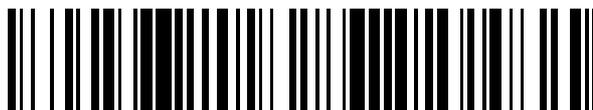


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 095**

51 Int. Cl.:

B01D 9/00 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2013 PCT/EP2013/063161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206442**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2013 E 13730596 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2999530**

54 Título: **Sistema y procedimiento de cristalización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2018

73 Titular/es:
STUMPF-FELS, DENNIS (100.0%)
Goethestr. 3
86343 Königsbrunn, DE

72 Inventor/es:
HEINZL, WOLFGANG

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 666 095 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).

DESCRIPCION

Sistema y procedimiento de cristalización

5 La presente invención se refiere a un sistema así como a un procedimiento para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, en particular sal.

10 La cristalización puede tener diferentes campos de aplicación, por ejemplo la recuperación de sustancia pura y purísima, entre otros, para la farmacia, la cristalización fraccionada para la precipitación de dos o más sustancias presentes en una solución y la reducción del volumen de una solución salina, así como la obtención de la / las sales a través de cristalización.

15 Si a partir de una solución con una sustancia disuelta en ella deben generarse cristales, debe concentrarse la solución, es decir, que debe eliminarse al menos una parte del disolvente, por ejemplo debe evaporarse. A través de la retirada del disolvente se produce una saturación, sobresaturación y finalmente cristalización. La eliminación parcial del disolvente, por ejemplo por medio de evaporación, es siempre costosa de energía. Las posibilidades de ahorro de energía para la concentración de una solución son, por ejemplo, la evaporación de efectos múltiples. Además, la evaporación de efectos múltiples se puede combinar tanto con un compresor de infusión térmico como también con un compresor de infusión mecánico.

20 Para la utilización de compresores de infusión es necesaria siempre una buena transmisión de calor. El calor debe transmitirse en este caso a través de un canal de circulación que conduce la solución a concentrar. El canal de circulación está delimitado sobre un lado por una superficie hermética a la solución, hermética al vapor y sobre el otro lado por una pared de membrana hermética a la solución, permeable al vapor. Si se extrae disolvente a partir de la solución a concentrar sobre la pared de la membrana, se produce la saturación así como la sobresaturación de la solución y finalmente la cristalización. Para conseguir la mejor transmisión de calor posible sobre el canal de circulación, el canal de circulación, a través del cual debe transmitirse el calor, presenta en dispositivos de cristalización convencionales una anchura lo más reducida posible.

25 Los canales de circulación recorridos por la solución a concentrar se mantienen abiertos normalmente por medio de rejillas espaciadoras, los llamados espaciadores. Las rejillas espaciadoras son necesarias especialmente cuando las superficies herméticas a la solución, herméticas al vapor y las paredes de la membrana herméticas a la solución, permeables al vapor están constituidas de plásticos o los canales de circulación se encuentran a diferentes presiones absolutas. Si se produce la cristalización, se pueden fijar cristales en los canales de circulación finos en las rejillas espaciadoras y pueden bloquear el canal de circulación o dañar la pared de la membrana. Si la pared de la membrana es microporosa y se produce una cristalización en la pared de la membrana, entonces esto puede conducir a un crecimiento de los cristales a través de la pared de la membrana. Como consecuencia, la solución a concentrar puede llegar a través de los cristales crecidos a través de la pared de la membrana hasta el canal de circulación vecino.

40 El documento GB 2 146 911 A describe un procedimiento para la separación de mezclas de líquido o soluciones con la ayuda de una pared de separación porosa. El documento DE 10 2011 108 909 A1 describe un dispositivo de destilación con membrana.

45 La invención tiene el cometido de crear un sistema mejorado para la cristalización de una sustancia a cristalizar en un disolvente, que garantiza una cristalización fiable y eficiente, sin que se bloqueen los canales de circulación a través de cristales o se produzca un crecimiento de los cristales a través de la pared de la membrana. Además, debe indicarse un procedimiento correspondiente.

50 El cometido en el que se basa la invención se soluciona por medio de un sistema para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, que presenta el disolvente con la sustancia a cristalizar disuelta en él y presenta un dispositivo de cristalización recorrido por un vapor caliente o un líquido caliente.

55 El dispositivo de cristalización contiene al menos un canal de circulación que conduce la solución a concentrar, al menos un canal de circulación que conduce el vapor caliente o el líquido caliente y al menos un canal de circulación que conduce un disolvente en forma de vapor. Un canal de circulación respectivo, que conduce la solución a concentrar, está separado de un canal de circulación que conduce el vapor caliente o el líquido caliente, al menos parcialmente, por una pared hermética al vapor y hermética al líquido. Un canal de circulación respectivo que conduce la solución a concentrar está separado, además, de un canal de circulación respectivo que conduce el disolvente en forma de vapor, al menos parcialmente, por una pared de membrana permeable para el disolvente en forma de vapor, pero no permeable para el disolvente líquido.

60 El dispositivo de cristalización está configurado de tal forma que durante el funcionamiento del dispositivo de cristalización se transmite calor a través de la pared hermética al vapor y hermética al líquido desde el vapor caliente

o líquido caliente sobre la solución a concentrar y la solución a concentrar se hierve en el canal de circulación que conduce la solución a concentrar. El disolvente en forma de vapor generado durante la ebullición llega a través de la pared de la membrana hasta el canal de circulación adyacente, que conduce el disolvente en forma de vapor. Esto tiene como consecuencia que se extrae disolvente desde la solución a concentrar. A través de la concentración creciente de la sustancia a cristalizar disuelta en la solución a concentrar comienzan la formación de gérmenes y la cristalización.

A través de la ebullición de la solución a concentrar se consigue de manera más ventajosa una transmisión de calor alta a través del canal de circulación que conduce la solución a concentrar. Además, la ebullición conduce a que la pared de la membrana y la pared hermética al vapor y hermética al líquido se muevan y los cristales, que se han formado durante la concentración creciente de la solución en las superficies de la pared de la membrana y de la pared hermética al vapor y hermética al líquido, se desprenden desde las superficies o se retienen menos fijamente. En virtud de la diferencia de densidad de los cristales de la solución a concentrar se sedimentan los cristales. Además, a través de la ebullición de la solución a concentrar se reducen los gradientes de temperatura y de concentración, que se configuran especialmente en la pared de la membrana.

La pared de la membrana permeable a vapor, hermética a líquido puede ser la pared de un hilo hueco o de un tubo o un elemento plano. El dispositivo de cristalización puede estar constituido, por ejemplo, como haz de hilos huecos o haz de tubos, módulo de placas o módulo enrollado. La pared de la membrana puede estar fabricada, por ejemplo, de sustancias hidrófobas microporosas, por ejemplo de politetrafluoretileno, polipropileno, polietileno o fluoruro de polivinilideno.

Para provocar una ebullición de la solución a concentrar en el canal de circulación respectivo, se ajusta con preferencia la presión hidrostática de la solución a concentrar, en particular de baja, de tal manera que se alcanza la presión de ebullición que corresponde a la temperatura de la solución a concentrar. A tal fin, se acciona el dispositivo de cristalización a una presión negativa o sobrepresión con respecto a la presión ambiental que predomina fuera del dispositivo de cristalización. Para separar el dispositivo de cristalización de la presión ambiental, el técnico debe tomar medidas conocidas, como por ejemplo el empleo de válvulas en conductos de entrada y salida. Además, se pueden emplear en particular bombas para generar la presión deseada en los canales de circulación.

De acuerdo con una configuración preferida, en el al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor predomina una presión más baja que en el al menos un canal de circulación que conduce el vapor caliente o el líquido caliente. Con preferencia, el al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor se encuentra a la presión de ebullición de la solución a concentrar vecina sobre la pared de la membrana, que está corregida hacia abajo en la medida de la pérdida de presión causada a través de la pared de la membrana.

En dispositivos de cristalización convencionales, la anchura del canal de circulación que conduce la solución a concentrar es normalmente lo más pequeña posible para asegurar una buena transmisión de calor sobre el canal de circulación. Típicamente, la anchura está en el intervalo de 0,5 a 1 mm. De acuerdo con la invención, el canal de circulación que conduce la solución a concentrar presenta una anchura de al menos 3 mm y en particular no mayor de 10 mm. En particular, la anchura del canal de circulación que conduce la solución a concentrar puede ser al menos 4 mm o 5 mm. A través de la anchura elevada del canal de circulación que conduce la solución a concentrar se reduce la probabilidad de que el canal de circulación se bloquee a través de cristales. Se garantiza una buena transmisión de calor a través del canal de circulación que conduce la solución a concentrar en el dispositivo de cristalización de acuerdo con la invención a pesar de la anchura elevada del canal de circulación a través de la ebullición de la solución a concentrar.

De acuerdo con la invención, en la parte inferior en un canal de circulación que conduce la solución a concentrar se conecta un depósito colector de sedimento, en el que se recoge el sedimento, es decir, los cristales generados. El depósito colector de sedimento está lleno de manera más ventajosa con la solución a concentrar, pero no es recorrido por la corriente de la solución a concentrar. En la zona inferior del depósito colector de sedimento puede estar prevista una salida, a través de la cual se puede vaciar el depósito colector de sedimento, por ejemplo supervisado por sensor.

Para el caso de que una parte de la solución a concentrar llegue a través de la pared de la membrana en virtud de la fuga en forma líquida, de acuerdo con una configuración preferida, en la parte inferior en un canal de circulación respectivo que conduce el disolvente en forma de vapor está previsto un depósito colector de líquido para la acumulación de la solución a concentrar que llega al canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor. El depósito colector de líquido y el depósito colector de sedimento están separados en particular uno del otro por medio de una pared de separación.

Para que la solución a concentrar que llega al depósito colector de líquido pueda utilizarse de nuevo al menos en parte para la concentración, en una configuración el depósito colector de líquido está conectado con el al menos un

canal de circulación que conduce la solución a concentrar.

Para poder procesar corrientes volumétricas mayores, el dispositivo de cristalización comprende de manera más ventajosa varios canales de circulación paralelos entre sí que conducen la solución a concentrar así como varios canales de circulación que conducen el disolvente en forma de vapor. Con una corriente volumétrica predeterminada, a través del número de los canales de circulación conectados en paralelo se puede ajustar la velocidad de la circulación de la solución a concentrar y de esta manera se puede influir también sobre la cinética de la cristalización.

En este caso, de manera más ventajosa se pueden asociar a uno de los canales que conducen el vapor caliente o el líquido caliente dos canales de circulación que conducen la solución a concentrar. Los dos canales de circulación que conducen la solución a concentrar pueden estar dispuestos sobre lados opuestos del canal de circulación respectivo que conduce el vapor caliente o el líquido caliente. Entre los canales de circulación respectivos, que conducen el vapor caliente o el líquido caliente o bien la solución a concentrar está dispuesta en cada caso una pared hermética al vapor y hermética al líquido.

Por lo demás, de manera más ventajosa, al menos a uno de los canales de circulación que conducen el disolvente en forma de vapor están asociados dos canales de circulación que conducen la solución a concentrar. Los dos canales de circulación que conducen la solución a concentrar pueden estar dispuestos sobre lados opuestos del canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor. Entre los canales de circulación respectivos que conducen el disolvente en forma de vapor o bien la solución a concentrar está dispuesta en cada caso una pared permeable al vapor, hermética al líquido.

A través de las medidas descritas anteriormente se puede reducir el número de los canales de circulación que conducen el vapor caliente o el líquido caliente así como el número de los canales de circulación que conducen el disolvente en forma de vapor.

Puede estar previsto que el dispositivo de cristalización presente varias fases conectadas unas detrás de las otras, presentando cada fase al menos un canal de circulación que conduce la solución a concentrar, al menos un canal de circulación que conduce el vapor caliente o el líquido caliente y al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor. En este caso, el al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor de una de las fases está conectado con el al menos un canal de circulación, que conduce el vapor caliente o el líquido caliente, de la fase siguiente. El vapor, que se forma en el al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor de una fase, se utiliza como vapor caliente en la fase siguiente para el calentamiento de la solución a concentrar. Si se utiliza un líquido caliente en un dispositivo de cristalización de varias fases, se calienta con preferencia sólo la primera fase con el líquido caliente. Las fases siguientes se calientan con vapor caliente, que se ha formado en particular en la fase precedente, respectivamente.

De acuerdo con una configuración preferida, entre las fases vecinas está dispuesta en cada caso una unidad de desviación, que desvía la solución a concentrar de tal manera que la solución a concentrar entra desde abajo en la fase que sigue a la unidad de desviación.

Una configuración preferida prevé que el sistema de acuerdo con la invención comprende un compresor, por ejemplo un compresor de infusión o una bomba de chorro de vapor. Una entrada del compresor está conectada con una salida del al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor y una salida del compresor está conectada con una entrada del al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor. Al compresor se alimenta de esta manera el disolvente en forma de vapor que circula a través del al menos un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor, cuya temperatura y presión son elevadas por el compresor. El vapor caliente generado de esta manera es alimentado a continuación al menos a un canal de circulación que conduce el vapor caliente. En el caso de utilización de un compresor, se calienta el dispositivo de cristalización sobre el lado de presión sólo con un vapor caliente y no con un líquido caliente.

El planteamiento de los cometidos descrito anteriormente se soluciona, por lo demás, por medio de un procedimiento para cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, en el que una solución a concentrar, que presenta el disolvente con la sustancia a cristalizar disuelta en él, un vapor caliente o un líquido caliente y el disolvente en forma de vapor son conducidos a través de los canales de circulación respectivos. Un canal de circulación respectivo que conduce la solución a concentrar está separado de un canal de circulación respectivo que conduce el vapor caliente o el líquido caliente, al menos en parte, por medio de una pared hermética al vapor y hermética al líquido. Además, un canal de circulación respectivo, que conduce la solución a concentrar, está separado de un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor, al menos en parte, por una pared de membrana permeable para el disolvente en forma de vapor, pero no permeable para el disolvente líquido. La solución a concentrar se sedimenta en el canal de circulación respectivo que conduce la solución a concentrar y el disolvente en forma de vapor generado durante la ebullición llega a través de la pared de la membrana hasta el

canal de circulación adyacente que conduce el disolvente en forma de vapor. Un canal de circulación respectivo que conduce la solución a concentrar presenta una anchura de al menos 3 mm. El sedimento es recogido en un depósito colector de sedimento, que se conecta en la parte inferior en un canal de circulación respectivo que conduce la solución a concentrar.

5 A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de ejemplos de realización con referencia a los dibujos. En éstos:

10 La figura 1 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un sistema para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, con un cristizador previo, un cristizador posterior, un separador así como un refrigerador.

15 La figura 2 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo con un canal de circulación que conduce la solución a concentrar, con un canal de circulación que conduce el vapor caliente y con un canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor.

20 La figura 3 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo con un depósito colector de líquido, que se conecta en el canal de circulación que conduce el disolvente en forma de vapor.

La figura 4 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo de una fase con varios canales de circulación paralelos.

25 La figura 5 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo de dos fases con varios canales de circulación paralelos en una vista en planta superior.

La figura 6 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo de dos fases con varios canales de circulación paralelos en una vista lateral.

30 La figura 7 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un sistema para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente con un cristizador previo, con un cristizador posterior, con un separador y con un refrigerador.

35 La figura 8 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un sistema para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente con un cristizador previo y un compresor mecánico.

40 La figura 9 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un sistema para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente con un cristizador previo y un compresor térmico.

La figura 10 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo con un volumen para la acumulación de solución a concentrar en una vista en planta superior; y

45 La figura 11 muestra una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristizador previo con un volumen para la acumulación de solución a concentrar en una vista lateral.

50 La figura 1 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un sistema 10 para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente. En este caso, en el disolvente se puede tratar, por ejemplo de agua, y en la sustancia disuelta en él se puede tratar, por ejemplo, de una sal.

55 El sistema 10 está constituido por un dispositivo de cristalización 11, que comprende un cristizador previo caliente 12, un cristizador posterior 13 y un separador 14, así como por un refrigerador 15. Una solución 20 a concentrar, que contiene el disolvente con la sustancia a cristalizar disuelta en él, se conduce a través del cristizador previo 12, el cristizador posterior 13 y el separador 14. En este caso, se consigue una cristalización de la sustancia disuelta en la solución 20 a concentrar a través de la elevación de la concentración en el cristizador previo 12 y a través de la refrigeración en el cristizador posterior 13. Los cristales 21 resultantes son separados en el cristizador previo 12, en el cristizador posterior 13 y en el separador 14.

60 El cristizador previo 12 se calienta por medio de un vapor caliente 22 o de un líquido caliente. Durante el funcionamiento del sistema 10 se evapora – como se explica en detalle a continuación – una parte del disolvente en el cristizador previo 12. El disolvente 23 en forma de vapor resultante se conduce al refrigerador 15, en el que se condensa y se descarga como condensado 24. El refrigerador 15 es recorrido por una corriente de medio de refrigeración 25.

La figura 2 muestra en vista en planta superior una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 12.

5 El cristalizador previo 12 comprende un canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar, un canal de circulación 31 que conduce el vapor caliente 22 y un canal de circulación 33 que conduce el disolvente 23 en forma de vapor. En lugar del vapor caliente 22 se puede utilizar también un líquido caliente. Además, el cristalizador previo 12 contiene una pared 34 hermética al vapor y hermética al líquido así como una pared de membrana 35 permeable para el disolvente 23 en forma de vapor, pero no permeable para el disolvente líquido.

10 El canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar y el canal de circulación 31 que conduce el vapor caliente 22 están dispuestos adyacentes entre sí y están separados uno del otro, al menos parcialmente, por la pared 34 hermética al vapor y hermética al líquido. Además, los canales de circulación 30 y 31 están inmediatamente adyacentes en lados opuestos de la pared 34.

15 El canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar y el canal de circulación 33 que conduce el disolvente en forma de vapor están dispuestos adyacentes entre sí y están separados uno del otro, al menos parcialmente, por la pared de membrana 35 hermética al líquido y hermética al vapor. Además, los canales de circulación 30 y 33 están directamente adyacentes en lados opuestos del canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar.

20 El vapor caliente 22 entra en un lugar B en el cristalizador previo 12 y transmite energía a través de la pared 34 conductora de calor sobre la solución 20 a concentrar que circula a través del canal de circulación 30, con lo que se calienta la solución 20 a concentrar y finalmente hierve. Para conseguir la ebullición de la solución 20 a concentrar en el canal de circulación 30 a la temperatura provocada a través del vapor caliente 22, se reduce, por ejemplo, la presión hidrostática de la solución 20 a concentrar hasta que se alcanza el punto de ebullición que corresponde a la temperatura de la solución 20 a concentrar.

25 Si el canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar está dispuesto vertical, se realiza la ebullición de la solución 20 a concentrar como se explica a continuación.

30 El canal de circulación 30 delimitada sobre un lado por la pared 34 hermética al vapor y hermética al líquido y sobre el otro lado por la pared de membrana 35 hermética al líquido y permeable al vapor tiene siempre una altura mínima en una forma de realización técnica. La presión hidrostática de la solución a concentrar 20 se reduce cuando en el canal de circulación 30 tiene lugar la ebullición comenzando desde arriba. A través de la ebullición se modifica el peso específico de la solución 20 a concentrar y la ebullición prosigue en el canal de circulación 30 verticalmente hacia abajo.

35 Sin otras medidas, se refrigeraría la solución 20 a concentrar a través de la evaporación del disolvente y la presión en el canal de circulación 30 debería reducirse cada vez más para mantener la ebullición. No obstante, puesto que a través del canal de circulación 31, que está adyacente al canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar, a través de la pared 34 hermética al vapor, hermética al líquido, puede seguir circulando vapor caliente 22 y se puede condensar en la pared 34 hermética al vapor, hermética al líquido, la solución 20 a concentrar no se refrigera en el canal de circulación 30. El vapor que se forma en el canal de circulación 30 que conduce la solución a concentrar puede circular a través de la pared de membrana 35 hermética al líquido, permeable al vapor que está opuesta a la pared 34 hermética al vapor, hermética al líquido hasta el canal de circulación 33, que se conecta en la pared de la membrana 35. El disolvente 23 en forma de vapor abandona el cristalizador previo 12 en un lugar A. El condensado 36 generado en el canal de circulación 31 a través de la condensación del vapor caliente 22 es conducido fuera del cristalizador previo 12 a través de un canal de circulación apropiado.

40 El canal de circulación 33 atravesado por el disolvente 23 en forma de vapor se encuentra a una presión más baja que el canal de circulación 31 que conduce el vapor caliente 22. Con preferencia, la presión en el canal de circulación 33 es igual a la presión de ebullición de la solución 20 a concentrar próxima a través de la pared de la membrana 35, menos la pérdida de presión provocada a través de la pared de la membrana 35. Si se produce la cristalización ahora a través de la concentración creciente de la solución 20 a concentrar, se mantienen los cristales en movimiento a través de la ebullición. La ebullición de la solución conduce a que se muevan la pared 34 hermética al vapor, hermética al líquido y la pared de la membrana 35 hermética al líquido, permeable al vapor, y los cristales, que se han formado en las superficies, son retirados o se adhieren menos fijamente.

45 El canal de circulación 30 para la solución 20 a concentrar presenta en su lado inferior al menos parcialmente un orificio, en el que se conecta un depósito colector de sedimento 37. Los cristales que aparecen durante la cristalización se pueden sedimentar en el interior del depósito colector de sedimento 37. El depósito colector de sedimento 37 está lleno con la solución 20 a concentrar, pero no es atravesado por la corriente de solución 20 a concentrar.

La pared de la membrana 35 puede estar fabricada, por ejemplo, de sustancias hidrófobas microporosas, por ejemplo de politetrafluoretileno, polipropileno, polietileno o fluoruro de polivinilideno.

5 El canal de circulación 30 que conduce la solución 20 a concentrar presenta una anchura en el intervalo de 2 mm a 20 mm. La anchura del canal de circulación 30 se define en la forma de realización representada en la figura 2 del cristalizador previo 12 por la distancia de la pared 34 hermética al vapor, hermética al líquido desde la pared de la membrana 35 hermética al vapor, permeable al líquido.

10 Para el vapor caliente 22 que circula hacia dentro y/o hacia fuera así como el disolvente 23 en forma de vapor en los canales de circulación 31 y 33, respectivamente, son posibles diferentes direcciones de la circulación. El vapor caliente 22 y el disolvente 23 en forma de vapor pueden circular vertical u horizontalmente a través de los canales de circulación 31 y 33, respectivamente. La solución 20 a concentrar puede circular horizontal, vertical o diagonalmente a través del canal de circulación 30. De esta manera resultan diferentes posibilidades de conexión como en qué
15 dirección entre sí circulan la solución 20 a concentrar, el vapor caliente 22 y el disolvente 23 en forma de vapor.

Una posibilidad para generar la ebullición en el canal de circulación 30 consiste en controlar el flujo de entrada y de salida de la solución 20 a concentrar en el canal de circulación 30 para la solución 20 a concentrar. Si la solución 20 a concentrar circula en el canal de circulación 30 desde abajo hacia arriba, entonces se puede conseguir el flujo de
20 entrada y de salida de la solución 20 a concentrar dentro y fuera del canal de circulación 30 a través de elementos pasivos como válvulas de estrangulamiento o elementos activos como válvulas a través de la modificación de la sección transversal del conducto, en el que circula la solución 20 a concentrar.

Si el disolvente de la solución 20 a concentrar se convierte en vapor durante la ebullición, entonces tiene lugar, por ejemplo, en el caso de agua, un aumento del volumen a presión ambiental en tres órdenes de magnitud. El vapor que se produce durante el cambio de fases circulará ahora a través del conducto diseñado para el transporte de la solución 20 líquida a concentrar. Este conducto tiene una sección transversal demasiado pequeña y, por lo tanto, también una pérdida de presión demasiado alta, que provoca la pared de la membrana 35 hermética al líquido, permeable al vapor durante la circulación del vapor, entonces el vapor generado durante la ebullición de la solución
30 20 a concentrar circula al canal de circulación 33, que está previsto para el disolvente 23 en forma de vapor.

Al cristalizador previo 12 se alimenta una corriente de solución 20 a concentrar nueva. Si se acciona el cristalizador previo 12 en la presión negativa y con una elevación de la temperatura de la solución 20 a concentrar, se liberan también de la solución 20 a concentrar los gases no condensables. Estos gases deben eliminarse fuera del sistema
35 10.

El dispositivo de cristalización 11 se puede accionar en la presión negativa o a sobrepresión. Para separar el dispositivo de cristalización 11 de la presión ambiental que predomina fuera del dispositivo de cristalización, deben tomarse medidas conocidas por el técnico, como por ejemplo el empleo de bombas, carcasas y válvulas en los conductos de entrada y de salida.
40

La circulación de la solución 20 a concentrar y del vapor caliente 22 en los canales de circulación 30 y 31, respectivamente, se puede generar con los medios conocidos por el técnico, como por ejemplo bombas. A través de las bombas se puede ajustar la velocidad de la circulación respectiva.
45

La solución a concentrar 20 puede presentar ya a la entrada en el canal de circulación 30 del cristalizador previo 12 una concentración de la sustancia a cristalizar próxima a la saturación. A través de la reducción del disolvente en la solución 20 a concentrar se eleva la concentración de la sustancia a cristalizar en el canal de circulación 30, con lo que se consiguen en último término saturación y sobresaturación y tiene lugar la formación de gérmenes y el crecimiento de cristales.
50

La figura 3 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 10. A diferencia del cristalizador previo 10 representado en la figura 2, en la parte inferior de la figura 3 en el canal de circulación 33 que conduce el disolvente 23 en forma de vapor está instalado un depósito colector de líquido 38. En el depósito colector de líquido 38 se acumula la solución 20 a concentrar, que llegue a través de fuga en forma líquida a través de la pared de la membrana 35 desde el canal de circulación 30 hasta el canal de circulación 33.
55

Los depósitos colectores de sedimento y de líquido 37, 38, que se conectan en la parte inferior en los canales de circulación 30 y 33 están separados uno del otro por una pared de separación 39.
60

La figura 4 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 12, que está constituido por una fase 45. La fase 45 comprende varios canales de circulación 30 paralelos entre sí que conducen la solución 20 a concentrar, varios canales de circulación 31 paralelos entre sí que conducen el vapor caliente 22 así como varios canales de circulación 33 paralelos entre sí que conducen el disolvente 23 en forma de

vapor. En la forma de realización de acuerdo con la figura 4, la fase 45 comprende cuatro canales de circulación 30, tres canales de circulación 31 y dos canales de circulación 33. Pero de manera alternativa, puede estar previsto también otro número de canales de circulación 30, 31 y 33. A través de la conexión en paralelo de los canales de circulación 30, 31 y 33 se incrementa la capacidad del cristalizador previo 12.

Los canales de circulación 30, 31 y 33 están dispuestos en la fase 45 de tal manera que el número de los canales de circulación 31 y 33 que conducen el vapor caliente 22 y el disolvente 23 en forma de vapor es lo más reducido posible. Al canal central de los canales de circulación 31 que conducen el vapor caliente 22 están asociados dos canales de circulación 30 que conducen la solución 20 a concentrar, que están dispuestos sobre lados opuestos del canal central de circulación 31 y están separados del canal central de circulación 31, respectivamente, por una pared 34 hermética al vapor y hermética al líquido.

Además, a los canales de circulación 33, que conducen el disolvente 23 en forma de vapor están asociados, respectivamente, dos canales de circulación 30 que conducen la solución 20 a concentrar, que están dispuestos sobre lados opuestos del canal de circulación 33 respectivo y están separados del canal de circulación 33, respectivamente, por una pared de membrana 35 hermética a líquido y permeable a vapor.

La figura 5 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 12, que está constituido por una fase 45 y por una fase 46 conectada a continuación de la fase 45. La fase 45 corresponde a la fase 45 mostrada en la figura 4. Adicionalmente, la fase 45 contiene todavía canales de circulación 47, que descargan el condensado del vapor caliente 22, que se forma en los canales de circulación 31 de la fase 45, en un lugar H desde la fase 45.

La fase 46 con varios canales de circulación 30, 31 y 33 paralelos entre sí está constituida de forma similar a la fase 45. En este caso, los canales de circulación 31 de la fase 46 están conectados con los canales de circulación 33 de la fase 45. De esta manera, el disolvente 23 en forma de vapor generado en la fase 45 sirve en la fase 46 para el calentamiento de la solución 20 a concentrar en los canales de circulación 30. El disolvente 23 en forma de vapor generado en la fase 45 se condensa en los canales de circulación 31 de la fase 46 y abandona la fase 46 como condensado sobre los canales de circulación 48.

La solución 20 a concentrar circula en primer lugar a través de los canales de circulación 30 de la fase 45 y a continuación a través de los canales de circulación 30 de la fase 46. A través de la interconexión de las fases 45 y 46 se suman los canales de circulación 30 en la longitud y se pueden alcanzar de manera sencilla las longitudes de la circulación que son necesarias para la sedimentación.

La figura 6 muestra en una vista lateral una representación esquemática de una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 12, que presenta una fase 45 y una fase 46 conectada a continuación de la fase 45 así como una fase 49 conectada a continuación de la fase 46. Entre las fases 45, 46 y 49 vecinas respectivas, es decir, entre las fases 45 y 46 así como entre las fases 46 y 49 está dispuesta en cada caso una unidad de desviación 52 o bien 53. La solución 20 a concentrar entra desde abajo en la fase 45 y es llevada a ebullición allí por medio del vapor caliente 22 conducido al canal de circulación 31. El disolvente 23 en forma de vapor que se produce en este caso pasa a través de la pared de la membrana 35 de la fase 45 y llega al canal de circulación 33 de la fase 45. Desde el canal de circulación 33 de la fase 45 se conduce el disolvente 23 en forma de vapor hasta el canal de circulación 31 de la fase 46, donde se condensa y calienta la solución 20 a concentrar en el canal de circulación 30 de la fase 46.

La solución 20 a concentrar entra después de abandonar la fase 45 desde arriba en la unidad de desviación 52. En la unidad de desviación 52 se desvía la solución 20 a concentrar de tal manera que entra desde abajo en la fase 46. La fase 46 está constituida, en principio, exactamente igual que la fase 45. A continuación de la fase 46 está conectada la unidad de desviación 53, que presenta la misma estructura que la unidad de desviación 52. La fase 49 dispuesta curso abajo de la unidad de desviación 53 presenta, en principio, la misma estructura que las fases 45 y 46. Es concebible disponer detrás de la fase 49 alternando otras unidades de desviación y fases.

La circulación de la solución 20 a concentrar en los canales de circulación 30 se puede realizar diagonalmente desde abajo hacia arriba.

Además, está previsto un depósito 50, al que circula la solución 20 a concentrar después de abandonar la fase 49. A través del depósito 50 se incorpora la solución 20 a concentrar en un sistema de vacío 51, que sirve para ajustar la presión de ebullición que corresponde a la temperatura de la solución 20 a concentrar en los canales de circulación 30.

La figura 7 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un sistema 10 para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente. El sistema 10 corresponde esencialmente al sistema 10 mostrado en la figura 1 y está constituido por un cristalizador previo 12, un cristalizador siguiente 13, un separador 14 así como un refrigerador 15. El cristalizador previo 12 está realizado en el sistema 10 representado en

la figura 7 por el cristalizador previo 12 conocido a partir de la figura 2.

Además, el cristalizador previo 12 contiene en la figura 7 un depósito colector de líquido 38, en el que se acumula la solución 20 a concentrar, que ha llegado a través de fuga en forma líquida a través de la pared de la membrana 35 desde el canal de circulación 30 hasta el canal de circulación 33. La solución 20 a concentrar acumulada en el depósito colector de líquido 38 se puede alimentar en un lugar D, en parte, de nuevo al canal de circulación 30 del cristalizador previo 12, pero también se puede desviar en un lugar F al menos parcialmente fuera del sistema 10.

El disolvente 23 en forma de vapor que se produce en el cristalizador previo es conducido al refrigerador 15 y se condensa allí. A tal fin, el refrigerador 15 es recorrido por una corriente de medio de refrigeración 25. Después de la salida desde el refrigerador 15, al menos una parte del medio de refrigeración caliente 25 es conducida al cristalizador siguiente 13. Allí se refrigera la solución 20 a concentrar que circula desde el cristalizador previo 12 con la ayuda del medio de refrigeración 25. Puesto que la solubilidad de la sustancia disuelta en la solución 20 a concentrar depende de la temperatura, a través de la refrigeración de la solución 20 a concentrar se genera en el cristalización siguiente 13 otra cristalización.

Desde el cristalizador siguiente 13 llega la solución 20 a cristalizar al separador 14, que contiene, por ejemplo, un filtro, un tamiz de malla fina o un ciclón, con el que se pueden extraer más cristales desde la solución 20 a concentrar.

La figura 8 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un sistema 10 para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente con un cristalizador previo 12, como se muestra en la figura 2. A diferencia del sistema 10 de la figura 7, el sistema 10 mostrado en la figura 8 no contiene ningún refrigerador. En su lugar, el disolvente 23 en forma de vapor generado en el cristalizador previo 12 es alimentado a un compresor mecánico 60, por ejemplo un compresor de infusión. El compresor 60 eleva la temperatura y la presión del disolvente 23 en forma de vapor y alimenta el disolvente en forma de vapor caliente y comprimido como vapor caliente 22 al canal de circulación 31 del cristalizador previo 12.

En lugar de un cristalizador previo 12 de una fase se puede emplear en el sistema mostrado en la figura 8 también un cristalizador previo de varias fases, como se muestra, por ejemplo, en las figuras 5 y 6.

La figura 9 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un sistema 10 para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente con un cristalizador previo 12 de varias fases, como se muestra en la figura 5. Aquí la salida del cristalizador previo 12 está conectada en el lugar A con la entrada del cristalizador previo en el lugar B a través de un compresor térmico, por ejemplo un compresor de chorro de vapor 61 (TVR, Recompresión de Vapor Térmico), que eleva la temperatura y la presión del vapor.

A través de una salida en un lugar C se desvía una parte del vapor y se condensa, por ejemplo, a través de un condensador conectado a continuación. Al compresor de chorro de vapor 61 se alimenta vapor en un lugar G.

La figura 10 muestra en representación esquemática una forma de realización ejemplar de un cristalizador previo 12, que está constituido de forma similar al cristalizador previo 12 mostrado en la figura 4. A diferencia de la figura 4, sin embargo, aquí los canales de circulación 33 delimitados por las paredes de la membrana 35 y que conducen el disolvente 23 en forma de vapor están abiertos hacia abajo a través de los canales 65 y terminan en un volumen cerrado. Los canales de circulación 31, delimitados por las paredes 34 herméticas a vapor, herméticas a líquido y que conducen el vapor caliente 22, están cerrados hacia abajo en el cristalizador previo 12 representado en la figura 10.

En el caso de que se produzca una fuga en una de las paredes de la membrana 35, es decir, que la solución 20 a concentrar pase la pared de la membrana 35 en estado líquido, la solución 20 a concentrar puede fluir hacia abajo a los canales 65, se puede acumular en el volumen que sigue hacia abajo y se puede reconducir de nuevo a los canales de circulación 30.

En la configuración mostrada en la figura 10, por ejemplo, el vapor caliente 22 que entra en el cristalizador previo 12 en el lugar B y el disolvente 23 en forma de vapor que sale desde el cristalizador previo 12 en el lugar A circulan verticalmente. La solución 20 a concentrar circula en esta configuración igualmente vertical. El condensado que se forma en las paredes 34 herméticas a vapor, herméticas a líquido es descargado desde los canales de circulación 31 horizontalmente hacia fuera.

La figura 11 muestra la forma de realización del cristalizador previo 12 según la figura 10 en la vista lateral. Desde el canal de circulación 33 se extiende el canal 65 hacia abajo. La solución 20 a concentrar que procede desde una fuga, que circula al canal de circulación 33, puede fluir a través del canal 65 hasta el volumen. En el lugar D se puede añadir la solución 20 a concentrar acumulada que procede desde la fuga a la solución 20 a concentrar que circula en el cristalizador previo 12.

Lista de signos de referencia

	10	Sistema
	11	Dispositivo de cristalización
5	12	Cristalizador previo
	13	Cristalizador posterior
	14	Separador
	15	Refrigerador
	20	Solución a concentrar
10	21	Cristales
	22	Valor caliente
	23	Disolvente en forma de vapor
	24	Condensado
	25	Medio de refrigeración
15	30	Canal de circulación
	31	Canal de circulación
	33	Canal de circulación
	34	Pared
	35	Pared de membrana
20	36	Condensado
	37	Depósito colector de sedimento
	38	Depósito colector de líquido
	39	Pared de separación
	45	Fase
25	46	Fase
	47	Canal de circulación
	48	Canal de circulación
	49	Fase
	50	Depósito
30	51	Sistema de vacío
	52	Unidad de desviación
	53	Unidad de desviación
	60	Compresor
	61	Compresor de chorro de vapor
35	65	Canal

REIVINDICACIONES

- 1.- Sistema (10) para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, con un dispositivo de cristalización (11) atravesado por una corriente de solución (20) a concentrar, que presenta el disolvente con la sustancia a cristalizar disuelta en él, y por una corriente de vapor caliente (22) o un líquido caliente, en el que el dispositivo de cristalización (11) presenta al menos un canal de circulación (30) que conduce la solución (20) a concentrar, al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente y al menos un canal de circulación (33) que conduce el disolvente (23) en forma de vapor, en el que un canal de circulación (30) respectivo, que conduce la solución (20) a concentrar está separado de un canal de circulación (31) respectivo que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente, al menos parcialmente, por una pared (34) hermética al vapor y hermética al líquido y el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar está separado de un canal de circulación (33) respectivo que conduce el disolvente (23) en forma de vapor, al menos parcialmente, por una pared de membrana (35) permeable para el disolvente en forma de vapor, pero no permeable para el disolvente líquido, en el que el dispositivo de cristalización (11) está configurado de tal forma que la solución (20) a concentrar se sedimenta en el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar y el disolvente (23) en forma de vapor generado durante la ebullición llega a través de la pared de la membrana (35) hasta el canal de circulación (33) adyacente, que conduce el disolvente (23) en forma de vapor, **caracterizado** porque el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar presenta una anchura de al menos 3 mm y un depósito colector de sedimento (37) se conecta en la parte inferior en un canal de circulación (30) respectivo, que conduce la solución (20) a concentrar.
- 2.- Sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dispositivo de cristalización (11) es accionado con una presión negativa o sobrepresión con respecto a la presión ambiental.
- 3.- Sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en el al menos un canal de circulación (33), que conduce el disolvente (23) en forma de vapor predomina una presión más baja que en el al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente.
- 4.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el canal de circulación (30) que conduce la solución (20) a concentrar presenta una anchura no inferior a 10 mm.
- 5.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el depósito colector de sedimento (37) está lleno con la solución (20) a concentrar, pero no es recorrido por la corriente de solución (20) a concentrar.
- 6.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la parte inferior en un canal de circulación (33) respectivo que conduce el disolvente (23) en forma de vapor se conecta un depósito colector de líquido (38) para la acumulación de la solución (20) a concentrar que llega posiblemente a través de fuga al canal de circulación (33) respectivo que conduce el disolvente (23) en forma vapor, en el que el depósito colector de líquido (38) está separado especialmente del depósito colector de sedimento (37) por una pared de separación (39).
- 7.- Sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el depósito colector de líquido (38) está conectado con al menos un canal de circulación (30) que conduce la solución (20) a concentrar, para alimentar, al menos parcialmente, la solución (20) a concentrar que se encuentra en el depósito colector de líquido, al menos parcialmente, al menos a un canal de circulación (30) que conduce la solución (20) a concentrar.
- 8.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el dispositivo de cristalización (11) comprende varios canales de circulación (30) paralelos entre sí, que conducen la solución (20) a concentrar, varios canales de circulación (31) paralelos entre sí que conducen el vapor caliente (22) o el líquido caliente así como varios canales de circulación (33) paralelos entre sí, que conducen el disolvente (23) en forma de vapor, en el que especialmente al menos a uno de los canales de circulación (31), que conducen el vapor caliente (22) o el líquido caliente, están asociados dos canales de circulación (30) que conducen la solución (20) a concentrar, que están dispuestos sobre lados opuestos del canal de circulación (31) respectivo que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente, y al menos a uno de los canales de circulación (33) que conducen el disolvente (23) en forma de vapor están asociados dos canales de circulación (30) que conducen la solución (20) a concentrar, que están dispuestos sobre lados opuestos del canal de circulación (33) respectivo que conduce el disolvente (23) en forma de vapor.
- 9.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el dispositivo de cristalización (11) presenta varias fases (45, 46, 49) conectadas unas detrás de las otras, en el que cada fase (45, 46, 49) presenta al menos un canal de circulación (30) que conduce la solución (20) a concentrar, al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente y al menos un canal de circulación (33) que conduce el disolvente (23) en forma de vapor y en el que el al menos un canal de circulación (33), que conduce

el disolvente (23) en forma de vapor de una de las fases (45) está conectado con el al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente de la fase (46) siguiente.

5 10.- Sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque entre fases (45, 46, 49) vecinas está dispuesta en cada caso una unidad de desviación (52, 53), que desvía la solución (20) a concentrar de tal manera que la solución (20) a concentrar entra desde abajo en la fase (46, 49) siguiente.

10 11.- Sistema (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sistema (10) comprende un compresor (60, 61), en particular un compresor de infusión (60) o una bomba de chorro de vapor (61), en el que una entrada del compresor (60, 61) está conectada con una salida de al menos un canal de circulación (33) que conduce el disolvente (23) en forma de vapor y una salida del compresor (60, 61) está conectada con una entrada del al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) y en el que el compresor (61, 62) eleva especialmente la temperatura y la presión del disolvente (23) en forma de vapor y lo conduce al menos a un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22).

15 12.- Procedimiento para la cristalización de una sustancia a cristalizar disuelta en un disolvente, en el que una solución (20) a concentrar, que presenta el disolvente con la sustancia a cristalizar disuelta en él, un vapor caliente (22) o un líquido caliente y un disolvente (23) en forma de vapor son conducidos a través de canales de circulación (30, 31, 33) respectivos, en el que un canal de circulación (30) respectivo, que conduce la solución (20) a concentrar está separado de un canal de circulación (31) respectivo que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente, al menos parcialmente, por una pared (34) hermética al vapor y hermética al líquido y el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar está separado de un canal de circulación (33) respectivo que conduce el disolvente (23) en forma de vapor, al menos parcialmente, por una pared de membrana (35) permeable para el disolvente en forma de vapor, pero no permeable para el disolvente líquido, en el que la solución (20) a concentrar se sedimenta en el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar y el disolvente (23) en forma de vapor generado durante la ebullición llega a través de la pared de la membrana (35) hasta el canal de circulación (33) adyacente, que conduce el disolvente (23) en forma de vapor, **caracterizado** porque el canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar presenta una anchura de al menos 3 mm y el sedimento es recogido en depósito colector de sedimento (37), que se conecta abajo en un canal de circulación (30) respectivo que conduce la solución (20) a concentrar.

13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque la ebullición de la solución (20) a concentrar se realiza a una presión negativa o sobrepresión con respecto a la presión ambiental.

35 14.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado** porque en a menos un canal de circulación (33) que conduce el disolvente (23) en forma de vapor predomina una presión más baja que en el al menos un canal de circulación (31) que conduce el vapor caliente (22) o el líquido caliente.

40 15.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque el canal de circulación (30) que conduce loa solución (20) a concentrar presenta una anchura no inferior a 10 mm.

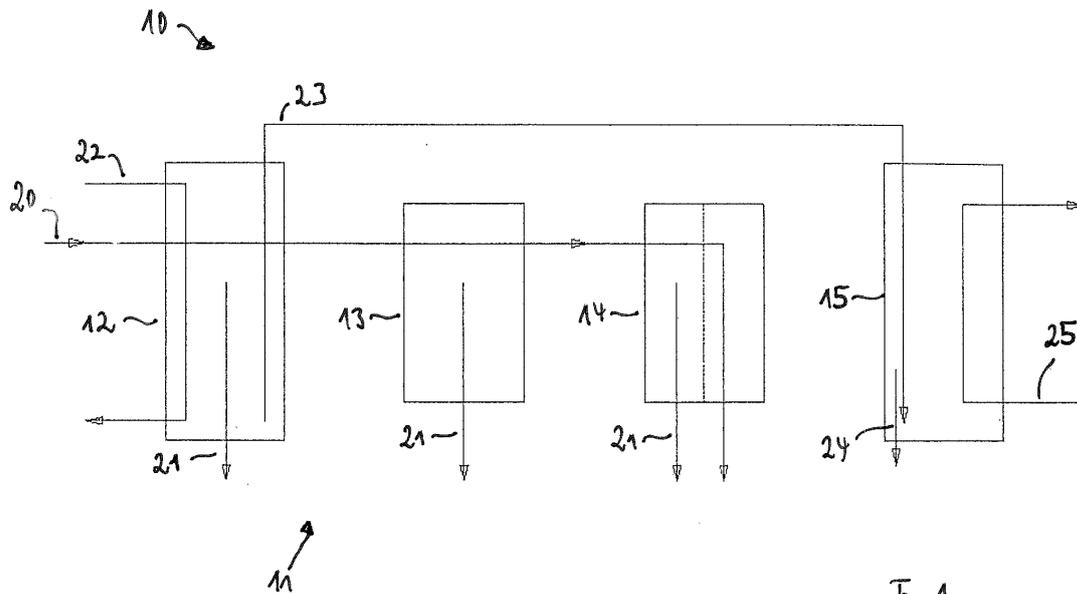


Fig. 1

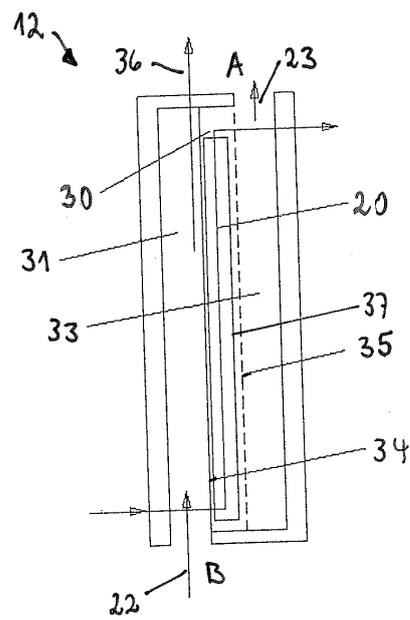


Fig. 2

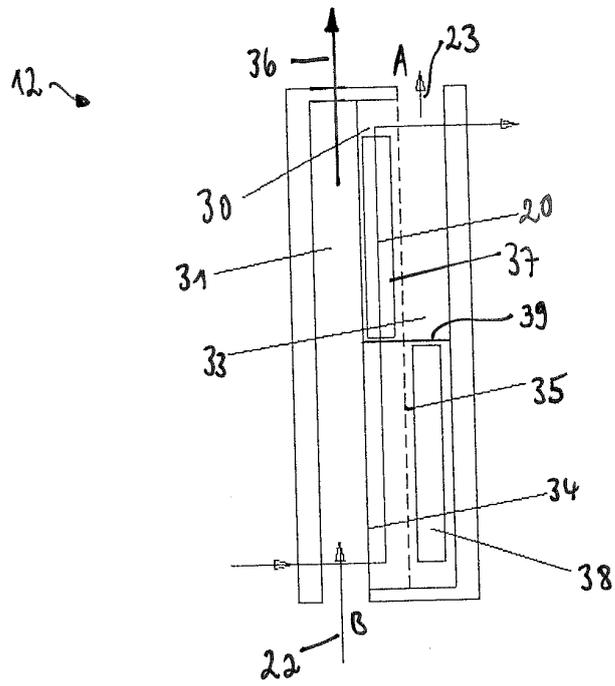


Fig. 3

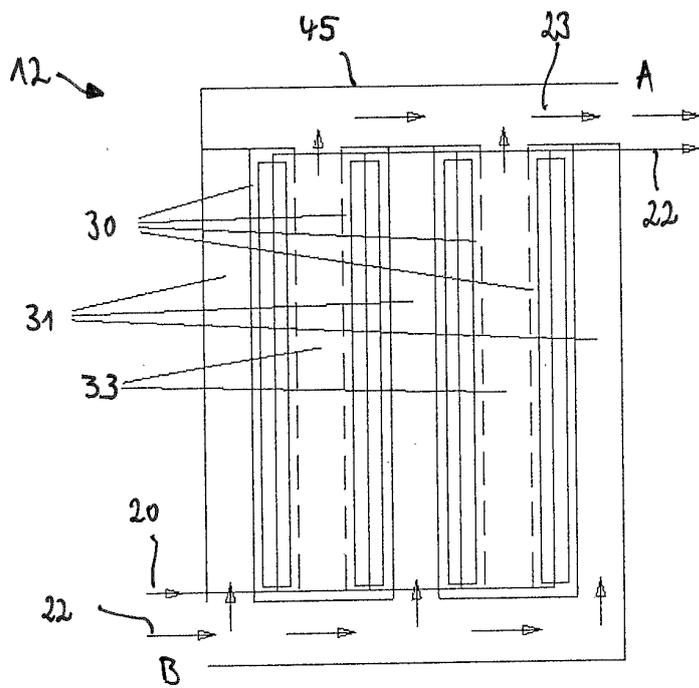
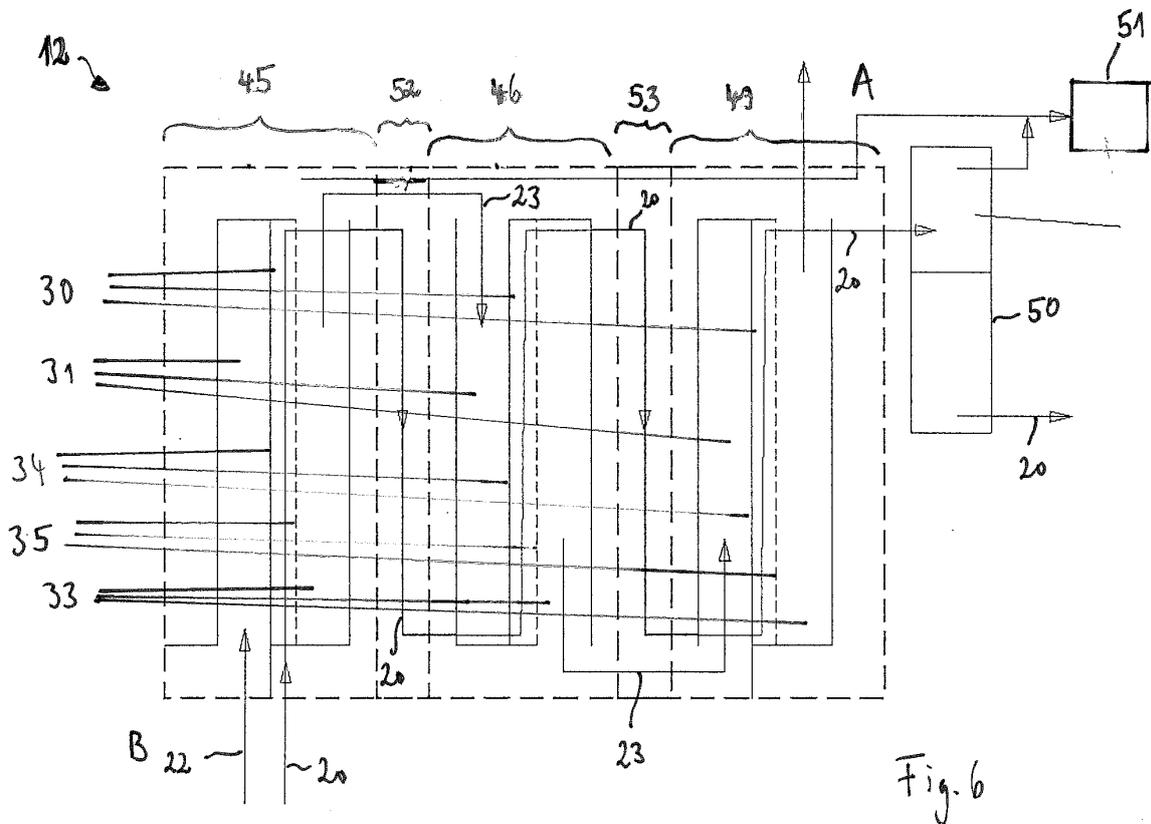
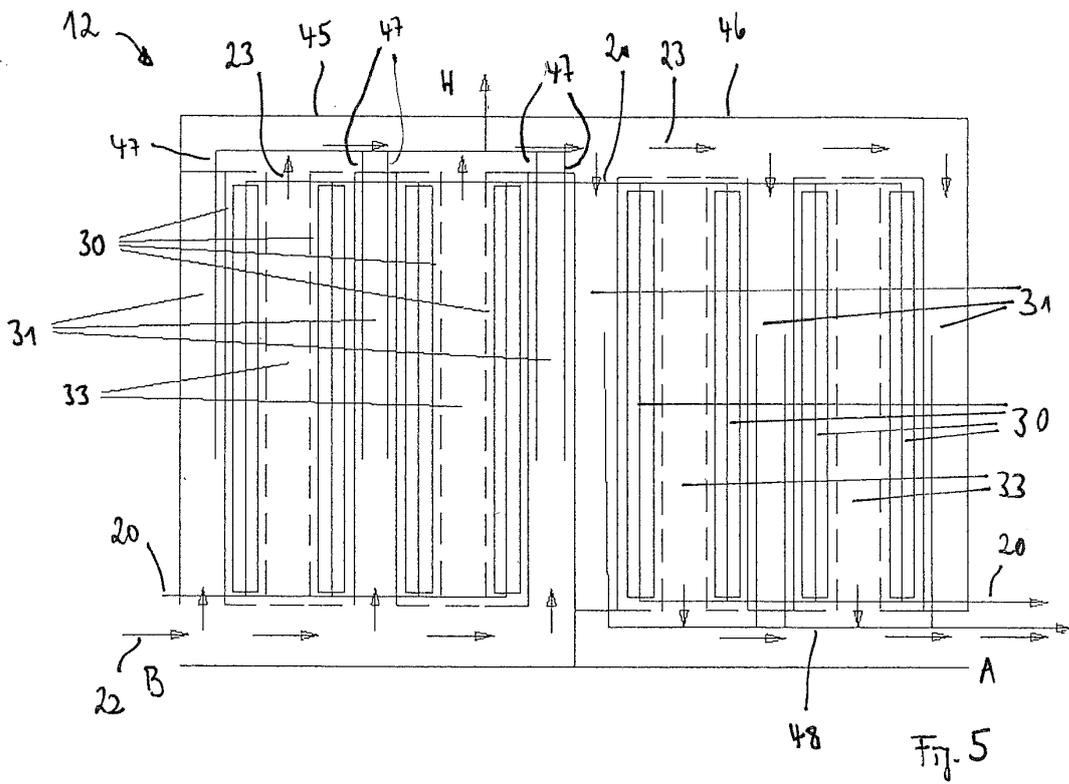
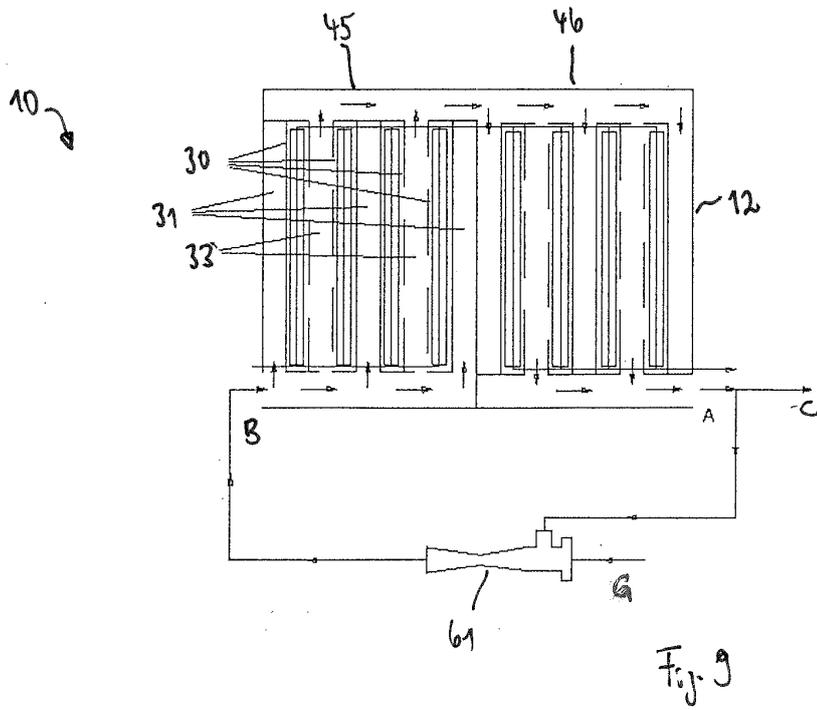
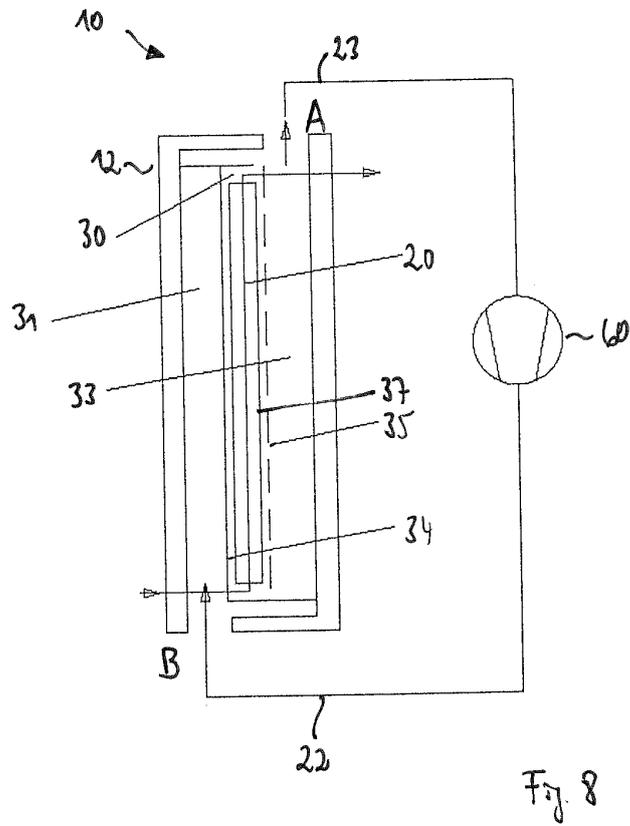


Fig. 4





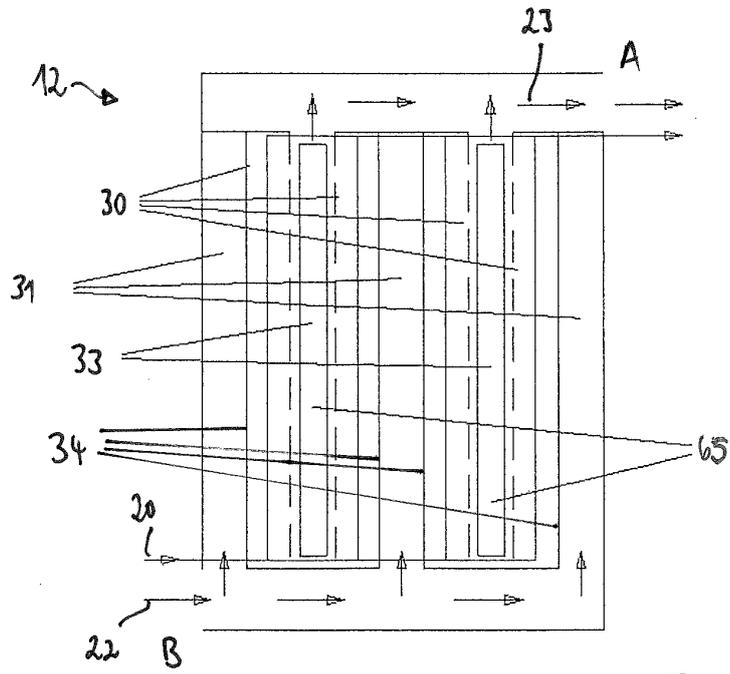


Fig. 10

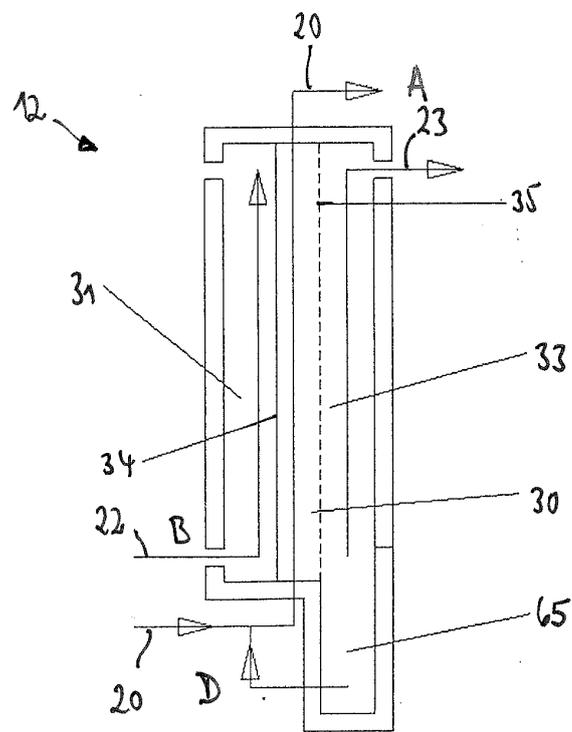


Fig. 11