

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 946 789 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(51) Int Cl.7: **C25B 1/00**, C25B 15/08,
C25B 9/00

(21) Anmeldenummer: **97951949.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/06538

(22) Anmeldetag: **21.11.1997**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/24949 (11.06.1998 Gazette 1998/23)

(54) **VERFAHREN ZUM DURCHFÜHREN VON CHEMISCHEN REAKTIONEN IN EINER
ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE**

PROCESS FOR CARRYING OUT CHEMICAL REACTIONS IN AN ELECTROCHEMICAL CELL

PROCEDE POUR METTRE EN OEUVRE DES REACTIONS DANS UNE CELLULE
ELECTROCHIMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB SE

(30) Priorität: **02.12.1996 DE 19649832**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(73) Patentinhaber: **Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft
60325 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **ANASTASIJEVIC, Nikola**
D-63674 Altenstadt (DE)
• **LAIBACH, Stefan**
D-36419 Geismar (DE)
• **WERNER, Dietrich**
D-64409 Messel (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 150 017 **DE-A- 4 119 836**

EP 0 946 789 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Umsetzen eines Gases oder Gasgemisches in Gegenwart einer ionenleitenden Flüssigkeit in einer elektrochemischen Zelle mit mindestens zwei Elektroden, nämlich mindestens einer Anode und mindestens einer Kathode, wobei zwischen der Kathode und der Anode eine von außen angelegte elektrische Gleichspannung wirkt und durch die ionenleitende Flüssigkeit ein Gleichstrom fließt.

[0002] Ein Verfahren dieser Art ist im deutschen Patent 195 04 920 beschrieben. Hierbei enthält die elektrochemische Zelle eine wäßrige Ammoniumsulfid-Lösung, welche die Elektroden-Oberflächen praktisch vollständig bedeckt. Freien Sauerstoff enthaltendes Gas kommt durch eine Gasdiffusionskathode mit der Lösung in Kontakt, wobei sich Ammoniumpolysulfid als Produkt bildet. Hierbei zeigt es sich, daß der Flüssigkeitsstand in der Zelle nicht beliebig hoch gewählt werden kann, weil sonst störende Undichtigkeiten auftreten. Ferner wird durch einen hohen Flüssigkeitsstand die Stromspannungs-Charakteristik der Zelle ungünstig beeinflusst.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die elektrochemische Umsetzung von Gasen mit Flüssigkeiten auch in Gegenwart von Katalysatoren auf kostengünstige Weise mit hohen Umsätzen betriebssicher auch bei hohem Druck durchführen zu können. Erfindungsgemäß gelingt dies beim eingangs genannten Verfahren dadurch, daß sich im unteren Bereich der Zelle ein Sumpf aus der ionenleitenden Flüssigkeit befindet, in welchen die Elektroden eintauchen, daß sich mindestens 20 % der gesamten Oberfläche mindestens einer der Elektroden außerhalb des Sumpfes in einem vom Gas oder Gasgemisch durchströmten oberen Bereich befinden und daß der obere Bereich mit der ionenleitenden Flüssigkeit berieselt oder besprüht wird, wobei man die Elektrodenoberfläche mindestens teilweise benetzt, während das Gas oder Gasgemisch an der Elektrodenoberflächen entlangströmt. Auf diese Weise können unterschiedliche Gase und Flüssigkeiten zur Reaktion gebracht werden. Üblicherweise wird dabei das Gas oder Gasgemisch oxidiert oder reduziert.

[0004] Alle oder zumindest ein Teil der Elektroden steht senkrecht im Sumpf der ionenleitenden Flüssigkeit, wobei durch diesen Sumpf der Stromfluß zwischen den Elektroden gesichert wird. Zumeist werden sich 20 - 95 % der gesamten Oberfläche mindestens einer der Elektroden oberhalb des Sumpfes befinden. Eine der Möglichkeiten ist auch, daß entweder die Anode oder die Kathode vollständig von der Flüssigkeit des Sumpfes bedeckt ist. Die Elektroden können nicht nur platten- oder zylinderförmig ausgebildet sein, man kann eine Elektrode auch als stromleitende Schüttung oder geordnete Packung von sich berührenden, stromleitenden Elementen ausbilden. Eine solche Schüttung oder Packung kann zusätzlich eine Beschichtung mit Katalysator

aufweisen.

[0005] Zwischen der Anode und der Kathode der Zelle wird von außen eine Gleichspannung angelegt, die in weitem Bereich gewählt werden kann. Die Spannung zwischen benachbarten Anoden und Kathoden kann zwischen 0,01 und 100 V liegen, üblicherweise liegen diese Spannungen im Bereich von 0,1 bis 10 V.

[0006] Ein großer Teil der gesamten Elektrodenoberfläche befindet sich außerhalb des Flüssigkeitssumpfes und wird von der als Elektrolyt dienenden Flüssigkeit besprüht oder berieselt. Gleichzeitig kommt das in die Zelle geleitete Gas in Kontakt mit den Oberflächen der Elektroden, die sich außerhalb des Sumpfes befinden. Hierbei ist es nicht wichtig, in welche Richtung das Gas strömt. Das Gas kann zunächst in den unteren Bereich der Zelle in den Flüssigkeitssumpf eingeleitet werden und aufwärts strömen oder aber man leitet das Gas, ohne es durch den Sumpf zu führen, in den oberen Bereich der Zelle zu den besprühten oder berieselten Elektroden. Mit dem Gas kann eine Komponente für die in der Zelle durchzuführende Umsetzung, zum Beispiel Sauerstoff oder Wasserstoff, herangeführt werden. Somit kann man als Gas zum Beispiel Luft, O_2 , H_2S , NH_3 , SO_2 , SO_3 oder ein Synthesegas-Gemisch ($CO + H_2$) oder auch Gemische dieser Gase in die Zelle leiten.

[0007] Bei der in der Zelle befindlichen ionenleitenden Flüssigkeit, die auch als Elektrolyt dient, wird es sich üblicherweise um eine organische oder anorganische Lösung oder um eine Schmelze handeln.

[0008] Die Elektroden können aus unterschiedlichen Materialien bestehen, sie können zum Beispiel aus Metalllegierungen,

[0009] Mischoxiden oder kohlenstoffhaltig ausgebildet sein. Wenn das Elektrodenmaterial nicht selbst katalytisch wirkt, kann ein Katalysator zum Beispiel als Beschichtung auf einem elektrisch leitenden Träger aufgebracht werden. Auf diese Weise können sowohl Kathoden als auch Anoden für verschiedene Reaktionen speziell ausgebildet werden. Möglich ist ferner, daß sich Elektroden während der Umsetzung verbrauchen und als sogenannte Opfer-Elektroden wirken. Wenn man mit kohlenstoffreichen Elektroden arbeitet, kann es zweckmäßig sein, deren Oberfläche zu hydrophobisieren, was in bekannter Weise durch teilweises Bedecken der Oberfläche mit Polytetrafluorethylen gelingt.

[0010] Wenn man die Zelle in mehrere Reaktionsräume mit teilweisem Flüssigkeitsaustausch unterteilen will, kann man dies durch ein Diaphragma oder auch mehrere Diaphragmen erreichen, die in an sich bekannter Weise porös und flüssigkeitsdurchlässig sind. Eine weitere Möglichkeit der Unterteilung besteht darin, ionenselektive Membranen zu verwenden, die ebenfalls an sich bekannt sind.

[0011] Das gewünschte Produkt der Umsetzung in der Zelle kann sich in der aus der Zelle abgezogenen Flüssigkeit oder im abgezogenen Abgas oder aber auch sowohl im Abgas als auch in der Flüssigkeit befinden. Die Abtrennung und Konzentrierung des Produkts er-

folgt dann in an sich bekannter Weise.

[0012] Die Regelung der erstrebten Umsetzung oder Umsetzungen erfolgt z. B. durch Variieren der Gas- und/oder Flüssigkeitszufuhr sowie auch durch den Stromfluß in der Zelle und die von außen angelegte elektrische Spannung. Ferner kann man das Redox-Potential im Elektrolytsumpf messen und als Regelungsgröße verwenden.

[0013] Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine erste Variante der elektrochemischen Zelle in schematischer Darstellung,

Fig. 2 eine zweite Variante der Zelle,

Fig. 3 eine dritte Variante der Zelle,

Fig. 4 einen horizontalen Schnitt nach der Linie IV-IV in Fig. 3,

Fig. 5 den horizontalen Schnitt durch eine Zelle ähnlich Fig. 3,

Fig. 6 eine Zelle mit bipolaren Elektroden und

Fig. 7 eine Zelle mit einer Gasdiffusionselektrode.

[0014] Gemäß Figur 1 befindet sich die elektrochemische Zelle in einem flüssigkeits- und gasdichten Gehäuse (1) und weist eine Anode (2) und eine Kathode (3) auf. Die beiden Elektroden sind mit einer äußeren, nicht dargestellten Gleichspannungsquelle verbunden. Im unteren Bereich der Zelle befindet sich ein Flüssigkeitssumpf (4), dessen Flüssigkeitsoberfläche durch eine gestrichelte Linie (5) angedeutet ist. Die Flüssigkeit dient als Elektrolyt, sie wird teilweise im Kreis geführt und zu diesem Zweck durch die Leitung (7), die Pumpe (8), die Rückleitung (9) und den Verteiler (10) zurückgeführt und von oben auf die Elektroden gesprüht. Einen Teil der Flüssigkeit zieht man als Produkt durch die Leitung (12) ab und führt dem Kreislauf frische Flüssigkeit durch die Leitung (13) zu. Ein Gas oder ein Gasgemisch führt man in der Leitung (15) heran und läßt es zunächst in den Sumpf (4) eintreten, bevor es aufwärts zwischen den besprühten Elektroden strömt, wobei die gewünschte Reaktion stattfindet. Abgas entfernt man aus dem Gehäuse (1) durch die Leitung (11). Je nach der Art der Umsetzung kann dieses Gases ebenfalls als Produkt betrachtet werden.

[0015] Wie in Figur 1 zu sehen ist, befindet sich nur der untere Teil der Elektroden (2) und (3) im Elektrolytsumpf (4), wobei durch diesen Sumpf zwischen den Elektroden ein Strom fließen kann. Mindestens 20 % der gesamten Oberfläche der Elektroden befindet sich oberhalb des Sumpfes (4), wobei diese Oberflächen durch die vom Verteiler (10) ausgehenden Flüssigkeitströpfchen mindestens teilweise benetzt werden. Gleich-

zeitig strömt das aus der Leitung (15) kommende Gas oder Gasgemisch aufwärts entlang der benetzten Elektrodenoberflächen. Zumeist werden sich 20 bis 95 % der gesamten Oberfläche der Elektroden oberhalb des Sumpfes (4) befinden.

[0016] Bei der Zelle der Figur 2 ist eine der Elektroden, in diesem Fall die Kathode (3a), als flüssigkeits- und gasdurchlässige Schüttung oder Packung ausgebildet, wobei die Elemente untereinander elektrisch leitenden Kontakt haben. Die Anode (2) wird durch eine horizontale Platte gebildet, die sich vollständig im Sumpf (4) befindet. Die Oberfläche (5) des Sumpfes reicht bis zum unteren Bereich der Kathode (3a). Die Gaszufuhr erfolgt durch die Leitung (15) und die übrigen Teile der Anordnung haben die bereits zusammen mit Figur 1 erläuterte Bedeutung.

[0017] Bei der Zelle der Figur 3 wird die Anode durch mehrere vertikale, parallel Platten (2a) gebildet, deren unterer Bereich in den Flüssigkeitssumpf (4) hineinreicht. Die Kathode (3) ist als horizontale, im Sumpf (4) befindliche Platte ausgebildet. Die übrigen Teile der Anordnung der Figur 3 wurden bereits zusammen mit Figur 1 erläutert, die Kreislaufpumpe (8) wurde in Figur 3 zur Vereinfachung weggelassen. Im Horizontalschnitt der Figur 4 sind die vertikalen Anodenplatten (2a) ebenfalls zu sehen. Abweichend von Figur 3 und 4 kann man die Anode auch als mehrere konzentrische Zylinder (2b) ausbilden, die unten und oben offen sind und teilweise im Elektrolytsumpf stehen. Im übrigen kann eine solche Zelle entsprechend Figur 3 ausgebildet sein. Abweichend von der Darstellung in den Fig. 3 bis 6 kann der elektrische Pluspol an die gezeichnete Anode und der Minuspol an die gezeichnete Kathode gelegt werden, ohne die Zelle ansonsten zu verändern.

[0018] Figur 6 zeigt eine Zelle mit bipolaren Elektroden, die als parallele, vertikale Platten ausgebildet sein können und zwischen der Endanode (2) und der Endkathode (3) stehen. Abweichend davon können bipolare Elektroden auch als konzentrische Zylinder ausgebildet sein. Die übrigen Teile der Anordnung gemäß Figur 6 wurden bereits zusammen mit Figur 1 erläutert.

[0019] Gemäß Figur 7 befindet sich im Gehäuse (1) eine Gasdiffusionskathode (3b), zu der ein flüssigkeitsfreier Gasraum (17) gehört. Das Gas wird durch die Leitung (15a) zugeführt und durch die Leitung (15b) abgezogen. Im Gasraum (17) kommt ein Teil des Gases durch die poröse Struktur der Gasdiffusionskathode (3b) mit dem Elektrolyten in Kontakt, der sich im Sumpf (4) befindet und aus dem Verteiler (10) versprüht wird. Innerhalb der Struktur der Kathode (3b) kommt es so zum Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit ohne daß aber störende Mengen an Gas oder Flüssigkeit die Kathodenstruktur völlig durchdringen. In an sich bekannter Weise kann die Gasdiffusionskathode (3b) aus einem Metallnetz und einem daran befestigten Kohlenstofftuch bestehen. Vorteilhafterweise sind die Fasern des Kohlenstofftuchs zumindest teilweise hydrophobisiert, wie es ebenfalls bekannt ist.

Beispiel 1:

[0020] Im Labor wird mit einer Anordnung entsprechend Fig. 3 gearbeitet, doch wird die dort beschriebene Kathode (3) nun zur Anode. Die Anode ist horizontal liegend und im Sumpf (5) voll eingetaucht angeordnet, sie besteht aus einer Kreisscheibe aus Titan-Streckmetall, das mit Platin aktiviert ist, der Durchmesser beträgt 100 mm und die Dicke 1 mm. Die Kathode wird durch 8 parallele, vertikale Platten von 90 mm Höhe und 50 mm Breite gebildet, die einen Abstand von 4 mm haben und die miteinander elektrisch leitend verbunden sind. Die Kathodenplatten bestehen aus Titan-Streckmetall, das mit Platin aktiviert ist. Die Kathodenplatten tauchen 20 mm in den Elektrolytsumpf ein. Der Behälter (1) ist aus Glas.

[0021] Die Kathodenplatten werden mit einer wäßrigen Lösung von oben berieselt, die pro Liter 5 g NaOH und 6,3 g Na_2SO_3 enthält und eine Temperatur von 50°C aufweist. Durch die Leitung (15) wird Luft zugeführt und die Abluft der Leitung (11) teilweise zur Leitung (15) zurückgeführt. Die Menge des Kreislaufgases beträgt 450 Ni/h , Frischluft wird in einer Menge von 100 Ni/h dem Kreislaufgas zugemischt. Die Gaszufuhr in den Sumpf (4) erfolgt 10 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel (5), die im Umlauf befindliche Flüssigkeitsmenge beträgt 4 l, das Ziel des Verfahrens ist die Oxidation von Sulfitionen zu Sulfationen.

[0022] Ein erster Versuch erfolgte mit einem Strom von 1A, zur Kontrolle wurde ein zweiter Versuch stromlos durchgeführt, und schließlich arbeitete man in einem dritten Versuch ganz ohne Elektroden. Nach einer Versuchsdauer von jeweils 2 Stunden waren folgende Anteile der Sulfitionen zu Sulfationen oxidiert:

1.	Versuch	66 Gew.-%
2.	Versuch	17 Gew.-%
3.	Versuch	5 Gew.-%

Beispiel 2:

[0023] Man arbeitet im Labor mit einer Apparatur gemäß Fig. 2, wobei die Anode (2) durch ein kreisförmiges Grafitvlies von 100 mm Durchmesser und einer Dicke von 25 mm gebildet wird, das sich horizontal im Sumpf (4) des Glasbehälters (1) erstreckt. Die Kathode (3a) wird durch vier übereinander liegende Grafitvlieslagen mit einer Gesamthöhe von 100 mm gebildet, wobei sich am unteren und oberen Ende der Kathode zur Stabilisierung ein Polypropylnetz befindet. Die Kathode (3a) ist 20 mm tief in den Sumpf (4) eingetaucht, der Durchmesser der Kathode beträgt ebenso wie der Innendurchmesser des Behälters (1) 120 mm.

[0024] Eine wäßrige Lösung von 4,2 g/l NaOH und 8,5 g/l Na_2SO_3 wird in einer Menge von 4 l im Umlauf gehalten und auf die Kathode (3a) gesprüht, die Begasung erfolgt wie im Beispiel 1. Ebenso wie im Beispiel 1 wer-

den drei verschiedene Versuche von jeweils 2 Stunden Dauer durchgeführt und folgende Ergebnisse bezüglich des Anteils der zu Sulfationen oxidierten Sulfitionen gefunden:

1.	Versuch (Strom 1A)	47 Gew.-%
2.	Versuch (stromlos)	9 Gew.-%
3.	Versuch (ohne Elektroden)	3 Gew.-%

Patentansprüche

- Verfahren zum Umsetzen eines Gases oder Gasgemisches in Gegenwart einer ionenleitenden Flüssigkeit in einer elektrochemischen Zelle mit mindestens zwei Elektroden, nämlich mindestens einer Anode und mindestens einer Kathode, wobei zwischen der Kathode und der Anode eine von außen angelegte elektrische Gleichspannung wirkt und durch die ionenleitende Flüssigkeit ein Gleichstrom fließt, dadurch gekennzeichnet, daß sich im unteren Bereich der Zelle ein Sumpf aus der ionenleitenden Flüssigkeit befindet, in welchen die Elektroden eintauchen, daß sich mindestens 20 % der gesamten Oberfläche mindestens einer der Elektroden außerhalb des Sumpfes in einem vom Gas oder Gasgemisch durchströmten oberen Bereich befinden und daß der obere Bereich mit der ionenleitenden Flüssigkeit berieselt oder besprüht wird, wobei man die Elektrodenoberfläche mindestens teilweise benetzt, während das Gas oder Gasgemisch an der Elektrodenoberflächen entlangströmt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch im Kontakt mit der Flüssigkeit und den Elektroden oxidiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch im Kontakt mit der Flüssigkeit und den Elektroden reduziert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß sich 20 bis 95 % der gesamten Oberfläche mindestens einer der Elektroden oberhalb des Sumpfes aus der ionenleitenden Flüssigkeit befinden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mindestens eines Teils der Elektroden katalytisch wirksam ausgebildet ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, wobei die Gasdiffusionselektrode einerseits mit einer vom Gas oder Gasgemisch durchströmten

Gaskammer in Kontakt steht und die andere Seite der Elektrode mit der Flüssigkeit berieselt oder besprüht wird.

Claims

1. A process for reacting a gas or gas mixture in the presence of an ion-conducting liquid in an electrochemical cell having at least two electrodes, namely at least one anode and at least one cathode, wherein an externally-applied electrical d.c. voltage acts between the cathode and the anode and a direct current flows through the ion-conducting liquid, characterised in that in the lower region of the cell there is a sump of the ion-conducting liquid, into which the electrodes dip, that at least 20% of the entire surface of at least one of the electrodes is located outside the sump in an upper region through which the gas or gas mixture flows, and that the upper region is sprinkled or sprayed with the ion-conducting liquid, the electrode surface being at least partially wetted, while the gas or gas mixture flows along the electrode surfaces. 5
2. A process according to Claim 1, characterised in that the gas or gas mixture is oxidised in contact with the liquid and the electrodes. 10
3. A process according to Claim 1, characterised in that the gas or gas mixture is reduced in contact with the liquid and the electrodes. 15
4. A process according to Claim 1 or one of the following claims, characterised in that 20 to 95% of the entire surface of at least one of the electrodes is located above the sump consisting of the ion-conducting liquid. 20
5. A process according to Claim 1 or one of the following claims, characterised in that the surface of at least part of the electrodes is formed to be catalytically effective. 25
6. A process according to Claim 1 or one of the following claims, characterised in that at least one electrode is in the form of a gas diffusion electrode, the gas diffusion electrode being in contact firstly with a gas chamber through which gas or gas mixture flows and the other side of the electrode being sprinkled or sprayed with the liquid. 30

électrodes, à savoir au moins une anode et au moins une cathode, une tension électrique continue appliquée de l'extérieur agissant entre la cathode et l'anode et un courant continu passant dans le liquide conduisant les ions, caractérisé en ce qu'il se trouve dans la partie inférieure de la pile un bain de liquide conduisant les ions dans lequel plongent les électrodes, en ce qu'au moins 20 % de toute la surface d'au moins l'une des électrodes se trouvent à l'extérieur du bain dans une partie supérieure dans laquelle passe le gaz ou le mélange gazeux, et en ce que la partie supérieure est arrosée de liquide conduisant les ions ou en est pulvérisée, la surface de l'électrode étant au moins partiellement mouillée tandis que le gaz ou le mélange gazeux passe le long des surfaces de l'électrode.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz ou le mélange gazeux est oxydé au contact du liquide et des électrodes. 25
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz ou le mélange gazeux est réduit au contact du liquide et des électrodes. 30
4. Procédé suivant la revendication 1 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce que de 20 à 95 % de toute la surface d'au moins l'une des électrodes se trouvent au-dessus du bain en le liquide conduisant les ions. 35
5. Procédé suivant la revendication 1 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce que la surface d'au moins une partie de l'électrode est catalytiquement active. 40
6. Procédé suivant la revendication 1 ou l'une des suivantes, caractérisé en ce qu'au moins une électrode est constituée en électrode de diffusion de gaz, l'électrode de diffusion de gaz étant d'une part en contact avec une chambre à gaz dans laquelle passe le gaz ou le mélange gazeux et l'autre côté de l'électrode est arrosé du liquide ou le reçoit en projection. 45

Revendications

1. Procédé de réaction d'un gaz ou d'un mélange gazeux en présence d'un liquide conduisant les ions dans une pile électrochimique ayant au moins deux 50

Fig.1

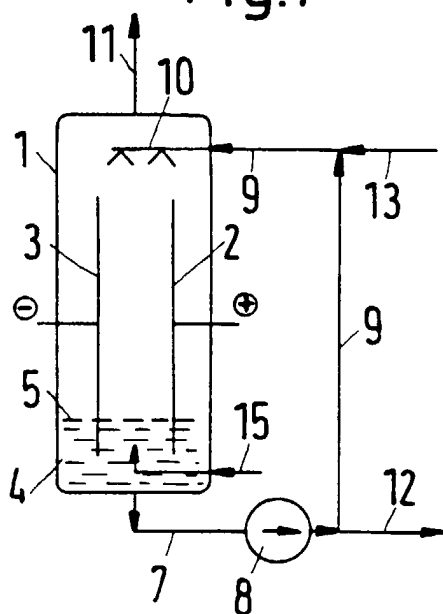


Fig.2

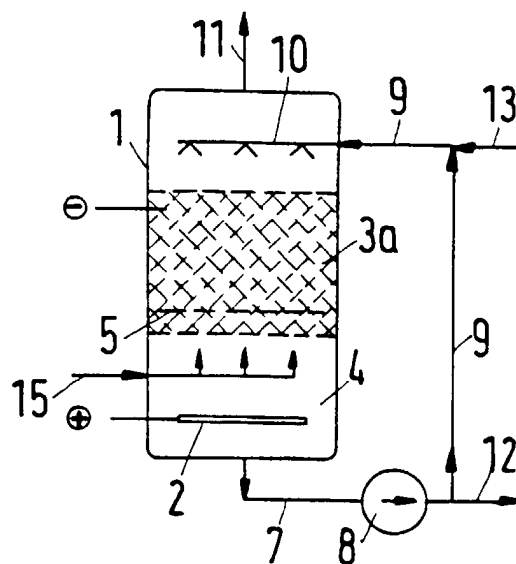


Fig.3

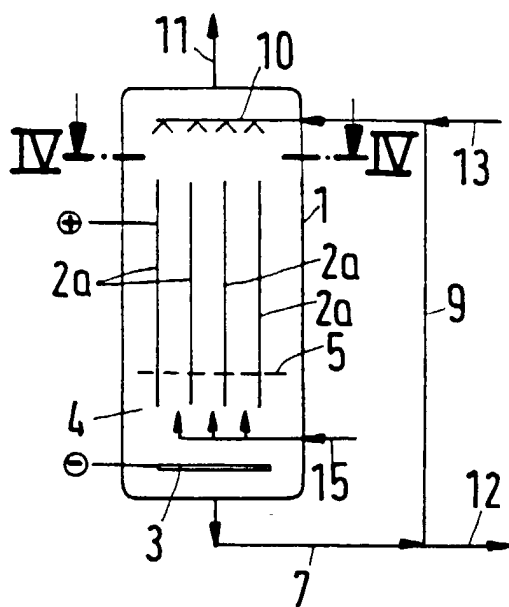


Fig.4

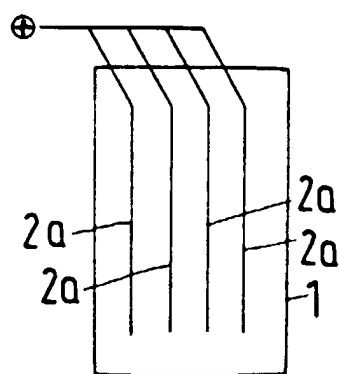


Fig.5

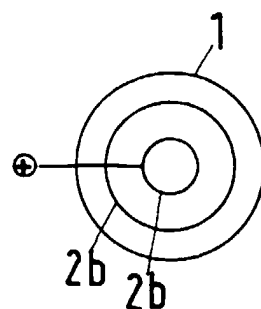


Fig. 6

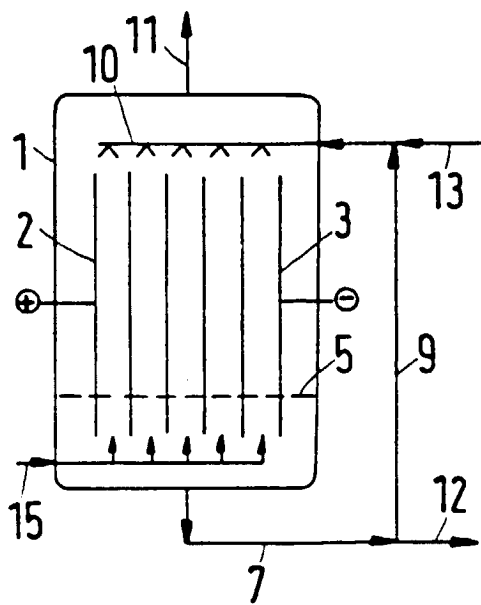


Fig. 7

