



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 144357

[C] (45) **PATENT MEDDELT**
19.AUG. 1981

(51) Int. Cl.³ C 25 B 9/00, 11/00, 3/02

(21) Patentsøknad nr. 751076

(22) Inngitt 01.04.75

(23) Løpedag 01.04.75

- (41) Alment tilgjengelig fra 02.10.75
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 04.05.81
- (30) Prioritet begjært 01.04.74, 30.01.75, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 24 15 784, P 25 03 819
- (54) Oppfinnelsens benevnelse Elektrodeanordning for elektrolytiske celler.
- (71)(73) Søker/Patenthaver F.HOFFMANN-LA ROCHE & CO.
AKTIENGESELLSCHAFT,
124-184 Grenzacherstrasse,
CH-4002 Basel,
Sveits.
- (72) Oppfinner PETER MURDAY ROBERTSON,
Oberwil,
Sveits.
- (74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.
- (56) Anførte publikasjoner Østerriksk (AT) patent nr. 43323 (12k)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrodeanordning for elektrolytiske celler, fortrinnsvis til oksydering av diaceton-L-sorbose til diaceton-L-ketogulonsyre, hvilken anordning består i det minste av en elektroderull som dannes ved spiralformet oppvikling av en bøyelig sjiktvis anordning av elektrodeshikt samt innlegg som holder disse på avstand og forhindrer en direkte elektrisk kontakt mellom disse, hvorav i det minste én er ionegjennomtrengelig, og elektrodene og innleggene som distanserer disse, har former og materialstrukturer som sammenvirkende muliggjør en elektrolytisk strømning gjennom elektroderullen.

Et vesentlig element i en elektrolytisk celler er elektrodeanordningen. Da de elektrolytiske reaksjoner finner sted på elektrodens overflate, vil det ved utformningen av elektrolytiske celler være en hovedmålsetning å oppnå et størst mulig forhold mellom elektrodeflaten og cellens volum.

Konvensjonelle elektrolytiske celler har flate elektroder, som består av hele folier eller plater og er anordnet parvis (anode og katode) eller som multielektroder, som ved den s.k. filterpressutførelse. En ulempe ved disse konvensjonelle elektroder er at man med dem bare kan oppnå forholdsvis små elektrodeflater pr. volumenhet i cellen. Man har søkt å unngå denne ulempe ved bruk av porøse elektroder eller elektroder som består av flere deler (Britisk Chemical Engineering, Vol. 16, Nr. 2/3, februar/mars 1971, s-154-156 og 159). Derved oppsto det imidlertid andre vanskeligheter. Det er f.eks. særdeles vanskelig å opprette en jevn potensialdifferanse- og strømfordeling innenfor elektrodeanordningen.

Til grunn for oppfinnelsen ligger således den oppgave å tilveiebringe en elektrodeanordning for elektrolytiske celler, med hvilken man både kan oppnå et størst mulig forhold mellom elektrodeflaten og cellevolumet og en jevn potensialdifferanse- og strømfordeling innenfor elektrodeanordningen. Ved hjelp av elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen skal også konstruksjonen av elektrolytiske celler forenkles og det nødvendige oppbud av materialer reduseres, slik at produksjonsomkostningene reduseres.

144357

2

Elektrodeanordningen for elektrolytiske celler er ifølge oppfinnelsen kjennetegnet ved at elektroderullens elektroder er innbyrdes aksialt forskjøvet slik at det på hver aksiale ende av rullen står til rådighet en strimmel av en elektrode over hvis hele lengde elektrisk energi kan tilføres elektroden.

Ifølge ytterligere trekk ved elektrodeanordningen er det på hver langsside av den sjiktvis anordning anordnet en strimmel av et elektrisk ledende materiale, hvilken strimmel overlapper en lengdekant av en elektrode og står i direkte elektrisk kontakt med denne. De elektrisk ledende strimler vil ifølge et videre trekk avtette elektroderullens to aksiale ender.

Anvendelsen av en slik elektrodeanordning i elektrolytiske celler bidrar ikke bare til løsning av ovennevnte oppgave, men medfører følgende tilleggsfordeler:

- a) Meget høye tillatte verdier for driftsspennning og/eller driftsstrøm,
- b) hurtig og jevn fordeling av elektrolytten i hver elektroderull,
- c) et minimalt oppbud av materialer og
- d) en enkel konstruksjon, som muliggjør masseproduksjon av elektrodeanordningene og de elektrolytiske celler som arbeider med dem.

I det følgende skal enkelte utførelsesformer av oppfinnelsen beskrives nærmere under henvisning til tegningen og med henblikk på en elektrolytisk celle.

Her viser:

- fig. 1 en skjematisk gjengivelse av et tverrsnitt av en elektrodeanordning ifølge oppfinnelsen,
fig. 2 et perspektivisk riss av den prinsipielle form av elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen, uten imidlertid å vise dens kjennetegnende trekk (aksialt forskjøvne elektroder),
fig. 3 et tverrsnitt av en foretrukket utførelsesform av elektrodeanordningen ifølge fig. 1,
fig. 4 en skjematisk gjengivelse av enkelte materialstrukturer (8, 9, 10, 11) som kan benyttes til fremstilling av elektrodene

eller isolasjonsmaterialene,
fig. 5 et skjematisk tverrsnitt langs midtaksen av en elektrolytisk celle, som omfatter en elektrodeanordning ifølge oppfinnelsen,
fig. 6 et skjematisk oppriss og et skjematisk tverrsnitt av en elektrodeanordning, ifølge oppfinnelsen, før denne rulles sammen, (i denne figur er det kjennetegnende trekk for elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen, dvs. dens aksialt forskjøvne elektroder, klart vist)
fig. 7 en perspektivisk gjengivelse av elektrodeanordningen ifølge fig. 6, etter at den er rullet sammen,
fig. 8 et skjematisk tverrsnitt av den sammenrullede elektrodeanordningen ifølge fig. 7.

Som skjematisk vist i fig. 1, omfatter en elektrodeanordning 5 ifølge oppfinnelsen minst to over hverandre anordnede elektroder 1,2, som er fremstilt av deformerbart materiale, første isolasjonsmaterialer 3, som hindrer direkte kontakt mellom elektrodene og andre isolasjonsmaterialer 4, som hindrer direkte kontakt mellom en av de ytre elektroder 2 i elektrodeanordningen 5 og andre elektroder eller andre elektrisk ledende deler av den elektrokjemiske celle (f.eks. beholderen, hvor elektrodeanordningen er anbrakt).

Materialene til fremstilling av elektrodene og første og annet isolasjonsmateriale er valgt slik at de over hverandre anordnede elektrodene 1,2, og isolasjonsmaterialene 3, 4 danner en deformerbar elektrodeanordning 5. Elektrodene og isolasjonsmaterialene har dessuten former og materialstrukturer, som samvirker for å muliggjøre strømming av en elektrolytt gjennom den således dannede elektrodeanordning.

Når elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen skal brukes i en elektrokjemisk celle er det hensiktsmessig å utforme elektrodeanordningen 5 slik at det oppnås maksimal elektrodeflate pr. volumenhet i cellen. Fig. 2 viser en elektrodeanordning 6, som er utformet etter dette prinsipp, og som dannes ved at en elektrodeanordning 5 ifølge oppfinnelsen vikles i spiralform om en geometrisk akse A-A'.

144357

4

For tydelighetens skyld er elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen i tegningen vist som en løs rull. Skjønt en slik utførelsesform kan være hensiktsmessig i enkelte tilfelle, f.eks. i tilfelle det utvikles en betydelig gassmengde ved en eller flere elektroder, vil elektrodene 1, 2 og isolasjonsmaterialene 3, 4 normalt ligge tett sammenrullet om en akse 31 (fig. 5). På denne måte kan det oppnås en størst mulig elektrodeflate i et bestemt cellevolum.

Den sammenrullede elektrodeanordning 32 er fortrinnsvis anordnet i en sylindrisk beholder 34 (vist i fig. 5), som har de nødvendige tilkoblingsklemmer.

Som vist i fig. 3, må isolasjonsmaterialene 3,4, som adskiller elektrodene 1,2, fylle to oppgaver. Den første oppgave er å isolere elektroder med forskjellig potensial fra hverandre. Den andre oppgaven er dannelsen av hulrom 7, gjennom hvilke elektrolytten kan strømme. Ytterligere en funksjon av isolasjonsmaterialene 3,4 kan være adskillelse av løsninger som omgir de forskjellige elektrodene.

Som isolasjonsmateriale kan enhver kjemisk inert substans benyttes, som har en egnet form og materials substans. Som vist i fig. 4, kan isolasjonsmaterialene være vevnader, f.eks. fremstilt av kunststoff eller glassfibre, poröse 8 eller perforerte 10 isolasjonsmaterialer. Også ioneutvekslermembraner kan benyttes som isolasjonsmateriale.

Som nevnt ovenfor, har isolasjonsmaterialene 3,4 foruten sin isolerende funksjon også den funksjon å bidra ved dannelsen av hulrom 7. Til oppfyllelse av disse to funksjoner kan det benyttes to forskjellige isolasjonsmaterialer, hvorved det ene har isolasjonsfunksjon, mens det andre danner hulrom. Det kan også benyttes spesielt fremstilte materialer, f.eks. bølgeformede isolasjonsfolier (3, 4), som vist i fig. 3, eller vevede materialer 11, til oppfyllelse av begge funksjoner.

De materialer som benyttes til fremstilling av elektrodene, bør ha god elektrisk ledeevne, egnede elektrokjemiske egenskaper og i avhengighet av anvendelsen en egnet korrosjonsfasthet. De

flESTE metaller kan benyttes som elektrodemateriale, f.eks. platina, gull, palladium, kobber, nikkel, bly, tinn, kadmium eller en legering av disse metaller. Det kan også benyttes ikke-metalliske materialer, f.eks. carbon i form av et bøyelig sjikt, som kan være fremstilt ved avleiring av karbon på en passende, ledende basis, eller ved bruk av karbontråder, vevete eller sammenfiltrede karbontråder. Elektrodene kan også forsynes med spesielle belegg, f.eks. oksydert rutenium, blydioksyd eller oksydert nikkelhydroksyd. Som vist i fig. 4, kan materialene til fremstilling av elektrodene ha forskjellige materialstrukturer. De kan bl.a. være hele folier 9, perforerte folier 10 eller gas 11.

Beholderen hvor elektrodeanordningen er anbrakt, kan bestå av et valgfritt, inert materiale (med henblikk på elektrolytten og driftsbetingelsene), som har passende mekanisk styrke.

Elektrolytten for den her omtalte elektrolytiske celle kan være en oppløsning, en ren væske eller en blanding eller emulsjon av oppløsninger eller væsker.

For drift må hulrommene 7 i elektrodeanordningen fylles med elektrolytt. For dette formål kan man fortrinnsvis la elektrolytten strømme gjennom elektrodeanordningen i en av to hovedretninger. For det første kan man la elektrolytten strømme gjennom elektrodeanordningen parallelt med akse A-A'. I dette tilfelle er det nødvendig å lukke mellomrommet mellom elektrodeanordningen og cellebeholderens innervegg, slik at elektrolytten tvinges til å strømme gjennom elektrodeanordningen. For det annet kan man la elektrolytten strømme radiallyt gjennom elektroderrullen. I dette tilfelle må elektroderrullens akse 30 (fig. 5, 6) være hul eller ha en passende mekanisk struktur, slik at den radiale strømming av elektrolytten muliggjøres. Dessuten må elektrode- og isolasjonsmaterialene være gjennomslippelige for elektrolytten. Som skjematisk angitt i fig. 4, kan disse materialer være porøse (8) eller bestå av perforerte folier (10) eller gas (11).

Bruken av en elektrodeanordning ifølge oppfinnelsen i en elektrolytisk celle skal først beskrives i forbindelse med fig. 5,

som viser et tverrsnitt av cellen langs midtaksen (som A-A' i fig. 1). Elektrodeanordningen for den elektrolytiske celle omfatter en anode og en katode. Hver elektrode består av en nikkelfolie med dimensjonene 3000x150x0,1 mm. Isolasjonsmaterialene mellom elektrodene består av en duk av syntetiske fibre. Kjernen i den sammenrullede elektrodeanordningen er en nikkelaksel 31. Elektrodeanordningen 32 er viklet fast rundt nikkelakselen 31. Den således utformede elektroderull 31,32 er anordnet i en cellebeholder, som omfatter en rustfri sylinder 34, et øvre PVC-deksel 35 til lokalisering av øvre ende av nikkelakselen 31 og en hullet PVC-skive 36 som for lokalisering av nedre ende av nikkelakselen 31 er skrudd fast på denne. Nikkelakselen 31 er elektrisk forbundet med elektrodeanordningens 32 anode. Anodestrømtilførselen skjer via en skrue 37, som er festet til nikkelakselen. Elektrodeanordningens 32 katode er elektrisk forbundet med cellebeholderens cylinder 34. Strømforsyningen til katoden skjer via en skrue 38, som er festet til sylindren 34. Nikkelakselen 31 har en diameter på 22 mm og cellebeholderen har en diameter på 60 mm. Under drift pumpes elektrolytten inn i cellen gjennom en åpning 39 i nedre ende av cellebeholderen og flyter gjennom elektrodeanordningen 32 parallelt med nikkelakselen 31. Elektrolytten forlater cellen gjennom en åpning 40 i øvre ende av cellebeholderen.

Elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen kan benyttes til gjennomføring av elektrolytiske prosesser, f.eks. til elektrolytisk oksydasjon, som nærmere omtalt nedenfor.

Oksydasjon av etylamin til acetonitril: En oppløsning, som er 0,85 molar med henblikk på etylamin og 1 molar med henblikk på kaliumhydroksyd, pumpes kontinuerlig gjennom cellen. Strømtilførselen til cellen innstilles på en strømtetthet på ca. 2,33 mA pr. cm² (med en elektrodeflate på ca. 9000 cm²). Driftsspenningen ligger under elektrolysen mellom 1,8 og 2,0 V. Elektrolysen stanses etter 4 timer. Utbyttet av acetonitril ligger på 67,8%.

Oksydasjon av bensylalkohol til bensoesyre: Den elektrolytiske oppløsning (emulsjon) inneholder 0,5 mol bensylalkohol, 1,0 mol kaliumhydroksyd og 5 g sebacinsyre som emulgator i 500 ml vann. Under 260 minutter pumpes denne løsning kontinuerlig gjennom

cellen og cellen tilføres en strøm på 10 A. Oppløsningen innstilles deretter på $\text{pH} = 1$. Resultatet er et bensoesyreprecipitat med noe sebacinsyre. Av det tørkede utfellingsprodukt (ca. 25,8 g) kan det vinnes ren bensoesyre ved destillasjon av råproduktet. Utbyttet ligger på 8,0 g.

Nikkelelektrodeene ved ovenfor omtalte elektrodeanordning kan forbehandles, idet de f.eks. gis et belegg av nikkeloksyd, f.eks. ved elektrolytisk utfelling. Den elektrolytiske utfelling kan skje som følger: En vandig oppløsning som er 0,1 molar med henblikk på nikkelsulfat, 0,1 molar med henblikk på natriumacetat og 0,005 molar med henblikk på natriumhydroksyd, pumpes kontinuerlig gjennom cellen. En strøm på 50 A tilføres cellen under 5 sekunder, deretter ompolariseres og det tilføres igjen en strøm på 50 A med omvendt polaritet under 5 sekunder. Denne prosess gjentas fem ganger.

En celle med således forbehandlede celler kan f.eks. benyttes til oksydasjon av diaceton-L-sorbose (DAS) til diaceton-L-ketogulonsyre (DAG):

500 ml av en 30%-ig oppløsning DAS og 2 mol kaliumhydroksyd pumpes kontinuerlig gjennom cellen, samtidig som cellen tilføres en strøm på 50 A. Elektrolysen gjennomføres inntil det utvikles en betydelig mengde oksygen ved anoden. Oppløsningen kjøles deretter til 0°C og bringes langsomt på $\text{pH} = 1$. Det resulterende DAG-preparat filtreres og tørkes. Utbytte: 95%.

Fordelene ved foreliggende elektrodeanordning kan forklæres slik:

Den lagdelte struktur av elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen (5, fig. 1) gjør det mulig å benytte meget tynne, til og med mekanisk ömfintlige materialer.

Med elektrodeanordningen 5 ifølge oppfinnelsen kan så tredimensionale strukturer, som den sammenrullede elektrodeanordning 6, pakkes i beholdere, hvorved det oppnås stor elektrodeoverflate pr. celle volumenet. Derved dannes en stiv, selvbærende elektrodeanordning 6 (fig. 2) med en deformerbar elektrodeanordning 5 (fig. 1).

144357

8

Ved aksial strømming av elektrolytt gjennom elektrodeanordningen vil det usedvanlig gunstige forhold mellom strekningens bredde (elektrodenes lengde) og strekningens lengde (elektrodenes bredde), redusere elektrolyttens oppholdstid i cellen til et minimum.

Med elektrodeanordningen 5 (fig. 1) ifølge oppfinnelsen kan det opprettes meget korte elektrodeavstander. Derved kan den inaktive mengde av elektrolytten og det dermed forbundne energitap reduseres til et minimum. Som følge av den ringe elektrodeavstand kan også konveksjonsforholdene ved begge elektrodene begünstiges, hvis det utvikles gass ved minst en elektrode.

En viktig fordel ved elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen ligger i det forhold at det oppnås en jevn masseoverføring over hele elektrodeoverflaten. Dette oppnås ved turbulensen i elektrodestrømmingen, som forårsakes av isolasjonsmaterialene 3,4, f.eks. en duk.

Elektrodeanordningen 5 ifølge oppfinnelsen gjør det dessuten mulig å gjennomføre strømtilførselen til elektrodene slik at det oppnås en meget homogen potensialdifferanse- og strømfordeling.

Elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen kan foruten til elektroorganiske prosesser også benyttes til en rekke andre elektrokjemiske prosesser.

Ved den enkle elektrodeanordning i cellen ifølge fig. 5, vil en økning av driftsstrømmen begrenses ved spenningsfallet langs elektrodene.

I det følgende skal et utførelseseksempel av elektrodeanordningen ifølge oppfinnelsen, med hvilken bl.a. denne begrensning kan oppheves, bli nærmere omtalt.

Fig. 8 viser at elektrolytten, som ved utførelsesform 1, føres gjennom boringene 54 i akselen 51 inn i cellens elektroderull 44. Fig. 6 viser elektrodeanordningen, som benyttes til dannelsen av elektroderullen 44. Denne elektrodeanordning omfatter 6

deler: en anode og en katode, begge fremstilt av elektrodestrimler, som langs en kant har åpninger 72; to isolasjonsmaterialer 3,4 og to endetetningsstrimler 73,74. Disse endetetningsstrimler fremstilles av et ledende materiale, f.eks. metall. Avtettingen av elektroderullen i aksial retning kan bedres med en tetningsmasse 75. Fig. 6 viser den nødvendige overlapping av de forskjellige deler i elektrodeanordningen, før denne rulles sammen. Fig. 7 viser elektrodeanordningen rullet rundt akselen 51. Tetningsstrimlene må ha en passende tykkelse, slik at endene av elektroderullen blir massive og ugjennomtrengelige for elektrolytten. Fig. 8 viser at elektrolytten, som pumpes gjennom boringene 54 i akselen 51, føres inn i elektroderullen gjennom innløpsåpningen 72 til en av elektrodene og fordeles i elektroderullen. Åpningene 72 i overflaten av elektroderullen tettes med en passende tetning 76, slik at elektrolytten ikke kan unnvike gjennom disse åpningene. Elektrolytten strømmes videre gjennom elektroderullen, som antydnet i fig. 8 ved strømningsbanen 77, og forlater den gjennom utløpsåpningen 72 i den andre elektroden.

Strømforsyningen av cellen skjer via samleskinner 78,79, som er montert direkte på endene av elektroderullen. Denne utførelse av de elektriske tilknytninger gjør det mulig å gjennomføre strömtilførsel over hele elektrodekantenes lengde. Derved blir det mulig å forstørre elektrodene lengder, hhv. elektrodeanordningens diameter, i prinsippet etter ønske uten at cellens funksjon blir skadelidende.

Materialene til fremstilling av elektroderullen som vist i fig. 7 er følgende:

Isolasjonsmaterialene 3,4 er som omtalt ovenfor. Elektrodene 70,71 kan bestå av de ovenfor omtalte materialer. Langs en av deres kanter og fordelt over hele deres lengde må de dog ha åpninger 72. Disse åpninger tjener til fordeling av elektrolytten som pumpes inn i elektrodeanordningen gjennom boringene 54 i akselen 51. Åpningene 72 i den ene elektroden virker som innløpsåpninger og åpningene i den andre elektrode som utløpsåpninger. Elektroderullens stilling på akselen 51 gjør det mulig for elektrolytten å strømme ubehindret gjennom akselens boringer 54 og gjennom innløpsåpningene 72. Langs hver elektrodekant som er

forsynt med åpninger 72, er det montert hver sin tetningsstrimmel 73,74 i elektrodeanordningen. Disse strimler må være av et materiale som er elektrisk ledende, korrosjonssikkert og ugjenomtremelig for elektrolytten. Tetningsstrimlene har hensiktsmessig en tykkelse på ca. det dobbelte av et sjikt isolasjonsmateriale pluss en materialtykkelse av elektrodematerialet. Tetningsstrimlene virker dels som elektrisk forbindelse mellom samleskinnene og hele elektrodelen, og dels som tetning av elektroderullen, slik at elektrolytten ikke kan strømme ut i aksial retning gjennom endene av elektroderullen.

Med denne andre utførelsesform oppnås de ovenfor angitte egenskaper a-d på følgende måte:

Egenskap a) oppnås ved den ovenfor omtalte strømforsyningsmåte, som i prinsippet muliggjør bruk av elektroder med valgfri lengde og bruk av elektroderuller med valgfri diameter. Dette muliggjør i prinsippet en valgfri økning av strømpassasjen gjennom cellen med bare en elektroderull, i motsetning til utførelsesform 1, hvor det kreves flere elektroderuller til dette. Egenskap b) oppnås ved bruk av den hule akselen med borer 54 og elektrodene med åpninger 72. Egenskap c) oppnås ved at elektrodene utgjør hovedmassen i cellen. Egenskap d) oppnås ved at det til fremstilling av cellen kan brukes en enkel viklingsanordning.

Med det ovenfor omtalte utførelseseksempel av en elektrolytisk celle kan det blandt andre elektrolytiske prosesser også gjennomføres elektrolytisk oksydasjon, som beskrevet som eksempel på anvendelsen av cellen ifølge fig. 5.

P a t e n t k r a v

1. Elektrodeanordning for elektrolytiske celler, fortrinnsvis til oksydering av diaceton-L-sorbose til diaceton-L-ketogulonsyre, hvilken anordning består i det minste av en elektroderull (44) som dannes ved spiralformet oppvikling av en bøyelig sjiktvis anordning av elektrodesjikt samt innlegg som holder disse på avstand og forhindrer en direkte elektrisk kontakt mellom disse, hvorav i det minste én er ionegjennomtrengelig, og elektrodene og innleggene som distanserer disse, har former og materialstrukturer som sammenvirkende muliggjør en elektrolytisk strømning gjennom elektroderullen, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektroderullens (44) elektroder (70, 71) er innbyrdes aksialt forskjøvet slik at det på hver aksiale ende av rullen står til rådighet en strimmel av en elektrode over hvis hele lengde elektrisk energi kan tilføres elektroden.
2. Elektrodeanordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det på hver langsside av den sjiktvis anordning er anordnet en strimmel (73, 74) av et elektrisk ledende materiale, hvilken strimmel overlapper en lengdekant av en elektrode og står i direkte elektrisk kontakt med denne.
3. Elektrodeanordning ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at de elektrisk ledende strimler (73, 74) avtetter elektroderullens (44) to aksiale ender.

144357

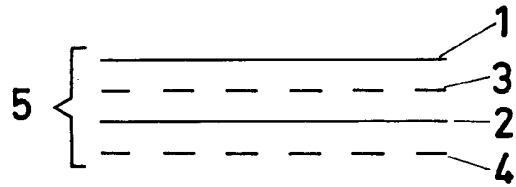


Fig. 1

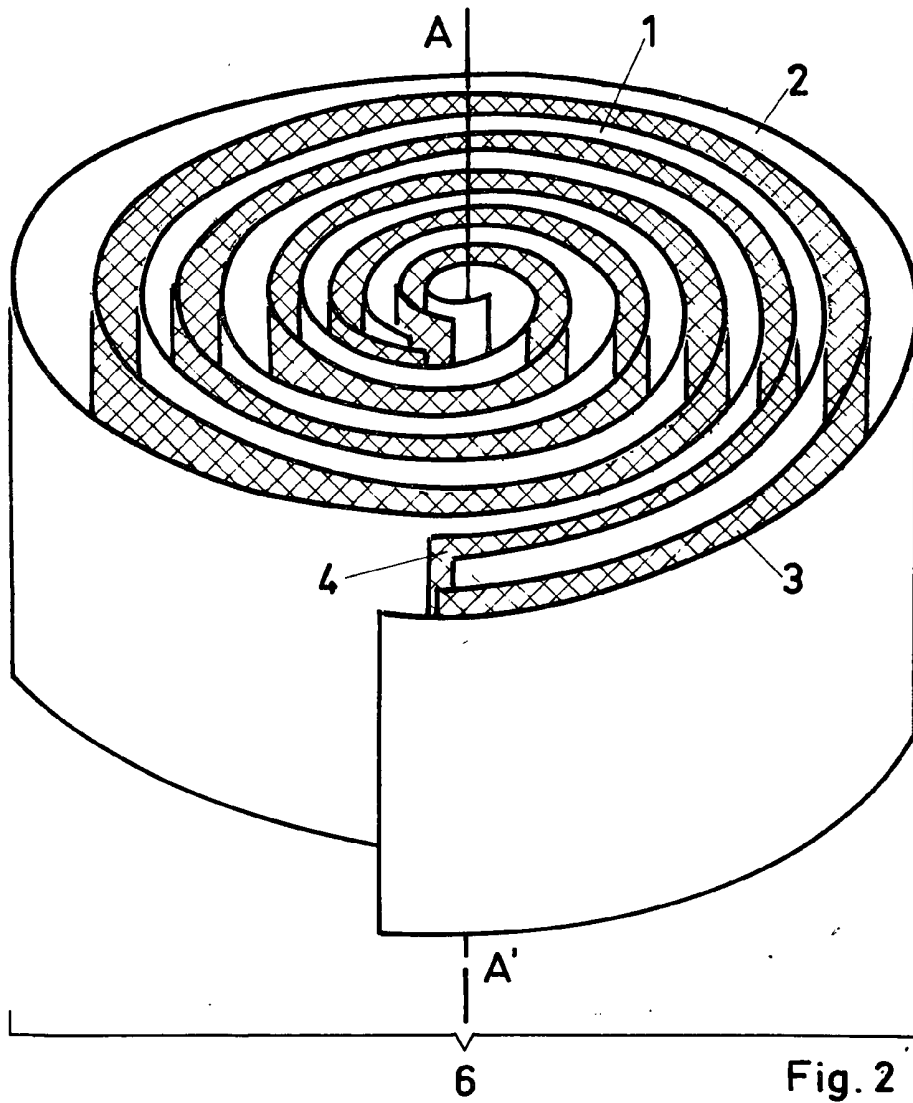


Fig. 2

144357

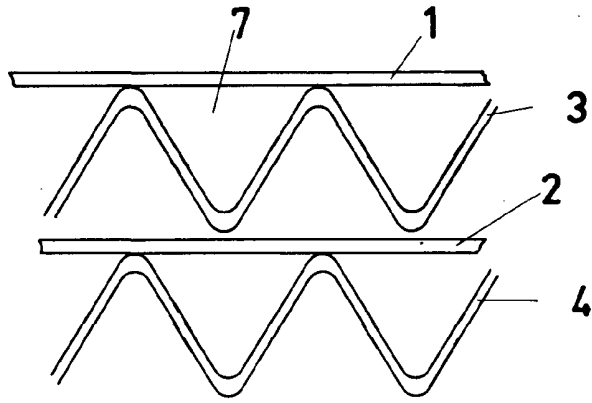


Fig. 3

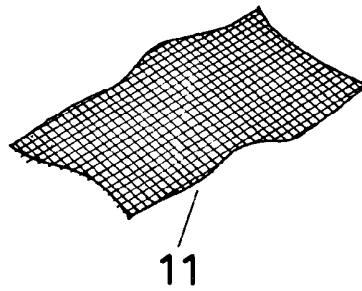
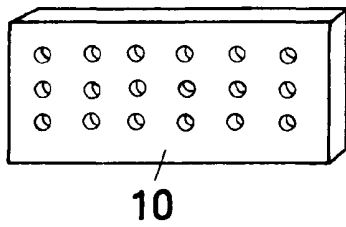
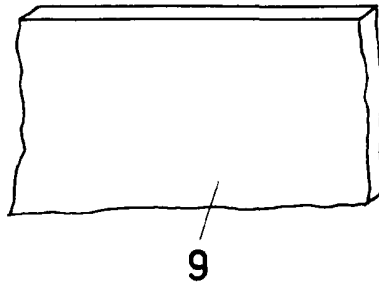
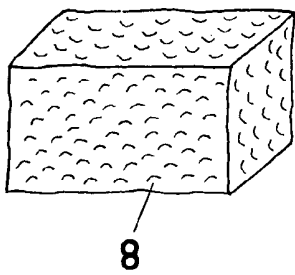


Fig. 4

144357

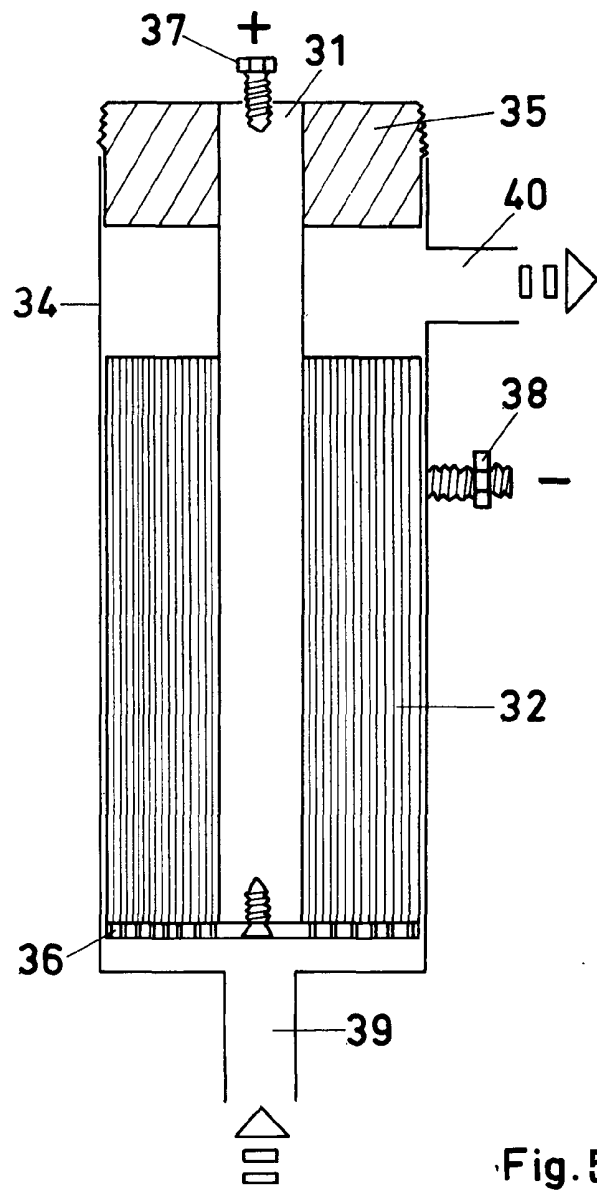


Fig. 5

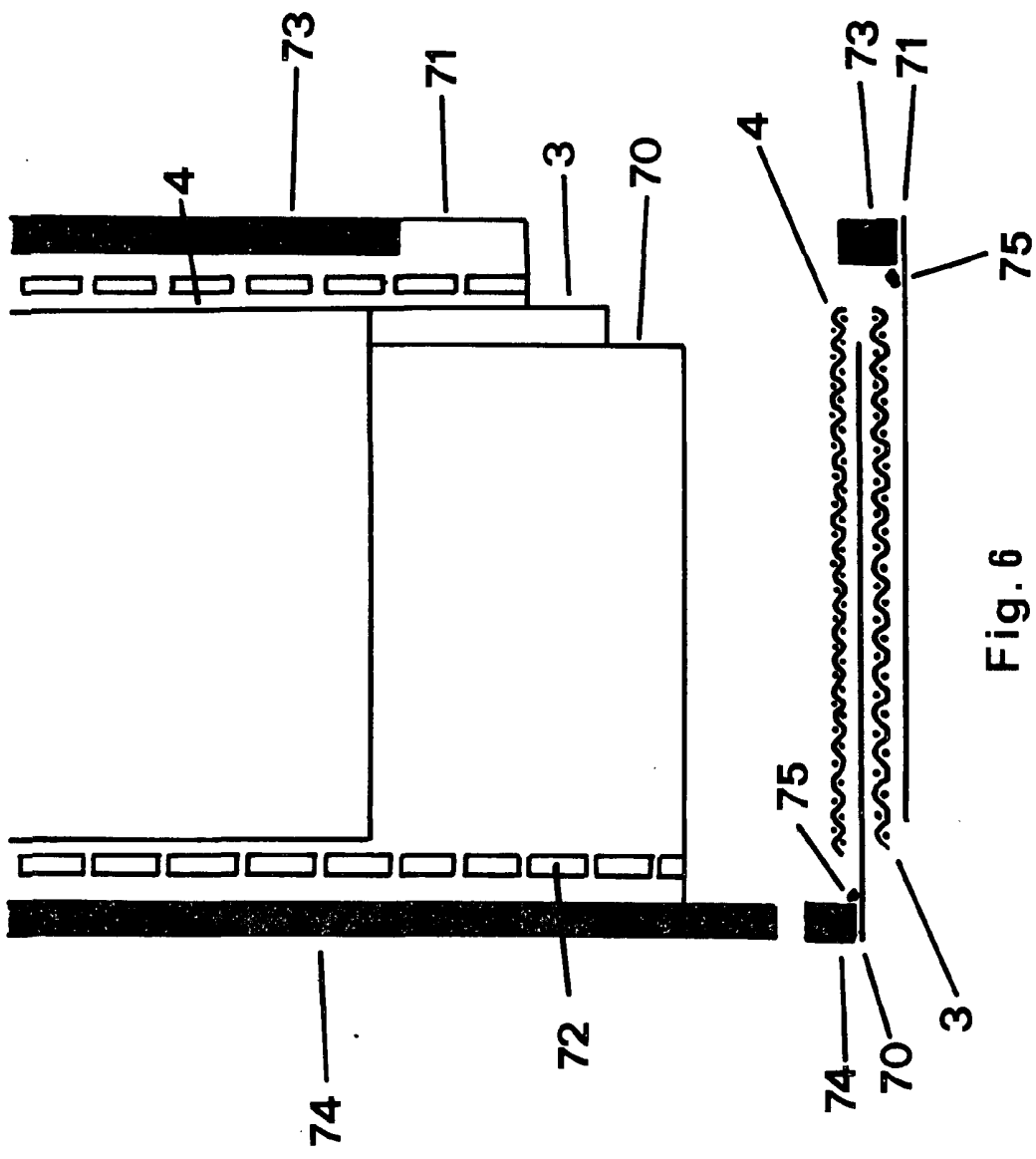


Fig. 6

144357

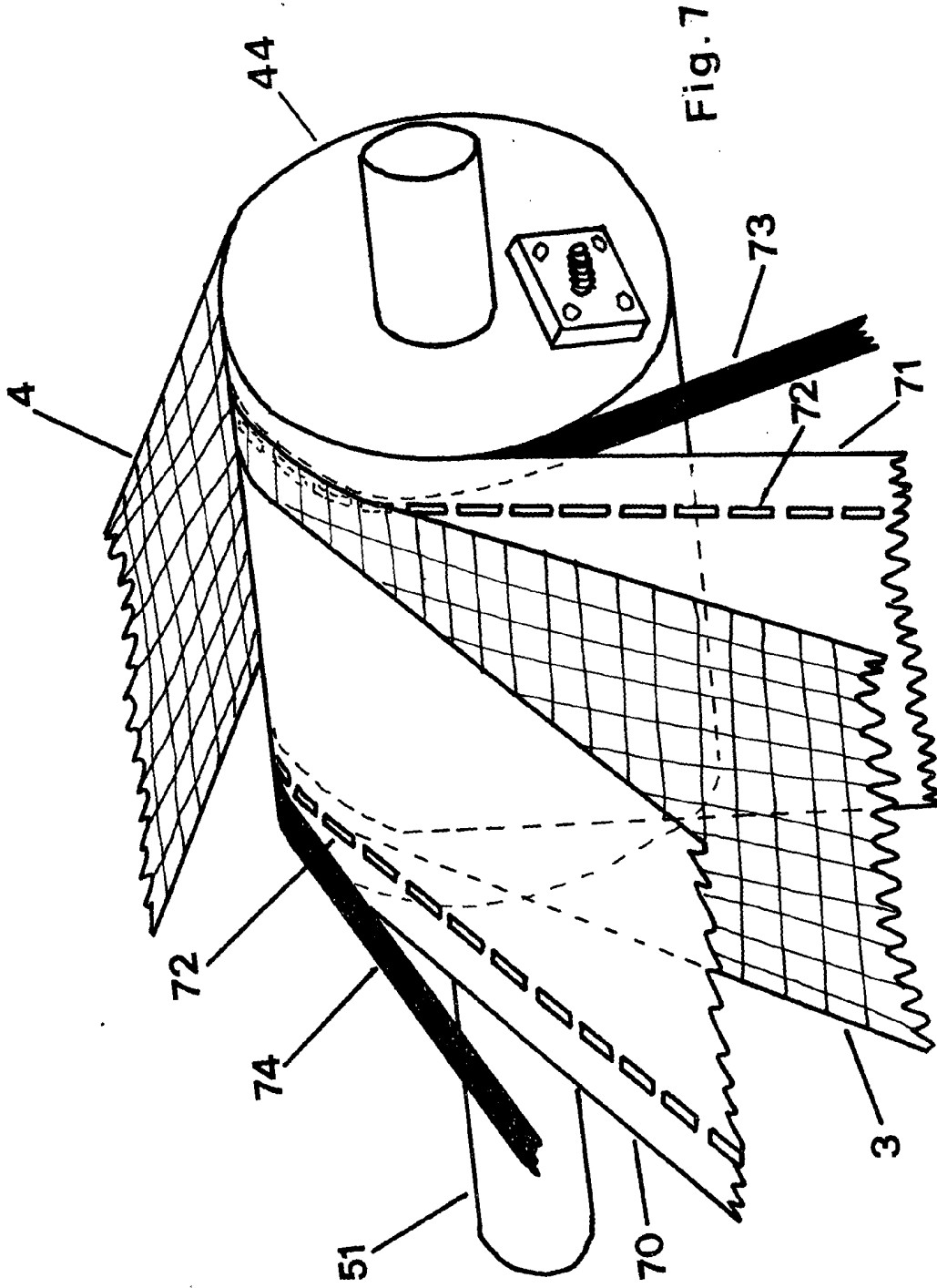


Fig. 7

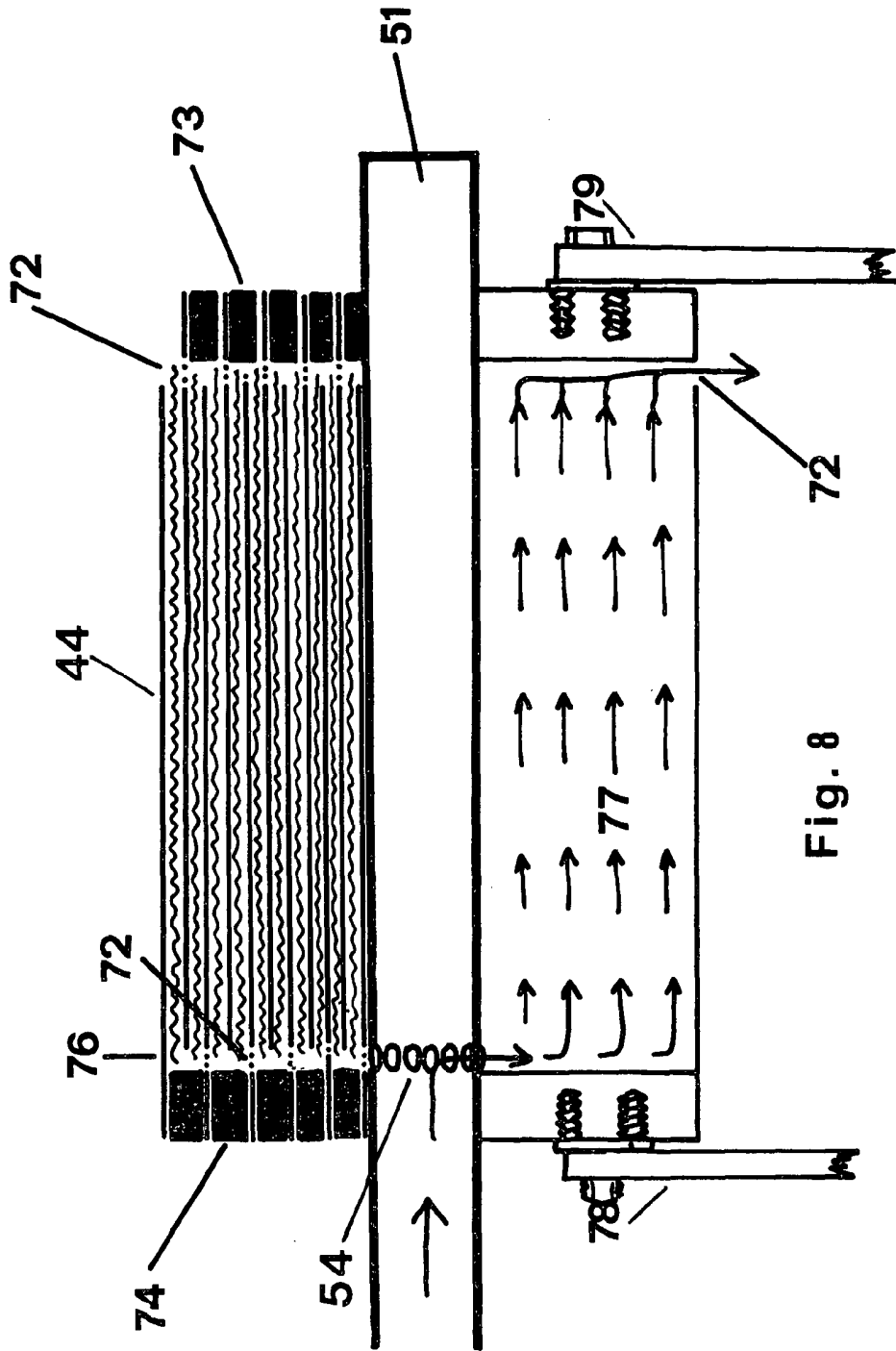


Fig. 8