

## تبدیل متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر در راکتور تخلیه هاله مثبت

محمد علی خداقلی، ناصر سید متین: پژوهشگاه صنعت نفت شرکت ملی نفت ایران

### چکیده

تبدیل مستقیم و غیرکاتالیستی متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر در فشار اتمسفریک در یک پلاسمای غیر تعادلی هاله مثبت مورد مطالعه قرار گرفت. گزینش‌پذیری به هیدروکربن‌های  $C_2$  بیش‌تر از ۸۷٪ بود با حداکثر ۴/۸٪ بازده اتیلن اثر ولتاژ، دما و نسبت متان به اکسیژن در خوراک بر تبدیل متان و گزینش‌پذیری محصولات بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که تبدیل متان با افزایش ولتاژ اعمال شده به راکتور افزایش می‌یابد، تبدیل متان تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد اما از ۳۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به نسبت خوراک بستگی دارد، ممکن است افزایش و یا کاهش یابد. بالاترین تبدیل متان و بازدهی هیدروکربن‌های  $C_2$  در نسبت خوراک  $CH_4:O_2 = 4/1$  است.

### مقدمه

در حال حاضر استفاده صنعتی از گاز طبیعی بیش‌تر به مصرف سوخت خانگی و نیروگاه‌های تولید برق منحصر است. احتیاج روزافزون صنعت به متانول و اتیلن و امکان تبدیل متان (که حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد از گاز طبیعی را شامل می‌شود) به اتیلن توجه زیادی را جلب کرده است. با فناوری‌های موجود با آن‌که گاز طبیعی نسبتاً ارزان است اما تبدیل متان به متانول و اتیلن بسیار گران و هزینه بر است.

چند سالی است که تحقیقات وسیعی برای تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر تنها در یک مرحله در تعدادی از کشورهای صنعتی و در ایران صورت گرفته است که به نام زوج شدن اکسایشی متان<sup>۱</sup> (OCM) معروف است در این فرآیند متان با اکسیژن و در مجاورت یک کاتالیست و در دمای ۱۱۰۰ K به اتیلن، اتان، منوآکسید کربن و دی‌آکسید کربن تبدیل می‌گردد.

متان با بازده‌ای بالاتر از ۸۵٪ در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ K و زمان واکنش کمتر از ۰/۱ ثانیه به استیلن تبدیل می‌گردد. تمام این روش‌ها چون در دمای بسیار بالا و یا فشارهای بالا صورت می‌گیرند بسیار پر هزینه‌اند [۱]. اخیراً تبدیل متان به الفین‌ها، گاز سنتز و متانول با استفاده از تخلیه الکتریکی در یک گاز و یا پلاسما بررسی شده است [۹]-[۱].

کلمات کلیدی: تبدیل متان پلاسما، تبدیل متان راکتور تخلیه کرونا، متان پلاسمای غیر تعادلی، متان پلاسمای غیر حرارتی  
۱-Oxidative Coupling of Methane

چانگ جان لیو<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۶ با استفاده از پلاسمای کرونای ac و dc متان را به هیدروکربن‌های اتان و اتیلن تبدیل نمودند، بالاترین تبدیل متان با جریان مستقیم در ولتاژ ۵ کیلو ولت ۱۰/۶٪ و با بازده نهایی ۶/۲۵٪ بوده است [۱]. با به کارگیری ولتاژ متناوب در ۳۰ هرتز این مقدار به ۴۳٪ تبدیل متان و ۲۱٪ راندمان محصولات نهایی افزایش پیدا کرده است [۲]. آن‌ها نشان داده‌اند که اگر به جای سیستم هیدروژن - متان مقداری اکسیژن نیز به جریان خوراک اضافه گردد، سیستم جدید نتایج بهتری از سیستم قبلی خواهد داشت. این گروه همچنین زئولیت‌های مختلف را در محیط پلاسما در تبدیل متان با هم مقایسه کرده‌اند تبدیل متان با زئولیت Y تا ۵۰٪ افزایش پیدا کرده است و گزینش‌پذیری به محصولات C<sub>2</sub> نیز تا ۳۵٪ در دماهای ۲۰۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد است [۳].

مورفی<sup>۲</sup> و همکاران مطالعاتی بر روی کاتالیست Sr<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در محیط پلاسما انجام داده‌اند. این ماده به عنوان کاتالیست در فرآیند OCM به کار برده می‌شود، اما عمل‌کرد این کاتالیست در محیط پلاسما تبدیل متان را تا ۵ برابر و گزینش‌پذیری به محصولات C<sub>2</sub> را تا ۸ برابر افزایش داده است که نشان می‌دهد تعدادی از کاتالیست‌های OCM در محیط پلاسما حالت تشدید در تبدیل متان از خود نشان می‌دهند [۴]. در سال ۱۹۸۸ تانیاکوبین<sup>۳</sup> و همکاران با به کارگیری راکتور با مانع دی الکتریک شیشه، متان را در فشار اتمسفریک و دمای اتاق به اتان و اتیلن با بازدهی حدود ۱۰٪ تبدیل نمودند [۵].

تبدیل متان به متانول در یک مرحله با راکتور مانع دی الکتریک شیشه و کوارتز با بازدهی حدود ۲/۹٪ و در شرایط اتمسفریک توسط الیسون<sup>۴</sup> و همکاران با منابع تغذیه پالسی از جمله کارهایی است که اخیراً انجام شده‌اند [۹]-[۷].

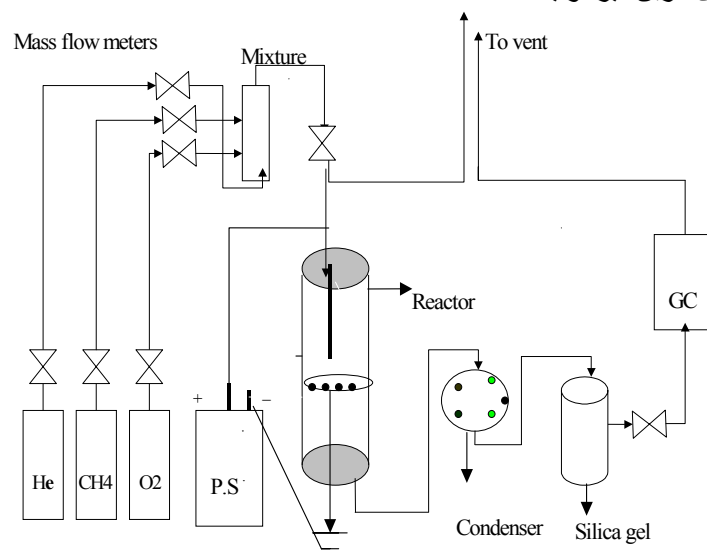
یکی از ساده‌ترین انواع پلاسمای غیرتعادلی تخلیه هاله<sup>۵</sup> است. تخلیه هاله در فشار اتمسفریک در صورتی اتفاق می‌افتد که یک ولتاژ قوی به دو الکترود با اندازه‌های فیزیکی کاملاً متفاوت مثل یک الکترود سوزنی و صفحه‌ای اعمال گردد. در تخلیه هاله انرژی متوسط الکترونی حدود ۶ eV است [۱]. با کنترل انرژی الکترونی پلاسما که با تغییر میدان الکتریکی و یا طراحی مناسب راکتور میسر است، می‌توان واکنش‌ها را به سمت محصولات دلخواه هدایت کرد. اخیراً از تکنولوژی پلاسما برای شکستن مولکول‌های گازهای سمی مثل ناکس‌ها (NO<sub>x</sub>) نیز استفاده شده است [۱۰].

### انجام آزمایش‌ها

شکل ۱ سیستم تبدیل متان به هیدروکربن‌های بالاتر و شکل ۲ راکتور آزمایشگاهی ساخته شده جهت انجام آزمایش‌ها را نشان می‌دهند. الکترود بالایی فولاد ۳۱۶-SS به ضخامت ۱/۶ میلی‌متر است. الکترود پایینی نیز از

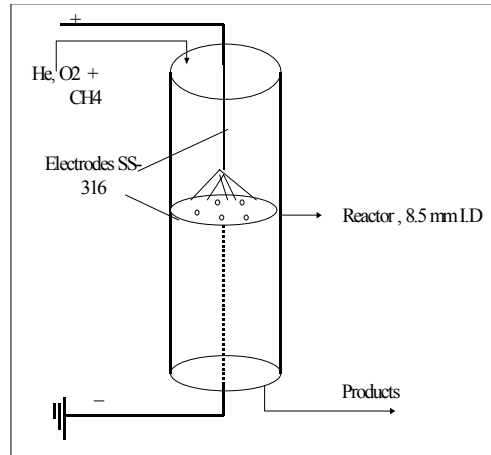
۱-Chang June liu    ۲- Marafee, A    ۳-Thanyachopai boon    ۴-B. Eliason    ۵-Corona Discharge

همان جنس به ضخامت ۲ و قطر ۸/۵ میلی‌متر است که برای عبور گاز چند سوراخ در آن تعبیه شده است. الکتروود صفحه‌ای در تمام آزمایش‌ها در پتانسیل صفر (زمین) قرار دارد و الکتروود میله‌ای در پتانسیل‌های متفاوت مثبت. الکتروود میله‌ای عمود بر الکتروود صفحه‌ای در مرکز است. بدنه اصلی رآکتور لوله‌ای از جنس کوارتز است که قطر بیرونی آن ۱۰ میلی‌متر و قطر داخلی آن ۸/۵ میلی‌متر است. سایر لوله‌ها کوارتز با قطر خارجی ۵ میلی‌متر است که برای ورود خوراک و خروج محصولات هستند. رآکتور در داخل یک کوره الکتریکی قرار دارد، یک ترموکوپل از نوع K بر روی دیواره خارجی رآکتور قرار دارد تا دما را کنترل نماید گازهای متان، هلیوم و اکسیژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت روهم گاز تامین شده‌اند. جریان خوراک توسط جریان سنج‌های جرمی (بروکس) تنظیم شدند. گازها قبل از ورود به رآکتور با عبور از مخزن اختلاط کاملاً مخلوط می‌شوند. محصولات را یک دستگاه گاز کروماتوگرافی (Shimadzo-6A) که به آشکارساز TCD و دو ستون (Propack -Q) و غربال مولکولی 13X مجهز است شناسایی کیفی و کمی می‌کند. منبع تغذیه فقط ولتاژ جریان مستقیم تا ۱۴ کیلو ولت با پلاریتی مثبت را تامین می‌کند. جریان کل خوراک حدود ۶۰ ml/min تنظیم شده بود. اکسیژن با نسبت‌های مختلف به گاز متان اضافه گردید و این مخلوط برای جلوگیری از انفجارهای احتمالی و تسهیل واکنش‌ها با گاز هلیوم رقیق شد. فاصله بین دو الکتروود ۱۰ میلی‌متر انتخاب گردید و تمام آزمایش‌ها در فشار محیط انجام شده‌اند. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که شرایط بهینه در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در ولتاژ ۵ کیلوولت بامیزان تبدیل متان حدود ۱۱/۵٪ و بازده ۴/۸٪ اتیلان است. در بعضی آزمایش‌ها مقادیر بسیار جزیی اکسیدهای کربن نیز تولید شده است.



شکل ۱- مجموعه ایجاد پلاسمای کرونا با قسمت‌های تغذیه خوراک و آنالیز

۱-mixing chamber

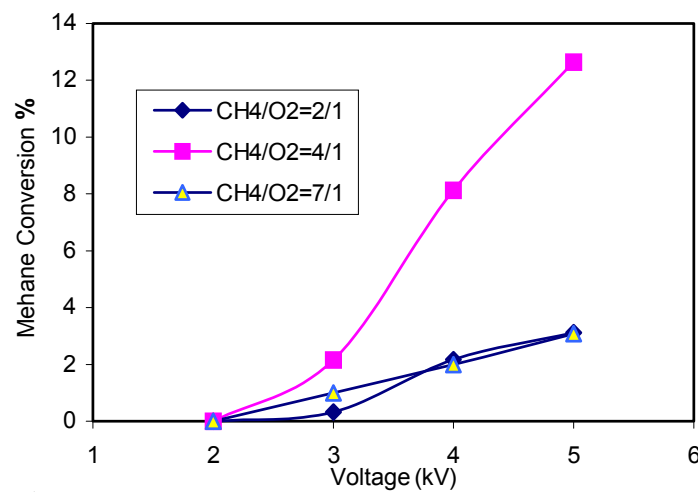


شکل ۲- رآکتور کرومای مثبت

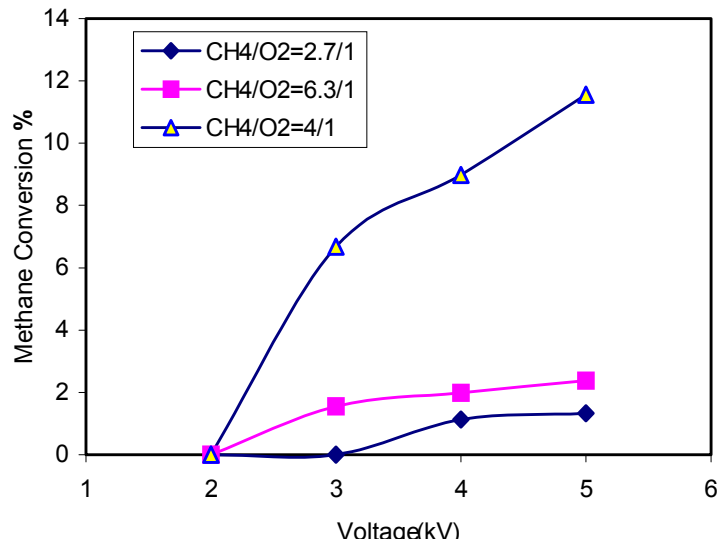
### مشاهدات و نتایج

#### تاثیر ولتاژ

شکل ۳ (الف و ب) تغییرات تبدیل‌پذیری متان را با ولتاژ در دو دمای ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهند. برای تمامی نسبت‌های خوراک میزان تبدیل متان با افزایش ولتاژ اعمال شده افزایش می‌یابد. با افزایش ولتاژ تعداد الکترون‌هایی که انرژی سینتیکی برابر و یا بیشتر از انرژی یونیزاسیون گاز متان دارند طبق رابطه بولتزمن افزایش می‌یابند. افزایش تبدیل متان به دلیل افزایش احتمال برخورد الکترون‌های پرانرژی با مولکول‌های متان است. در بیش‌تر نسبت‌های خوراک در ولتاژ ۵ کیلو ولت تبدیل متان به حد اشباع خود رسیده است. افزایش ولتاژ بعد از ۵ کیلو ولت سبب ایجاد قوس الکتریکی بین دو الکترود می‌گردد.

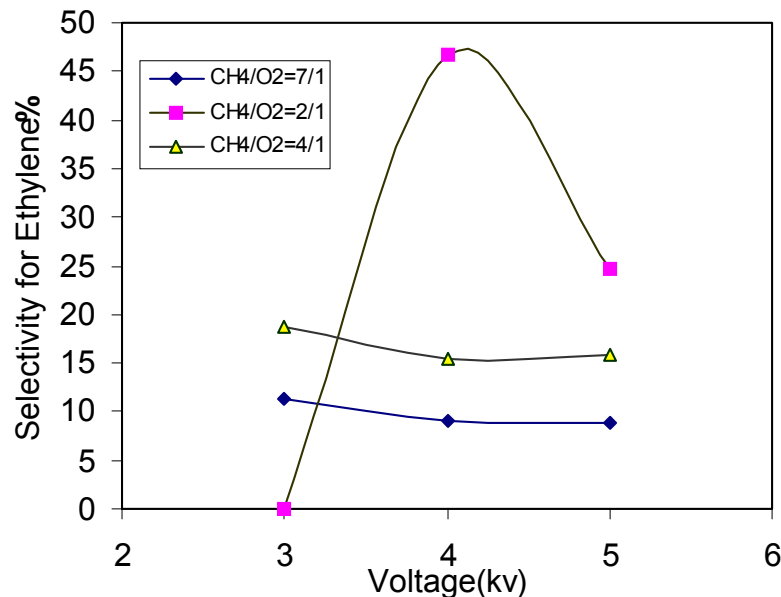


شکل ۳ الف - تاثیر ولتاژ در تبدیل متان در سطوح مختلف نسبت خوراک در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

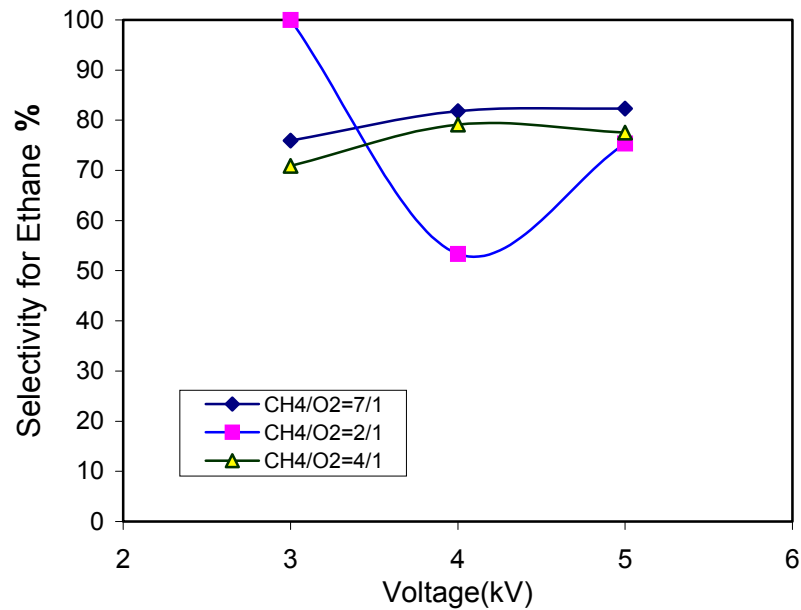


شکل ۳ ب - تاثیر ولتاژ در تبدیل متان در سطوح مختلف نسبت خوراک در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

شکل‌های ۴ و ۵ گزینش‌پذیری اتیلن و اتان با تغییرات ولتاژ اعمال شده به رآکتور را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد گزینش‌پذیری اتیلن و اتان در دو نسبت ۷/۱ و ۴/۱  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  تغییرات چندانی با ولتاژ نمی‌کنند اما در نسبت خوراک ۲/۱  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  تغییرات گزینش‌پذیری شدید است. و امکان دریافت محصول مورد نظر با تنظیم ولتاژ وجود دارد.

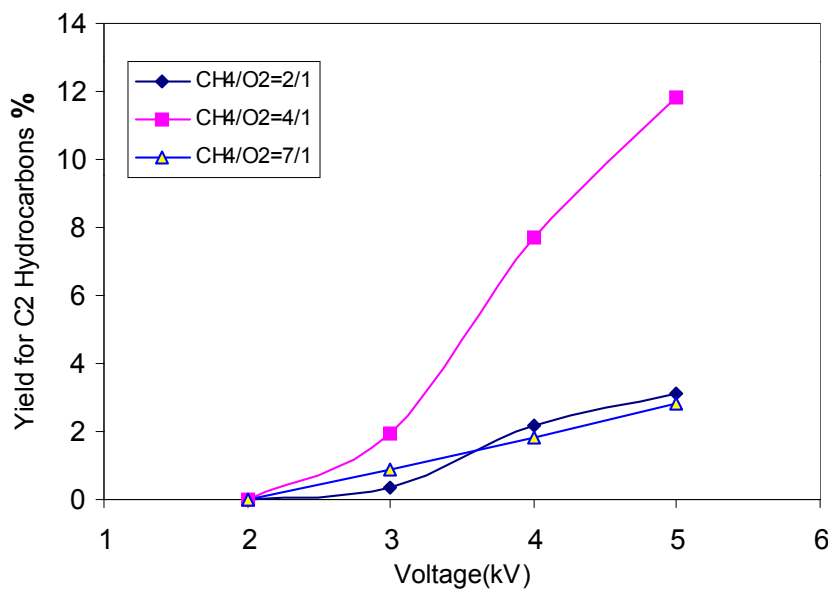


شکل ۴ - تاثیر ولتاژ بر گزینش‌پذیری به اتیلن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

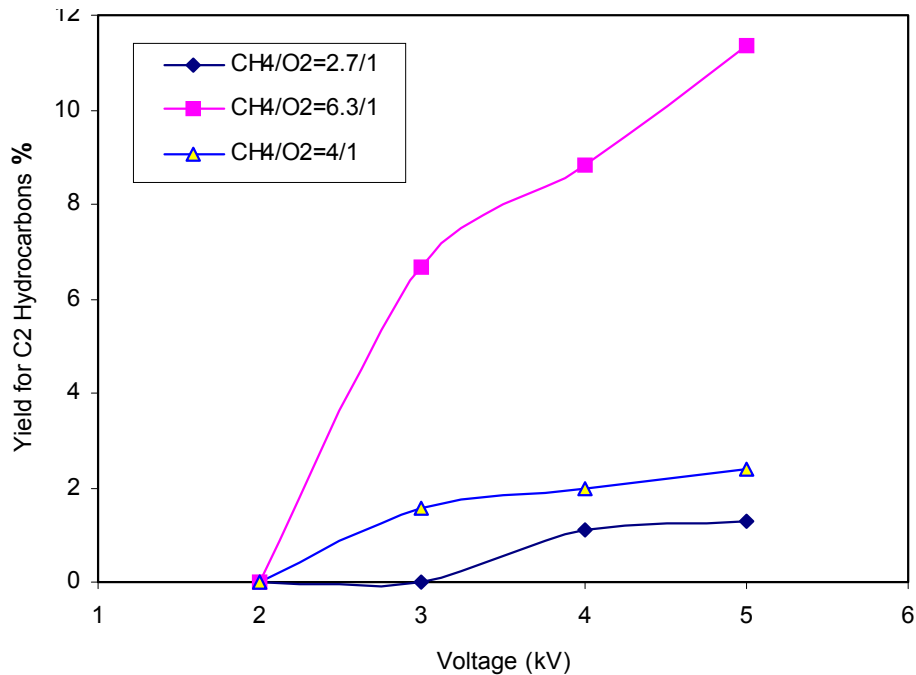


شکل ۵ - تاثیر ولتاژ بر گزینش پذیری به اتان در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

شکل ۶ (الف و ب) بازده هیدروکربن‌های  $C_2$  را با تغییرات ولتاژ نشان می‌دهند. بازده محصولات ارزشمند با تغییرات ولتاژ متناسب‌اند. بازده محصولات  $C_2$  در ولتاژ ۵ کیلو ولت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت  $CH_4/O_2=4/1$  با گزینش‌پذیری ۹۸/۳۶٪ برابر با ۱۱/۳۶ است. در سایر سطوح نسبت خوراک، بازده محصولات  $C_2$  با افزایش ولتاژ افزایش نشان می‌دهند.



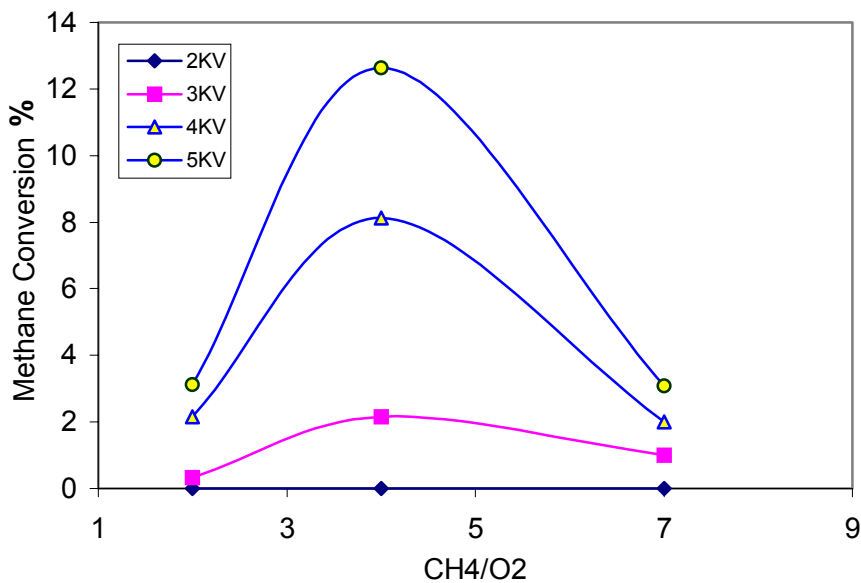
شکل ۶ الف- تاثیر ولتاژ در راندمان نهایی به هیدروکربن‌های  $C_2$  در سطوح مختلف نسبت خوراک در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد



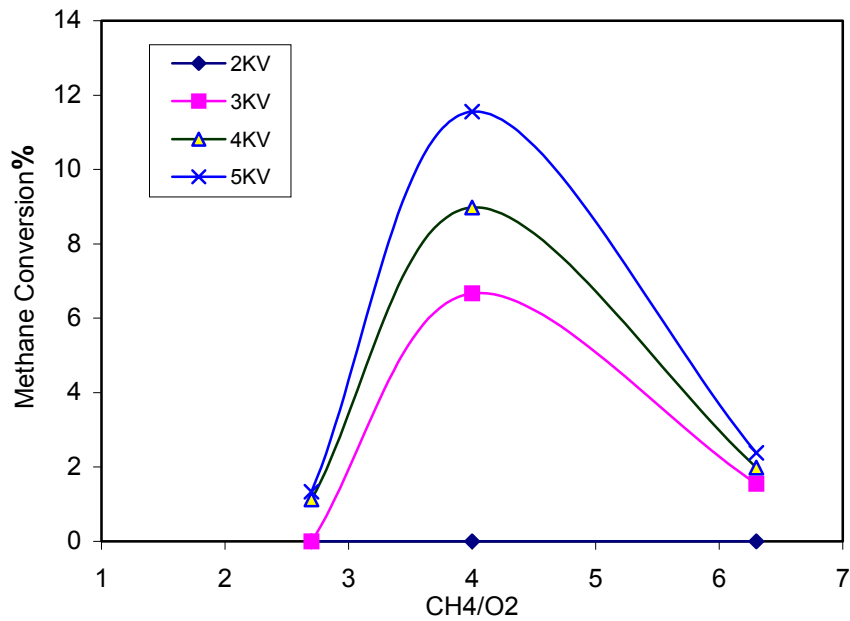
شکل ۶ ب- تاثیر ولتاژ در راندمان نهایی به هیدروکربن های C<sub>2</sub> در سطوح مختلف نسبت خوراک در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

#### تاثیر نسبت خوراک

شکل ۷ (الف و ب) تاثیر تغییرات نسبت خوراک را در تبدیل متان را در دو دمای ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد در نسبت خوراک  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$  حالت تشدید وجود دارد؛ زیرا تبدیل‌پذیری متان در هر دو سطح دما افزایش چشمگیری دارد.

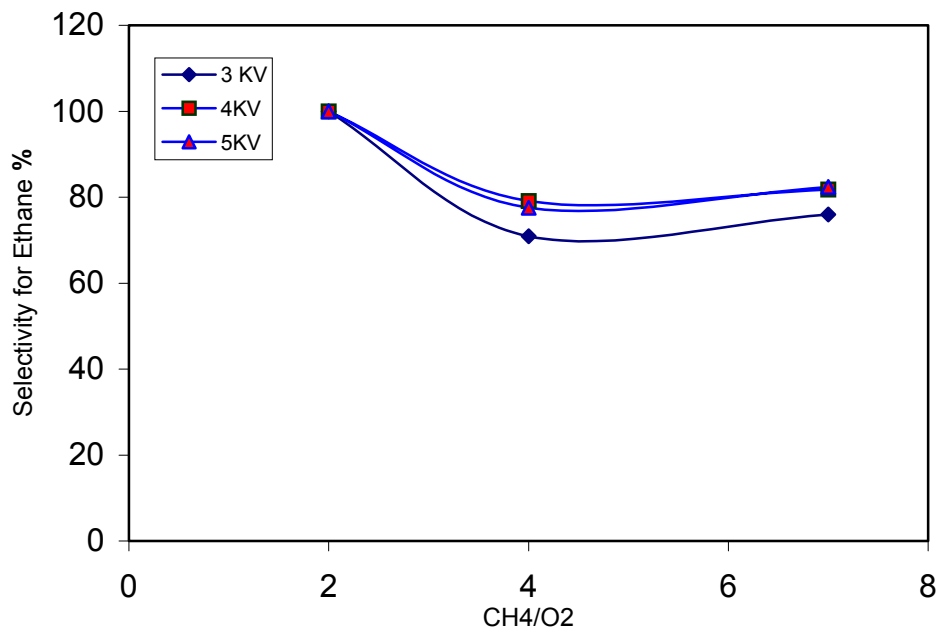


شکل ۷ الف- تاثیر نسبت خوراک در تبدیل متان در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد



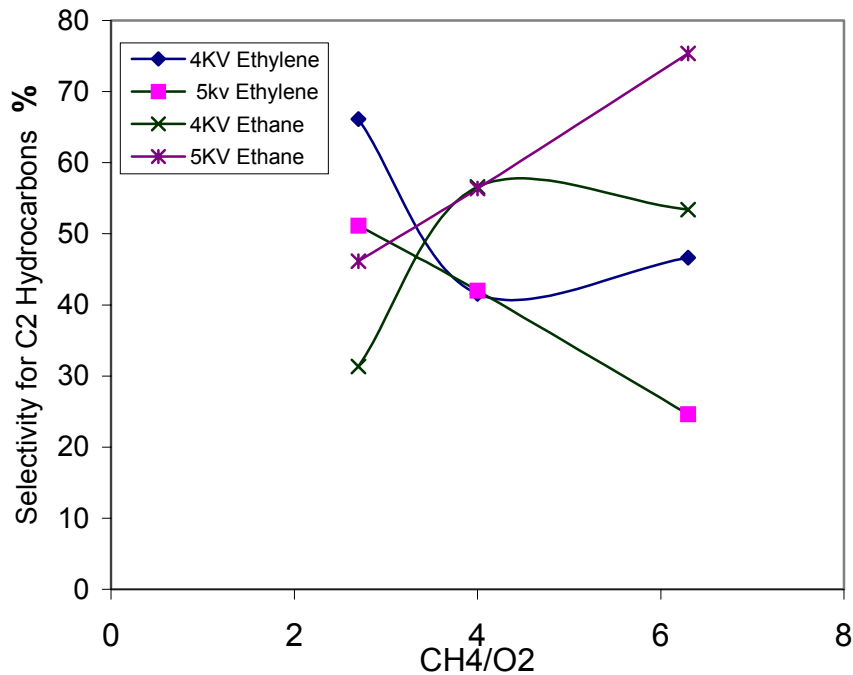
شکل ۷ ب- تاثیر نسبت خوراک در تبدیل متان در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

شکل‌های ۸ و ۹ تاثیر نسبت خوراک بر گزینش‌پذیری اتیلن و اتان را در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند.



شکل ۸ - تاثیر نسبت خوراک بر گزینش‌پذیری به اتان در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

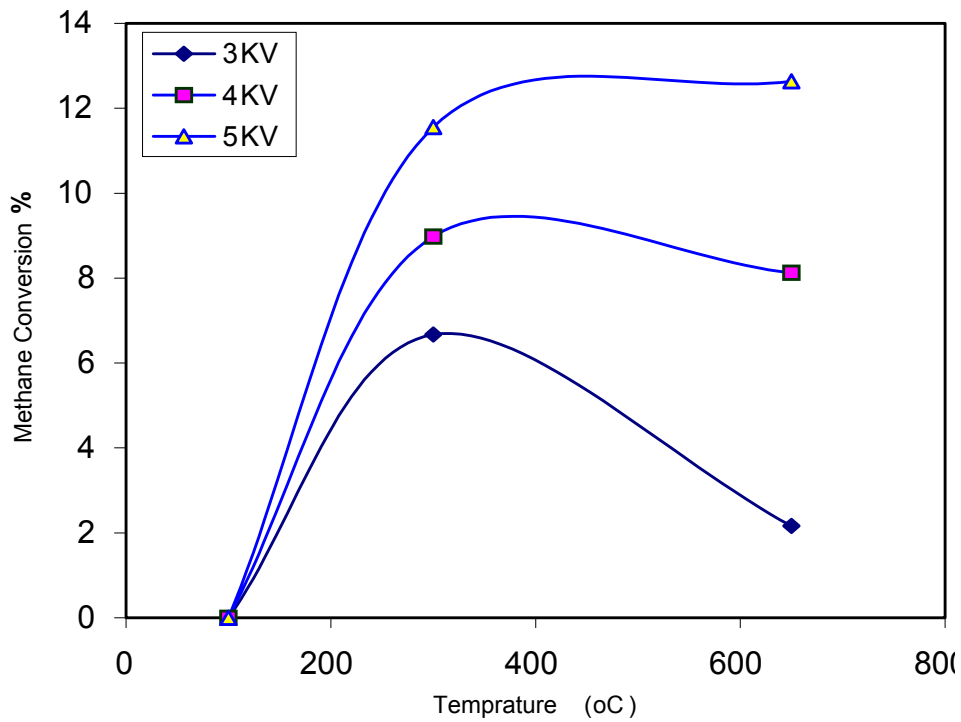




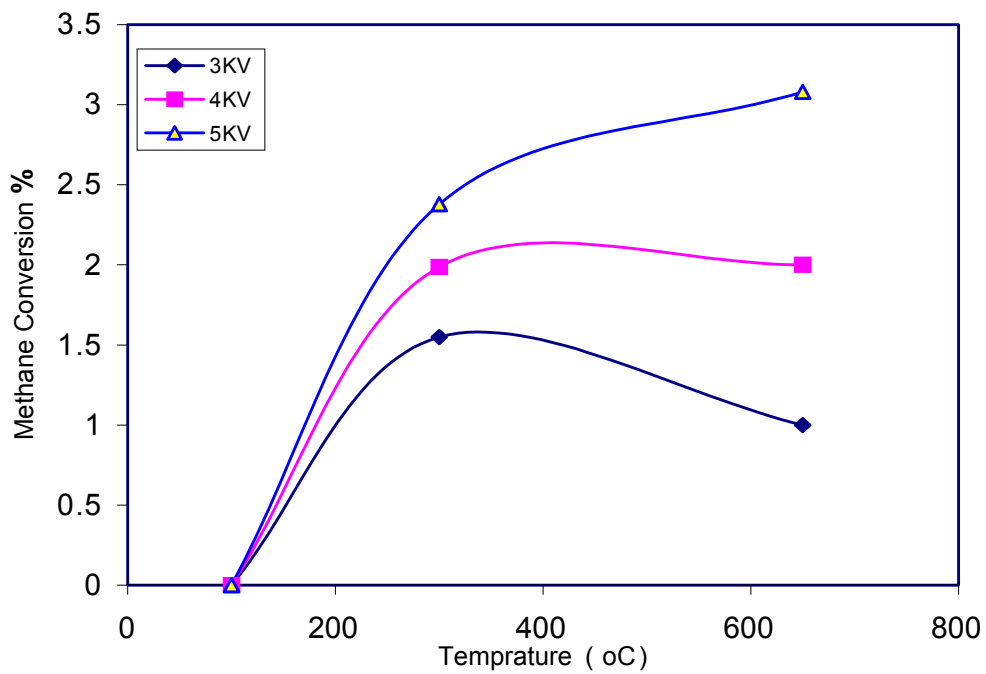
شکل ۹ - تاثیر نسبت خوراک بر گزینش‌پذیری به اتان و اتیلن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

#### تاثیر دما

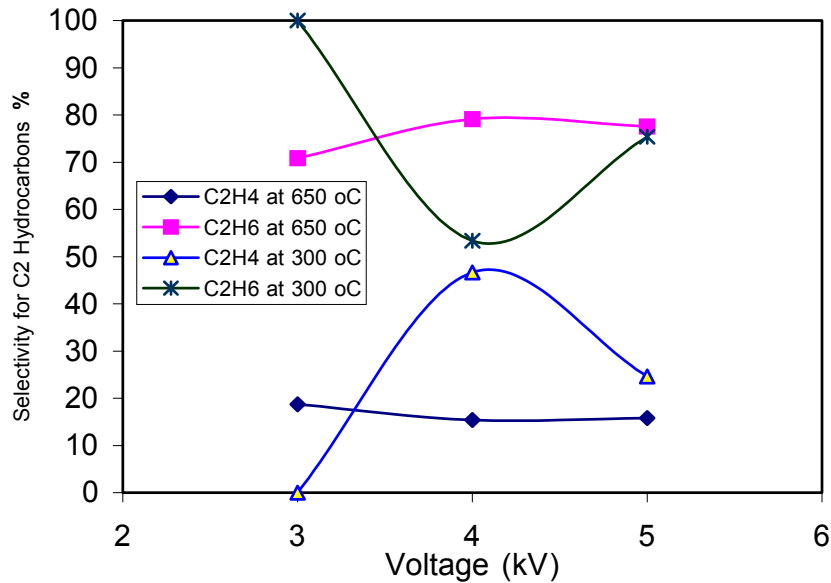
شکل ۱۰ (الف و ب) تغییرات تبدیل متان را با افزایش دما نشان می‌دهند. افزایش دما تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در تبدیل متان کاملاً مشهود است. اما این تغییرات بین ۳۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد ناچیزاند. در ولتاژ ۳ کیلو ولت افزایش دما باعث کاهش تبدیل متان گردیده است. این موضوع نشان دهنده آن است که وضعیت غیر تعادلی سیستم بیش‌تر تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد در دماهای بالاتر ممکن است تخلیه‌هایی از نوع قوس الکتریکی و یا (Spark) و تاثیرات دمایی تبدیل‌پذیری متان را تسهیل نمایند. شکل ۱۱ تغییرات گزینش‌پذیری اتان و محصول الفینی را در دو دمای ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. گزینش‌پذیری محصولات در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ثابت مانده است. اما در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گزینش‌پذیری با تغییرات ولتاژ تغییر می‌کند و گزینش‌پذیری به محصول الفینی تا ۴۵/۶٪ افزایش می‌یابد. در دماهای پایین‌تر به دلیل آن‌که الکترون‌ها و یون‌ها دارای سرعت‌های متفاوت و در نتیجه دماهای نا برابری هستند گزینش‌پذیری محصولات نیز با تغییرات ولتاژ تغییر می‌کند. در دماهای بالاتر تاثیرات حرارتی عامل اصلی واکنش‌ها هستند.



شکل ۱۰ الف- تاثیر دما در تبدیل متان در نسبت خوراک  $CH_4/O_2=4/1$



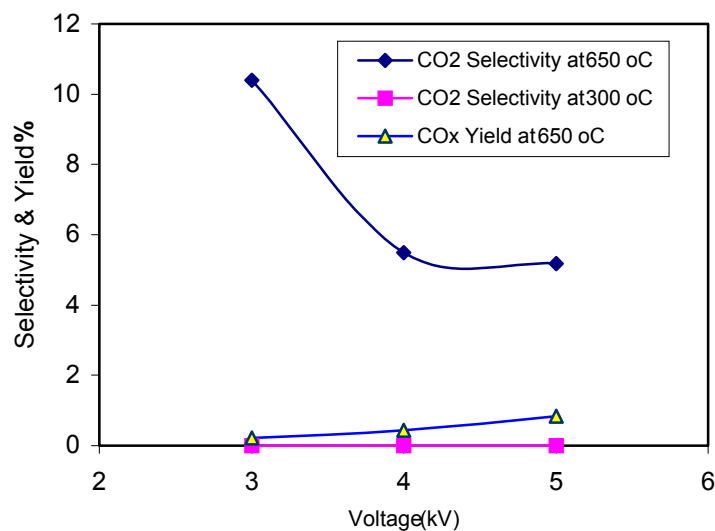
شکل ۱۰ ب- تاثیر دما در تبدیل متان در نسبت خوراک  $CH_4/O_2=6.5/1$



شکل ۱۱ - تاثیر ولتاژ برگزینش‌پذیری به محصول الفینی و آلکانی در دو دمای ۶۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$

#### تولید گاز کربنیک

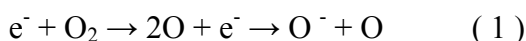
شکل ۱۲ تبدیل‌پذیری محصول به گاز کربنیک در دمای ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و راندمان به  $\text{CO}_x$  ها را نشان می‌دهد. گزینش‌پذیری به گاز کربنیک در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد ۱۰/۴۰٪ است در حالی که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گاز کربنیک و گاز منواکسید کربن تشکیل نگردیده است. به طور کلی با افزایش دما گزینش‌پذیری گاز کربنیک نیز افزایش می‌یابد اما راندمان اکسیدهای کربن در تمام آزمایش‌های انجام شده و در شرایط گوناگون همیشه کمتر از ۱٪ و فقط در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد ۲/۱۱٪ بوده است.



شکل ۱۲ - تاثیر ولتاژ برگزینش‌پذیری و راندمان نهایی محصول به گاز کربنیک در دماهای ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/1$

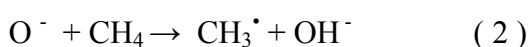
## بر هم کنش ذرات در سیستم پلاسما

در فضای بین دو الکترود در تخلیه کرونا، الکترون‌های با انرژی متوسط ۶ eV ایجاد می‌گردد. این انرژی برای فعال ساختن مولکول متان که به نظر می‌رسد به انرژی یونیزاسیون<sup>۱</sup> حدود ۱۲ eV احتیاج است کافی نیست [۱]. اما این انرژی برای برانگیختگی مولکول‌های O<sub>2</sub> از طریق تجزیه الحاقی<sup>۲</sup> کافی است.



انتظار می‌رود که واکنش‌های متان بعد از آنکه این مولکول‌ها توسط O<sup>-</sup> فعال شدند اتفاق افتد.

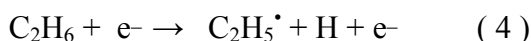
۱) تشکیل رادیکال متان



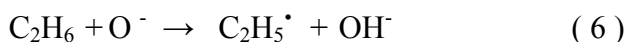
۲) تشکیل اتان



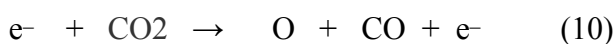
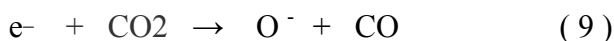
۳) تشکیل اتیلن



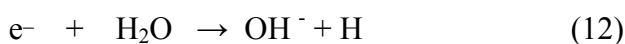
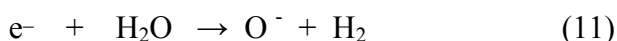
۴) تشکیل اتیلن با هیدروژن زدایی اتان به کمک اکسیژن نیز ممکن است اتفاق بیافتد



بدیهی است CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O نیز در نتیجه واکنش‌های OCM در محیط پلاسما تولید می‌گردند، اما این گونه‌ها به طور طبیعی در حالت تحریک شده قرار دارند و با الکترون‌های کم انرژی هم طبق واکنش‌های زیر تجزیه می‌گردند.



و

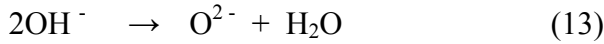
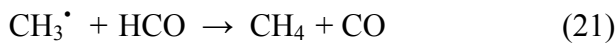
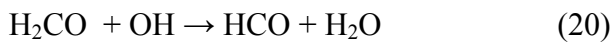
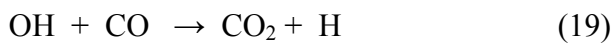
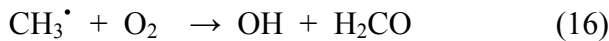


O<sup>-</sup> ایجاد شده در نتیجه واکنش‌های ۹ و ۱۱ در واکنش‌های ۱، ۲، ۶ و ۷ شرکت می‌کنند. و OH<sup>-</sup> ایجاد شده در نتیجه واکنش ۱۲ با واکنش‌های ۱۳ تا ۱۵ به آب تبدیل می‌شوند.

۱-Ionisation potential

۲-Dissociative attachments

## ۵) تشکیل آب

۶) تشکیل CO<sub>x</sub>

## نتیجه‌گیری

تبدیل گاز متان که قسمت عمده گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد با پلاسمای ایجاد شده در تخلیه هاله (کرونا) مثبت بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که تبدیل متان با جریان مستقیم با گزینش‌پذیری عالی به محصولات C<sub>2</sub> در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۱۲٪ است. مقادیر بسیار جزیی گازهای منواکسید و دی‌اکسید کربن آن هم حداکثر حدود ۲٪ در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید. آزمایش‌ها در سه سطح دمای ۱۰۰، ۳۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. به نظر می‌رسد که پلاسمای حاصله در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در حالت غیر تعادلی قرار دارد بعد از آن با افزایش دما پلاسمای حاصله نتیجه تخلیه‌های کرونا، قوس الکتریکی و تأثیرات حرارتی است. در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییرات میدان که متأثر از تغییرات ولتاژ است تأثیر چندانی برگزینش‌پذیری محصولات ندارد. اما در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد این تغییرات عمده اند و با تنظیم ولتاژ می‌توان محصولات متفاوت و مورد نظر را تهیه نمود. هیدروکربن‌های حاصله عبارت بودند از اتیلن و اتان. اتیلن یکی از خوراک‌های اصلی مجتمع‌های پتروشیمی است. و اتان هم از این نظر محصول ارزشمندی است که تکنولوژی تبدیل آن به اتیلن با گزینش‌پذیری ۱۰۰٪ به صورت تجاری موجود است. با توجه به این که تمام این محصولات ارزشی بالاتر از متان دارند پلاسمای حاصله از تخلیه کرونا می‌تواند روشی ساده برای تبدیل متان باشد. از نکات بارز دیگر این تحقیق انجام آزمایش‌ها در فشار اتمسفریک است. تجهیزات آن ساده، ارزان و در دسترس است.

## References

1. Changjun Liu, A. Marafee, B.Hill, R.Mallinson and L Lobban, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35(1996) 3295-3301
2. Changjun Liu, R.Mallinson and L. Lobban, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 326- 334
3. Changjun Liu, R. Mallinson and L.Lobban *Applied Catalysis A: General*, 178(1999) 17-27
4. A. Marafee, Changjun Liu, Gen.Xu, R.Mallinson and L.Lobban, *Ind.Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 632-637.
5. k.Thanyachotpaiboon, S.Chavadej, T.A. Caldwell, L.Lobban and R.G.Mallinson, *AIChE Journal*, 44 (1998) 2252-2257.
6. B.Eliasson, Changjun Liu, and U.Kogelschatz, *Ind.Eng.Chem.Res.* 39(2000) 1221-1227.
7. L.M. Zhou Xue, B. U. Kogelschatz, and B. Eliasson, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*.18(1998)375-395.
8. Tao Jiang, Yang Liu, Chang – jun Lio, Xu. Gen – hui, B.Eliason, and B.Xue, *Catalysis Today*, 72 (2002) 229-235.
9. M.A. Khodagholi, N.Syed-Matin, N. Mizani, and A.H.Jalili, *Annual Physics Conference of Iran* , Zanzan University, Zanzan 24 – 27 August 2002.
10. J.F.Xia, X.X.Gao, J.Y. Kong, H.X.Hui, M Cui and K.P. On, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20 (2000) 225-233.