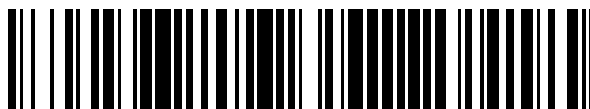


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 677**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2015 PCT/EP2015/071298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2015 E 15763361 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 3194066**

54 Título: **Reactor intercambiador que incluye unos cartuchos reactivos amovibles en contacto directo con un circuito de fluido caloportador**

30 Prioridad:

19.09.2014 FR 1458861

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

28.11.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DUCAMP, JULIEN;
BENGAOUER, ALAIN;
CIGNA, JULIEN y
RIGAL, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 691 677 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

Reactor intercambiador que incluye unos cartuchos reactivos amovibles en contacto directo con un circuito de fluido caloportador

Campo técnico

La presente invención está relacionada con el campo general de los reactores intercambiadores destinados a la implementación de reacciones catalíticas endotérmicas o exotérmicas.

La invención encuentra unas numerosas aplicaciones en cualesquiera tipos de procedimientos que implementan unas reacciones catalíticas endotérmicas o exotérmicas y, en concreto, fuertemente endotérmicas o exotérmicas, de manera particular del tipo sólido-gas. Unos procedimientos de este tipo pueden utilizar, por ejemplo, un catalizador sólido, en forma de polvo o soportado sobre unas estructuras monolíticas o directamente sobre las paredes de un reactor.

Estos procedimientos pueden comprender, en concreto, unos procedimientos de síntesis de carburantes y de combustibles, por ejemplo, unos combustibles líquidos, tales como el metanol (MeOH) o gaseosos, tales como el metano (SNG para "Synthetic Natural Gas" en inglés) o el dimetiléter (DME), obtenidos a partir de hidrógeno y de óxidos de carbono o a partir de gas de síntesis que comprende una mezcla de hidrógeno y de óxidos de carbono.

La invención puede, de este modo, aplicarse de manera muy particular a unas reacciones muy exotérmicas, tales como la de la metanación del monóxido o del dióxido de carbono en presencia de hidrógeno. Puede aplicarse, igualmente, a unas reacciones del tipo de la de Fischer-Tropsch, de la de reformado húmedo o en seco del metano o de otros hidrocarburos o también unas reacciones de oxidación. La invención puede utilizarse, igualmente, en calidad de intercambiador de calor para unas aplicaciones, en concreto, las que implementan un gas, que necesitan unas operaciones de mantenimiento frecuentes, por ejemplo, debidas a la corrosión, al ensuciamiento, entre otros.

De este modo, la invención propone un reactor intercambiador que incluye unos cartuchos reactivos amovibles en contacto directo con un circuito de fluido caloportador, así como un procedimiento de fabricación de un reactor intercambiador de este tipo.

Estado de la técnica anterior

Ya se conocen unas numerosas arquitecturas de reactores intercambiadores catalíticos utilizados en la industria para asegurar el control y el pilotaje térmico de reacciones químicas endotérmicas o exotérmicas. Los principales tipos de reactores intercambiadores que se conocen para unas reacciones de este tipo se describen a continuación.

En primer lugar, la tecnología más sencilla de reactores intercambiadores catalíticos es la tecnología de reactores denominados "de lecho fijo". En este caso, el reactor intercambiador se presenta en forma de un cilindro, en el interior del que está colocado el catalizador. El catalizador puede estar presente en forma de gránulos, por ejemplo, del tipo productos extruidos, esferas o anillos de Raschig, entre otros. El aporte o la evacuación de las calorías se operan, de manera general, por un fluido caloportador que circula en un serpentín situado sobre la pared externa del reactor o que está introducido directamente en el interior del reactor.

La implementación de reacciones exotérmicas dentro de este tipo de reactor intercambiador plantea unas numerosas dificultades. En efecto, la mala disipación del calor, debida principalmente a la escasa conductividad térmica del conjunto formado por el gas y el catalizador, arrastra la formación de puntos calientes dentro del reactor. Ahora bien, la presencia de estos puntos calientes localizados arrastra unas velocidades de reacción más importantes y puede estar en el origen de un desbocamiento térmico del reactor. También, estas temperaturas elevadas pueden perjudicar las prestaciones del reactor intercambiador, arrastrando, en concreto, una bajada de selectividad o de conversión, causar la desactivación del catalizador y, de este modo, disminuir en gran manera su vida útil y plantear unos problemas de seguridad.

En el caso de reacciones endotérmicas, la formación de puntos fríos es menos problemática, ya que no arrastra un desbocamiento térmico del reactor. Sin embargo, estos puntos fríos arrastran también una bajada importante de las prestaciones del reactor intercambiador.

Por otra parte, este tipo de reactor intercambiador de lecho fijo también presenta el inconveniente de generar una pérdida de carga elevada a través del lecho catalítico.

La utilización de reactores intercambiadores de lechos fijos multitubulares permite aumentar la eficacia de la gestión térmica de estos reactores. Unos reactores de este tipo están constituidos por varios tubos, de algunos centímetros de diámetro, llenos de catalizador y colocados en un recinto (o calandra) donde circula el fluido caloportador. La utilización de tubos más estrechos puede conducir, sin embargo, a unos fenómenos de cortocircuito hidráulico (o "by-pass" en inglés) en las paredes, que participan en la formación de puntos calientes y reducen el tiempo de

contacto de los reactivos con el catalizador, arrastrando, de este modo, una disminución de las prestaciones del reactor intercambiador. Además, la disminución del tamaño de los granos de catalizador que puede acompañar a la reducción del diámetro de los tubos, arrastra ella, igualmente, un aumento de la pérdida de carga. Además, la gestión térmica de este tipo de reactor intercambiador resulta, a veces, también insuficiente.

Por otra parte, las soluciones aplicadas para controlar las reacciones fuertemente exotérmicas son, a menudo, complejas y costosas. Puede tratarse, por ejemplo, de la dilución del catalizador por unas partículas inertes, del reciclado de gas, de la distribución de los reactivos a lo largo de los reactores o de manera por niveles entre varios reactores o también de la dilución de los reactivos por un gas inerte. En todos los casos, estas soluciones tienen como finalidad disminuir las velocidades de reacción y la eficacia catalítica del reactor intercambiador, con el fin de poder controlar la exotermia de la reacción.

También, la arquitectura del tipo "de lecho fijo" de los reactores intercambiadores presenta la ventaja de la sencillez de fabricación, pero hace difícil el control térmico y necesita la utilización de catalizadores estables de alta temperatura.

Otra tecnología de reactores intercambiadores se refiere a los reactores intercambiadores estructurados. Inspirados en los intercambiadores térmicos de placas, estos reactores intercambiadores en los que el fluido caloportador circula en unos canales caloportadores insertados entre dos estratos de canales reactivos para su enfriamiento, donde se encuentra el catalizador y donde tiene lugar la reacción química, se prestan mejor al control de la temperatura de los procedimientos. En efecto, la estructuración y sobre todo la reducción de la sección de paso del fluido caloportador con respecto a una sencilla calandra permite intensificar los intercambios térmicos entre el fluido caloportador y el reactor, con el fin de evacuar o de aportar unas calorías con una mejor eficacia. Para unos reactores intercambiadores de este tipo, los canales reactivos, como los canales caloportadores, pueden estar constituidos por un canal grabado en una placa o también constituidos por el espacio dejado entre dos placas. Según la tecnología elegida para el enfriamiento, estos reactores pueden ser isotermos o anisotermos.

Por otra parte, existe, igualmente, la tecnología de los reactores intercambiadores de lechos fluidificados. Unos reactores de este tipo se han desarrollado para responder al problema de transferencia térmica en los lechos fijos. Estos reactores presentan la particularidad de poner en movimiento los granos de catalizador, de un tamaño del orden del centenar de micrómetros, lo que permite una mezcla que mejora las transferencias. Los reactores intercambiadores de lechos fluidificados ofrecen la ventaja de una buena homogeneidad térmica en los reactores, lo que evita los puntos calientes. Además, esta tecnología presenta otros numerosos inconvenientes y, en concreto, la formación de partículas finas arrastradas fuera del reactor, unas dificultades de extrapolación de tamaño o también unas prestaciones menores a causa de retromezclas debidas al movimiento del catalizador.

La combinación de reactores intercambiadores del mismo tipo o de tipos diferentes dentro de una misma unidad puede considerarse, igualmente, con el fin de mejorar la conversión, la flexibilidad o la valorización del calor recuperado.

Por otra parte, en el marco de las tecnologías de los reactores intercambiadores, se conoce, igualmente, la utilización de estructuras catalíticas conductoras. La utilización de insertos, o monolitos, cerámicos o metálicos, como soportes de catalizador permite evitar la formación de puntos calientes uniformizando las temperaturas por el hecho de su mejor conductividad térmica. El catalizador se deposita, entonces, en forma de depósito, por ejemplo, por capa de impregnación (o "washcoat" en inglés), sobre la superficie del monolito. Estos monolitos pueden ser de diferentes formas, siendo los más convencionales unos nidos de abejas, extruidos o formados a partir de placas corrugadas o también unas estructuras alveolares o espumas. Los materiales de estos soportes son múltiples. Se pueden citar, por ejemplo, para los monolitos cerámicos, la alúmina (Al_2O_3), el carburo de silicio (SiC), el óxido de titanio (TiO_2) o el óxido de zirconio (ZrO_2) o también la cordierita. Los soportes metálicos pueden estar constituidos por metales puros o por aleaciones de metálicos como, por ejemplo, de aluminio o de aleaciones de aluminio, de cobre, de níquel o de aleaciones de níquel o también por aleaciones de hierro/cromo/aluminio.

La homogeneización de las temperaturas dentro de la estructura permite un mejor control térmico del reactor, garantizando una mayor vida útil del catalizador y permitiendo una mejor utilización del catalizador, lo que conduce a unas masas de catalizadores requeridas más escasas. La fuerte conductividad térmica de estos soportes permite, además, utilizar unos tubos de mayor diámetro, reduciendo, de este modo, el número de tubos contenidos en un reactor. Las pérdidas de carga se reducen, igualmente, en gran manera con respecto a un reactor de lecho fijo. Además, la utilización de estos soportes permite conducir unas reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas sin necesitar unos múltiples reactores o reciclados de gases, reduciendo, de este modo, los costes del procedimiento.

Por último, la utilización de estos soportes, en tanto en cuanto permanecen amovibles, facilita las operaciones de llenado y vaciado del catalizador para la sustitución de este último y las eventuales operaciones de mantenimiento.

No obstante, existen unas dificultades en la inserción de unas estructuras catalíticas conductoras de este tipo en un reactor intercambiador.

Aunque las estructuras mencionadas anteriormente poseen unas muy buenas conductividades, la eficacia térmica del reactor entero depende, igualmente, de la calidad de la unión térmica entre estas estructuras y el reactor. En efecto, estas estructuras están insertadas, a menudo, dentro de los canales del reactor. Esta inserción hace inevitable la presencia de un espacio de gas entre la estructura y el tubo, lo que arrastra la presencia de una

resistencia térmica elevada en esta interfaz de estructura/tubo que disminuye fuertemente la eficacia de la transferencia térmica.

Con el fin de disminuir esta resistencia térmica, es posible mejorar el contacto térmico entre el tubo y la estructura, por ejemplo, por soldadura o también soldadura fuerte. Sin embargo, estos métodos conducen a unir la estructura con el tubo, lo que solo se puede hacer en el momento de la fabricación del reactor intercambiador y tiene, como consecuencia, que hace difícil, incluso imposible, el desmontaje de la estructura. Esto hace más complejas y costosas las operaciones de mantenimiento y de sustitución de catalizador.

Este problema ya se conoce en la técnica anterior, dándose unos ejemplos de soluciones en la patente de los Estados Unidos 8.529.849 A2 y las solicitudes internacionales WO 2005/065187 A2, WO 2011/067503 A1 y WO 2011/067506 A1.

Las solicitudes internacionales WO 2011/067503 A1 y WO 2011/067506 A1 presentan unos reactores intercambiadores que utilizan unas estructuras celulares (espumas), metálicas o cerámicas, como soporte de catalizador, estando estas estructuras insertadas en unos tubos. Con el fin de mejorar la transferencia térmica entre estas estructuras y el tubo del reactor, se propone, por ejemplo, la utilización de bridas o cimbras para asegurar el contacto térmico entre espuma y pared. Sin embargo, en este caso, el contacto térmico no está localizado, lo que es poco propicio para la eliminación de los puntos calientes. Se abordan, igualmente, otras posibilidades, como el llenado del espacio entre la espuma y la pared por unas fibras o polvos cerámicos o metálicos.

La patente de los Estados Unidos US 8.529.849 B2 describe la utilización de materiales con memoria de forma conductores para mejorar el contacto entre la estructura catalítica y el tubo. Este material ocupa un espacio restringido en el momento y a la temperatura, de la inserción y cambia de forma, con el fin de ocupar más espacio a la temperatura de funcionamiento del reactor. El espacio de gas presente durante la inserción del monolito se llena, entonces, por este material con memoria de forma, lo que mejora la calidad de la unión térmica.

Sin embargo, esta solución supone la elección de una temperatura de funcionamiento fijada y, por lo tanto, es difícilmente trasladable a unas condiciones operativas variables.

Por último, la solicitud internacional WO 2005/065187 A2 propone diferentes métodos de inserción de estructuras monolíticas dentro de tubos, luego, utilizar las dilataciones térmicas de los diferentes materiales, elegidos juiciosamente, para disminuir el espacio entre la estructura y las paredes del tubo y, de este modo, reducir la resistencia térmica. Ahí se divulga un método para reducir este espacio a menos de 250 μm . Además, se describe, igualmente, la inserción de estas estructuras en una envoltura metálica antes de la inserción del conjunto en los tubos del reactor, con el fin de conservar una resistencia térmica escasa en el caso de materiales que tienen una fuerte rugosidad.

No obstante, ese método no permite eliminar completamente la formación de puntos calientes, en concreto, en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas. Además, este método constriñe fuertemente la elección del par de materiales, por los coeficientes de dilatación, que forman la estructura catalítica y el reactor. El documento WO2012146904 describe un reactor tubular con un cartucho en un procedimiento de síntesis de metanol. Por consiguiente, las soluciones propuestas por la técnica anterior para reducir la resistencia térmica en la interfaz de estructura catalítica/tubo del reactor no parecen generalizables, incluso insuficientes. En efecto, estas soluciones proponen ya sea crear unos contactos térmicos localizados, lo que no permite obtener una buena eficacia de transferencia, ya sea utilizar las dilataciones térmicas, lo que hace, entonces, la solución específica para las condiciones operativas (temperaturas, presiones, reacciones implementadas, entre otros) y restringe fuertemente la elección de los materiales. Además, estas soluciones pueden resultar insuficientes, en concreto, en el caso de reacciones fuertemente endotérmicas o fuertemente exotérmicas.

Con el fin de utilizar de la mejor manera posible estas estructuras catalíticas y obtener, de este modo, una buena eficacia de procedimiento, es necesario tener la resistencia térmica más escasa posible en la interfaz de estructura/tubo y esto de manera homogénea y sobre toda la periferia de la estructura. Además, la reducción de esta resistencia térmica de manera independiente de las condiciones operativas y de los materiales elegidos presenta una ventaja significativa en el caso de procedimientos de condiciones operativas variables, pero, igualmente, para la generalización de las aplicaciones posibles.

Exposición de la invención

Existe una necesidad de proponer una solución alternativa de arquitectura de reactor intercambiador que permita, en concreto, en el caso de reacciones fuertemente endotérmicas o exotérmicas, controlar de manera eficaz las transferencias térmicas y, por lo tanto, las temperaturas de los procedimientos implementados.

La invención tiene como finalidad remediar al menos parcialmente las necesidades mencionadas anteriormente y los inconvenientes relativos a las realizaciones de la técnica anterior.

La invención tiene como propósito, en concreto, diseñar una configuración de un reactor intercambiador que facilite la manipulación del catalizador o de la estructura catalítica garantizando al mismo tiempo la eficacia de la gestión térmica del reactor. En efecto, la utilización de reactores intercambiadores que tienen una buena gestión térmica puede permitir obtener unas mejores conversiones y selectividades en unos volúmenes de reactor menores. El mejor control térmico puede, además, presentar el interés de limitar los riesgos de desbocamientos térmicos en el caso de reacciones exotérmicas y, por lo tanto, de mejorar la seguridad de los aparatos.

La invención tiene como objetivo, de este modo, según uno de sus aspectos, un reactor intercambiador, destinado a la implementación de reacciones catalíticas endotérmicas o exotérmicas, que incluye:

- un cuerpo de reactor,
- una pluralidad de canales reactivos que comprenden un catalizador, eventualmente soportado por una estructura monolítica catalítica,
- un circuito de fluido caloportador para enfriar los canales reactivos, que comprende unos canales caloportadores,

caracterizado por que los canales reactivos se presentan en forma de cartuchos amovibles en contacto directo con el circuito de fluido caloportador y, en concreto, con los canales caloportadores y por que el cuerpo de reactor incluye una pluralidad de canales de inserción en los que están insertados los cartuchos amovibles y en la periferia de los que circula al menos en parte el fluido caloportador.

De este modo, los cartuchos pueden incluir un catalizador no soportado y/o un catalizador soportado por una estructura monolítica catalítica.

De entre sus principales ventajas, la invención puede permitir facilitar las operaciones de mantenimiento y la sustitución del catalizador, eventualmente soportado por la estructura monolítica catalítica, por el hecho de la utilización de cartuchos amovibles. Además, pudiendo la unión de la estructura monolítica catalítica eventual a la pared de un cartucho ventajosamente estar realizada de manera que se minimice la resistencia térmica de contacto y estando el cartucho, él mismo, directamente en contacto con el circuito caloportador, la transferencia térmica no está limitada por unas resistencias de contacto importantes, lo que presenta un interés significativo respecto a las prestaciones del reactor intercambiador. Esta reducción de las resistencias térmicas puede efectuarse de manera relativamente independiente de las temperaturas de funcionamiento del reactor intercambiador y de los materiales elegidos, contrariamente a las soluciones que se conocen en la técnica anterior. Por otra parte, la modularidad del reactor intercambiador permite una adaptación al tamaño de la instalación por sencillo aumento del número de cartuchos en paralelo. Esta modularidad también ofrece la posibilidad de modificar las propiedades de las estructuras monolíticas catalíticas eventuales, por ejemplo, en relación con el catalizador utilizado, la masa de catalizador por unidad de volumen de monolito, la estructura de soporte, entre otros, de un cartucho al otro. Esto permite, según la necesidad, utilizar varios tipos de cartuchos que pueden colocarse en serie o en paralelo según la configuración del reactor intercambiador.

La invención presenta, además, las ventajas complementarias descritas a continuación. La fabricación de un cartucho se hace independiente de la del reactor intercambiador y puede hacerse en unos entornos dedicados, esto es, por ejemplo: en el caso de la inserción de una estructura monolítica catalítica en el cuerpo del cartucho, todas las operaciones (por ejemplo, de soldadura fuerte, zunchado) se facilitan por el escaso tamaño de los cartuchos; en el caso de la inserción de un catalizador, por ejemplo, en granos, en el cuerpo del cartucho, la operación puede hacerse en un entorno controlado (por ejemplo, del tipo caja de guante o campana para el control de la contaminación por partículas de catalizadores clasificados como CMR). Otra ventaja de la utilización de cartuchos es la posibilidad de automatizar el llenado, pero también el control de la calidad (por ejemplo, control de las pérdidas de carga, de la calidad del contacto térmico, entre otros). Además, la manipulación directa de los catalizadores se evita durante el llenado del reactor intercambiador, lo que presenta un interés respecto a la seguridad de los operarios cuando los catalizadores están constituidos por materiales nocivos (por ejemplo, los clasificados como CMR). Por último, en el caso de la utilización de un catalizador en forma de granos, la invención facilita la manipulación del catalizador sin añadir una resistencia térmica adicional. En efecto, la resistencia térmica de lecho fijo/pared del cartucho es la misma que en un reactor convencional.

El reactor intercambiador según la invención puede, además, incluir una o varias de las siguientes características tomadas de manera aislada o según cualesquiera combinaciones técnicas posibles.

Los cartuchos amovibles pueden o no asegurar una función de estanquidad entre los reactivos y el fluido caloportador. En particular, cuando la mezcla entre reactivos y fluido caloportador no es admisible, la función de estanquidad debe estar asegurada. En cambio, para algunas aplicaciones, como, por ejemplo, en unas aplicaciones de tipo intercambiador de aire/aire, esta mezcla puede ser tolerada, de modo que la función de estanquidad puede estar o no asegurada.

Cuando los cartuchos amovibles comprenden una estructura monolítica catalítica, la unión de la estructura a la pared del cartucho puede ser tal que el contacto térmico sea suficiente para la aplicación del reactor intercambiador. Esta unión de la estructura monolítica catalítica a la pared del cartucho puede estar realizada según los procedimientos que conoce el Experto en la materia, pudiendo, por ejemplo, incluir el zunchado o la soldadura fuerte.

5 El reactor intercambiador puede presentar diferentes configuraciones según la estructura de los cartuchos amovibles y/o del circuito de fluido caloportador.

10 Los cartuchos amovibles pueden incluir una envoltura, en concreto, metálica, en el interior de la que está insertado el catalizador, eventualmente soportado por la estructura monolítica catalítica.

La envoltura de los cartuchos y la eventual estructura monolítica catalítica que soporta el catalizador, pueden estar fabricados según los procedimientos que conoce el Experto en la materia.

15 Los cartuchos amovibles pueden comprender un catalizador en forma de granos, de forma semejante a lo que prevén los reactores intercambiadores de lecho fijo descritos anteriormente.

20 Los cartuchos amovibles pueden, como variante, comprender una estructura monolítica catalítica que soporta el catalizador.

El reactor intercambiador puede incluir un conjunto distribuidor de gas y un conjunto colector de gas, incluyendo los cartuchos, en concreto, en cada uno de sus extremos un distribuidor o colector de gas.

25 Estos distribuidores y colectores de gas pueden estar fijados, estando, por ejemplo, atornillados o soldados, sobre los extremos de los cartuchos. Pueden ser de formas diversas, por ejemplo, en forma de tubo o en forma cónica, entre otros.

30 El reactor intercambiador puede, además, incluir una llegada de gas reactivo en el conjunto distribuidor de gas y una salida de productos desde el conjunto colector de gas.

Los cartuchos pueden presentarse en formas diversas y, en concreto, en forma de tubos cilíndricos, en concreto, de sección sustancialmente circular o poligonal, por ejemplo, cuadrada o rectangular, entre otros.

35 Los canales caloportadores del circuito de fluido caloportador pueden presentarse al menos en parte en forma de canales longitudinales y/o transversales formados en el cuerpo de reactor.

40 Los canales caloportadores del circuito de fluido caloportador pueden estar situados, igualmente, al menos en parte sobre la pared de los canales de inserción, presentándose, en concreto, en forma de escariados formados sobre los canales de inserción y/o sobre la pared de los cartuchos amovibles.

Cuando los canales caloportadores están situados al menos en parte sobre la pared de los cartuchos amovibles, el mecanizado de estos canales puede realizarse en el momento de la fabricación de los cartuchos amovibles. Unos canales caloportadores de este tipo situados sobre la pared de los cartuchos amovibles pueden, por ejemplo, presentarse en forma de canales helicoidales a lo largo de la pared de los cartuchos amovibles.

45 Los canales caloportadores también pueden estar en forma helicoidal.

50 Por otra parte, la invención también tiene como objetivo, según otro de sus aspectos, un procedimiento de fabricación de un reactor intercambiador tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que incluye la etapa de formación de los canales de inserción y de los canales caloportadores del circuito de fluido caloportador en un cuerpo de reactor.

55 En particular, según una primera variante, el cuerpo de reactor puede obtenerse a partir de la reunión de dos semiplacas, incluyendo el procedimiento las siguientes etapas:

- mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales de inserción para la inserción de los cartuchos amovibles,
- mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales caloportadores del circuito de fluido caloportador,
- 60 - ensamblaje de las dos semiplacas, en concreto, por atornillado o soldadura, para formar un nivel del reactor intercambiador,
- ensamblaje de diferentes niveles de reactor para formar el reactor intercambiador.

65 Las dos últimas etapas descritas más arriba pueden estar realizadas eventualmente de manera simultánea según el método de ensamblaje elegido.

Según una segunda variante, el cuerpo de reactor puede obtenerse a partir de un solo bloque, incluyendo el procedimiento la etapa de mecanizado de los canales de inserción y de los canales caloportadores directamente en este bloque.

- 5 Un mecanizado de este tipo puede hacerse, por ejemplo, por perforación, luego, brochado o electroerosión.

El reactor intercambiador y el procedimiento de fabricación según la invención pueden incluir una cualquiera de las características enunciadas en la descripción, tomadas de manera aislada o según cualesquiera combinaciones técnicamente posibles con otras características.

10

Breve descripción de los dibujos

La invención se podrá comprender mejor tras la lectura de la descripción detallada que va a seguir, de ejemplos de implementación no limitativos de esta, así como tras el examen de las figuras, esquemáticas y parciales, del dibujo adjunto, en el que:

15

- la figura 1A representa, según una vista en corte según A-A de la figura 1B, un ejemplo de realización de un reactor intercambiador conforme a la invención,
- la figura 1B representa, según una vista en corte según B-B de la figura 1A, un ejemplo de realización de reactor intercambiador conforme a la invención de la figura 1A,
- la figura 2 representa, de forma muy esquemática y según una configuración parcialmente ensamblada, un ejemplo de realización de un cartucho amovible para un reactor intercambiador conforme a la invención,
- la figura 3 representa, parcialmente y en perspectiva, un ejemplo de configuración posible de los cartuchos amovibles de un reactor intercambiador conforme a la invención,
- la figura 4A es una modelización en dos dimensiones de un reactor intercambiador según la técnica anterior, con inserción de una estructura monolítica catalítica en el cuerpo del reactor intercambiador,
- la figura 4B es una modelización en dos dimensiones de un reactor intercambiador conforme a la invención, con inserción de una estructura monolítica catalítica en un cartucho amovible,
- la figura 5 es un gráfico que representa las evoluciones de temperatura en el centro de una estructura monolítica catalítica en función de la distancia vertical para tres ejemplos de simulación de reactores intercambiadores,
- la figura 6 es un gráfico que representa el estudio de los desvíos de temperatura entre la pared de una estructura monolítica catalítica y la pared de un reactor intercambiador o de un cartucho amovible, para los tres mismos ejemplos de simulación de reactores intercambiadores que para la figura 5,
- las figuras 7 y 8 y las figuras 9 y 10, ilustran, respectivamente en vista de frente y en perspectiva, unos ejemplos de configuraciones de utilización de cartuchos amovibles para un reactor intercambiador conforme a la invención y
- las figuras 11A y 11B ilustran, de manera esquemática según una vista lateral, unos ejemplos de sentido de circulación de reactivos a través de un reactor intercambiador conforme a la invención.

20

25

30

35

40

En el conjunto de estas figuras, unas referencias idénticas pueden designar unos elementos idénticos o análogos.

Además, las diferentes partes representadas en las figuras no lo están necesariamente según una escala uniforme, para hacer las figuras más legibles.

45 Exposición detallada de modos de realización particulares

En primer lugar, se ha representado en las figuras 1A y 1B un ejemplo de realización de un reactor intercambiador 1 conforme a la invención. De manera más precisa, la figura 1A es una vista en corte según A-A de la figura 1B y la figura 1B es una vista en corte según B-B de la figura 1A.

50

El reactor intercambiador 1 está ventajosamente destinado a la implementación de reacciones catalíticas endotérmicas o exotérmicas. Incluye un cuerpo de reactor 2, una pluralidad de canales reactivos 3 que comprenden un catalizador y un circuito de fluido caloportador que comprende unos canales caloportadores 5.

55

De conformidad con la invención, los canales reactivos se presentan en forma de cartuchos amovibles 3 en contacto directo con el circuito de fluido caloportador. Estos cartuchos amovibles 3 aseguran una función de estanquidad y de consistencia mecánica de los canales reactivos 3. Además, el cuerpo de reactor 2 incluye una pluralidad de canales de inserción 6 en los que están insertados los cartuchos amovibles 3 y en la periferia de los que circula el fluido caloportador.

60

Los cartuchos amovibles 3 pueden comprender un catalizador en forma de granos. Esto puede permitir facilitar la manipulación de este sin añadir unas resistencias térmicas suplementarias.

65

No obstante, en este ejemplo, los cartuchos amovibles 3 comprenden una estructura monolítica catalítica 4 que soporta el catalizador. Por ejemplo, puede tratarse de espumas, de nidos de abejas extruidos o de objetos corrugados, entre otros. Las estructuras monolíticas catalíticas 4 pueden ser de unos materiales cerámicos o

metálicos, ofreciendo estos últimos, no obstante, unas mejores conductividades térmicas. Estas estructuras monolíticas catalíticas 4 sirven, entonces, de soporte para el catalizador en forma de depósito, pudiendo este ser de naturaleza muy variada según la reacción química considerada. Sin embargo, a menudo, está constituido por una cerámica porosa dentro de la que está dispersada la fase activa.

5 Por otra parte, el reactor intercambiador 1 incluye un conjunto distribuidor de gas 7 y un conjunto colector de gas 8 para la circulación de gases reactivos en los cartuchos 3.

10 De este modo, el reactor intercambiador 1 incluye, igualmente, una llegada de gas reactivo 9 en el conjunto distribuidor de gas 7 y una salida de productos 10 desde el conjunto colector de gas 8. Asimismo, el reactor intercambiador 1 incluye una llegada de fluido caloportador 11 y una salida de fluido caloportador 12 para la circulación del fluido caloportador en los canales caloportadores 5.

15 En este ejemplo de realización de la figura 1, los cartuchos amovibles 3 están dispuestos, por otra parte, de manera vertical y el fluido caloportador circula todo alrededor de los cartuchos amovibles 3 en unos canales caloportadores 5 helicoidales. No obstante, cualquier otra disposición que no sea vertical de los cartuchos amovibles 3 es posible, igualmente.

20 Los cartuchos amovibles 3 forman unos tubos cilíndricos de sección variable, por ejemplo, circular o poligonal y, en concreto, cuadrada o rectangular. De este modo, pueden adaptarse a la forma de la estructura monolítica catalítica 4. Un tubo cilíndrico de sección circular se prioriza, no obstante, para unas aplicaciones de fuertes presiones por unas razones de consistencia mecánica.

25 Por otra parte, la inserción de la estructura monolítica catalítica 4 en un cartucho amovible 3 está realizada de manera que se minimice la resistencia térmica entre la estructura monolítica 4 y las paredes del cartucho amovible 3, que, a continuación, se insertará en el cuerpo 2 del reactor intercambiador 1.

30 Según la aplicación y, por lo tanto, la calidad de la gestión térmica requerida, la inserción de la estructura monolítica catalítica 4 en el cartucho amovible 3 puede estar realizada por sencillo zunchado o recurriendo a unas técnicas de unión más eficaces, tales como, por ejemplo, la soldadura, la soldadura fuerte, el pegado, entre otros. De este modo, puede obtenerse una muy buena eficacia de las transferencias térmicas, conservando al mismo tiempo el principio de cartucho amovible 3 y esto, sin recurrir a unos fenómenos de dilataciones térmicas u otros y, por lo tanto, relativamente de manera independiente de las temperaturas de funcionamiento y de los materiales elegidos.

35 Se ha representado en la figura 2, de forma muy esquemática y según una configuración parcialmente ensamblada, un ejemplo de realización de un cartucho amovible 3 para un reactor intercambiador 1 conforme a la invención.

40 El cartucho amovible 3 se presente, de este modo, en forma de un tubo cilíndrico de sección circular formado por una envoltura 3a metálica. Incluye, además, en sus extremos respectivamente un distribuidor de gas 3b y un colector de gas 3c, por ejemplo, de forma cónica.

45 De forma general y, en concreto, de manera independiente de la forma de los cartuchos amovibles 3, las dimensiones de los cartuchos amovibles 3 pueden ser del orden del centímetro, tradicionalmente de algunos centímetros. A título de ejemplo, el cartucho amovible 3 puede presentar, por ejemplo, un diámetro o mayor dimensión transversal, comprendido entre 1 y 10 cm y presentar una longitud comprendida entre 10 y 50 cm.

50 La arquitectura del reactor intercambiador 1 puede adaptarse a la forma de los cartuchos amovibles 3. El fluido caloportador circula directamente en contacto con los cartuchos amovibles 3 en unos canales caloportadores 5 que pueden ser de configuraciones diversas, en concreto, según el eje de circulación y la forma de los canales. De este modo, los canales caloportadores 5 pueden estar situados sobre los cartuchos amovibles 3 o en los canales de inserción 6 donde están insertados.

55 De este modo, se ha representado en la figura 3, parcialmente y en perspectiva, un ejemplo de configuración posible de los cartuchos amovibles 3 de un reactor intercambiador 1 conforme a la invención.

60 El reactor intercambiador 1 está constituido en este documento por tres cartuchos amovibles 3 cilíndricos, que están dispuestos de manera horizontal en tres canales de inserción 6 del reactor intercambiador 1. El fluido caloportador circula en los canales caloportadores 5 en una configuración transversa, dicho de otra manera, en corrientes cruzadas, formadas en el cuerpo 2 del reactor intercambiador 1 y alrededor de los cartuchos amovibles 3 (en esta figura 3 está representada solo la parte inferior del cuerpo 2 del reactor intercambiador 1).

65 En comparación con lo que se conoce en la técnica anterior, la invención se desmarca de ella permitiendo la obtención de transferencias térmicas eficaces, simplificando al mismo tiempo la manipulación de los objetos integrando las estructuras monolíticas catalíticas 4 en unos cartuchos amovibles 3.

En efecto, la utilización de técnicas de unión térmica avanzadas entre el reactor intercambiador y una estructura

monolítica catalítica, como la soldadura fuerte, se conoce en la técnica anterior. No obstante, esta unión se acompaña del anclaje de la estructura monolítica catalítica en el cuerpo del reactor intercambiador, no siendo, por consiguiente, amovible esta estructura monolítica catalítica.

- 5 Por otra parte, como se ha expuesto en la parte relativa al estado de la técnica anterior, existen diferentes medios de reducir la resistencia térmica. Sin embargo, en el caso de reactores intercambiadores utilizados para unas reacciones fuertemente endotérmicas o exotérmicas, los medios que se conocen se revelan insuficientes.

- 10 Con el fin de ilustrar las ventajas que procura la invención, se ha desarrollado un código de cálculo digital para simular el comportamiento de un reactor intercambiador para implementar una reacción de metanación de dióxido de carbono (CO_2) según la reacción: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Una reacción de este tipo es fuertemente exotérmica, con una entalpía de reacción $\Delta_r H_{298\text{K}}$ de -165 kJ/mol.

- 15 De este modo, se ha simulado el comportamiento de un reactor intercambiador 1 según la técnica anterior, según la configuración de la figura 4A, con la inserción de una estructura monolítica catalítica 4 cilíndrica de 2,54 cm de diámetro en un tubo formado en el cuerpo 2 del reactor, con un espacio intersticial de 250 o de 100 μm . Además, se ha simulado, igualmente, el comportamiento de un reactor intercambiador 1 conforme a la invención, según la configuración de la figura 4B, con los mismos parámetros, estando, no obstante, en este documento, insertada la estructura monolítica catalítica 4 en un cartucho amovible 3.

- 20 La conductividad térmica de la estructura monolítica catalítica 4 se supone que es de 3 W/m/K y las paredes del cuerpo 2 del reactor intercambiador 1 son de acero inoxidable de conductividad térmica de 17 W/m/K. Además, la resistencia térmica correspondiente al espacio intersticial se calcula de manera simplificada, como que es igual a la relación entre la dimensión del espacio y de la conductividad del gas. En el caso de la figura 4B específica de la invención, la estructura monolítica catalítica 4 se supone que está soldada fuerte al cartucho amovible 3, lo que asegura una resistencia térmica casi nula.

- 25 Por otra parte, los caudales de reactivos son de 5 NL/min para el dióxido de carbono (CO_2) y de 20 NL/min para el hidrógeno (H_2), siendo la temperatura del fluido caloportador de 350 °C y la presión de 10 bar.

- 30 La figura 5 presenta, entonces, las evoluciones de temperatura, expresada en grados Celsius, en el centro de la estructura monolítica catalítica 4 en los tres casos, esto es, en el caso (a) de la figura 4A según la técnica anterior con un espacio intersticial de 100 μm , en el caso (b) de la figura 4A según la técnica anterior con un espacio intersticial de 250 μm y en el caso (c) de la figura 4B conforme a la invención. El eje de las abscisas representa la coordenada z axial vertical, expresada en metros.

- 35 De este modo, se distingue que, por el hecho del fuerte calor de reacción, se observa una fuerte elevación de la temperatura en el centro de la estructura monolítica catalítica 4, lo que caracteriza la formación de un punto caliente. En el caso (b) de un espaciado intersticial de 250 μm , la temperatura rebasa 580 °C, mientras que es de 468 °C en el caso (a) de un espaciado intersticial de 100 μm , y de 444 °C en el caso (c) que ilustra la invención.

- 40 Por consiguiente, la invención permite ganar más de 130 °C con respecto al caso (b) de espaciado intersticial de 250 μm y también permite reducir en más de 20 °C la temperatura máxima con respecto al caso (a) de espaciado intersticial de 100 μm .

- 45 La figura 6 representa, por otra parte, el estudio de los desvíos D de temperatura, expresados en grados Celsius, calculados entre la pared de la estructura monolítica catalítica 4 y la pared del reactor intercambiador 1 para los casos (a) y (b) según la técnica anterior o del cartucho amovible 3 para el caso (c) conforme a la invención. El eje de las abscisas corresponde en este caso también a la coordenada z axial vertical, expresada en metros.

- 50 De esta figura 6, se pone de manifiesto que la formación del punto caliente está favorecida por la mayor resistencia térmica del espacio intersticial de 250 μm , correspondiente al caso (b). Este desvío es, en efecto, mucho más importante en este caso (b), con un valor máximo de 81 °C, mientras que es de 18 °C para un espaciado intersticial de 100 μm , correspondiente al caso (a) y es, finalmente, casi nulo para el caso (c) que ilustra la invención. Se observa, en efecto, una sensible continuidad en el caso (c) según la invención.

- 55 La reducción del espacio intersticial a un valor de 250 μm se muestra, de este modo, claramente insuficiente para conducir la reacción en las condiciones estudiadas. Un espacio intersticial reducido a 100 μm aporta una ganancia interesante, pero la utilización de la invención posee un interés superior para garantizar a la vez la vida útil de los materiales y las prestaciones incrementadas del reactor intercambiador 1.

- 60 Con referencia, en este momento, a las figuras 7 a 11B, se presentan diferentes variantes de realización de la invención. En efecto, las configuraciones posibles de la invención son múltiples. Pueden depender, en concreto, de: la naturaleza de la estructura monolítica catalítica 4 (por ejemplo, de espuma, de nido de abejas, de aleta, en forma de monolito producido a partir de placas corrugadas, entre otros) y de su material constitutivo (por ejemplo, metálico, tal como aluminio, acero inoxidable, cobre, níquel, una aleación de hierro y de cromo, entre otros, o cerámico, tal

como alúmina, zirconio, carburo de silicio, óxido de titanio, entre otros) o de los granos cuando el catalizador está en esta forma; el número, el tamaño y la forma de los cartuchos amovibles 3 (por ejemplo, de sección circular, cuadrada, rectangular, entre otros); la estructura (forma), el número y la configuración de los canales caloportadores 5, por ejemplo, longitudinales o transversos y de su localización, por ejemplo, formados en el cuerpo 2 del reactor intercambiador 1 o directamente sobre el cartucho amovible 3.

De este modo, la figura 3, descrita anteriormente, ilustra la utilización de un cartucho amovible 3 de sección circular, insertado en un canal de inserción 6 del reactor intercambiador 1 donde están mecanizados unos canales caloportadores 5 transversos.

Por otra parte, la figura 7 ilustra, en vista de frente, la utilización de un cartucho amovible 3 de sección circular. El cartucho amovible 3 está insertado en un canal de inserción 6 del reactor intercambiador 1 donde están mecanizados unos canales caloportadores 5 longitudinales.

La figura 8 ilustra, por su parte, en vista de frente, una configuración con un cartucho amovible 3 de sección rectangular. El cartucho amovible 3 está insertado en un canal de inserción 6 del reactor intercambiador 1 donde están mecanizados unos canales caloportadores 5 longitudinales.

La figura 9 ilustra, en perspectiva, una configuración de utilización de un cartucho amovible 3 de sección circular sobre el que está mecanizado un canal caloportador 5 helicoidal, estando el cartucho amovible 3 insertado en el canal de inserción 6 del reactor intercambiador 1. El reactor intercambiador 1 incluye, igualmente, otros canales caloportadores 5 que aseguran la distribución del fluido caloportador en los canales caloportadores 5 helicoidales de los cartuchos amovibles 3.

La figura 10 ilustra, en perspectiva, una configuración de utilización de un cartucho amovible 3 de sección rectangular insertado en un canal de inserción 6 del reactor intercambiador 1 donde están mecanizados unos canales caloportadores 5 transversos.

Por otra parte, es posible, igualmente, variar las propiedades de las estructuras monolíticas catalíticas 4 que están insertadas en los cartuchos amovibles 3, por ejemplo, sus materiales, su forma, el tipo de catalizador que se deposita ahí, entre otros. Esto puede efectuarse de un cartucho amovible 3 al otro o dentro de un mismo cartucho amovible 3 insertando unas estructuras diferentes o utilizando dos cartuchos amovibles 3 diferentes para hacer de él uno solo, que, de este modo, será más largo.

Además, los sentidos de circulación del fluido caloportador y de los reactivos pueden ser variables, igualmente, según las necesidades. Por ejemplo, es posible hacer circular los reactivos en una ida-vuelta o en varias idas-vueltas.

De este modo, la figura 11A ilustra un primer ejemplo de sentido de circulación según las flechas F de los reactivos a través de un reactor intercambiador 1 conforme a la invención, según un solo paso y la figura 11B ilustra un segundo ejemplo de sentido de circulación según las flechas F de los reactivos a través de un reactor intercambiador 1 conforme a la invención, según dos pasos.

Para la fabricación de un reactor intercambiador 1 tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento puede incluir una etapa de formación de los canales de inserción 6 y de los canales caloportadores 5 del circuito de fluido caloportador en un cuerpo de reactor 2 según dos variantes.

Según una primera variante, el cuerpo de reactor 2 se obtiene a partir de la reunión de dos semiplacas y el procedimiento incluye, entonces, las etapas de mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales de inserción 6 para la inserción de los cartuchos amovibles 3, de mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales caloportadores 5 del circuito de fluido caloportador, de ensamblaje de las dos semiplacas, en concreto, por atornillado o soldadura, para formar un nivel del reactor intercambiador 1 y, por último, de ensamblaje de diferentes niveles de reactor para formar el reactor intercambiador 1.

Según una segunda variante, el cuerpo de reactor 2 se obtiene a partir de un solo bloque, incluyendo el procedimiento, entonces, la etapa de mecanizado de los canales de inserción 5 y de los canales caloportadores 6 directamente en este bloque.

Por supuesto, la invención no está limitada a los ejemplos de realización que acaban de describirse. El experto en la materia puede aportar a ella diversas modificaciones.

REIVINDICACIONES

1. Reactor intercambiador (1), destinado a la implementación de reacciones catalíticas endotérmicas o exotérmicas, que incluye:

- un cuerpo de reactor (2),
- una pluralidad de canales reactivos (3) que comprenden un catalizador, eventualmente soportado por una estructura monolítica catalítica (4),
- un circuito de fluido caloportador para enfriar los canales reactivos (3), que comprende unos canales caloportadores (5),

caracterizado por que los canales reactivos se presentan en forma de cartuchos amovibles (3) en contacto directo con el circuito de fluido caloportador y **por que** el cuerpo de reactor (2) incluye una pluralidad de canales de inserción (6) en los que están insertados los cartuchos amovibles (3) y en la periferia de los que circula al menos en parte el fluido caloportador.

2. Reactor intercambiador según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los cartuchos amovibles (3) incluyen una envoltura metálica en el interior de la cual está insertado el catalizador, eventualmente soportado por la estructura monolítica catalítica (4).

3. Reactor intercambiador según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los cartuchos amovibles (3) comprenden un catalizador en forma de granos.

4. Reactor intercambiador según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los cartuchos amovibles (3) comprenden una estructura monolítica catalítica (4) que soporta el catalizador.

5. Reactor intercambiador según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el reactor intercambiador (1) incluye un conjunto distribuidor de gas (7) y un conjunto colector de gas (8), incluyendo los cartuchos (3), en concreto, en cada uno de sus extremos un distribuidor o un colector de gas.

6. Reactor intercambiador según la reivindicación 5, **caracterizado por que** incluye una llegada de gas reactivo (9) en el conjunto distribuidor de gas (7) y una salida de productos (10) desde el conjunto colector de gas (8).

7. Reactor intercambiador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los cartuchos (3) se presentan en forma de tubos cilíndricos, en concreto, de sección sustancialmente circular o poligonal, por ejemplo, cuadrada o rectangular.

8. Reactor intercambiador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los canales caloportadores (5) del circuito de fluido caloportador se presentan al menos en parte en forma de canales longitudinales y/o transversales formados en el cuerpo de reactor (2).

9. Reactor intercambiador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los canales caloportadores (5) del circuito de fluido caloportador están situados al menos en parte sobre la pared de los canales de inserción (6), presentándose, en concreto, en forma de escariados formados sobre los canales de inserción (6) y/o sobre la pared de los cartuchos amovibles (3).

10. Reactor intercambiador según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** los canales caloportadores (5) están en forma helicoidal.

11. Procedimiento de fabricación de un reactor intercambiador (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** incluye la etapa de formación de los canales de inserción (6) y de los canales caloportadores (5) del circuito de fluido caloportador en un cuerpo de reactor (2).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el cuerpo de reactor (2) se obtiene a partir de la reunión de dos semiplacas, incluyendo el procedimiento las siguientes etapas:

- mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales de inserción (6) para la inserción de los cartuchos amovibles (3),
- mecanizado al menos en parte sobre cada semiplaca de los canales caloportadores (5) del circuito de fluido caloportador,
- ensamblaje de las dos semiplacas, en concreto, por atornillado o soldadura, para formar un nivel del reactor intercambiador (1),
- ensamblaje de diferentes niveles de reactor para formar el reactor intercambiador (1).

13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el cuerpo de reactor (2) se obtiene a partir de un solo bloque, incluyendo el procedimiento la etapa de mecanizado de los canales de inserción (5) y de los canales

caloportadores (6) directamente en este bloque.

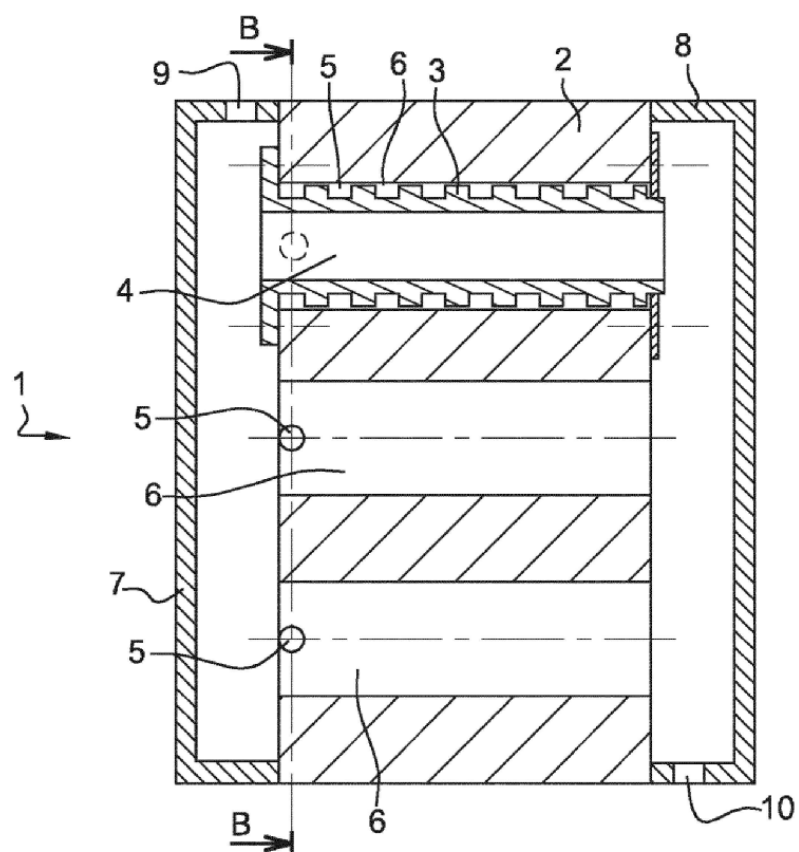


Fig. 1A

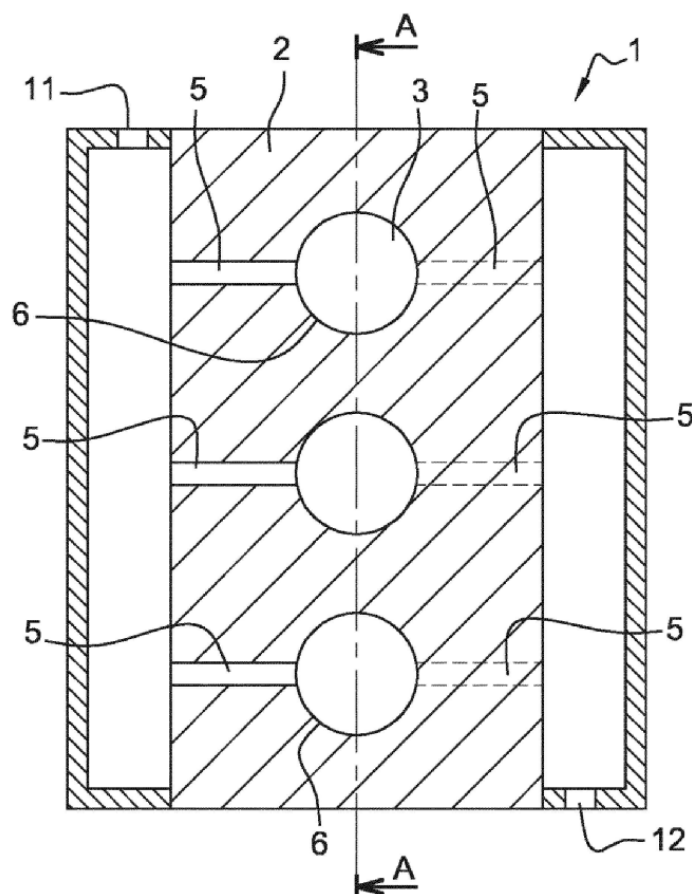
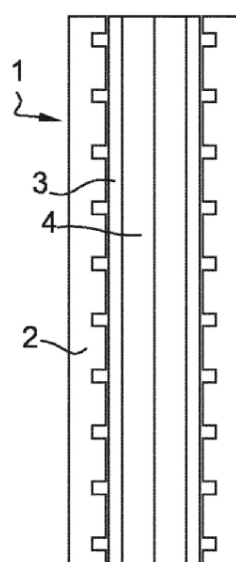
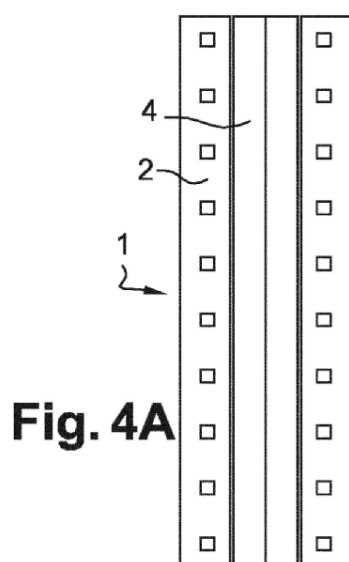
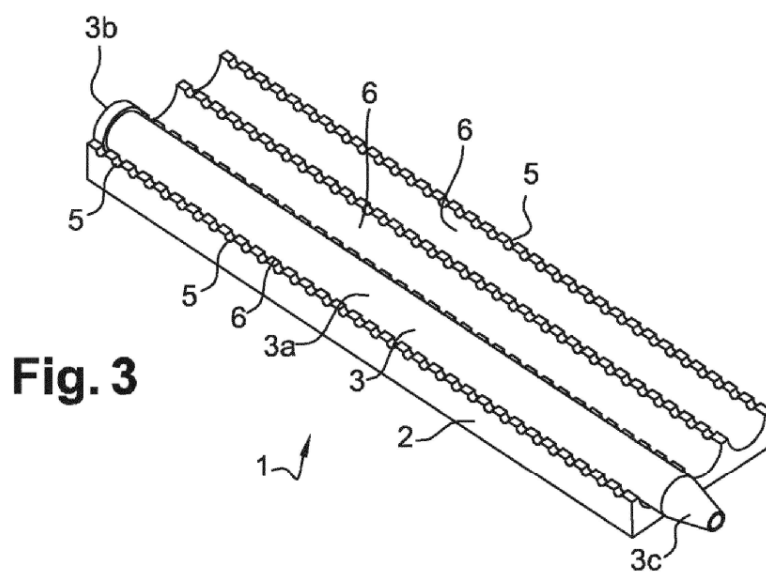
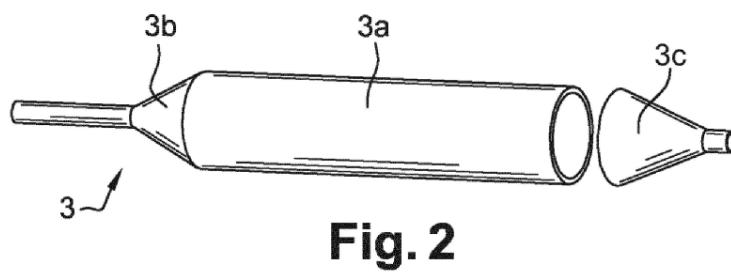


Fig. 1B



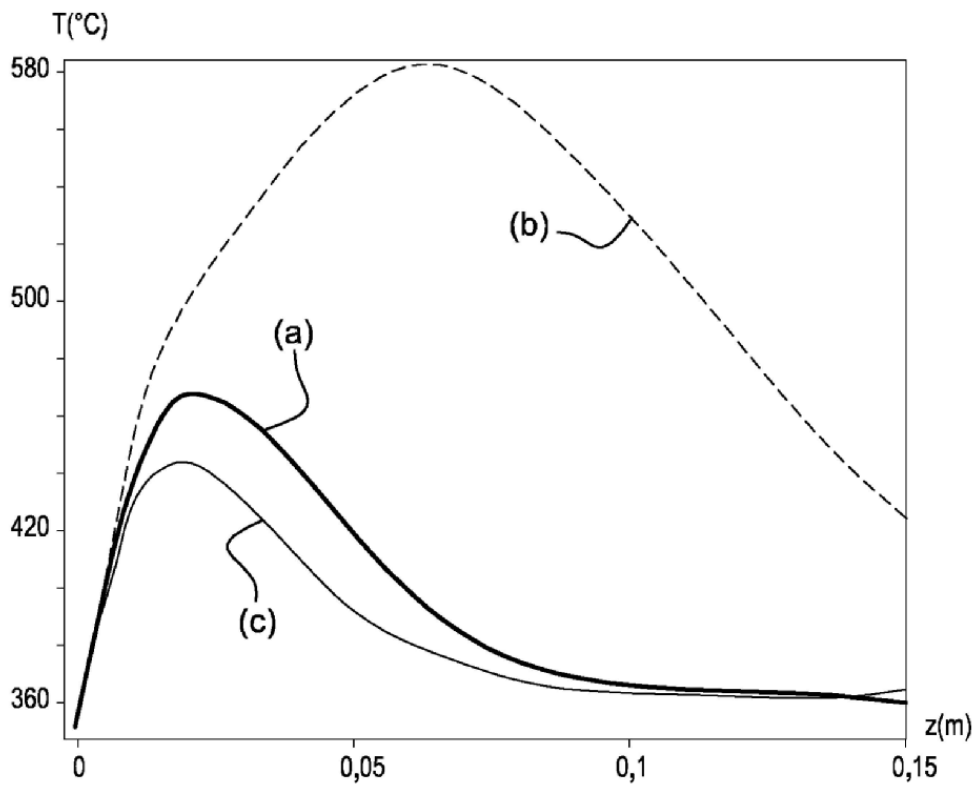


Fig. 5

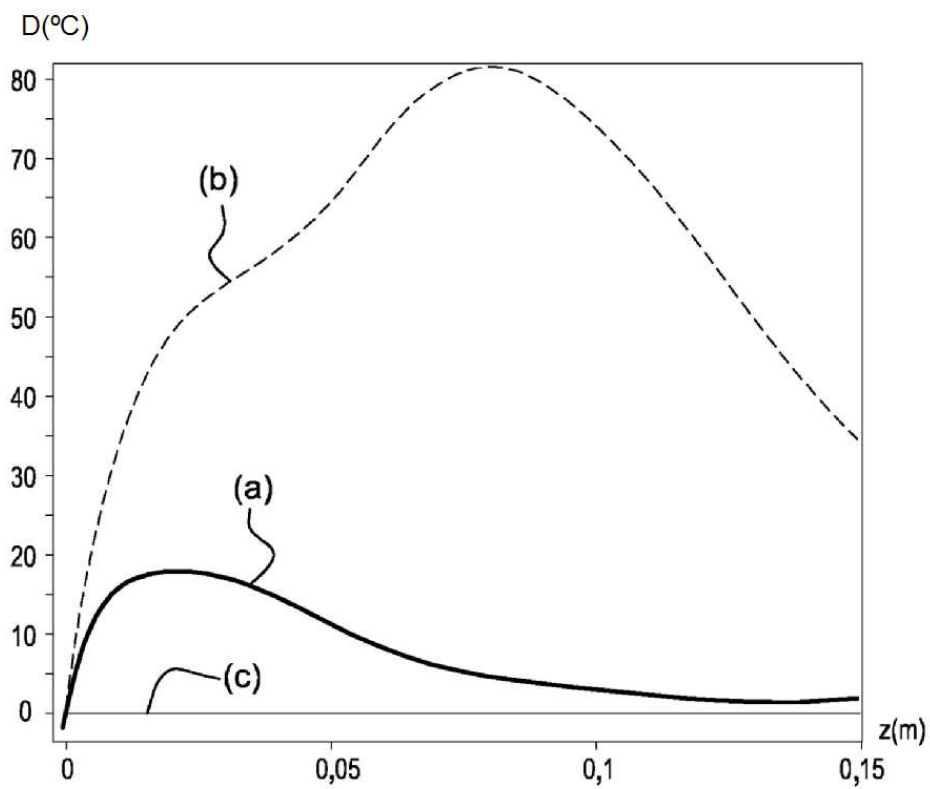


Fig. 6

