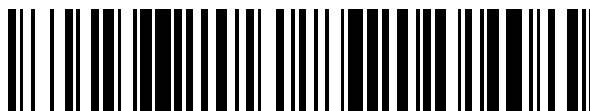


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 092**

51 Int. Cl.:

C10G 27/00 (2006.01)

C10G 32/02 (2006.01)

C25C 1/02 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/027292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14152393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14770492 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2970780**

54 Título: **Aparatos para la recuperación de metales alcalinos y azufre a partir de sulfuros y polisulfuros de metales alcalinos**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361781557 P

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

27.06.2018

73 Titular/es:

**FIELD UPGRADING LIMITED (100.0%)
201-1100 1st Street SE
Calgary, Alberta T2G 1B1 , CA**

72 Inventor/es:

**GORDON, JOHN HOWARD y
ALVARE, JAVIER**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 674 092 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

Aparatos para la recuperación de metales alcalinos y azufre a partir de sulfuros y polisulfuros de metales alcalinos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un aparato para regenerar metales alcalinos a partir de sulfuros (mono y polisulfuros) de esos metales. La invención se refiere además a la eliminación y recuperación de azufre a partir de sulfuros y polisulfuros de metales alcalinos.

10

Antecedentes de la invención

La demanda de energía y los hidrocarburos de los que se deriva esa energía aumentan continuamente. Sin embargo, las materias primas de hidrocarburos utilizadas para proporcionar esta energía contienen azufre y metales difíciles de eliminar que dificultan su uso. El azufre puede causar contaminación del aire y puede envenenar a los catalizadores diseñados para eliminar los hidrocarburos y el óxido de nitrógeno del escape de los vehículos de motor. Del mismo modo, otros metales contenidos en la corriente de hidrocarburos pueden envenenar catalizadores típicamente utilizados para la eliminación de azufre a través de procesos de hidrosulfuración estándar y mejorados mediante los cuales el hidrógeno reacciona en condiciones extremas para descomponer las moléculas de organoazufre que contienen azufre.

15

20

Existen extensas reservas de esquisto bituminoso en los EE. UU. que desempeñarán una función cada vez más importante en el cumplimiento de las necesidades de energía de EE. UU. Más de 1 billón de barriles de reservas se encuentran en un área relativamente pequeña conocida como la Formación Green River ubicada en Colorado, Utah y Wyoming. A medida que el precio del petróleo crudo aumenta, el recurso se vuelve más atractivo, pero los problemas técnicos aún no se han resuelto. Una cuestión clave es abordar el nivel relativamente alto del nitrógeno contenido en la química del esquisto bituminoso después de la conversión en retorta, así como abordar el contenido de azufre y metales.

25

El esquisto bituminoso es característicamente alto en nitrógeno, azufre y metales pesados, lo que dificulta el posterior hidrotreamiento. De acuerdo con America's Strategic Unconventional Fuels, Vol. III - Resource and Technology Profiles, p. 111-25, el nitrógeno es típicamente alrededor del 2% y el azufre alrededor del 1% junto con algunos metales en el esquisto bituminoso. Los metales pesados contenidos en el petróleo de esquisto representan un gran problema para los mejoradores. El azufre y el nitrógeno se eliminan típicamente mediante el tratamiento con hidrógeno a temperatura y presión elevadas sobre catalizadores tales como Co-Mo/Al₂O₃ o Ni-Mo/Al₂O₃. Estos catalizadores se desactivan cuando los metales enmascaran los catalizadores.

30

35

Otro ejemplo de una fuente de combustible de hidrocarburos en la que la eliminación de azufre plantea un problema es el bitumen que existe en grandes cantidades en Alberta, Canadá y los aceites pesados, como en Venezuela. Con el fin de eliminar suficiente azufre del bitumen para que sea útil como recurso energético, se debe introducir hidrógeno en exceso en condiciones extremas, lo que crea un proceso ineficiente y económicamente indeseable.

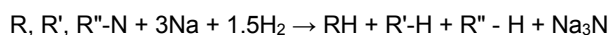
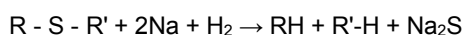
40

Durante los últimos años, se ha reconocido que el sodio es eficaz para el tratamiento de destilados de petróleo con alto contenido de azufre, crudo, petróleo pesado, bitumen y esquisto bituminoso. El sodio es capaz de reaccionar con el aceite y sus contaminantes para reducir drásticamente el contenido de azufre, nitrógeno y metal a través de la formación de compuestos de sulfuro de sodio (sulfuro, polisulfuro e hidrosulfuro). Se pueden ver ejemplos de los procesos en la patente de los EE. UU. Nos. 3,785,965; 3,787,315; 3,788,978; 4,076,613; 5,695,632; 5,935,421; y 6,210,564.

45

Un metal alcalino tal como sodio o litio se hace reaccionar con el aceite a aproximadamente 350°C y 300-2000 psi. Por ejemplo, se pueden necesitar 1-2 moles de sodio y 1-1.5 moles de hidrógeno por mol de azufre de acuerdo con la siguiente reacción inicial con el metal alcalino:

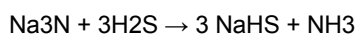
50



55 Donde R, R', R'' representan porciones de moléculas orgánicas o anillos orgánicos.

Los productos de sulfuro de sodio y nitrato de sodio de las reacciones anteriores pueden reaccionar adicionalmente con sulfuro de hidrógeno de acuerdo con las siguientes reacciones:

60



65

El nitrógeno se elimina en forma de amoníaco que puede ser ventilado y recuperado. El azufre se elimina en forma de un hidrosulfuro alcalino, NaHS, que se separa para su posterior procesamiento. Los metales pesados y la fase orgánica

pueden separarse mediante técnicas de separación gravimétrica. Las reacciones anteriores se expresan utilizando sodio, pero pueden sustituirse con litio.

5 Los metales pesados contenidos en moléculas organometálicas tales como porfirinas complejas se reducen al estado metálico por el metal alcalino. Una vez que los metales pesados se han reducido, pueden separarse del aceite porque ya no están unidos químicamente a la estructura orgánica. Además, una vez que los metales se eliminan de la estructura de porfirina, los heteroátomos de nitrógeno en la estructura se exponen para una mayor desnitrogenación.

10 La siguiente es una descripción no limitativa del proceso anterior de usar metales alcalinos para tratar los compuestos orgánicos de petróleo. El metal alcalino en fase líquida se pone en contacto con las moléculas orgánicas que contienen heteroátomos y metales en presencia de hidrógeno. La energía de reacción libre con azufre, nitrógeno y metales es más fuerte con metales alcalinos que con hidrógeno, por lo que la reacción se produce más fácilmente sin la saturación total de los compuestos orgánicos con hidrógeno. Se necesita hidrógeno en la reacción para rellenar donde se eliminan los heteroátomos y los metales para evitar la coquización y la polimerización, pero alternativamente, se pueden usar gases distintos al hidrógeno para evitar la polimerización. Una vez que se forman los compuestos de metal alcalino y los metales pesados se reducen al estado metálico, es necesario separarlos. Esto se logra mediante una etapa de lavado, ya sea con vapor o con sulfuro de hidrógeno para formar una fase de hidróxido si se utiliza vapor o una fase de hidrosulfuro si se usa sulfuro de hidrógeno. Al mismo tiempo, se presume que el nitruro alcalino reacciona para formar amoníaco y más hidróxido alcalino o hidrosulfuro. Una separación gravimétrica como la centrifugación o el filtrado puede separar el aceite orgánico mejorado de la fase de sal.

25 En el hidrotreamiento convencional, en lugar de formar Na_2S para desulfurar, o formar Na_3N para desnitrogenar, se forman H_2S y NH_3 respectivamente. La reacción para formar sulfuro de hidrógeno y amoníaco es mucho menos favorable termodinámicamente que la formación de los compuestos de sodio o litio, por lo que las moléculas originales se deben desestabilizar en mayor grado para que proceda la desulfuración de la reacción de desnitrogenación. Según T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, en *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, págs. 37, 110-112, Wiley-VCH, 1999, esta desestabilización ocurre después de que los anillos benzo están saturados en su mayoría. Para proporcionar esta saturación de los anillos, se requiere más hidrógeno para las reacciones de desulfuración y desnitrogenación y se requieren condiciones más severas para lograr los mismos niveles de eliminación de azufre y nitrógeno en comparación con la eliminación con sodio o litio. Como se mencionó anteriormente, la desulfuración o desnitrogenación utilizando hidrógeno sin sodio o litio se complica aún más con el enmascaramiento de las superficies del catalizador por la precipitación de metales pesados y coque. Como el sodio está en la fase líquida, puede acceder más fácilmente al azufre, nitrógeno y metales donde la reacción es deseable.

35 Una vez que el sulfuro de metal alcalino se ha separado del aceite, el azufre y los metales se eliminan sustancialmente, y el nitrógeno se elimina moderadamente. Además, tanto la viscosidad como la densidad se reducen (la gravedad API aumenta). El bitumen o el petróleo pesado se considerarían como petróleo crudo sintético (SCO) y pueden enviarse a través de un oleoducto para su posterior refinación. De manera similar, el esquisto bituminoso se habrá actualizado considerablemente después de dicho procesamiento. La refinación posterior será más fácil ya que los metales problemáticos se han eliminado.

45 Aunque se ha demostrado la efectividad del uso de metales alcalinos tales como sodio en la eliminación de azufre, el proceso no se practica comercialmente porque todavía no se ha propuesto un método práctico y rentable para regenerar el metal alcalino. Varios investigadores han propuesto la regeneración de sodio utilizando una celda electrolítica, que usa una membrana de beta-alúmina conductora de iones de sodio. La beta-alúmina, sin embargo, es costosa y frágil, y ninguna producción importante de metales utiliza beta-alúmina como separador de membrana. Además, la celda utiliza un ánodo de azufre, lo que da como resultado una alta polarización de la celda que provoca requisitos de energía específicos excesivos.

50 El sodio metálico se produce comercialmente casi exclusivamente en una celda Downs tal como la celda descrita en la patente de EE. UU. No. 1,501,756. Tales celdas electrolizan cloruro de sodio que se disuelve en un electrolito de sal fundida para formar sodio fundido en el cátodo y gas de cloro en el ánodo. Las celdas funcionan a una temperatura cercana a 600°C , una temperatura compatible con el electrolito utilizado. A diferencia del ánodo de azufre, el ánodo de cloro se utiliza comercialmente tanto con sales fundidas como en la coproducción de sodio y con solución salina como en la coproducción de hidróxido de sodio.

55 Otra tecnología celular que es capaz de reducir el rango de fusión del electrolito y el funcionamiento del electrolizador a menos de 200°C ha sido descrita por Jacobsen et al. en la patente de los EE. UU. No. 6,787,019 y Thompson et al. en la patente de los EE. UU. No. 6,368,486. En esas divulgaciones, se utiliza un co-electrolito a baja temperatura con el haluro alcalino para formar un electrolito de fusión a baja temperatura.

60 Gordon en la Patente de los Estados Unidos No. 8,088,270 enseña la utilización de disolventes que disuelven azufre a una temperatura de funcionamiento celular y disuelven polisulfuro de sodio en tales disolventes para formar un anolito que cuando se introduce en una celda con una membrana conductora de iones alcalinos se electroliza para formar azufre en el ánodo y metal alcalino en el cátodo y donde una porción del anolito se elimina de la celda, se deja enfriar hasta que el azufre se precipita.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método rentable y eficiente para la regeneración de metales alcalinos utilizados en la desulfuración, desnitrógenación y desmetalización de corrientes de hidrocarburos. Como se describirá aquí, la presente invención es capaz de eliminar contaminantes y separar productos de material no deseado de reacciones de desulfuración/desnitrógenación/desmetalización, y luego recuperar esos materiales para su uso posterior.

Otro objetivo de la presente invención es enseñar mejoras en el proceso y dispositivo para recuperar metal alcalino a partir de sulfuro de metal alcalino generado por el proceso de eliminación y mejora de azufre.

Breve resumen de la invención

La invención se refiere a una celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1. La presente divulgación proporciona un proceso para eliminar nitrógeno, azufre y metales pesados de azufre, nitrógeno y metal, esquisto bituminoso, bitumen, petróleo pesado o corrientes de refinería. La presente divulgación proporciona además un proceso electrolítico de regeneración de metales alcalinos a partir de sulfuros, polisulfuros, nitruros y polinitruros de dichos metales. La presente divulgación proporciona además un proceso electrolítico para eliminar azufre de una solución de polisulfuro.

Una realización no limitativa fuera del alcance de la invención incluye un proceso para oxidar sulfuros y polisulfuros de metales alcalinos electroquímicamente. El proceso utiliza una celda electrolítica que tiene una membrana conductora de iones alcalinos configurada para transportar selectivamente iones alcalinos, la membrana que separa un compartimiento de anolito configurado con un ánodo y un compartimiento de catolito configurado con un cátodo. Se introduce una solución de anolito en el compartimiento de anolito. La solución de anolito incluye un sulfuro y/o polisulfuro de metal alcalino y un disolvente de anolito que disuelve parcialmente azufre elemental y sulfuro y polisulfuro de metal alcalino. Se introduce una solución de catolito en el compartimiento del catolito. La solución de catolito incluye iones de metal alcalino y un disolvente de catolito. El disolvente de catolito puede incluir uno de muchos disolventes no acuosos tales como dimetiléter de tetraetilenglicol (tetraglima), diglima, carbonato de dimetilo, éter dimetoxi, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo. El catolito también puede incluir una sal de metal alcalino tal como un yoduro o cloruro del metal alcalino. La aplicación de una corriente eléctrica a la celda electrolítica oxida el sulfuro y/o el polisulfuro en el compartimiento del anolito para formar un polisulfuro de mayor nivel y hace que el polisulfuro de alto nivel se oxide a azufre elemental. La corriente eléctrica además hace que los iones de metales alcalinos pasen a través de la membrana conductora de iones alcalinos desde el compartimiento de anolito hasta el compartimiento de catolito, y reduce los iones de metal alcalino en el compartimiento de catolito para formar un metal alcalino elemental.

El azufre se puede recuperar en la forma líquida cuando la temperatura excede el punto de fusión del azufre y el contenido de azufre del anolito excede la solubilidad del disolvente. La mayoría de los disolventes de anolitos tienen una gravedad específica menor en comparación con el azufre, por lo que el azufre líquido se deposita en el fondo. Este asentamiento puede ocurrir dentro de una zona de sedimentación en la celda donde el azufre se puede drenar a través de una salida. Alternativamente, una parte de la solución de anolito puede transferirse a una zona de sedimentación fuera de la celda donde la sedimentación de azufre puede producirse más eficazmente que en una celda.

La temperatura de fusión del azufre es cercana a 115°C por lo que la celda funciona mejor por encima de esa temperatura, por encima de 120°C. A esa temperatura o más, el metal alcalino también se funde si el metal alcalino es sodio. La operación cerca de una temperatura más alta, como en el rango de 125-150°C, permite que el azufre permanezca completamente en solución, ya que se forma a partir del polisulfuro en el ánodo, luego cuando el anolito fluye a una zona de sedimentación, dentro o fuera de la celda donde la temperatura puede ser 5-20°C más fría, la solubilidad declinante del azufre en el solvente resulta en la formación de una fase líquida de azufre que tiene mayor gravedad específica y se asienta desde el anolito. Luego, cuando el anolito fluye de regreso hacia los ánodos donde se forma azufre por oxidación electroquímica de polisulfuro, el anolito tiene la solubilidad tiene la capacidad de disolver el azufre a medida que se forma, evitando el ensuciamiento y la polarización en los ánodos o en las superficies de la membrana.

En una realización no limitativa dentro del alcance de la invención, se proporciona una celda para electrolizar un sulfuro o polisulfuro de metal alcalino donde la celda funciona a una temperatura superior a la temperatura de fusión del metal alcalino y donde el cátodo es totalmente o sumergido parcialmente en un baño del metal alcalino fundido con un divisor entre un compartimiento de anolito y un compartimiento de catolito. En este caso, el catolito comprende esencialmente metal alcalino fundido, pero también puede incluir disolvente y sal de metal alcalino. El divisor puede ser permeable a cationes de metal alcalino y sustancialmente impermeable a aniones, solvente y azufre disuelto. El divisor comprende en parte una cerámica o cerámica de vidrio conductora de metal alcalino. El divisor puede ser conductor de iones alcalinos que incluyen litio y sodio.

En otra realización no limitativa, una celda para electrolizar un polisulfuro de metal alcalino está provista de un compartimiento de anolito y un compartimiento de catolito donde la solución de anolito comprende un disolvente polar y un polisulfuro de metal alcalino disuelto. La solución de anolito comprende un disolvente que se disuelve en cierta medida azufre elemental. El anolito puede comprender un disolvente en el que uno o más de los disolventes incluye: N,N-dimetilanilina, quinolina, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno, xileno, dimetiléter de tetraetilenglicol (tetraglima), diglima, isopropanol, etilpropional, dimetilcarbonato, dimetoxiéter, dimetilpropilenurea, formamida, metilformamida, dimetilformamida, acetamida, metil

acetamida, dimetilacetamida, trietilamina, dietil acetamida, etanol y acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y carbonato de dietilo.

5 En una realización no limitativa fuera del alcance de la invención, se divulga un método para oxidar sulfuros y polisulfuros electroquímicamente a partir de una solución de anolito en un ánodo cuando la disolución de anolito comprende en parte un disolvente anolito que disuelve en cierta medida azufre elemental. En el método, el solvente de anolito que disuelve en cierta medida azufre elemental es uno o más de los siguientes: N,N-dimetilanilina, quinolina, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno, xileno, dimetil éter de tetraetilen glicol (tetraglima), diglima, isopropanol, propionato de etilo, carbonato de dimetilo, éter dimetoxi, dimetilpropilenurea, formamida, metil formamida, dimetilformamida, acetamida, metilacetamida, dimetilacetamida, trietilamina, dietil acetamida, etanol y acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y carbonato de dietilo.

15 En otra realización no limitante, se proporciona una celda para electrolizar un monosulfuro de metal alcalino o un polisulfuro con un compartimento de anolito y un compartimento de catolito donde la solución de anolito comprende un disolvente polar y monosulfuro de metal alcalino disuelto o un polisulfuro. La solución de anolito comprende un disolvente que disuelve en cierta medida azufre elemental. El anolito puede comprender un disolvente en el que uno o más de los disolventes incluye: N,N-dimetilanilina, quinolina, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno, xileno, dimetiléter de tetraetilenglicol (tetraglima), diglima, isopropanol, etilpropional, dimetilcarbonato, dimetoxiéter, dimetilpropilenurea, formamida, metilformamida, dimetilformamida, acetamida, metil acetamida, dimetilacetamida, trietilamina, dietil acetamida, etanol y acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y carbonato de dietilo.

25 En una realización no limitativa fuera del alcance de la invención, se divulga un método para oxidar monosulfuro o polisulfuros electroquímicamente a partir de una solución de anolito en un ánodo cuando la disolución de anolito comprende en parte un disolvente de anolito que disuelve en cierta medida azufre elemental. En el método, el solvente de anolito que disuelve en cierta medida azufre elemental es uno o más de los siguientes: N,N-dimetilanilina, quinolina, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno, xileno, dimetil éter de tetraetilen glicol (tetraglima), diglima, isopropanol, propionato de etilo, carbonato de dimetilo, éter dimetoxi, dimetilpropilenurea, formamida, metil formamida, dimetilformamida, acetamida, metilacetamida, dimetilacetamida, trietilamina, dietil acetamida, etanol y acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y carbonato de dietilo.

35 En una realización no limitante, el disolvente de anolito comprende de aproximadamente 60-100 vol. % de disolvente polar y 0-40 vol. % de disolvente apolar. Una mezcla de diferentes disolventes de anolitos puede ayudar a optimizar la solubilidad del azufre elemental y la solubilidad del sulfuro y el polisulfuro.

40 Otra realización no limitativa fuera del alcance de la invención divulga un método para la eliminación de azufre elemental disuelto de una mezcla de disolvente/polisulfuro de metal alcalino que incluye enfriamiento, reducción de la solubilidad del azufre en el disolvente y la formación de una segunda fase líquida. que comprende azufre elemental, y luego separa el azufre en fase líquida de la mezcla de disolventes en fase líquida. La separación de azufre en fase líquida del anolito en fase líquida incluye uno o más de los siguientes: centrifugación gravimétrica. El polisulfuro de metal alcalino es de la clase que incluye polisulfuro de sodio y polisulfuro de litio.

La presente invención puede proporcionar ciertas ventajas, que incluyen pero no se limitan a lo siguiente:

45 eliminar un metal alcalino de forma continua o semicontinua en forma líquida de la celda.

La eliminación de azufre de forma continua o semicontinua en forma líquida de la celda.

50 La eliminación de polisulfuros de alto metal alcalino y azufre disuelto continuamente o semicontinuosamente de la celda electrolítica, reduciendo de este modo la polarización del ánodo por azufre.

55 Separar el azufre de manera continua o semicontinua de una corriente que contiene una mezcla de disolvente, azufre y polisulfuros metal alcalino de manera que el disolvente y los polisulfuros de metal alcalino se recuperan sustancialmente de manera que puedan retornarse a un proceso electrolítico.

El funcionamiento de las celdas electrolíticas a temperaturas y presiones, de modo que los materiales de construcción de celdas electrolíticas pueden incluir materiales que no tolerarían altas temperaturas elevadas.

60 La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a características, ventajas o un lenguaje similar no implica que todas las características y ventajas que se pueden realizar con la presente invención sean o estén en cualquier realización individual de la invención. Más bien, se entiende que el lenguaje que se refiere a las características y ventajas significa que una característica, ventaja o característica específica descrita en relación con una realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, la discusión de las características y ventajas, y el lenguaje similar, a lo largo de esta especificación pueden referirse, pero no necesariamente se refiere, a la misma realización, pero pueden referirse a todas las realizaciones.

Estas características y ventajas de la presente invención serán cada vez más evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención como se expone a continuación.

5 Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

Para que se entienda fácilmente la manera en que se obtienen las características y ventajas mencionadas anteriormente y otras ventajas de la invención, se hará una descripción más particular de la invención descrita brevemente anteriormente con referencia a realizaciones específicas de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntos. Entendiendo que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance, la invención se describirá y explicará con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos en los que:

15 La Figura 1 muestra un proceso global para eliminar nitrógeno, azufre y metales pesados de fuentes de petróleo azufre, nitrógeno y metal utilizando un metal alcalino y para regenerar el metal alcalino.

Las Figuras 2A y 2B muestran procesos esquemáticos para convertir hidrosulfuro de metal alcalino en polisulfuro de metal alcalino y recuperar sulfuro de hidrógeno.

20 La Figura 3 muestra una sección transversal esquemática de una celda electrolítica que utiliza muchas de las características dentro del alcance de la invención.

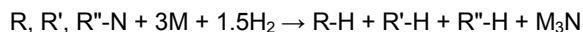
La figura 4 muestra un esquema de varias celdas electrolíticas operadas en serie para extraer metal alcalino y oxidar sulfuro de metal alcalino a polisulfuro y polisulfuro bajo a polisulfuro alto y polisulfuro alto a azufre.

25 Descripción detallada de la invención

Las presentes realizaciones de la presente descripción se entenderán mejor por referencia a los dibujos, en los que las partes similares se designan con números similares en todas partes.

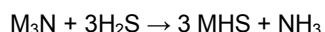
30 El proceso global se muestra esquemáticamente en la Figura 1 de una realización no limitativa fuera del alcance de la invención para eliminar nitrógeno, azufre y metales pesados de fuentes de petróleo que contienen azufre, nitrógeno y metal utilizando un metal alcalino y para regenerar el metal alcalino. En el proceso 100 de la Fig. 1, se introduce una fuente 102 de aceite, tal como destilado de petróleo de petróleo de alto contenido de azufre, crudo, aceite pesado, bitumen o aceite de esquisto, en un recipiente de reacción 104. Un metal 106 alcalino (M), tal como sodio o litio, también se introduce en el recipiente de reacción, junto con una cantidad de hidrógeno 108. El metal alcalino y el hidrógeno reaccionan con el aceite y sus contaminantes para reducir drásticamente el contenido de azufre, nitrógeno y metal mediante la formación de compuestos de sulfuro de sodio (sulfuro, polisulfuro e hidrosulfuro) y compuestos de nitruro de sodio. Se conocen en la técnica ejemplos de los procesos, que incluyen, pero no se limitan a, las patentes de Estados Unidos números 3,785,965; 3,787,315; 3,788,978; 4,076,613; 5,695,632; 5,935,421; y 6,210,564.

El metal alcalino (M) e hidrógeno reaccionan con el aceite a aproximadamente 350°C y 300-2000 psi de acuerdo con las siguientes reacciones iniciales:



50 En el que R, R', R'' representan porciones de moléculas orgánicas o anillos orgánicos.

Los productos de sulfuro de sodio y nitruro de sodio de las reacciones anteriores se pueden hacer reaccionar adicionalmente con sulfuro 110 de hidrógeno según las siguientes reacciones:

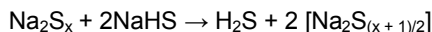


60 El nitrógeno se elimina en forma de amoníaco 112, que puede ser ventilado y recuperado. El azufre se elimina de la fuente de aceite en forma de hidrosulfuro alcalino (MHS), como hidrosulfuro de sodio (NaHS) o hidrosulfuro de litio (LiHS). Los productos 113 de reacción se transfieren a un recipiente 114 de separación. Dentro del recipiente 114 de separación, los metales 116 pesados y la fase orgánica mejorada de aceite 118 se pueden separar mediante técnicas de separación gravimétrica.

65 El hidrosulfuro alcalino (MHS) se separa para un procesamiento posterior. La corriente de hidrosulfuro alcalino puede ser la fuente primaria de metal alcalino y azufre del procedimiento de la presente invención. Cuando el hidrosulfuro alcalino se hace reaccionar con un polisulfuro medio a alto (es decir, M_2S_x ; $4 \leq x \leq 6$), entonces se liberará sulfuro de hidrógeno y la

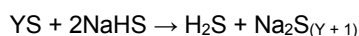
mezcla resultante tendrá contenido adicional de metal alcalino y sulfuro donde la relación de azufre a metal alcalino es menor. El sulfuro 110 de hidrógeno se puede usar en la etapa de lavado corriente arriba donde el sulfuro alcalino y el nitrato alcalino y los metales necesitan ser eliminados del aceite tratado inicialmente.

- 5 Una representación esquemática de este proceso se muestra en la figura 2A. Por ejemplo, en el caso del sodio, puede ocurrir la siguiente reacción:



- 10 Donde x: y representa la relación promedio de átomos de sodio a azufre en la solución. En el proceso mostrado en la figura 2A, un polisulfuro alcalino con alto contenido de azufre se convierte en un polisulfuro alcalino con un contenido de azufre más bajo.

- 15 Alternativamente, en lugar de hacer reaccionar el hidrosulfuro de metal alcalino con un polisulfuro de metal alcalino, el hidrosulfuro de metal alcalino puede hacerse reaccionar con azufre. Una representación esquemática de este proceso se muestra en la Fig. 2B. Por ejemplo, en el caso del sodio, puede ocurrir la siguiente reacción:



- 20 En el que Y es una cantidad molar de azufre añadida al hidrosulfuro de sodio.

- El polisulfuro de metal alcalino puede procesarse adicionalmente en una celda electrolítica para eliminar y recuperar azufre y para eliminar y recuperar el metal alcalino. Una celda 120 electrolítica se muestra en la figura 1. La celda 120 electrolítica recibe polisulfuro 122 alcalino. Bajo la influencia de una fuente 124 de energía eléctrica, los iones de metal alcalino se reducen para formar el metal 126 alcalino (M), que puede recuperarse y usarse como una fuente de metal 106 alcalino. El azufre 128 también se recupera del proceso de la celda 120 electrolítica. Una discusión detallada de una posible celda electrolítica que puede usarse en el proceso dentro del alcance de la presente invención se da con respecto a la Fig. 3. Una discusión más detallada relacionada con la recuperación de azufre 128 se da con respecto a la Fig. 4, a continuación.

- 30 El recipiente donde se produce la reacción representada en las Figuras 2A y 2B podría ser el compartimiento de anolito de la celda 120 electrolítica representada en la Figura 1, el espesador 312 representado en la Figura 4, o en un recipiente separado propicio para capturar y recuperar el gas 110 de hidrógeno de sulfuro generado. Alternativamente, el azufre generado en el proceso representado en la Figura 1 podría usarse como una entrada como se representa en la Figura 2B.

- 35 La figura 3 muestra una vista en sección esquemática de una celda 300 electrolítica que utiliza muchas de las características dentro del alcance de la invención. La celda está compuesta por una carcasa 310, que típicamente es un aislante eléctrico y que es químicamente resistente a los solventes y al sulfuro de sodio. Una membrana 312 conductora de catión, en este caso en forma de un tubo, divide el compartimiento 314 del catolito del compartimiento 316 del anolito. Dentro del compartimiento del catolito hay un cátodo 324. El cátodo 324 puede configurarse para penetrar en la carcasa 310 o tener un cable 326 que penetra en la carcasa 310 de modo que se puede hacer una conexión al polo negativo de una fuente de alimentación eléctrica de CC (no mostrada). Dentro del compartimiento 316 del anolito hay un ánodo 326 que en este caso se muestra como un electrodo de tipo de malla porosa en forma cilíndrica que rodea el tubo 312 de membrana. Un cable 328 penetra la carcasa de modo que se puede hacer una conexión con un polo positivo de la fuente de alimentación de CC. Una solución de anolito fluye a través de una entrada 330 de anolito. El anolito está compuesto por una mezcla de disolventes y sulfuros de metal alcalino. A medida que el anolito fluye a través de la entrada 330, el anolito fluye también fuera de la salida 332. En algunos casos, una segunda fase líquida de azufre fundido también puede salir con el anolito. Puede proporcionarse una segunda salida desde el compartimiento de anolito en un lugar más bajo que la salida 332 de anolito. La segunda salida inferior puede usarse más para eliminar el azufre fundido que se ha sedimentado y acumulado en el fondo de la celda. El espacio entre el cátodo 324 y la membrana 312 generalmente se llena con metal alcalino fundido. A medida que la celda funciona, los iones de metal alcalino pasan a través de la membrana 312 y se reducen en el cátodo 324 para formar metal alcalino en el compartimiento 314 de catolito dando como resultado un flujo de metal alcalino a través de la salida de catolito 334.

- 55 Una celda puede tener múltiples ánodos, cátodos y membranas. Dentro de una celda, todos los ánodos estarían en paralelo y los cátodos en paralelo.

- Con referencia a la figura 3, la carcasa 310 de celda electrolítica es preferiblemente un material eléctricamente aislante tal como la mayoría de los polímeros. El material también es preferiblemente químicamente resistente a los disolventes. El politetrafluoroetileno (PTFE) es particularmente adecuado, así como el fluoruro de polivinilideno Kynar® o el polietileno de alta densidad (HDPE). La carcasa 310 de celda también puede estar fabricada de un material no aislante y materiales no químicamente resistentes, con la condición de que el interior de la carcasa 310 esté revestido con un material aislante y químicamente resistente. Otros materiales adecuados serían materiales inorgánicos tales como alúmina, sílice, aluminosilicato y otros materiales aislantes refractarios o cerámicos.

65

La membrana 312 conductora de catión preferiblemente es sustancialmente permeable únicamente a cationes y sustancialmente impermeable a aniones, polianiones y azufre disuelto. La membrana 312 puede fabricarse en parte a partir de un material conductor de ion de metal alcalino. Si el metal que va a ser recuperado por la celda es sodio, un material particularmente adecuado para el divisor se conoce como NaSICON que tiene una conductividad iónica relativamente alta a temperatura ambiente. Una composición típica de NaSICON sería sustancialmente $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ donde $0 < x < 3$. Se conocen otras composiciones de NaSICON en la técnica. Alternativamente, si el metal a recuperar en la celda es litio, entonces un material particularmente adecuado para el divisor sería fosfato de litio y titanio (LTP) con una composición que es sustancialmente, $\text{Li}_{(1+x+4y)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(1-x-y)}(\text{PO}_4)_3$ donde $0 < x < 0.4$, $0 < y < 0.2$. Otros materiales adecuados pueden ser de las familias de vidrio y vitrocerámica iónicamente conductoras tales como la composición general $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{PO}_4$. Otros materiales conductores de litio son conocidos en la técnica. La membrana 312 puede tener una parte de su espesor que tiene una porosidad pasante insignificante, de modo que los líquidos en el compartimento 316 de anolito y el compartimento 314 de catolito no pueden pasar de un compartimento al otro, sino sustancialmente solo iones alcalinos (M^+), tales como iones de sodio o litio. iones, pueden pasar desde el compartimento 316 del anolito al compartimento 314 del catolito. La membrana también puede estar comprendida en parte por una vitrocerámica conductora de metal alcalino tal como los materiales producidos por Ohara Glass de Japón.

El ánodo 326 está ubicado dentro del compartimento 316 del anolito. Puede estar fabricado de un material eléctricamente conductor tal como acero inoxidable, níquel, hierro, aleaciones de hierro, aleaciones de níquel y otros materiales anódicos conocidos en la técnica. El ánodo 326 está conectado al terminal positivo de una fuente de alimentación de corriente continua. El ánodo 326 puede ser una estructura monolítica de malla o puede ser un monolito con características para permitir el paso de anolito a través de la estructura del ánodo. La solución de anolito se carga al compartimento de anolito a través de una entrada 330 y sale del compartimento a través de la salida 332. La celda 300 electrolítica también puede funcionar de manera semicontinua donde el compartimento de anolito se carga y se drena parcialmente a través del mismo paso.

El cátodo 324 electrónicamente conductor está en forma de una barra, banda, varilla o malla. El cátodo 324 puede estar compuesto por la mayoría de los conductores electrónicos tales como acero, hierro, cobre o grafito. Una porción del cátodo puede estar dispuesta dentro del compartimento 314 del catolito y una parte fuera del compartimento 314 del catolito y la carcasa 310 de celda para el contacto eléctrico. Alternativamente, un conductor 325 puede extenderse desde el cátodo fuera de la carcasa 310 de celda para contacto eléctrico.

Dentro del compartimento 314 del catolito hay un líquido conductor de un ion alcalino que puede incluir un disolvente polar. Ejemplos no limitantes de disolventes polares adecuados son dimetiléter de tetraetilenglicol (tetraglima), diglima, carbonato de dimetilo, éter dimetoxi, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo y similares. Una sal de metal alcalino apropiada, tal como un cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, hexafluorofosfato o similar, se disuelve en el disolvente polar para formar esa solución de catolito. Muy a menudo el catolito es un baño de metal alcalino fundido.

Un ejemplo no limitante del funcionamiento de la celda 300 electrolítica se describe de la siguiente manera: la solución de anolito se carga al compartimento 316 del anolito. Los electrodos 324, 326 se energizan de manera que existe un potencial eléctrico entre el ánodo 326 y el cátodo 324 que es mayor que el voltaje de descomposición que oscila entre aproximadamente 1.8V y aproximadamente 2.5V dependiendo de la composición. Al mismo tiempo, los iones de metal alcalino, tales como iones de sodio, pasan a través de la membrana 312 al compartimento 314 del catolito, los iones de sodio se reducen al estado metálico dentro del compartimento 314 del catolito con electrones suministrados a través del cátodo 324 y el sulfuro y polisulfuro se oxida el ánodo 326 de manera que los aniones de polisulfuro bajo se convierten en aniones de polisulfuro alto y/o formas de azufre elemental en el ánodo. Mientras se forma azufre, se disuelve en el disolvente de anolito en su totalidad o en parte. En la saturación de azufre o al enfriar, el azufre puede formar una segunda fase líquida que se deposita en el fondo del compartimento 316 del anolito de la celda electrolítica. El azufre se puede eliminar con la solución de anolito para sedimentar en un recipiente fuera de la celda o se puede eliminar directamente de una zona 336 de sedimentación a través de una salida 338 de azufre opcional, como se muestra en la figura 3.

Un modo de operación puede ser hacer que el anolito de una celda electrolítica fluya en una segunda celda y desde una segunda celda a una tercera celda, y así sucesivamente, donde en cada celda sucesiva la relación de sodio a sulfuro decrece ya que las formas de polisulfuro se vuelven de orden superior. La figura 4 es un esquema no limitante de cuatro celdas 402, 404, 406, 408 electrolíticas operadas en serie para extraer metal alcalino y oxidar sulfuro de metal alcalino a polisulfuro de metal alcalino bajo, oxidar polisulfuro de metal alcalino bajo a polisulfuro de metal alcalino superior, y para oxidar polisulfuro de metal alcalino superior a polisulfuro de metal alcalino alto y para oxidar polisulfuro de metal alcalino alto a azufre. Las celdas 402, 404, 406, y 408 electrolíticas pueden funcionar de tal manera que solo en la celda final se produce azufre, pero donde se produce metal alcalino en el cátodo de todas ellas.

En un ejemplo no limitativo, se puede introducir un monosulfuro de metal alcalino, tal como sulfuro de sodio (Na_2S) en la primera celda 402 electrolítica. Bajo la influencia de una fuente de alimentación de CC, se transportan iones de sodio desde el compartimento de anolito a el compartimento de catolito donde los iones alcalinos se reducen para formar metal alcalino. El sulfuro se oxida en el compartimento de anolito para formar un polisulfuro bajo, como Na_2S_4 . El polisulfuro de bajo metal alcalino se transporta al compartimento de anolito de una segunda celda 404 electrolítica. Bajo la influencia de una fuente de alimentación de CC, se transportan iones de sodio desde el compartimento de anolito al compartimento de catolito donde los iones alcalinos se reducen para formar metal alcalino. El polisulfuro bajo se oxida en el compartimento

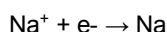
de anolito para formar un polisulfuro superior, tal como Na₂S₆. El polisulfuro de metal alcalino superior se transporta al compartimiento de anolito de una tercera celda 406 electrolítica. Bajo la influencia de una fuente de alimentación de CC, los iones de sodio se transportan desde el compartimiento de anolito al compartimiento de catolito donde los iones alcalinos se reducen para formar metal alcalino. El polisulfuro superior se oxida en el compartimiento de anolito para formar un polisulfuro alto, tal como Na₂S₈. El polisulfuro de alto metal alcalino se transporta al compartimiento de anolito de una cuarta celda 408 electrolítica. Bajo la influencia de una fuente de alimentación de CC, los iones de sodio se transportan desde el compartimiento de anolito al compartimiento de catolito donde los iones alcalinos se reducen para formar metal alcalino. El polisulfuro alto se oxida en el compartimiento de anolito para formar azufre, que posteriormente se elimina del compartimiento de anolito y se recupera.

Se entenderá que los ejemplos anteriores de diferentes polisulfuros se dan como ejemplos representativos del principio subyacente de que se pueden formar polisulfuros de orden superior y la combinación de oxidar el polisulfuro y eliminar iones de sodio.

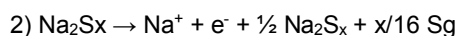
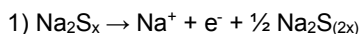
La realización multicelular descrita en relación con la Figura 4 permite que el metal alcalino y el azufre se formen de manera más eficiente energéticamente en comparación con una realización de celda única. La razón de la eficiencia energética se debe a que requiere menos energía para oxidar polisulfuros inferiores en comparación con polisulfuros superiores. El voltaje requerido para oxidar polisulfuros a azufre es de aproximadamente 2.2 voltios, mientras que el monosulfuro y el polisulfuro bajo se pueden oxidar a un voltaje menor, como 1.7 voltios.

En el caso de que el metal alcalino sea sodio, pueden tener lugar las siguientes reacciones típicas en la celda electrolítica 300:

En el Cátodo:



En el Ánodo:



Donde x varía de 0 a aproximadamente 8.

La mayor parte del sodio se produce comercialmente por electrólisis de cloruro de sodio en sal fundida en lugar de polisulfuro de sodio, pero el voltaje de descomposición y el requerimiento de energía es aproximadamente la mitad para el polisulfuro en comparación con el cloruro como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Voltaje de descomposición y energía (vatios-hora/mol) de cloruros y sulfuros de sodio y litio

	NaCl	Na ₂ S	LiCl	Li ₂ S
V	4.0	<2.1	4.2	2.3
Wh/mol	107	<56	114	60

El potencial de circuito abierto de una celda de sodio/polisulfuro es tan bajo como 1.8V cuando se descompone un polisulfuro inferior, Na₂S₃, mientras que el voltaje aumenta con el contenido creciente de azufre. Por lo tanto, puede ser deseable operar una porción de la electrólisis utilizando anolito con menor contenido de azufre. En una realización, se usa una membrana plana de NaSICON o fosfato de litio y titanio (LTP) para regenerar sodio o litio, respectivamente. NaSICON y LTP tienen buena conductividad a baja temperatura como se muestra en la Tabla 2. Los valores de conductividad para beta alúmina se estimaron a partir de la conductividad de 300°C y la energía de activación informada por May. G. May, J. Power Sources,3, 1 (1978).

Tabla 2. Conductividades de NaSICON, LTP, Beta alúmina a 25°C, 120°C

Temperatura °C	Conductividad ms/cm		
	NaSICON	LTP	Beta alúmina (est)
25	0.9	0.9	0.7
120	6.2	1.5	7.9

Puede ser beneficioso operar 2 o más conjuntos de celdas, de las cuales un ejemplo no limitativo se muestra en la Figura 4. Algunas celdas operarían con sulfuros y polisulfuros de menor orden en el anolito mientras que otro conjunto de celdas opera con mayor pedir polisulfuro En este último, el azufre libre se convertiría en un producto que requeriría su eliminación.

A continuación, se proporciona el siguiente ejemplo que trata una realización específica fuera del alcance de la invención.

5 Una celda de flujo electrolítico utiliza una membrana NaSICON de 1" de diámetro con aproximadamente 3.2 cm² de área activa. El NaSICON está sellado a un andamio compuesto de un material no conductor que también es tolerante con el medio ambiente. Un material de andamio adecuado es alúmina. Se puede utilizar Glass como material de sellado. La ruta de flujo de los electrolitos será a través de un espacio entre los electrodos y la membrana. El ánodo (electrodo de azufre) puede estar compuesto de aluminio. El cátodo puede ser de aluminio o de acero inoxidable. Está dentro del alcance de la invención para configurar la celda de flujo con un diseño de electrodos bipolares. Las soluciones de anolito y catolito tendrán cada una un depósito y una bomba. El depósito de anolito tendrá un agitador. Todo el sistema tendrá preferiblemente control de temperatura con una temperatura máxima de 150°C y también se configura para que se bañe en un gas de cubierta seco. El sistema preferiblemente también tendrá una fuente de alimentación capaz de suministrar a 5 VCC y hasta 100 mA/cm².

15 Tanto como sea posible, los materiales se seleccionarán para la construcción que sea resistente a la corrosión con las condiciones esperadas. La celda de flujo se diseñará de manera que el espacio entre los electrodos y la membrana se pueda variar.

En vista de lo anterior, se apreciará que la invención divulgada incluye una o más de las siguientes ventajas:

20 Extracción de un metal alcalino de forma continua o semicontinua en forma líquida de la celda.

Extracción de azufre de forma continua o semicontinua en forma líquida de la celda.

25 Extracción de polisulfuros de alto metal alcalino y azufre disuelto continuamente o semicontinuosamente de la celda electrolítica, reduciendo de este modo la polarización del ánodo por azufre.

Separar el azufre de manera continua o semicontinua de una corriente que contiene una mezcla de polisulfuros de solvente, azufre y metal alcalino de manera que el solvente y los polisulfuros de metal alcalino se recuperan sustancialmente de manera que puedan retornar a un proceso electrolítico.

30 El funcionamiento de las celdas electrolíticas a temperaturas y presiones, de modo que los materiales de construcción de celdas electrolíticas pueden incluir materiales que no tolerarían temperaturas elevadas.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electrolítica para oxidar un monosulfuro de metal alcalino o un polisulfuro de metal alcalino que comprende:
- 5 un compartimento de anolito configurado con un ánodo y que contiene una solución de anolito que comprende un monosulfuro de metal alcalino, un polisulfuro de metal alcalino o una mezcla de los mismos y un anolito disolvente que disuelve parcialmente azufre elemental, además el compartimiento de anolito comprende una entrada de solución de anolito y una salida de solución anolítica;
- 10 un compartimento de catolito configurado con un cátodo y que contiene un catolito, en el que el catolito comprende un metal alcalino fundido, el compartimento de catolito comprende además una salida de catolito;
- 15 una membrana conductora de iones alcalinos configurada para transportar selectivamente iones alcalinos, en la que la membrana conductora de iones alcalinos es sustancialmente impermeable a aniones, el disolvente de anolito y azufre disuelto;
- una fuente de potencial eléctrico acoplada eléctricamente al ánodo y al cátodo y configurada para:
- 20 oxidar el monosulfuro o polisulfuro de metal alcalino en el compartimento de anolito para formar azufre elemental líquido e iones de metal alcalino;
- causar que los iones de metal alcalino pasen a través de la membrana conductora de iones alcalinos desde el compartimento de anolito al compartimento de catolito; y
- 25 reducir los iones de metal alcalino en el compartimento de catolito para formar un metal alcalino elemental líquido;
- y una zona de sedimentación de azufre elemental donde el azufre elemental líquido se separa de la solución de anolito; y
- 30 una salida de azufre para la eliminación del azufre elemental líquido de la celda electrolítica dispuesta en una ubicación inferior a la salida de la solución de anolito.
2. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la membrana conductora de iones alcalinos comprende en parte una cerámica conductora de metal alcalino o cerámica de vidrio.
- 35 3. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la membrana conductora de iones alcalinos comprende un material sólido MSICON (Metal Super Ion CONducting), donde M es Na o Li.
4. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente de anolito comprende uno o más disolventes seleccionados de N,N-dimetilanilina, quinolina, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno, xileno, dimetil éter de tetraetilenglicol (tetraglima), diglima, isopropanol, etilo propional, dimetil carbonato, dimetoxi éter, dimetilpropilenurea, formamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metilacetamida, dimetilacetamida, trietilamina, dietil acetamida, etanol y acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y carbonato de dietilo.
- 40 5. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente de anolito comprende de 60-100 vol. % de disolvente polar y 0-40 vol. % de disolvente apolar.

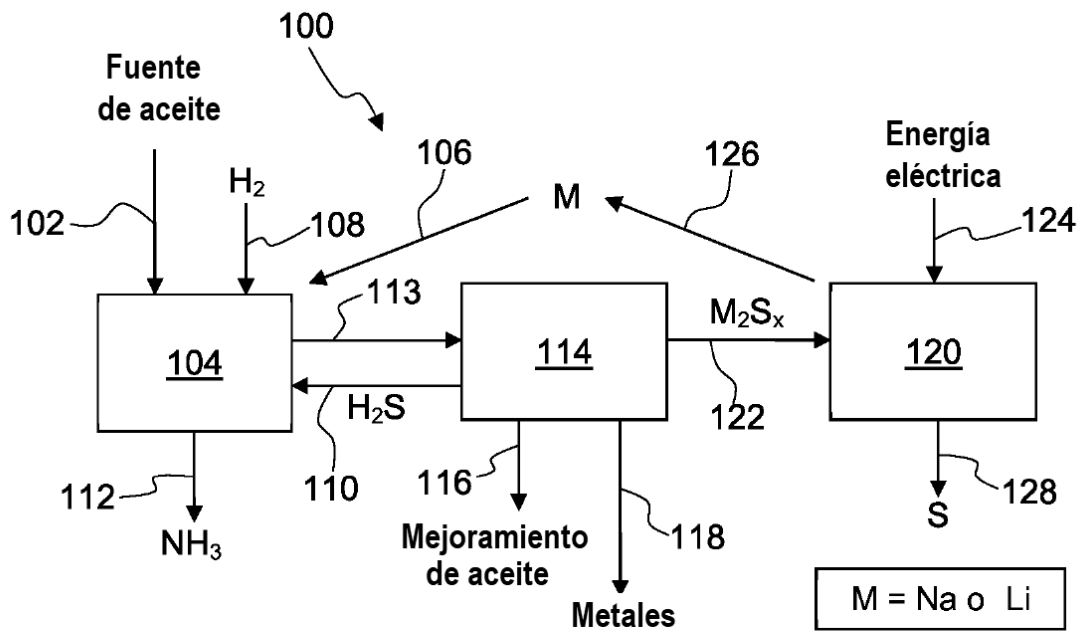


Fig. 1

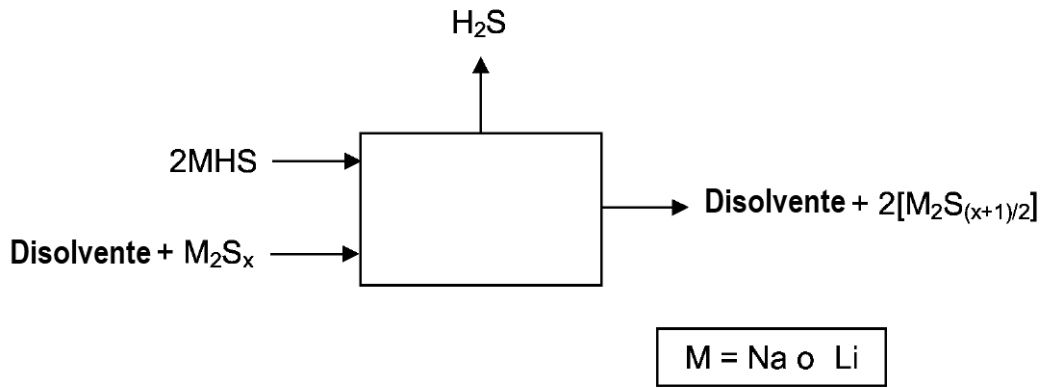


Fig. 2A

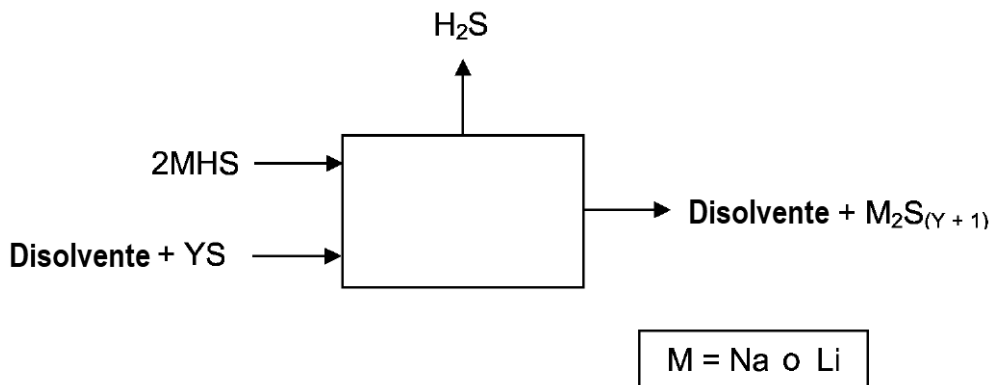


Fig. 2B

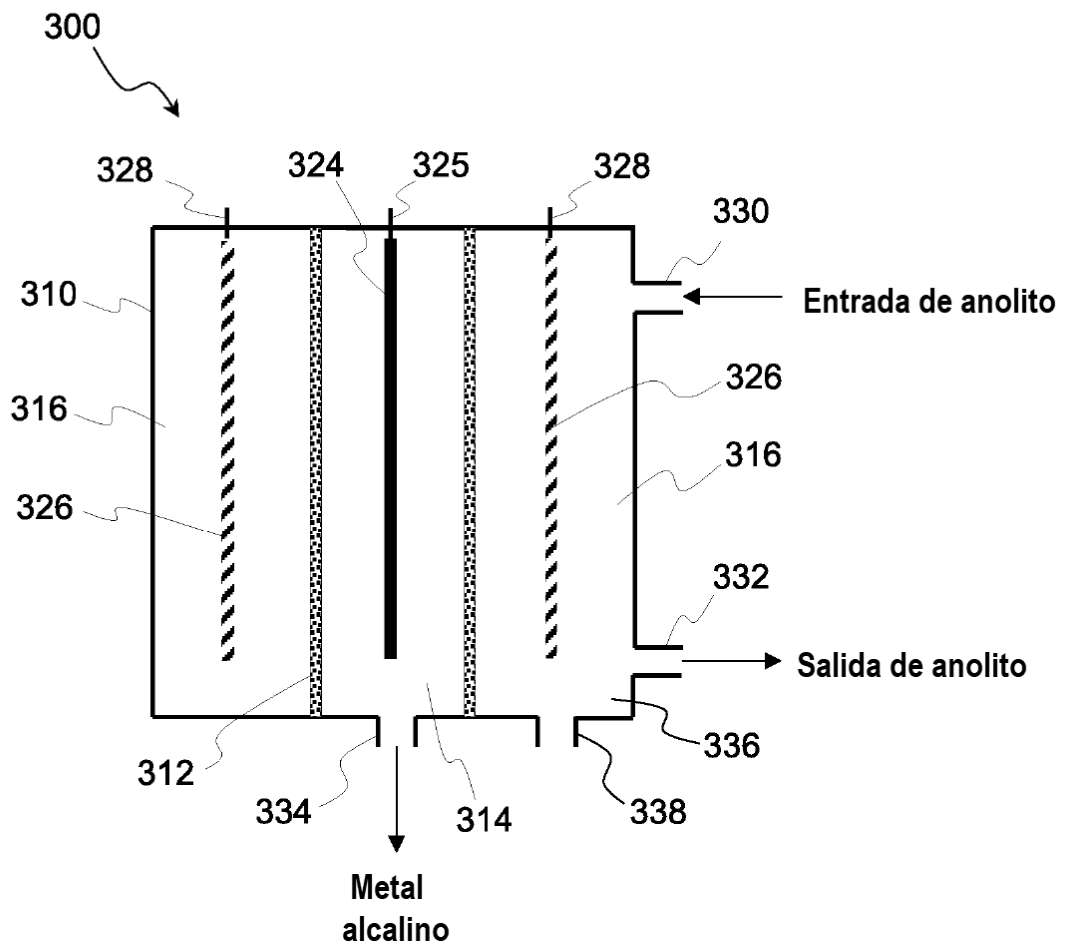


Fig. 3

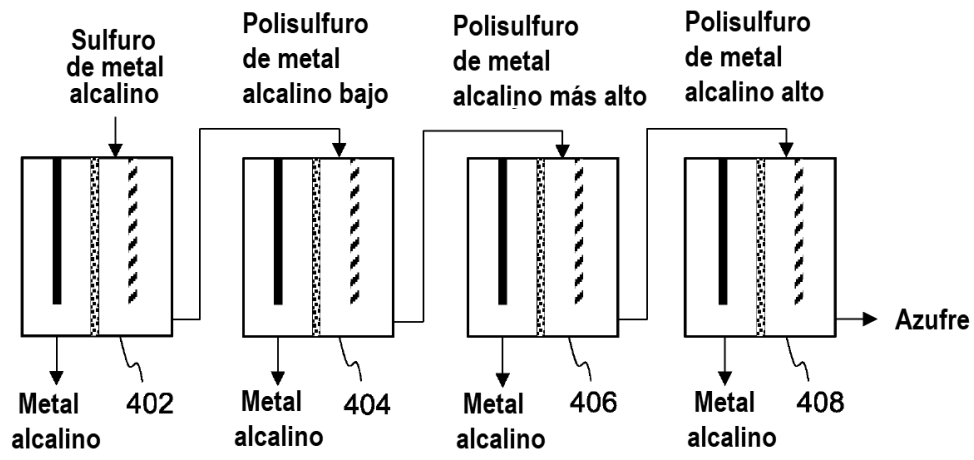


Fig. 4