2-pirrolidona (40% en peso) y metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (10% en peso). Uno de tales copolímeros catiónicos a base de vinilimidazolio está disponible de BASF con el nombre comercial de LUVIQUAT®HOLD.

El copolímero catiónico de la presente descripción se puede preparar mediante técnicas de polimerización en disolución, emulsión o dispersión. El peso molecular medio ponderado del copolímero catiónico a base de vinilimidazolio puede variar de 5000 gramos/mol (g/mol) a 5000000 g/mol y preferiblemente varía de 10000 g/mol a 1000000 g/mol. En una realización, el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio de la presente descripción tiene un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 700000 g/mol. El peso molecular medio ponderado se puede medir por cromatografía de penetrabilidad sobre gel o dispersión dinámica de luz en ángulos pequeños.

El uso de copolímero catiónico de la presente descripción en la separación de una emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa se puede realizar de una manera convencional. Por ejemplo, la separación de la emulsión de petróleo-en-agua en la fase oleosa y la fase acuosa y después la recuperación de la fase oleosa y la fase acuosa se puede realizar tratando la emulsión de petróleo-en-agua con una cantidad separadora del copolímero catiónico de la presente descripción. Los ejemplos de separación de emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa pueden incluir añadir 1 parte por millón (ppm) a 10000 ppm del copolímero catiónico a base de vinilimidazolio a la emulsión de petróleo-en-agua, basado en el volumen total de la emulsión de petróleo-en-agua, para formar una fase acuosa y una fase oleosa. Como se usa en esta memoria, ppm es una concentración en donde una ppm es equivalente a una parte por 1000000 de partes (por ejemplo, 1 microlitro de copolímero catiónico a base de vinilimidazolio por litro de emulsión de petróleo-en-agua). Otros ejemplos de separación de emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa pueden incluir añadir 10 ppm a menos de 10000 ppm, añadir 10 ppm a 1000 ppm, o añadir 10 ppm a 100 ppm del copolímero catiónico a base de vinilimidazolio a la emulsión de petróleo-en-agua, basado en el volumen total de la emulsión de petróleo-en-agua, para formar una fase acuosa y una fase oleosa.

Una vez formada, la fase acuosa se separa de la fase oleosa. Una vez separadas, ya sea una de la fase acuosa y/o la fase oleosa se puede recuperar para procesamiento adicional. Puede ser posible que la fase oleosa así producida

5 pueda ser un aceite deshidratado como se conoce en la técnica. Para las diversas realizaciones, también es posible que la fase acuosa pueda tener un máximo de 15 ppm a 50 ppm de las partículas (por ejemplo, gotitas de petróleo). Para determinar las ppm de petróleo en la fase acuosa utilizar una curva patrón de ppm de petróleo. Para preparar la curva patrón de ppm de petróleo, preparar una serie de concentraciones conocidas de petróleo (el mismo petróleo
10 presente en la fase acuosa) en un disolvente (por ejemplo, tolueno, 1,1,1-tricloroetano; o Freón) y analizar las muestras usando un espectrómetro visible o IR (infrarrojo). Preparar la curva patrón de ppm de petróleo a partir de los resultados del análisis. Usar el mismo disolvente para extraer petróleo de la fase acuosa discutida en esta memoria. Después de la extracción, analizar el disolvente usando el espectrómetro visible o IR de la misma manera y comparar los resultados con la curva patrón de ppm de petróleo. Las ppm de las partículas (por ejemplo gotitas de petróleo) en la fase acuosa se pueden interpolar después a partir de la curva patrón de ppm de petróleo.

15 El método de la presente descripción incluye añadir el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio a la emulsión de petróleo-en-agua, basado en el volumen total de la emulsión de petróleo-en-agua, para formar una fase acuosa y una fase oleosa. En el campo del petróleo, las condiciones de proceso y la ubicación de los puntos de inyección química para las sustancias químicas de tratamiento del agua varían de un sitio a otro como se describe en Arnold, K.; Stewart, M. Operaciones de Producción en Superficies; 3ª ed.; Elsevier/Gulf: Boston, 2008, capítulo 9, pp 482-609 así como en Manning, F. S.; Thompson, R. E. Procesamientos en el Campo del Petróleo, Volumen 2: Petróleo Crudo; Pennwell: Tulsa, 1995, Capítulo 8, pp 145-158. La fase acuosa de la emulsión de petróleo-en-agua puede tener un valor de pH en un intervalo de 5 a 9. El copolímero catiónico a base de vinilimidazolio de la presente descripción puede ayudar a desestabilizar la emulsión de petróleo-en-agua con el fin de mejorar la floculación y coalescencia final de la fase dispersa. Se puede utilizar un procedimiento de mezcla con la emulsión de petróleo-en-agua en la separación de la emulsión con el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio de la presente descripción. Por ejemplo, se puede usar suficiente agitación para permitir que el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio de la presente descripción se mezcle completamente con la emulsión de petróleo-en-agua, seguido por un periodo de flujo en el interior de un separador para promover la separación por gravedad. El procedimiento requiere también suficiente tiempo de retención en los separadores para separar las fases oleosa y acuosa. El procedimiento puede requerir también la adición de calor, flotación por gas, y coalescentes para facilitar la separación de la emulsión.

25 Como se sabe, la eficacia del copolímero catiónico (por ejemplo, el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio) de la presente invención puede depender de un número de factores tales como las propiedades del petróleo crudo y/o el agua de la emulsión, el tipo de mezclador, y el diseño y condiciones de operación del equipo separador. Como se sabe, las condiciones más eficaces para la separación se pueden determinar al menos parcialmente mediante el uso de un procedimiento de pruebas de botella.

30 Otros factores que pueden influir en la separación pueden incluir, pero no se limitan a, la temperatura, pH, tipo de petróleo crudo, composición de salmuera, contenido de sólidos, contenido de petróleo, tiempo de residencia en el sistema, y distribución de tamaños de gotitas. Un aumento de la temperatura puede dar como resultado una disminución de la estabilidad de la emulsión. El pH de la emulsión de petróleo-en-agua puede afectar también al rendimiento del copolímero catiónico de la presente descripción. Sorprendentemente, el copolímero a base de vinilimidazolio de la presente descripción es un clarificador de agua catiónico que tolera pH altos, lo que puede ofrecer soluciones diferenciadas para los que buscan separar emulsiones de petróleo-en-agua que tienen un pH alto (por ejemplo, las que tienen un pH de 7,5 a 9,0).

35 Además, otros aditivos tales como coagulantes convencionales, floculantes convencionales, alumbre, agentes de conservación o una combinación de los mismos se pueden utilizar también con el copolímero a base de vinilimidazolio de la presente descripción.

40 Los ejemplos siguientes se presentan para describir realizaciones y utilidades preferidas de la invención y no están destinados a limitar la invención, a menos que se indique lo contrario en las reivindicaciones adjuntas a la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1: un copolímero de N-vinilcaprolactama (50% en peso), N-vinil-2-pirrolidona (40% en peso) y metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (10% en peso) (LUVIQUAT® HOLD, BASF, disolución acuosa al 20% en peso, peso molecular medio ponderado aproximadamente 700000 g/mol).

50 Ejemplo Comparativo A: un copolímero de acrilamida (80% en peso) y cloruro de dialildimetilamonio (20% en peso) (poliAAm-DADMAC, Aldrich #409081, disolución acuosa al 10% en peso).

Ejemplo Comparativo B: un copolímero de N-vinil-2-pirrolidona (70% en peso) y cloruro de 3-metil-N-vinilimidazolio (30% en peso) (LUVIQUAT® FC370, BASF, disolución acuosa al 40% en peso, peso molecular medio ponderado aproximadamente 100000 g/mol).

55 Ejemplo Comparativo C: un copolímero de N-vinil-2-pirrolidona (50% en peso) y cloruro de 3-metil-N-vinilimidazolio (50% en peso) (LUVIQUAT® FC 550, BASF, disolución acuosa al 40% en peso, peso molecular medio ponderado aproximadamente 80000 g/mol).

Ejemplo Comparativo D: un copolímero de N-vinil-2-pirrolidona (55% en peso) y cloruro de 3-metil-N-vinilimidazolio (45% en peso) (LUVIQUAT® HM 552, BASF, disolución acuosa al 20% en peso, peso molecular medio ponderado aproximadamente 400000 g/mol).

- 5 Disolución acuosa del polímero catiónico: se preparó disolución activa al 0,1% en peso disolviendo cantidades apropiadas del polímero catiónico anterior (Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D) en 100 mililitros (mL) de agua desionizada (DI).

Procedimiento de pruebas de botella

Procedimiento de pruebas de botella 1 – Emulsión sintética producida de petróleo-en-agua de pH aproximadamente 7,6

- 10 Preparar un emulsión sintética producida de petróleo-en-agua añadiendo 250 μ L de disolución acuosa de NaOH al 2% en peso a 650 mL de agua DI y después mezclar en 6,5 mL de petróleo crudo de densidad media de Oriente Medio durante aproximadamente 10 segundos en condiciones de alta cizalladura (12000 rpm) en un mezclador de rotor-estátor de alta velocidad. Continuar la agitación de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua durante 4 minutos más con alta cizalladura de 12000 rpm. La resultante emulsión sintética producida de petróleo-en-agua
- 15 tiene un pH de aproximadamente 7,6.

Distribuir la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua en 6 botellas de reactivos (100 mL cada una). Inmediatamente se toma una imagen de las botellas no tratadas (Fig. 1A).

- 20 Añadir una dosis (como se indica en las breves descripciones de las Figs. 1B y 1C) de una disolución acuosa al 0,1% en peso de cada polímero catiónico (Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D) a una botella separada e incluir una botella "EN BLANCO" sin ningún polímero catiónico aditivo para comparación. El nivel de dosificación, en ppm (en peso), está basado en la cantidad de polímero catiónico añadido al peso total de la emulsión inversa en cada botella. Agitar todas las botellas a mano 50 veces y dejar que separen durante un minuto para permitir la formación de flóculos antes de tomar una imagen. Obtener imágenes en presencia de una dosificación de 50 ppm de polímero catiónico (Fig. 1B) y una dosificación de 100 ppm de polímero catiónico (Fig. 1C).

- 25 Se observó que los flóculos de petróleo resultantes se separan y flotan sobre la superficie del agua. De los resultados es evidente que el polímero catiónico del Ejemplo 1 facilita la separación de petróleo residual y partículas sólidas a partir de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua a una concentración tanto de 50 ppm como de 100 ppm, a un pH de aproximadamente 7,6.

- 30 Procedimiento de pruebas de botella 2 – Emulsión sintética producida de petróleo-en-agua de pH aproximadamente 8,7.

Preparar la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua como en el Procedimiento de pruebas de botella 1, excepto añadir 300 μ L de disolución acuosa de NaOH al 2% en peso a 650 mL de agua DI antes de añadir el petróleo crudo. La resultante emulsión sintética producida de petróleo-en-agua tiene un pH de aproximadamente 8,7.

- 35 Distribuir la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua en 6 botellas de reactivos (100 mL cada una). Inmediatamente se toma una imagen de las botellas no tratadas (Fig. 2A).

- 40 Añadir una dosis (como se indica en la breve descripción de la Fig. 2B) de una disolución acuosa al 0,1% en peso de cada polímero catiónico (Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos A-D) a una botella separada e incluir una botella "EN BLANCO" sin ningún polímero catiónico aditivo para comparación. El nivel de dosificación, en ppm (en peso), está basado en la cantidad de polímero catiónico añadido al peso total de la emulsión inversa en cada botella. Agitar todas las botellas a mano 50 veces y dejar que separen durante un minuto para permitir la formación de flóculos antes de tomar una imagen. Obtener imágenes en presencia de una dosificación de 50 ppm de polímero catiónico (Fig. 2B).

- 45 Se observó que los flóculos de petróleo resultantes se separan y flotan sobre la superficie del agua. De los resultados es evidente que el polímero catiónico del Ejemplo 1 facilita la separación de petróleo residual y partículas sólidas a partir de la emulsión sintética producida de petróleo-en-agua a un pH de aproximadamente 8,7 a una concentración de 50 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar una emulsión de petróleo-en-agua, formada durante la producción de petróleo crudo, en una fase acuosa y una fase oleosa, que comprende:
- 5 añadir 1 parte por millón (ppm) a 10000 ppm de un copolímero catiónico a base de vinilimidazolio a la emulsión de petróleo en agua, basado en un volumen total de la emulsión de petróleo-en-agua, para formar la fase acuosa y la fase oleosa; y
- separar la fase acuosa de la fase oleosa.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio está formado con monómeros de N-vinilcaprolactama, N-vinil-2-pirrolidona y un N-vinilimidazol cuaternizado.
- 10 3. El método de la reivindicación 2, en donde el N-vinilimidazol cuaternizado es metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio.
4. El método de la reivindicación 2, en donde el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio es poli[N-vinilcaprolactama-co-N-vinil-2-pirrolidona-co-N-vinilimidazol cuaternizado].
- 15 5. El método de la reivindicación 4, en donde el N-vinilimidazol cuaternizado es metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio.
6. El método de la reivindicación 2, en donde el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio se forma como un producto de reacción de 50 por ciento en peso (% en peso) de N-vinilcaprolactama, 40% en peso de N-vinil-2-pirrolidona y 10% en peso de un N-vinilimidazol cuaternizado.
- 20 7. El método de la reivindicación 6, en donde el N-vinilimidazol cuaternizado es metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el copolímero catiónico a base de vinilimidazolio tiene un peso molecular medio ponderado de 10000 g/mol a 1000000 g/mol.

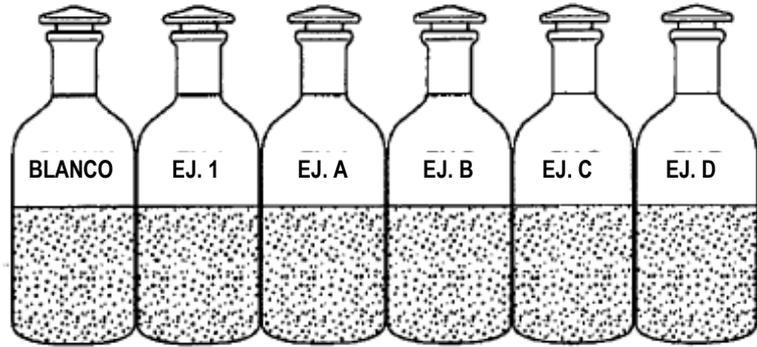


FIG. 1A

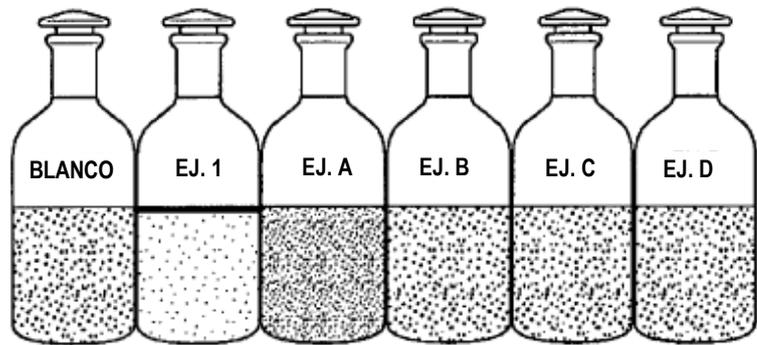


FIG. 1B

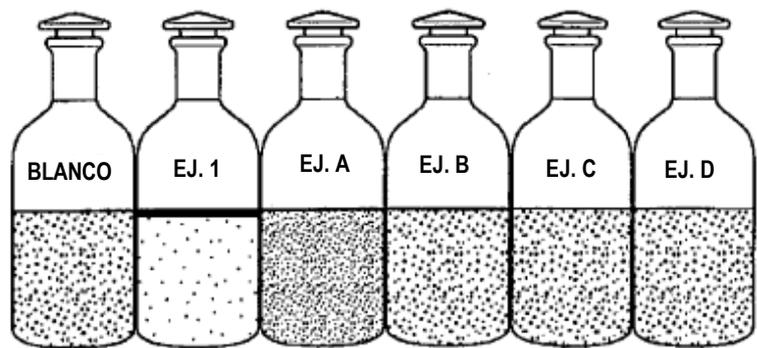


FIG. 1C

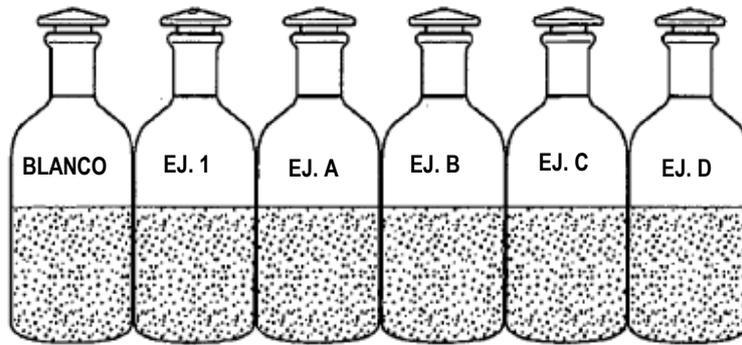


FIG. 2A

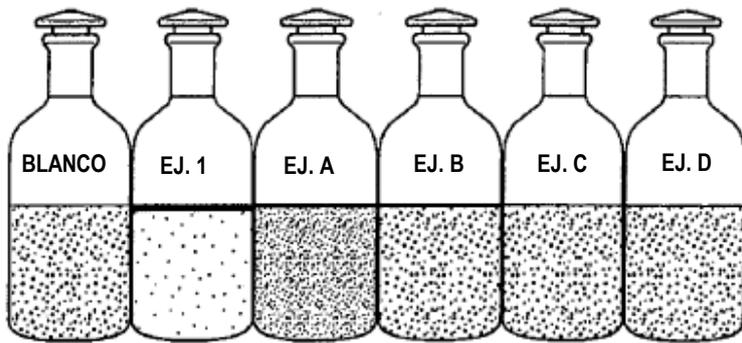


FIG. 2B