

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 964483 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **964483**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01F 5/04
B01J 19/24**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.05.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.11.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.11.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **05.05.1995 PCT/EP1995/001701**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.05.1994 DE 4416343 20.09.1994 DE 4433439

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)
2 • Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133 Karlsruhe, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Schubert, Klaus, Germany, SAKSA, (DE)
2 • Bier, Wilhelm, Germany, SAKSA, (DE)
3 • Linder, Gerd, Germany, SAKSA, (DE)
4 • Seidel, Dieter, Germany, SAKSA, (DE)
5 • Menzel, Thomas, Germany, SAKSA, (DE)
6 • Koglin, Bernd, Germany, SAKSA, (DE)
7 • Preisigke, Hans-Joerg, Germany, SAKSA, (DE)
8 • Herrmann, Erhard, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laite kemiallisten reaktioiden suorittamiseksi mikroraken neseoittamisen avulla
Förfarande och anordning för utföring av kemiska reaktioner medelst en mikrostrukturblandning

Menetelmä ja laite kemiallisten reaktioiden suorittamiseksi mikrorakennesekoittamisen avulla

Kemiallisen reaktion toteuttamiseksi jatkuvatoimisesti täytyy reaktion osapuolia johtaa jatkuvasti kemialliseen reaktoriin ja saattaa läheiseen kosketukseen sekoituselimen (sekoittimen) avulla, ts. sekoittaa hyvin. Yksi yksinkertainen reaktori on esimerkiksi säiliö, jossa on hämmennin sekoituselimenä. Yleensä reaktorissa tapahtuu reagoivien aineosien joutuessa kosketukseen keskenään useita reaktioita, niin kutsuttuja pää- ja sivureaktioita. Prosessi-insinöörin tavoitteena on tällöin ohjata reaktioita ja siten myös sekoitusta siten, että saavutetaan selektiivisesti mahdollisimman suuri halutun tuotteen saanto.

Sekoituksen laatu ja sekoituselimen vaikutus halutun tuotteen saantoon riippuu tällöin suuressa määrin reaktiokinetiikan saneleman kemiallisen reaktionopeuden suhteesta sekoitusnopeuteen. Jos kemiallisten reaktioiden kohdalla on kyse hitaista reaktioista, tapahtuu kemiallinen reaktio yleensä olennaisesti hitaammin kuin sekoittuminen. Kokonaisreaktionopeuden ja halutun tuotteen saannon määrää tällöin hidas vaihe, nimittäin tapahtuvien kemiallisten reaktioiden kinetiikka, ja sen lisäksi käytettävän kemiallisen reaktorin yleinen sekoituskäyttäytyminen (viipymisaikajakautuma, makrosekoitus). Jos kemialliset reaktionopeudet ja sekoittumisnopeus ovat samaa suuruusluokkaa, esiintyy monimutkaisia vuorovaikutuksia reaktioiden kinetiikan ja käytettävässä reaktorissa ja sekoituselimellä havaittavan paikallisen, turbulenssin määräämän sekoitumiskäyttäytymisen välillä (mikrosekoitus). Jos kemialliset reaktionopeudet ovat olennaisesti suurempia kuin sekoittumisnopeus, tapahtuvien reaktioiden kokonaisnopeudet ja saannot määrää olennaisesti sekoittuminen, ts. reagoivien aineiden paikallinen, ajasta riippuva nopeus- ja kon-

sentraatiokenttä, ts. reaktorissa tai sekoituselimellä havaittava turbulenssirakenne [1].

Sekoituksen vaikutus kemiallisen reaktion kulkuun on erityisen suuri sellaisten reaktioiden kohdalla, joiden yhteydessä esiintyy kilpailevia sekundaarireaktioita. Edellä esitettyä tilannetta voidaan valaista syvällisemmin käyttämällä esimerkkinä seuraavaa reaktiokaaviota (katso kuvio 1):



Ensimmäisessä reaktiovaiheessa kyseiset kaksi reagoivaa ainetta A ja B reagoivat halutuksi tuotteeksi R. Tätä seuraa toinen reaktiovaihe, jossa toivottu tuote R reagoi lisämäärän kanssa lähtöainekomponenttia B epätoivottuiksi sekundaarituotteeksi S. Reaktion ohjaamisen yhteydessä on tärkeää, ettei toivottu välituote R pääse kosketukseen vielä reagoimattoman aineen B kanssa ja että reaktoria käytetään siten, että takaisinsekoittuminen on mahdollisimman vähäistä.

Tämä tarkoittaa kemiallisessa reaktorissa kaavamaisesti yksinkertaistettuna seuraavaa: Hetkellä t_1 lähtöaineet ovat rinnakkain juoksevan aineen muodostamissa palloissa. Sen jälkeen ($t_2 > t_1$) muodostuu haluttua tuotetta R kohdissa, jossa juokseva aineen muodostamat pallot sekoittuvat toisiinsa. Jos sekoittuminen on hitaampaa kuin sekundaarireaktioiden reaktionopeus, muodostuu halutun välituotteen R joutuessa kosketukseen vielä reagoimattoman lähtöaineen B kanssa epätoivottua sekundaarituotetta S. Tämä tarkoittaa, että epätoivotun sekundaarituotteen S välttämiseksi lähtöainekomponentit A ja B täytyy sekoittaa keskenään mahdollisimman nopeasti. Tämä ongelma kasvaa sitä suuremmaksi, mitä nopeammin reaktiot etenevät sekoittumiseen verrattuna.

Tekniikan tason mukaisesti käytetään nopeiden reaktioiden toteuttamiseksi jatkuvasti joukkoa sekoituselimiä. Tällöin voidaan tehdä ero dynaamisten sekoittimien, kuten esimerkiksi hämmentimien, turbiinien tai roottori-staattorijärjestelmien, staattisten sekoittimien, kuten esimerkiksi Kenics-sekoittimien, "saslikkisekoittimien" tai SMV-sekoittimien, ja suihkusekoittimien, kuten esimerkiksi suutinsekoittimien tai T-sekoittimien, välillä [2 - 4].

Lähtöaineiden nopeaan sekoittamiseen sellaisten nopeiden reaktioiden ollessa kyseessä, joiden yhteydessä esiintyy sekundaari- tai sivureaktioita, käytetään edullisesti suutinsekoittimia.

Suihku- tai suutinsekoittimien ollessa kyseessä toinen kahdesta lähtöainekomponentista suihkutetaan suurella virtausnopeudella toiseen komponenttiin (katso kuvio 2). Tällöin syötetyn suihkun (B) kineettinen energia dissipoituu olennaisesti suuttimen jälkeen, ts. muuttuu lämmöksi sen ansiosta, että suihku hajoaa turbulentisti pyörteiksi ja pyörteet hajoavat edelleen turbulentisti yhä pienemmiksi pyörteiksi. Pyörteet sisältävät aina niitä lähtöainekomponentteja, joita on rinnakkain juoksevan aineen muodostamissa palloissa (makrosekoittuminen, katso kaaviomainen esitys kuviossa 1). Näiden aluksi suurempien rakenteiden reunoilla tapahtuu tosin turbulentin pyörrehajoamisen alussa vähäistä sekoittumista diffuusion kautta. Täydellinen sekoittuminen saavutetaan kuitenkin vasta siten, kun pyörrehajoaminen on edennyt niin pitkälle, että konsentraatiota vastaavaa mikromittaluokkaa (Batchelor-pituus) [5, 6] olevien pyörrekokojen saavuttamisen myötä diffuusio on kyllin nopeaa pyörteissä olevien lähtöainekomponenttien sekoittamiseksi täydellisesti keskenään. Täydellisen sekoittumisen vaatima sekoitusaika riippuu ainearvojen ja laitteen geometrian ohella pääasiassa energian ominaisdissipaationopeudesta.

Sekoittumistapahtumat ovat nykyisin käytössä olevien tekniikan tasoa vastaavien sekoittimien ollessa kyseessä periaatteessa samanlaisia (dynaamisten ja staattisten sekoittimien yhteydessä pyörteet tulevat lisäksi hajotetuiksi mekaanisesti energian ominaisdissipaationopeuksien ollessa epäilemättä yleensä olennaisesti pienempiä). Tämä merkitsee, että tekniikan tasoa vastaavien käytössä olevien sekoittimien yhteydessä pyörteiden hajoamisaika loppuu aina kesken diffuusion kautta tapahtuvaan täydelliseen sekoittumiseen mennessä. Sangen nopeiden reaktioiden ollessa kyseessä tämä merkitsee, että energian dissipaat

5 tionopeudet täytyy säätää sangen suuriksi, jotta vältetään epätoivottavia sivu- ja sekundaarireaktioita, tai reakti

10 nopeudeltaan vielä suurempien reaktioiden ollessa kyseessä asianomaiset reaktiot eivät tule toteutetuiksi optimaal

15 isesti, ts. tapahtuu sivu- ja sekundaarituotteiden muodostumista.

Tekniikan tasoa kuvaavassa kirjallisuudessa kuvataan lisäksi kahden komponentin sekoittamista mikrorakennereaktorissa [7]. Lämpövaikutukseltaan voimakkaiden kemiallisten reaktioiden toteuttamiseen tarkoitettussa mikroreaktorissa lähtöainevirtoja sekoitetaan jatkuvasti toisiinsa mikrorakenteen sisällä. Sekoitus tapahtuu poikittain kulkevien urien avulla, jotka yhdistävät kaksi ainevirtaa toisiinsa. Tällöin mikrorakenteessa olevat urat edustavat sekoitustiloja. Tästä sekoittimesta on etuna, että yksittäiset ainevirrat tulevat jo mikrorakenteessa jaetuiksi pieniksi tilavuuselementeiksi ainevirtojen joutumatta tällöin kosketukseen keskenään. Siten säästetään

20 osa sekoitusajasta, joka kuluu tavanomaisissa sekoittimissa pyörteiden turbulenttiin hajoamiseen, ja sekoittuminen tapahtuu nopeammin. Koska urat ovat eripituisia, on tällaisen sekoituksen epäkohtana kuitenkin se, että painehäviöt ovat erilaisia yksittäisissä kanavissa. Tästä seuraa,

30 että komponentit tulevat ulos erilaisella virtausnopeudel

35

la sekoituskammion eri kohdissa. Siten rakenteen sisällä tapahtuu paikallisesti epähomogeeninen sekoittuminen, joka nopeiden reaktioiden ollessa kyseessä voi johtaa epätoivottuihin sekundaari- ja sivureaktioihin. Viitteessä [11] kuvataan lisäksi sekoitusjärjestelyä, joka toteutetaan kolonnissa, jossa on sekoitus-, katalyytti- ja kanavaelementtejä, jotka voidaan sijoittaa kerroksittain. Kerroksen vierekkäiset elementit ja vierekkäisten kerrosten toisiaan seuraavat elementit on järjestetty vinosti toisiinsa nähden tai vaihtelevasti päävirtaussuuntaan nähden. Elementit voivat olla rakenteeltaan levymäisiä tai kennomaisia, ja niissä on keskenään yhdensuuntaisia kanavia. Siten pienennetään virtausvastusta; turbulenssin ja eri osavirtojen yhtymisen aikaansaama sekoitusvaikutus käynnistyy alueilla, joilla siirrytään kanavaelementeistä kolonnitilaan. Sekoituselementit tai niiden kanavat voivat olla kokonaan tai osittain rakennettuja katalyysaattoreiksi katalyyttisten reaktioiden kulun parantamiseksi.

Tämä keksintö perustuu, tämä tekniikan taso taustanaan, seuraavaan tehtävänasetteluun. Päämääränä on toteuttaa sekoitus mahdollisimman nopeasti sekundaari- tai sivutuotteiden muodostumisen välttämiseksi. Tällöin tulee saavuttaa lähtöaineiden homogeeninen sekoittuminen toisiinsa, niin ettei enää esiinny lähtöaineiden lyhytaikaisimpiakaan alueellisia eikä ajallisia ylipitoisuuksia. Toisensa kanssa kemiallisesti reagoivien juoksevien aineiden ollessa kyseessä tulee saavuttaa juoksevien aineiden täydellinen reaktio. Myös reaktiolämpöä tulisi tarvittaessa pystyä johtamaan pois tai syöttämään sisään tehokkaasti ja mahdollisimman nopeasti.

Tähän päämäärään päästään keksinnön mukaisesti jakamalla vähintään kaksi lähtöainetta A ja B oman mikrokanavaryhmänsä avulla mikrorakennesekoittimessa tilallisesti erotetuiksi juoksevan aineen säikeiksi, jotka tulevat sitten vapaina suihkuina kunkin lähtöaineen kohdalla yhtenäis-

sellä virtausnopeudella sekoitus- ja reaktiotilaan, missä yhteydessä kukin lähtöaineen A muodostama vapaa suihku johdetaan toisen lähtöaineen B muodostaman vapaan suihkun välittömään läheisyyteen sekoitus- ja reaktiotilassa ja vierekkäiset vapaat suihkut sekoittuvat keskenään diffuusion ja/tai turbulenssin kautta. Mikrokanavissa pidetään edullisesti yllä laminaariset virtausolosuhteet lähtöaineille A ja B. Ei kuitenkaan ole olemassa esteitä sille, että mahdollisesti toimittaisiin siten, että mikrokanavissa esiintyy turbulenteja virtauksia.

Erityisen hyväksi on osoittautunut suoritusmuoto, jossa lähtöaineiden A ja B muodostamat juoksevan aineen säikeet tulevat vuorottelevina päällekkäisinä tai rinnakkaisina kerroksina sekoitus- ja reaktiotilaan.

Vastaavalla mikrokanavajärjestelyllä voidaan säästää lähtöaineiden A ja B muodostamien juoksevan aineen säikeiden tulo sakkilautamaisesti sekoitus- ja reaktiotilaan.

Mikrorakennesekoittimen geometria on edullisesti sellainen, että vapaiden suihkujen läpimitta tai paksuus niiden tullessa sekoitus- ja reaktiokammioon voidaan säätää alueelle 20 - 250 μm , edullisesti 50 - 150 μm . Rinnakkaisten vapaiden suihkujen keskikipisteiden välisen etäisyyden suhde vapaiden suihkujen läpimittaan on tällöin mielellään alueella 1,1 - 2, edullisesti 1,3 - 1,5.

Keksinnön mukaisen menetelmän yhdessä jatkokehityksessä syötetään vapaan lähtöainesuihkun läheisyydessä sekoitus- ja reaktiokammioon lisäksi temperoidun inertin juoksevan aineen muodostama vapaa suihku esimerkiksi kuumennus- tai jäähdystystarkoituksiin.

Keksinnön mukainen menetelmä perustuu myös siihen, että lähtöainevirrat A ja B jaetaan ensin mikrorakennesekoittimen avulla konvektiivisesti pieniksi tilavuuselementeiksi eli juoksevan aineen säikeiksi, joiden välinen etäisyys on d ja jotka sekoitus- ja reaktiotilaan tultuaan

sekoittuvat toisiinsa diffuusion ja/tai turbulenssin kautta.

Mikrorakennesekoittimen tehtävänä on tällöin jakaa lähtöainevirrat osiin konvektiivisesti ja saada aikaan juoksevan aineen säikeitä, joiden karakteristinen paksuus on d , lähtöainekomponenttien joutumatta kosketukseen keskenään. Kullekin yhdelle lähtöaineelle tarkoitettujen mikrokanavien samanlaisella geometrisella mitoituksella (yhtenäinen poikkileikkaus ja pituus) varmistetaan, että juoksevan aineen säikeet tulevat ulos kaikista kullekin yhdelle lähtöaineelle tarkoitetuista kanavista samalla virtausnopeudella. Kahden lähtöaineen A ja B ollessa kyseessä ovat myös kunkin yhden lähtöaineenvirtausnopeudet mikrokanavissa keskenään samanlaiset. Kyseisten kahden lähtöaineen virtausnopeudet (suhteessa toisiinsa) voivat kuitenkin olla aivan erilaiset.

Siten saavutetaan lähtöaineen mahdollisimman homogeeninen alueellinen jakautuminen. Paksuus d säädetään edullisesti sellaiseksi, että se on konsentraatiota vastaavaa mikromittaluokkaa, niin että mikrorakennesekoittimesta poistumisen jälkeen voi tapahtua komponenttien nopea sekoittuminen diffuusion kautta, ilman että tarvitaan pyörteiden jatkohajotusta.

Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa pyörteiden turbulentin hajotuksen vaatiman ajan olennaisen lyhentämisen sekoituksen yhteydessä ja siten sekoitustapahtuman olennaisen nopeuttamisen. Lähtöainevirtojen jakaminen hyvin pieniksi tilavuuselementeiksi mikrorakenteessa lähtöainevirtojen joutumatta kosketukseen keskenään ja lähtöaineiden homogeeninen jakautus poistuttaessa mikrorakenteesta mahdollistaa sekoituskäyttäytymisen säätämisen vastaamaan lähes ideaalista putkireaktoria. Nopeiden reaktioiden ollessa kyseessä esiintyy epätoivottuja sivu- tai sekundaarituotteita olennaisesti vähemmän kuin tekniikan tasoa vastaavien sekoittimien yhteydessä. Yksi pääkäyttökohde

ovat siten nopeat reaktiot, joiden karakteristiset reaktioajat ovat < 10 s ja erityisesti < 1 s. Termillä "reaktioaika" tarkoitetaan tavallisesti puoliintumisaikaa, ts. reaktion alkamisesta kulunutta aikaa, jonka jälkeen lähtö-

5 ainepitoisuus on laskenut puoleen.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamisessa on osoittautunut hyväksi staattinen mikrosekoitin, jossa on vähintään yksi sekoituskammio ja eteen kytketty ohjausrak-

10 kenneosa sekoitettavien tai reagoivien juoksevien aineiden (lähtöaineiden) syöttämiseksi. Ohjausrakenneosa koostuu tällöin useista levymäisistä, päällekkäin kerroksittain sijoitetuista elementeistä, joiden läpi kulkee vinosti mikrosekoittimen pituusakseliin nähden kanavia; vierek-

15 käisten elementtien kanavat risteävät toisiaan koskettamatta ja päättyvät sekoituskammioon. Tälle laitteistolle ovat ominaisia seuraavat tunnusmerkit:

a) Levymäiset elementit koostuvat ohuista folioista, joihin kuhunkin on työstetty joukko hyvin lähekkäin olevia uria, joiden kaltevuus mikrosekoittimen pituusakseliin nähden vaihtelee, niin että kerrostettaessa foliot

20 päällekkäin syntyy aina joukko suljettuja kanavia sekoitettavien juoksevien aineiden (lähtöaineiden A ja B) johtamista varten.

b) Urien leveys ja syvyys on $< 250 \mu\text{m}$, ja väliseini-

25 nien ja urien pohjien seinämäpaksuus on $< 70 \mu\text{m}$.

c) Folioiden muodostamat rivit sekoituskammioon rajoittuvia kanavien suita ovat samansuuntaisesti päällekkäin, ja vierekkäisten folioiden kanavarivit loittonevat mikrosekoittimen sisääntulopuolta kohden siten, että se-

30 koitettavat juoksevat aineet (lähtöaineet A ja B) ovat syötettävissä erikseen.

Vaihtoehtoisesti sijoitetaan aina kahden, viistoilla, juoksevan aineen sisääntulopuolta kohden loittonevilla urilla varustetun folion väliin välifolio, jossa on kohti-

35 suorasti mikrosekoittimen pituusakseliin nähden kulkevia

uria ja jonka läpi johdetaan jäähdytys- tai kuumennusainetta.

Yhden muun vaihtoehdon mukaisesti sekoituskammioon kytketään mikrolämmönvaihdin. Itse sekoituskammiokin voi
5 kuitenkin olla rakennettu lämmönvaihtimeksi, joka kytke-
tään suoraan ohjausrakenneosaan.

Sekoitettavat juoksevat aineet jaetaan keksinnön mukaisella laitteistolla riveittäin ja "vuorottelevasti" joukoksi hyvin ohuita, äärimmäisen lähellä toisiaan olevia
10 virtasäikeitä (juoksevan aineen säikeitä), jotka johdet-
tuina yhteen sekoituskammion sisääntulossa täyttävät yh-
teisen, vastaavasti tarkasti rajatun tilavuuden ja pysty-
vät siten sekoittumaan toisiinsa mitä nopeinta ja lyhintä
tietä. Kanavien suiden ja siten virtasäikeiden tiheys se-
15 koituskammion sisääntulossa on joitakin tuhansia suita tai
virtasäikeitä cm^2 :ä kohden.

Keksinnön mukainen laitteisto mahdollistaa kahden tai useamman juoksevan aineen sekoittamisen. Kun sekoite-
taan keskenään kemiallisesti reagoivia juoksevia aineita
20 (lähtöaineita), voidaan tällöin syntyvä (eksotermiset
reaktiot) tai tarvittava (endotermiset reaktiot) reaktio-
lämpö johtaa pois tai syöttää laitteistoon kytketyn mikro-
lämmönvaihtimen kautta.

Keksinnön mukaisella menetelmällä tai käytettäessä
25 keksinnön mukaista laitteistoa voidaan saavuttaa seuraavat
edut:

- saannon, selektiivisyyden ja tuotteen laadun pa-
raneminen tunnettujen reaktioiden ollessa kyseessä
- ominaisuusprofiililtaan uusien (esimerkiksi puh-
30 taampien) tuotteiden valmistus
- mahdollisesti lämmönvaihtimiin yhdistettyjen
reaktorien ja sekoittimien koon pienentäminen
- turvallisuustason parantaminen eksotermisten
reaktioiden yhteydessä käsittelyerien pienentymisen kautta
35 ja mahdollisesti sitä kautta, että mikrokanavien mitat

pienenvät sammutusetaisyyden alapuolelle (parannettu vastasytytyssuojaus!).

Keksintöä valaistaan seuraavassa lähemmin suoritus-esimerkein ja piirustuksin. Piirustuksissa

5 kuvio 1 esittää kaaviomaisesti kahden, juoksevista aineista koostuvien pallojen muodossa olevan reagoivan aineen A ja B sekoittumista ja reaktiota (tekniikan taso),

 kuvio 2 esittää kahden reagoivan aineen A ja B (lähtöaineen) sekoittumista suihku/suutinsekoittimessa (tekniikan taso),

10 kuvio 3 esittää kahdelle lähtöaineelle A ja B tarkoitetun symmetrisillä virtausteillä varustetun mikrokanavasekoittimen periaatteellista rakennetta,

 kuvio 4 esittää mikrokanavasekoittimesta sekoitus- tai reaktiotilaan tulevien, lähtöaineille A ja B varattujen vapaiden suihkujen sekoittumista,

 kuvio 5 esittää suoritusmuotoa, jossa lähtöaineita A ja B vastaavien juoksevien aineiden säikeiden tilalliseksi järjestelylle on sekoitus/reaktiotilaan tultaessa tunnusmerkillistä vuorotellen päällekkäin olevat kerrokset,

 kuvio 6 esittää kuviolle 5 vaihtoehtoista suoritusmuotoa, jossa lähtöaineiden A ja B muodostamat juoksevan aineen säikeet tulevat sakkilautamaisesti sekoitus/reaktiotilaan,

 kuvio 7 esittää keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti etenevien kemiallisten reaktioiden tutkimiseen tarkoitetun laitteiston prosessikaaviota,

 kuvio 8 esittää kuvion 7 mukaisella laitteistolla saavutettuja koetuloksia α -naftolin ja 4-sulfonihappobentseenidiatsoniumsuolan välisen atsoliittymisreaktion ollessa kyseessä,

 kuvio 9a esittää useita mikrokanavasekoittimen rakenneosina toimivia pinottavia folioita,

kuviot 9b ja 9c ovat kaksi kuvaa, jotka esittävät kuvion 9a mukaisista folioista koostuvaa ohjausrakenneosaa,

5 kuvio 9d esittää kaaviomaisesti virtauksen kulkua mikrokanavasekoittimessa,

kuviot 10a ja 10b esittävät kaaviomaisesti mikrokanavasekoitinta, jossa on jäähdytettävissä tai kuumennettävissä oleva ohjausrakenneosaa,

10 kuvio 11a on poikkileikkauskuva mikrokanavasekoitimesta, jonka sekoituskammioon on kytketty lämmönvaihdin, ja

kuvio 11b esittää mikrokanavasekoitinta, jossa on lämmönvaihtimeksi rakennettu sekoituskammio.

15 Kuvio 3 esittää kaaviomaisesti keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen soveltuvaa mikrorakennesekoitinta (mikrokanavasekoitinta). Tämän sekoittimen rakenneperiaate perustuu siihen, että pinotaan pystysuorasti päällekkäin erilaisia levykerroksia, joissa on viistosti kulkevia uria eli vakoja. Mainitunlaista rakennetta kuvataan esimerkiksi julkaisussa DE 3 926 466, erityisesti kuvion 1 yhteydessä. Tämä kuvaus mainitaan viitteenä.

20 Levyä, jossa on uria eli mikrokanavia 1a, seuraa aina levy, jossa on mikrokanavia 1b, ts. kaksi pinoon välittömästi päällekkäin sijoitettua levyä on varustettu 25 kulloinkin ryhmällä mikrokanavia 1a, 1b, ja peräkkäisten levyjen mikrokanavaryhmät muodostavat keskenään kulman α ja ovat sijoitettuina symmetrisesti vaaka-akseliin nähden kuviossa 3, ts. peilikuvamaisesti toisiinsa nähden. Levyjen paksuus on esimerkiksi 100 μm . Mikrokanavien sisäleveys on tyypillisesti suuruusluokkaa 70 μm .

30 Kuviossa 3 kuvan keskeltä katsottuna vinosti ylöspäin kulkevat mikrokanavaryhmät 1a päättyvät vasemmalla puolella syöttökammioon 3a, johon voidaan johtaa reagoivaa ainetta eli lähtöainetta A. Vastaavasti vinosti alaspäin 35 kulkevat mikrokanavaryhmät 1b päättyvät vasemmalla puolel-

la syöttökammioon 3b, johon voidaan johtaa lähtöainetta B (reagoivaa ainetta). Molemmat mikrokanavaryhmät päättyvät oikealla puolella, toisiaan läpäisemättä, yhteiseen sekoitus/reaktiotilaan 4. Mikrokanavien 1a ja 1b järjestäminen peilisyymmetrisesti ei ole ehdottoman välttämätöntä. Mikrokanavien 1b kaltevuus vaaka-akseliin nähden voi olla erilainen kuin mikrokanavien 1a.

On kuitenkin tärkeää, että yhden ryhmän mikrokanavat ovat aina virtausteknisesti keskenään samanlaisia, ts. kaikissa mikrokanavissa 1a vallitsee samanlainen virtausvastus. Sama ehto pätee mikrokanavien 1b virtausvastukseen; kahden mikrokanavaryhmän 1a ja 1b virtausvastukset voivat kuitenkin olla erilaiset (suhteessa toisiinsa). Yhtenäinen virtausvastus voidaan saavuttaa sitä kautta, että kaikkien mikrokanavien 1a pituus ja poikkileikkaus ovat samanlaiset.

Syöttökammioon 3a, 3b johdettu lähtöaine, esimerkiksi kaasumainen reagoiva aine, jakautuu kulloinkin mikrokanaviin 1a, 1b. Kahden reagoivan aineen johtaminen yhteen tapahtuu tultaessa sekoitus/reaktiotilaan, ja sitä kuvataan seuraavassa viitaten kuvioihin 4 - 6. Kuvio 4 on perspektiivikuva mikrokanavasekoittimen suuttimen poikkileikkauksesta.

Ylimmässä kerroksessa tai levyssä päättyvät esimerkiksi lähtöaineelle A varatut mikrokanavat 1a ja seuraavassa, alla olevassa kerroksessa tai levyssä lähtöaineen B mikrokanavat 1b sekoitus/reaktiotilaan. Sen jälkeen seuraa jälleen lähtöaineelle A kuuluvia mikrokanavia sisältävä kerros tai levy. Kuviossa 4 esitetään myös kaaviomaisesti, miten mikrokanavissa johdetut juoksevan aineen säikeet tulevat vapaina suihkuina 6a, 6b sekoitus/reaktiotilaan ja sekoittuvat toisiinsa tultaessa etäämmälle suuttimesta. Sekoittuminen tapahtuu tällöin diffuusion ja/tai turbulenssin kautta, kun taas mikrokanavissa vallitsee yleensä laminaariset virtausolosuhteet. Samanaikaisesti sekoittu-

misen kanssa alkaa myös lähtöaineiden a ja b reagointi Reaktiotuote poistetaan sekoitus/reaktiokammion loppupäästä (katso kuvio 3). Kuviossa 5 esitetään vielä kerran, millaisessa tilallisessa järjestyksessä lähtöaineet A ja B tulevat suuttimen poikkipinnalla sekoitus/reaktiotilaan. Kerros, jossa on lähtöaineen A muodostamia juoksevan aineen säikeitä, rajoittuu siis aina kerrokseen, jossa on lähtöaineen B muodostamien juoksevan aineen säikeitä. Järjestelyä voidaan luonnollisesti kääntää 90° , niin että kerrokset ovat rinnakkain.

Kuvio 6 esittää varianttia, jossa lähtöaineiden A ja B muodostamat juoksevan aineen säikeet tulevat sakki-lautamaisesti sekoitus/reaktiotilaan. Tällainen järjestely voidaan toteuttaa käytännössä pinoamalla mikrokanavilla la, lb varustettuja levyjä nuolen suunnassa (katso kuvio 6) päällekkäin ja kohdistamalla järjestely siten, että yhden kerroksen kanavien suut tulevat limittäin seuraavan kerroksen suiden kanssa.

Kuvion 3 mukaista mikrokanavasekoitinta voidaan muuntaa myös sillä tavalla, että jaetaan kolme tai useampia lähtöaineita kukin erillisiin mikrokanavaryhmiin, jotka johdetaan sitten yhteen sekoitus/reaktiotilassa. Yksi prosessiteknisesti kiintoisa muunnos on sellainen, että kolmas lähtöaine koostuu temperoidusta inertistä juokseva aineesta. Juokseva aineen säikeet johdetaan tällöin mikrokanavasekoittimeen siten, että sekoitus/reaktiotilaan syötetään vapaan lähtöainesuihkun läheisyydessä kuumennukseen- tai jäähdytykseen tarkoitettun temperoidun inertin juoksevan aineen muodostama vapaa suihku.

Seuraavassa kuvataan kuvioihin 9a - 11b viitaten erityisen hyväksi osoittautuneen mikrokanavasekoittimen toteuttamista käytännössä.

Kuvion 9a mukaisten folioiden 1 tai 2 paksuus on $100\ \mu\text{m}$ ja pituus ja leveys millimetrialueella. Foliolajin 1 läpi kulkee ryhmä edullisesti yhdensuuntaisia, hyvin

lähellä toisiaan olevia ja vinosti sekoittimen pituusakseliin 3 nähden kulkevia uria eli mikrokanavia, jotka muodostavat takavasemmalta lähtien akselin 3 kanssa terävän kulman α ja päättyvät folion pitkän etusivun keskialueelle. Foliolajin 2 läpi kulkee samalla tavalla uria eli mikrokanavia 1b; tässä tapauksessa urien pituusakselin ja sekoittimen pituusakselin välinen kulma on kuitenkin $-\alpha$, ts. urat 1b kulkevat takaoikealta folion pitkän etusivun keskialueelle. Kulman itseisarvon ei kuitenkaan tarvitse olla sama. Urat 1a ja 1b voidaan työstää muototimanteilla, ja niiden leveys on edullisesti $< 100 \mu\text{m}$ ja syvyys $70 \mu\text{m}$; väliseinien 5a ja 5b paksuus on $15 \mu\text{m}$ ja urien pohjien 6a ja 6b paksuus $30 \mu\text{m}$.

Poikkileikkaukseltaan mitä erilaisimpien mikrourien valmistukseen tarvittavia työkaluja ja laitteita esitetään ja kuvataan esimerkiksi julkaisussa DE 3 709 278 C2. Nuolet A ja B symboloivat sekoittavien juoksevien aineiden A ja B virtaussuuntia.

Ohjausrakenneosan 6 valmistamiseksi kerrostetaan kalvolajeja 1 ja 2 vuorotellen päällekkäin, varustetaan kokoonpano ylemmällä ja alemmalla peitelevyllä 7a ja 7b ja liitetään se esimerkiksi diffuusiohitsauksen avulla homogeeniseksi, tyhjiötiiviiksi ja paineenkestäväksi mikrorakennekappaleeksi. Kuten kuviosta 9b on nähtävissä, ovat folioiden 1 ja 2 muodostamat kanavien 1a ja 1b sekoituskammioon 4 rajoittuvien suiden rivit 8a ja 8b kohdakkain (katso myös kuvio 9d).

Nämä rivit 8a ja 8b muodostavat yhteisen, esimerkiksi neliömäisen poikkipinnan, jossa yhteiseen sekoituskammioon 4 rajoittuvien suuaukkojen tiheys on noin $5\,000/\text{cm}^2$. Kuvio 9c esittää ohjausrakenneosaa 6 juoksevien aineiden A ja B sisääntulopuolelta katsottuna. Kuten tästä ja kuvion 9d mukaisesta ylhäältäpäin piirretystä kuvasta on nähtävissä, pituusakseliin 3 nähden vinosti kulkevat kanavat 1a ja 1b loittonevat vuorottelevasti sekoituskammioista

4 juoksevan aineen sisääntulopuolelle tultaessa siten, että juoksevia aineita A ja B voidaan kumpaakin syöttää aina yhden sisääntulokammion eli jakelukammion 3a ja 3b kautta erikseen ohjausrakenneosaan 6. Poistuttuaan ohjausrakenneosasta 6 juoksevien aineiden A ja B muodostamat ohuet virtasäikeet (vapaat suihkut) 6a ja 6b sekoittuvat perusteellisesti toisiinsa ja muodostavat sekoituskammiossa 4 yhteisen virran C (katso myös kuvio 4).

Kuviot 10a ja 10b esittävät muunnelmaa, jossa kahden foliolajin 1 ja 2 väliin tai folioiden ja peitelevyjen 7a ja 7b väliin on sijoitettu välifolioita 8, joissa on pituusakseliin 3 nähden kohtisuorasti kulkevia uria 9 jäähdytys- tai kuumennusaineen johtamista varten. Siten voidaan vaikuttaa juoksevien aineiden A ja B sekoitusai-
kaan ja reaktionopeuteen.

Kuvio 11a on poikkileikkauskuva kuvioita 9a ja 9d vastaavasta ohjausrakenneosasta, johon on kytketty sekoituskammio 4. Sekoituskammioon on kytketty lämmönvaihdin 10, jonka läpi kulkee, samoin kuin kuvioiden 10a ja 10b mukaisen muunnelman yhteydessä, virtaussuuntaan C nähden kohtisuoria kanavia 11a reaktiolämmön poistamiseksi kanavista 11b tai syöttämiseksi niihin.

Kuviossa 11b lämmönvaihdin 12 on kytketty suoraan ohjausrakenneosaan 13. Tällöin järjestely kohdistetaan välifolioiden 14 avulla siten, että kaksi päällekkäistä, juokseville aineille A ja B tarkoitettua kanavaa 13a ja 13b päättyvät aina lämmönvaihtimen yhteiseen osasekoitus-tilaan 12a; nämä osasekoitustilat 12a rajoittuvat folioihin 12b, joissa on kohtisuorasti virtaussuuntaan C nähden kulkevia kanavia 12c. Näissä kanavissa 12c kulkee jäähdytys- tai kuumennusväliainetta, jolla voidaan poistaa lämpöä sekoitus- ja reaktiovyöhykkeiltä 12a tai syöttää sitä niille.

Esimerkki

Mitä erilaisimpien laitteistojen sekoituskäyttämisen arviointiin käytetään kirjallisuudessa α -naftolin ja

4-sulfonihappobentseenidiatsoniumsuolan välistä atsolii-
tymisreaktiota [2, 8, 9]. Tämä reaktio vastaa edellä esi-
tettyä sellaisen reaktion reaktiokaaviota, johon liittyy
5 sekundaarireaktioita, ja sekundaarituote voidaan analysoi-
da yksinkertaisesti absorptiospektrien avulla. Sekoitusta-
pahtuman laatu arvioidaan tällöin selektiivisyydellä se-
kundaarituotteen S suhteen, X_s . Mitä enemmän tuotetta S
muodostuu, sitä heikompaa on sekoittuminen.

Menetelmää nopeiden kemiallisten reaktioiden to-
10 teuttamiseksi mikrorakennesekoituksen avulla tutkittiin
kuvion 7 esittämässä laitteistossa. Se koostuu lähtöaine-
komponenteille tarkoitetuista varastosäiliöistä 15, annos-
telu- ja säätölaitteista 16, suodattimista 17 mikroraken-
nesekoittimen suojaamiseksi tukkeutumisilta, mikrorakenne-
sekoittimesta 18 ja tuoteseoksen vastaanottosäiliöstä 19.
15 Käytetty mikrorakennesekoitin tuotti vapaita suihkuja,
joiden leveys oli 100 μm ja korkeus 70 μm . Suihkut oli
järjestetty siten, että komponentit A ja B tulivat vuorot-
televina päällekkäisinä kerroksina ulos sekoittimesta.

20 Tilavuusvirtaussuhteet $\alpha = V_A/V_B$ säädettiin arvoihin
10 ja 20. Tällöin tehoindeksi ψ oli suurempi kuin 10^5 .
Reaktiokineettiset tiedot ja ohjeet mallireaktioiden käyt-
tämiseksi löytyvät kirjallisuudesta [2, 8, 9, 10].

Käytettiin stoikiometristä suhdetta 1,05 ja nafto-
25 lin vakioalkupitoisuutta 1,37 mol/ m^3 . Tehoindeksi ψ laske-
taan seuraavasti:

$$\psi = (\Delta p_{\text{naft.}} \cdot V_{\text{naft.}} + \Delta p_{\text{sulf.}} \cdot V_{\text{sulf.}}) / [k_2 \cdot C_{a0} \cdot \eta \cdot (V_{\text{naft.}} + V_{\text{sulf.}})]$$

30 jossa

$\Delta p_{\text{naft.}}$ on naftoliliuoksen törmäysvastus sekoittimessa;

$\Delta p_{\text{sulf.}}$ on sulfaniilihappoliuoksen törmäysvastus sekoit-
timessa;

$V_{\text{naft.}}$ on naftoliliuoksen tilavuusvirtaus;

35 $V_{\text{sulf.}}$ on sulfaniilihappoliuoksen tilavuusvirtaus;

k_2 on sekundaarireaktion reaktionopeusvakio;

c_{a0} on naftolin alkukonsentraatio;

η on dynaaminen viskositeetti.

5 Kuvio 8 esittää selektiivisyyttä epätoivotun sekundaarituotteen suhteen X_s tehoindeksin ψ funktiona.

Osoittautui, että tilavuusvirtaussuhteiden α ollessa 10 ja 20 ja tehoindeksin ollessa samanlainen muodostuu keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä (käyrät 0 ja $\square$) olennaisesti vähemmän epätoivottua sekundaarituotetta kuin
 10 käytettäessä tekniikan tasoa vastaavia suutinsekoittimia (litteällä suihkusuuttimella varustettu suutinsekoitin, litteällä suihkusuuttimella varustettu suutinsekoitin ja laite takaisinsekoittumisen estämiseksi) (katkoviivalla piirretyt käyrät). Katkoviivakäyriä vastaavat tiedot on
 15 otettu kirjallisuudesta [2, 8, 9, 10]. Tämä havainto on täysin yllättävä, kun pidetään lähtökohtana vallitsevaa käsitystä, että sekoitusteho määräytyy yksinomaan tehoindeksin ja ainearvojen mukaan.

Kirjallisuus

- [1] Brodkey, R. S. (toim.), Turbulence in Mixing Operations, Theory and Applications to Mixing and Reaction, Academic Press, Inc., New York, San Francisco, Lontoo 1975
- [2] Tebel, K. H. ja May, H.-O., Der Freistrahrohrreaktor - Ein effektives Reaktoridesign zur Unterdrückung von Selektivitätsverlusten durch Schnelle, unerwünschte Folgreaktionen, Chem.-Ing.-Tech. MS 1708/88, Synopse in Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988)
- [3] Zehner, P. ja Bittins, K., Düsenreaktoren, Fortschr. Verf. Technik 23 (1985) 373
- [4] Tosun, G., A Study of Micromixing in Tee Mixers, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 1184
- [5] Batchelor, G. K., Small-scale variation of Convected Quantities Like Temperature on Turbulent Fluid, J. Fluid Mech. 5 (1959) 113
- [6] Baldyga, J. ja Bourne, J. R., Micromixing in Inhomogeneous Turbulence, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 107
- [7] Schmidt, P. ja Caesar, C., Mikroreaktor zur Durchführung chemischer Reaktionen mit starker Wärmetönung ja DE-hakemusjulkaisu 3 926 466 A1
- [8] Brodkey, R. S., Fundamentals of Turbulent Motion, Mixing and Kinetics, Chem. Eng. Commun. 8 (1981) 1
- [9] Bourne, J. R., Hilber, C. ja Tovstiga, G., Kinetics of the Azo Coupling Reactions Between 1-Naphtol and Diazotized Sulphanilic Acid, Chem. Eng. Commun. 37 (1985) 293
- [10] Bourne, J. R., Kozicki, F. ja Rys, P., Mixing and Fast Chemical Reaction I: Test Reactions to Determine Segregation, Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 1463
- [11] Julkaisu WO 91/16970 A1

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaasumaisten ja/tai nestemäisten reaktio-osapuolten (lähtöaineiden) välisten kemiallisten reaktioiden toteuttamiseksi jakamalla vähintään kaksi lähtöainetta (A) ja (B) kukin oman mikrokanavaryhmänsä avulla tilallisesti erotetuiksi juoksevan aineen säikeiksi, jotka tulevat sitten yhteiseen sekoitus- ja reaktiotilaan, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineiden (A) ja (B) muodostamat juoksevan aineen säikeet päästetään vapaina suihkuina sekoitus/reaktiotilaan kummankin lähtöaineen kohdalla yhtenäisellä virtausnopeudella, jolloin kukin lähtöaineen (A) muodostama vapaa suihku johdetaan toisen lähtöaineen (B) muodostaman vapaan suihkun välittömässä läheisyydessä sekoitus- ja reaktiotilaan ja vierekkäiset vapaat suihkut sekoittuvat toisiinsa diffuusion ja/tai turbulenssin kautta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mikrokanavissa pidetään yllä lähtöaineiden (A) ja (B) laminaariset virtausolosuhteet.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineiden (A) ja (B) muodostamat juoksevan aineen säikeet tulevat reaktiotilaan vuorottelevasti päällekkäisinä tai rinnakkaisina kerroksina.

4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineiden (A) ja (B) muodostamat juoksevan aineen säikeet tulevat reaktiotilaan sakkilautamaisesti.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaiden suihkujen läpimitta tai paksuus sekoitus/reaktiotilaan tultaessa säädetään arvoon 20 - 250 μm , edullisesti 50 - 150 μm .

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vierekkäisten vapaiden suih-

kujen keskipisteiden välisen etäisyyden suhde vapaiden suihkujen läpimittaan säädetään arvoon 1,1 - 2, edullisesti 1,3 - 1,5.

5 7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sekoitus/reaktiotilaan syötetään lähtöaineen muodostaman vapaan suihkun läheisyydessä lisäksi temperoidun inertin juoksevan aineen muodostama vapaa suihku.

10 8. Mikrosekoitin, erityisesti patenttivaatimusten 1 - 7 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi, jossa on vähintään yksi sekoituskammio ja sen eteen kytketty ohjausrakenneosa sekoitettavien juoksevien aineiden suöttämiseksi sekoituskammioon, jolloin ohjausrakenneosa koostuu useista levymäisistä, päällekkäin kerrostetuista elementeistä, 15 joiden läpi kulkee viistosti mikrosekoittimen pituusakseliin nähden kanavia, ja vierekkäisten elementtien kanavat risteävät toisiaan koskettamatta ja päättyvät sekoituskammioon, tunnettu siitä, että

20 a) levymäiset elementit koostuvat ohuista folioista (1, 2), joista kuhunkin on työstetty ryhmä hyvin lähekkäin olevia, vuorottelevassa kulmassa mikrosekoittimen pituusakseliin (3) nähden kulkevia uria (1a, 1b), niin että kerrostettaessa foliot (1, 2) päällekkäin muodostuu aina rivi (8a tai 8b) suljettuja kanavia sekoitettavien juoksevien 25 aineiden (A, B) johtamiseksi;

b) urien (1a, 1b) leveys ja syvyys on $< 250 \mu\text{m}$ ja väliseinien (5a, 5b) ja urien pohjien (6a, 6b) seinämäpaksuus on $< 70 \mu\text{m}$;

30 c) folioiden (1, 2) muodostamat, sekoituskammioon (4) rajoittuvista kanavien suuaukoista koostuvat rivit (8a, 8b) ovat kohdistetusti päällekkäin ja vierekkäisten folioiden kanavien (1a, 1b) muodostamat rivit loittonevat mikrosekoittimen juoksevan aineen sisääntulopuolta (3a, 3b) kohden tultaessa siten, että sekoitettavat juoksevat 35 aineet (A, B) ovat syötettävissä erikseen.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen mikrosekoitin, t u n n e t t u siitä, että kahden viistoilla, juoksevan aineen sisääntulopuolta kohden loittonevilla urilla varustetun folion (1, 2) väliin sijoitetaan aina välifolio (8),
5 jossa on mikrosekoittimen pituusakseliin (3) nähden kohtisuorasti kulkevia uria (9), jäähdytys- tai kuumennusväliaineen johtamista varten.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen mikrosekoitin, t u n n e t t u siitä, että sekoituskammioon (4)
10 on kytketty mikrolämmönvaihdin (11).

11. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen mikrosekoitin, t u n n e t t u siitä, että sekoituskammio on rakennettu mikrolämmönvaihtimeksi, joka on kytketty välittömästi ohjausrakenneosaan (13).

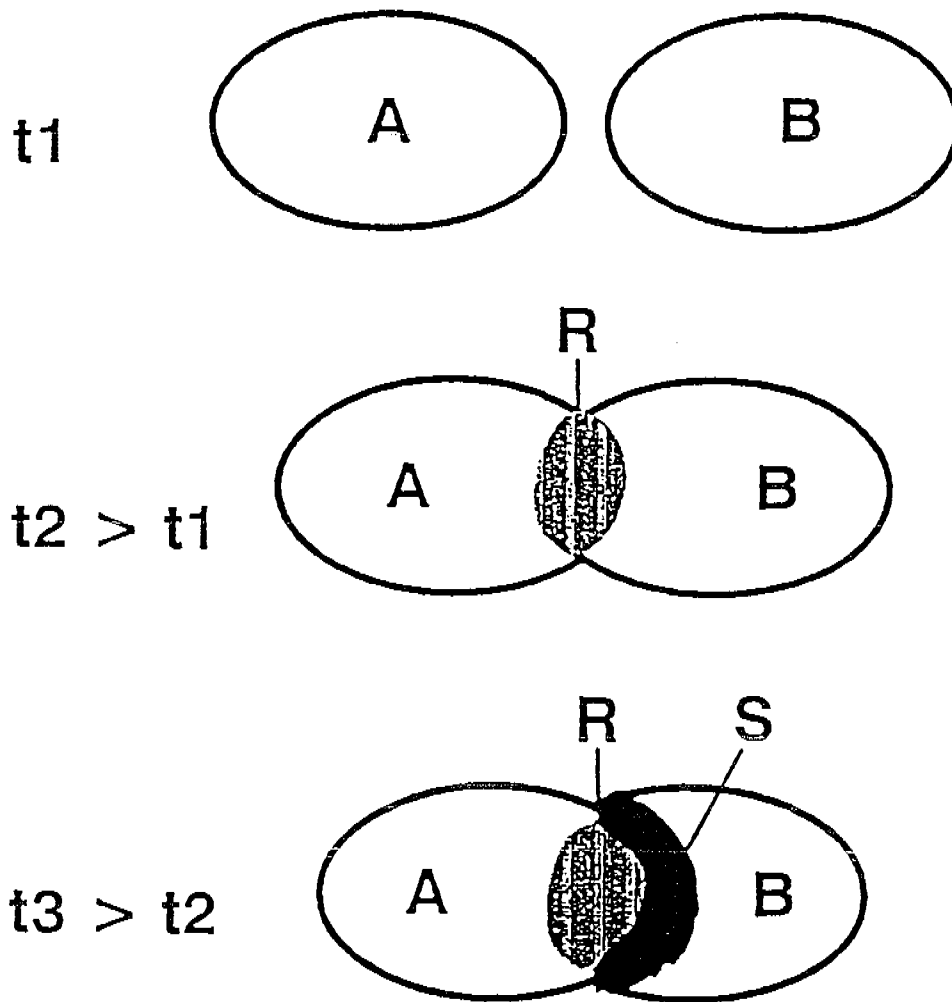


Fig. 1

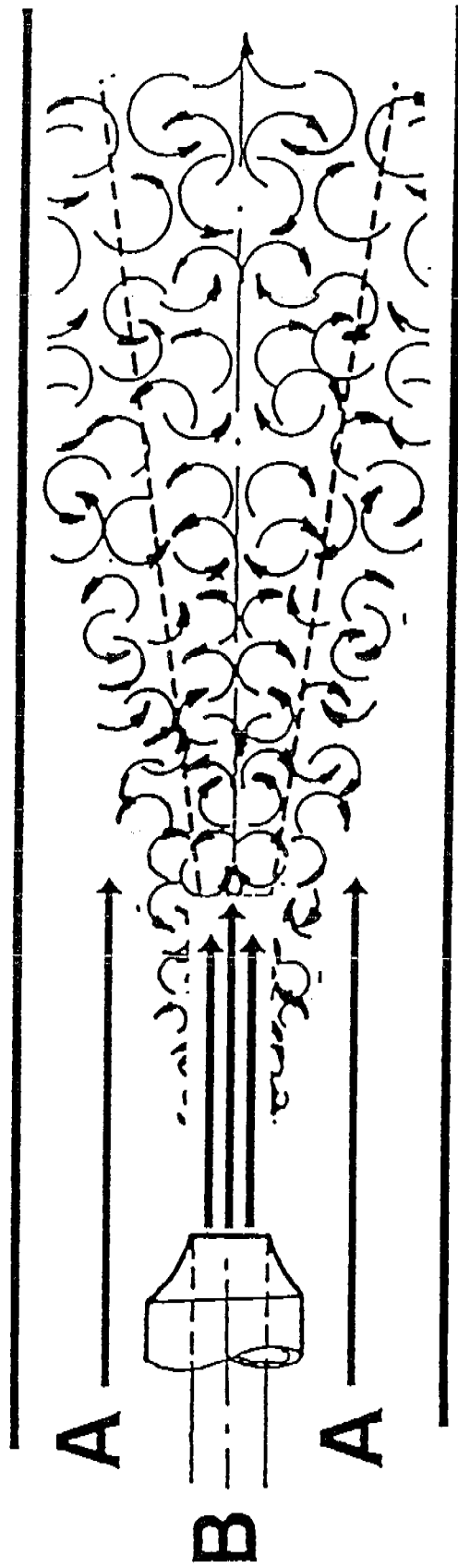


Fig. 2

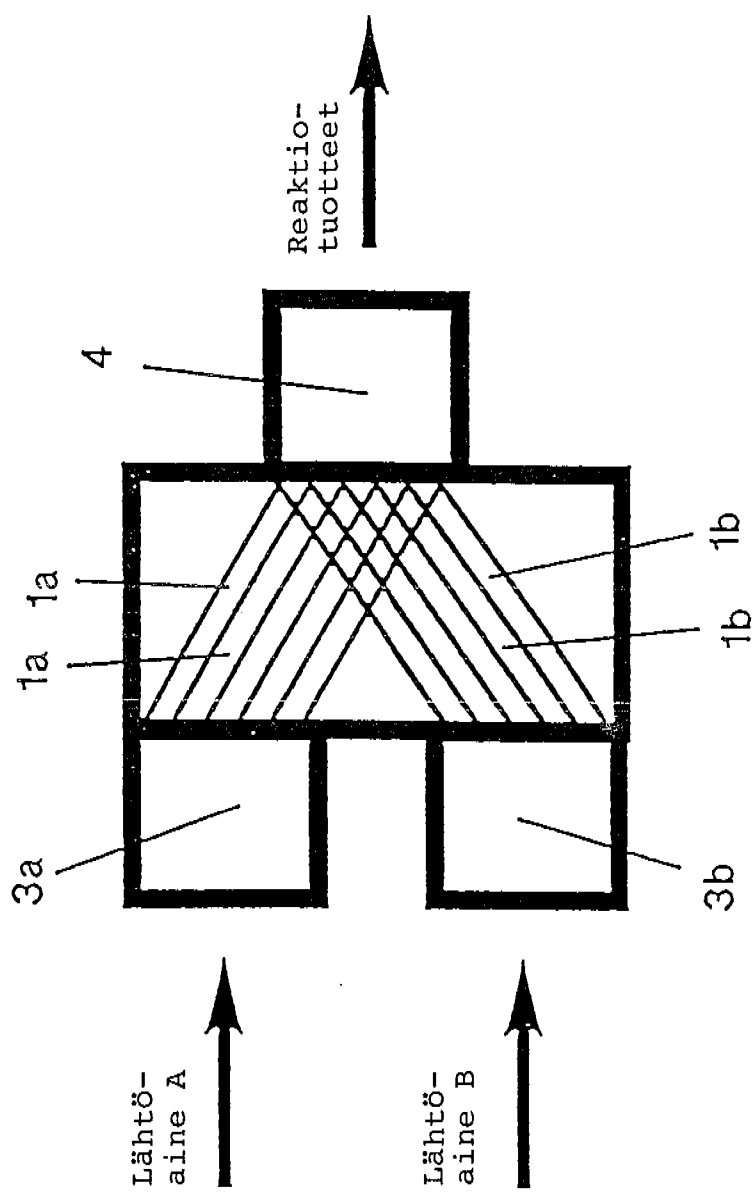


Fig. 3

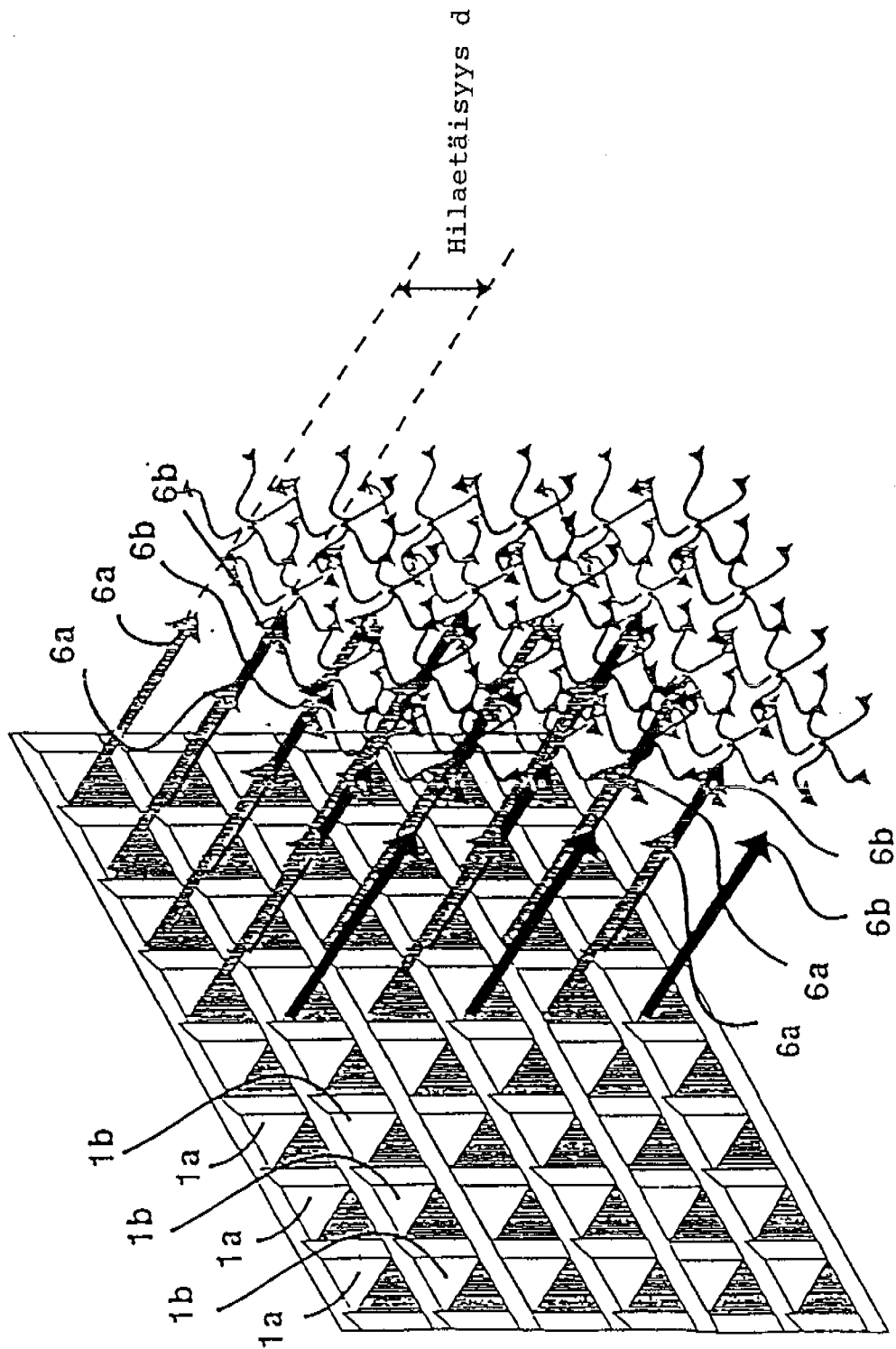
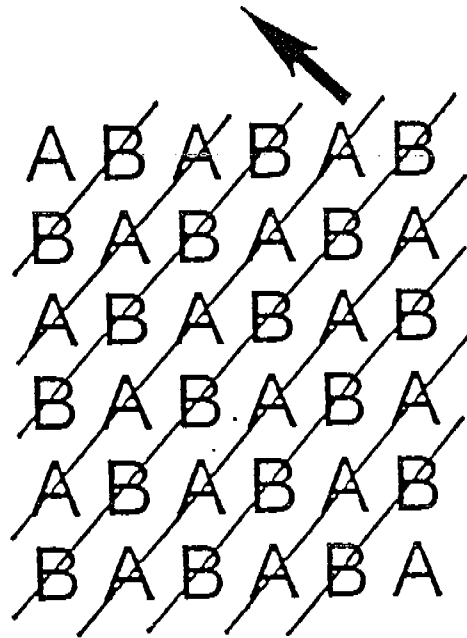


Fig. 4

A A A A A A
 B B B B B B
 A A A A A A
 B B B B B B
 A A A A A A
 B B B B B B

Fig. 5



A B A B A B
 B A B A B A
 A B A B A B
 B A B A B A
 A B A B A B
 B A B A B A

The grid is overlaid with diagonal lines from the top-left to the bottom-right. An arrow points to the top-right corner of the grid.

Fig. 6

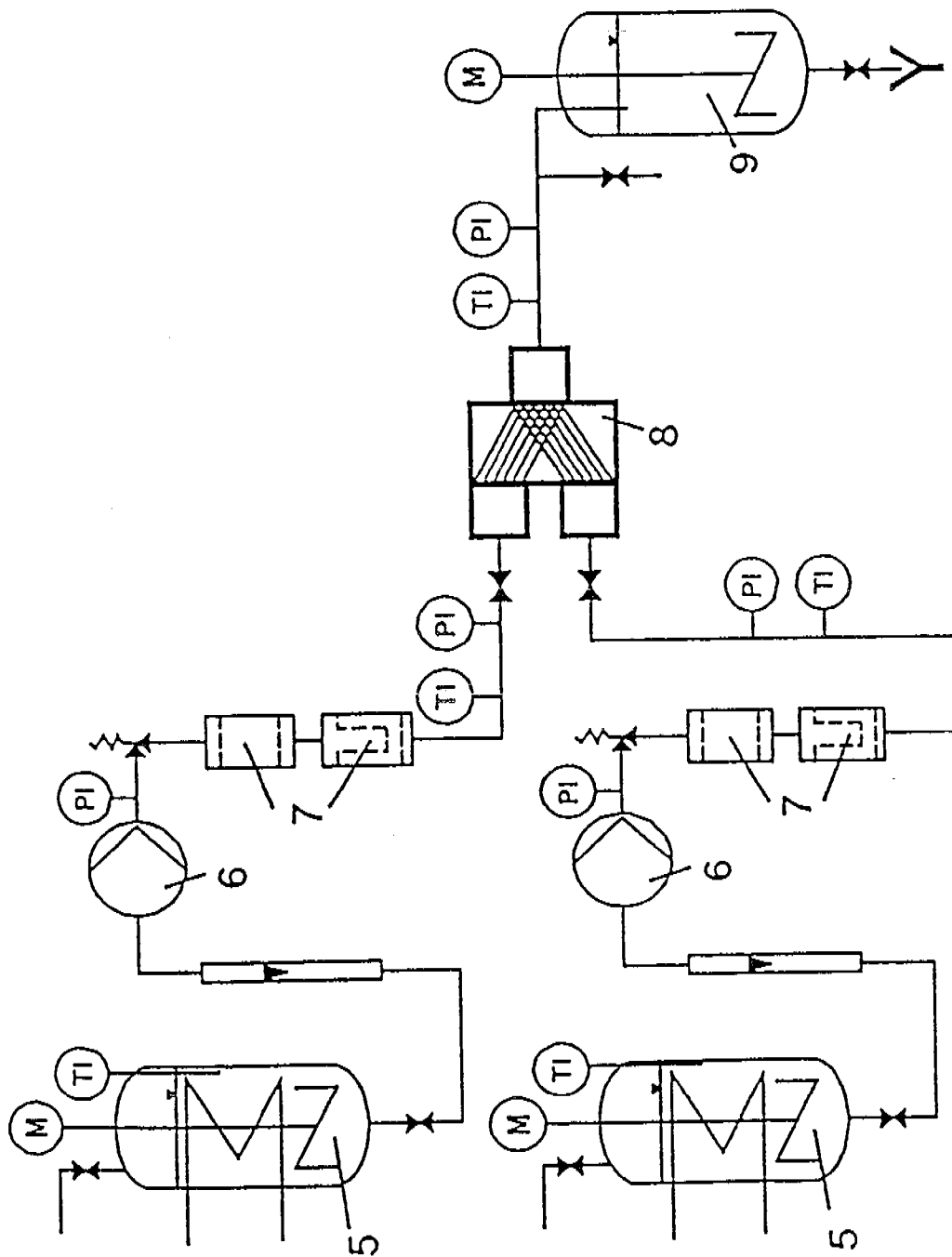


Fig. 7

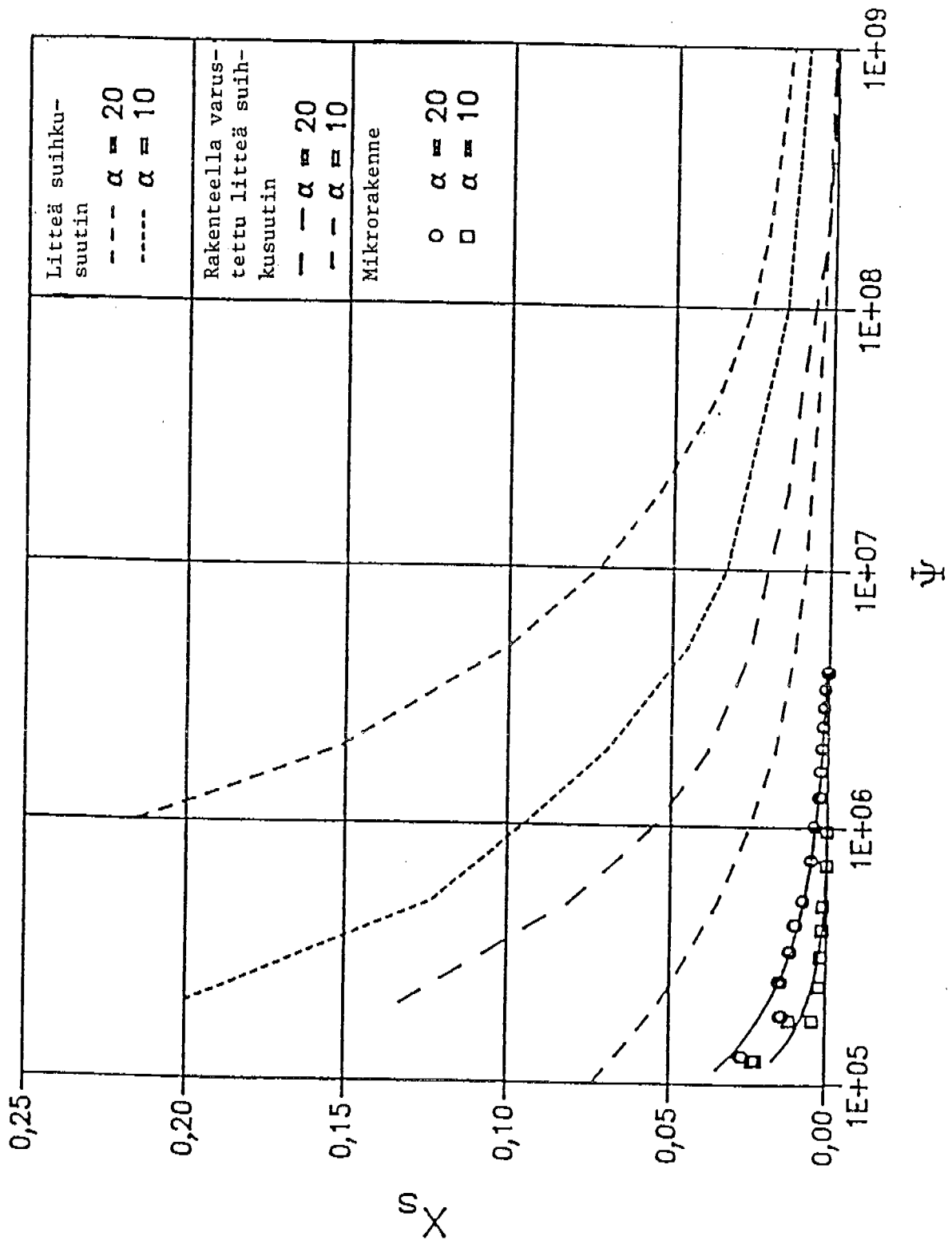


Fig. 8

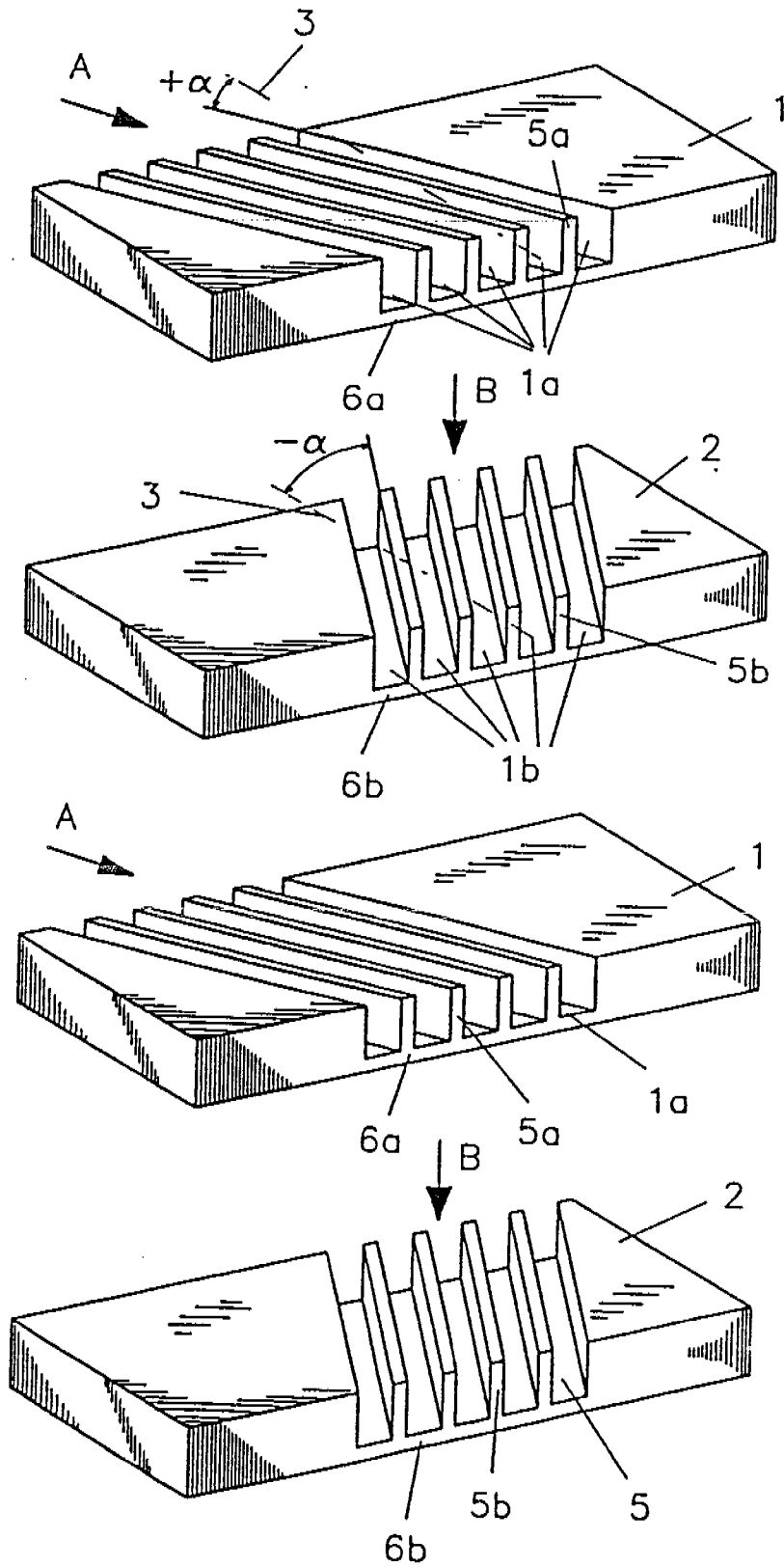


Fig. 9a

Fig. 9b

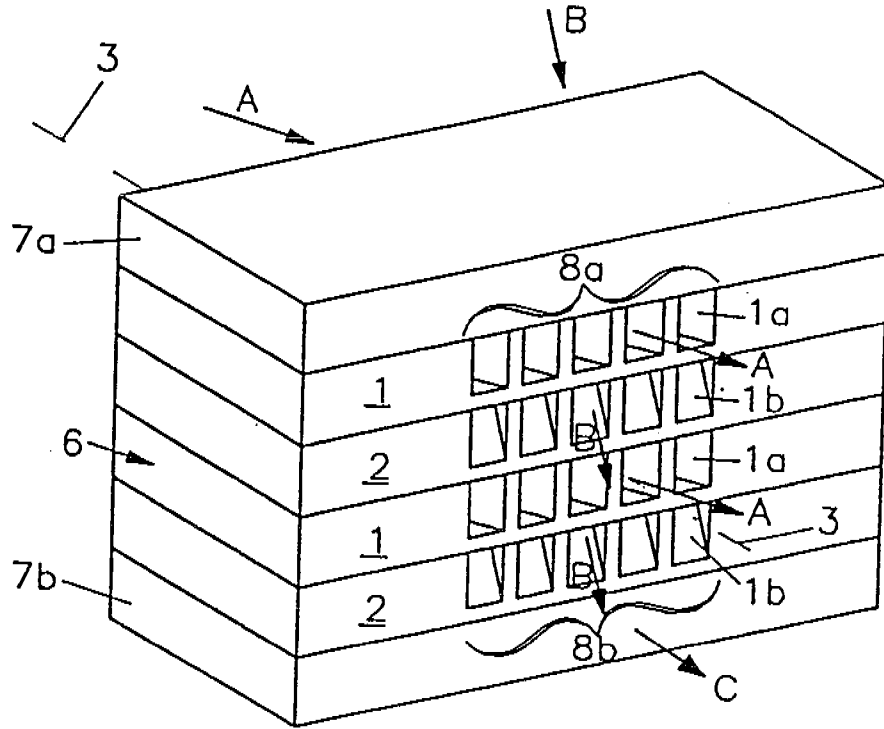


Fig. 9c

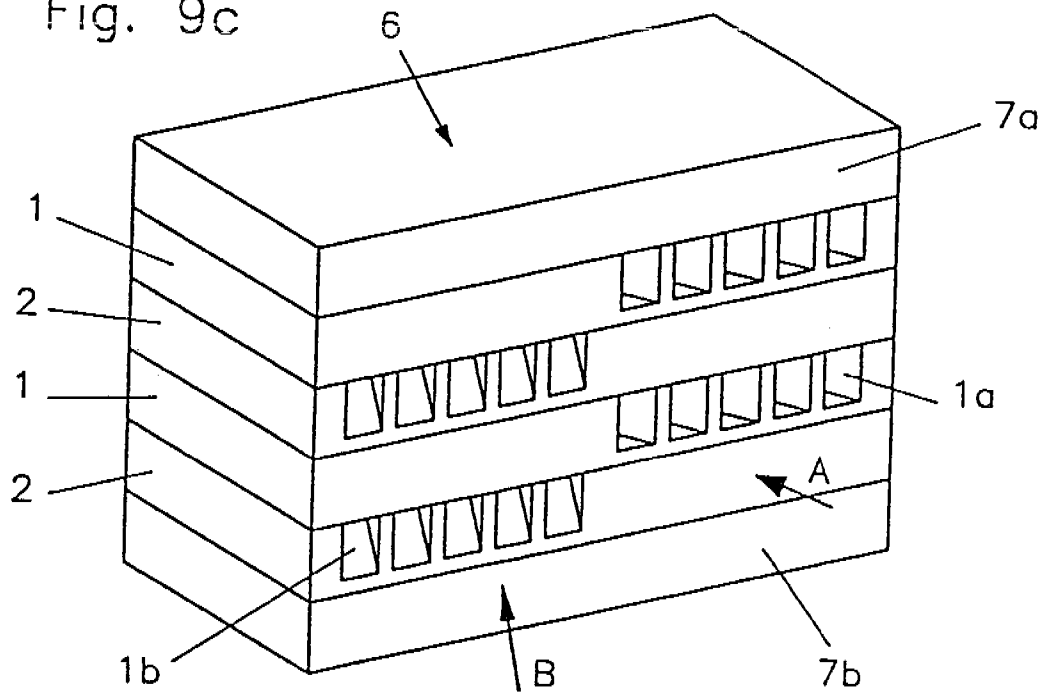


Fig. 9d

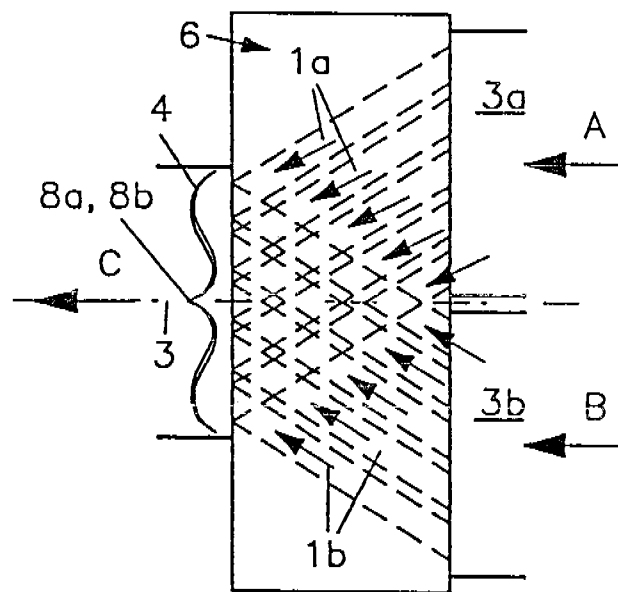


Fig. 10a

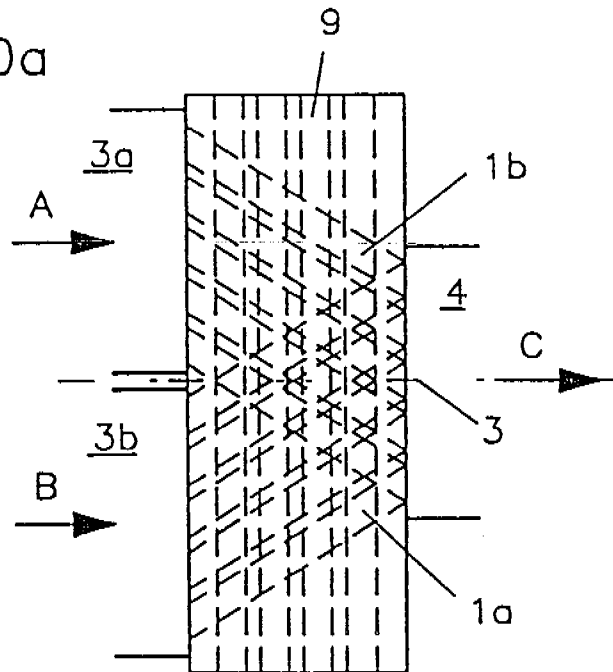


Fig. 10b

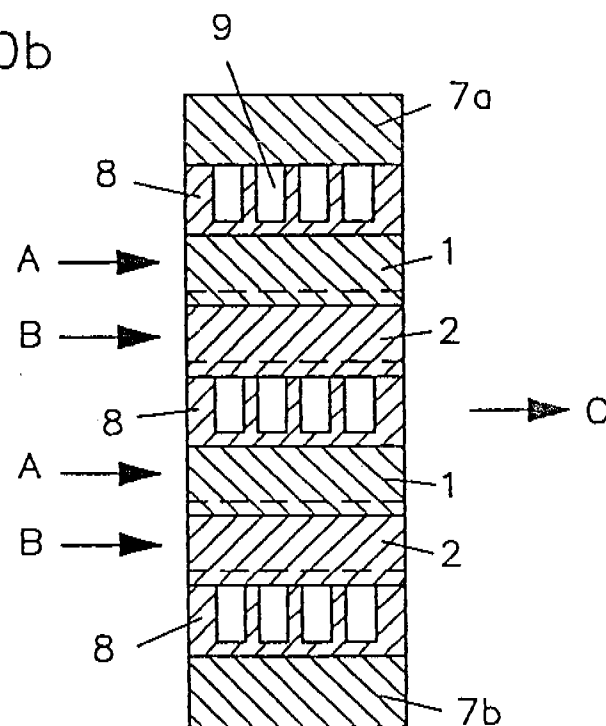


Fig. 11a

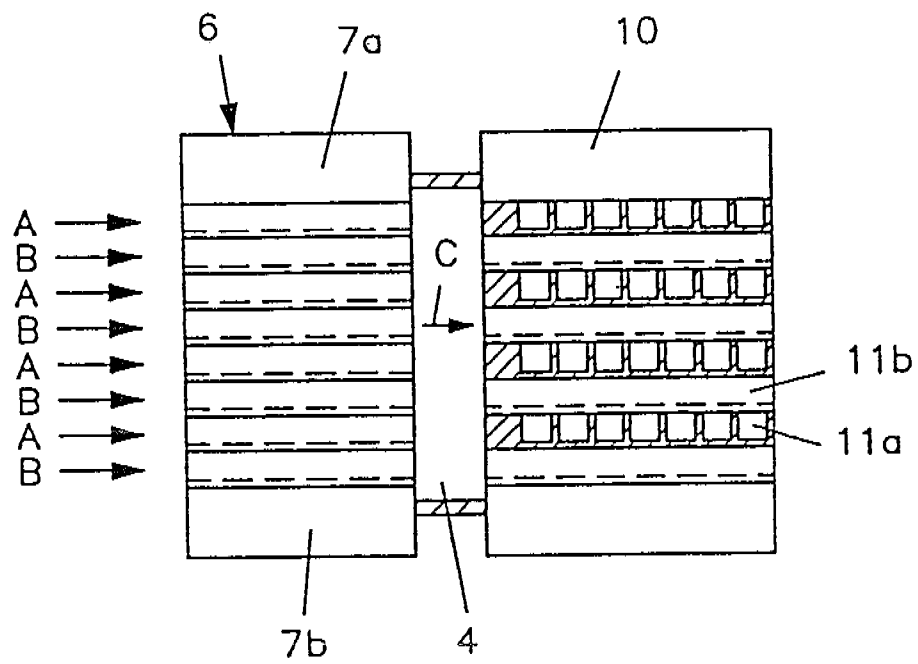


Fig. 11b

