

焙烧温度对选择氧化制甲基丙烯酸 催化剂性能的影响

蔡先磊¹, 任万忠^{1,2}, 房德仁^{1,2}, 史亚琪¹, 李彦君^{1,2*}

(1.烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005;

2.烟台大学轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东烟台 264005)

摘要:采用共沉淀法制备了甲基丙烯醛(Methacrolein, MAL)选择氧化为甲基丙烯酸(Methacrylic acid, MAA)的杂多酸盐催化剂,借助于 TG/DSC、XRD、FT-IR 等分析手段对不同焙烧温度下催化剂的物理化学性质进行了表征,结合固定床活性评价结果,系统考察了焙烧温度对催化剂性能的影响。结果表明,焙烧温度会影响催化剂的晶型结构、表面酸性和颗粒形貌等,进而影响催化剂的催化性能。评价结果显示,450℃焙烧制备的催化剂具有最好的催化活性,在反应温度为 290℃、空速为 1 050 h⁻¹的条件下,其转化率和选择性分别可达 81.15%、80.76%。

关键词:甲基丙烯醛;甲基丙烯酸;选择性氧化;P-Mo 杂多酸盐;焙烧温度

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.039

Effect of calcination temperature on performance of catalyst for selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid

CAI Xian-lei¹, REN Wan-zhong^{1,2}, FANG De-ren^{1,2}, SHI Ya-qi¹, LI Yan-jun^{1,2*}

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2.Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: A heteropolyacid salt catalyst for selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid is prepared by coprecipitation method. The physicochemical properties of the catalysts prepared at different calcination temperature are characterized by means of TG/DSC, XRD, FT-IR and other analytical means. Combined with the activity evaluation results in a fixed bed, the effect of calcination temperature on the performance of the catalyst is systematically investigated. The results show that the calcination temperature can affect the crystal structure, surface acidity and particle morphology of the catalyst, and further affects the catalytic performance. The evaluation results indicate that the catalyst prepared by calcination at 450℃ has the best catalytic activity. The conversion rate of methacrolein and the selectivity of methacrylic acid can reach 81.15% and 80.76%, respectively over the best catalyst under a reaction temperature of 290℃ and a space velocity of 1 050 h⁻¹.

Key words: methylacrolein; methacrylic acid; selective oxidation; P-Mo heteropolyacid salt; calcination temperature

以 MMA 为单体制造的有机玻璃 (PMMA) 具有良好的透光性、耐热性和电学特性,因此在建筑材料、汽车、航空、医学、光纤等领域有着广泛的应用^[1-2]。目前, MMA 的生产以传统的丙酮氰醇法 (ACH 法) 为主^[3], 对环境污染严重且存在重大的安全隐患, 因而寻求 ACH 法的可替代绿色生产技术是今后 MMA 生产的重要发展方向之一。异丁烯氧化法具有原料来源广、生产成本低、原子经济性高及环境污染小等优点, 已成为取代 ACH 法极具竞争力的一条生产路线, 其工艺流程主要有两步法和三步法^[4-5], 如图 1 所示。

两步法需使用制备成本较高的贵金属催化剂, 在搅拌反应器中进行气液固三相反应, 反应规律复杂、影响因素较多^[5], 较难实现工业化。三步法具

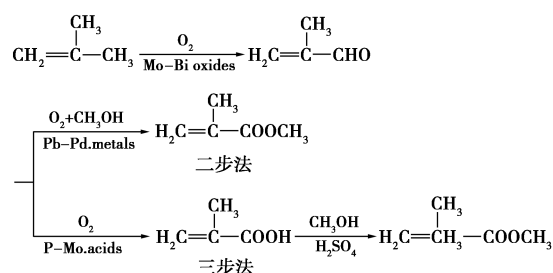


图 1 异丁烯法生产 MMA 工艺路线

有催化剂制备成本低、工艺流程容易控制等优点, 已于 20 世纪 80 年代在日本实现了工业化生产。在该工艺路线中, 由于甲基丙烯醛 (MAL) 分子支链中的 α -甲基容易断链降解为小分子的碳氧化物, 且 MAL 的氧化产物甲基丙烯酸 (MAA) 也易于进一步被深度氧化, 因而该步反应是决定 MMA 最终收率及纯

收稿日期:2019-08-31; 修回日期:2019-10-09

作者简介:蔡先磊(1995-),男,硕士研究生,研究方向为催化工程,1458784030@qq.com;李彦君(1986-),男,博士,讲师,研究方向为催化剂工程学,通讯联系人,leeyanjun@ytu.edu.cn。

度的关键所在,制备反应所需高活性稳定性磷钼杂多酸催化剂成为整个工艺路线的核心^[6-13]。

催化剂的热稳定性是其能否用于工业化的决定性因素,焙烧温度往往会影响到催化剂晶型结构和组成元素的价态^[14-15],进而影响到催化剂的热稳定性和催化性能。Mestl G 等^[16]研究了不同焙烧温度制备的磷钼钒杂多酸催化剂对甲基丙烯醛选择氧化为甲基丙烯酸反应的影响,结果表明,磷钼钒杂多酸催化剂的热稳定性较差,400℃焙烧条件下,磷钼钒杂多酸催化剂就已完全分解。添加抗衡离子能够提高杂多酸催化剂的热稳定性^[17],且抗衡离子越大,热稳定性越好,然而目前鲜有焙烧温度对该类催化剂结构和性能影响方面的系统研究。因此,笔者采用共沉淀法制备了磷钼杂多酸盐催化剂,并结合XRD、FT-IR、TG/DSC、NH₃-TPD、H₂-TPR等多种表征手段探究了不同焙烧温度对催化剂物理化学性质和催化活性的影响,以期获得高活性稳定性的杂多酸盐催化剂。

1 实验材料和方法

1.1 实验药品

甲基丙烯醛 [CH₂C(CH₃)CHO]、钼酸铵 [(NH₄)₂MoO₄]、偏钒酸钠 (NaVO₃)、磷酸 (H₃PO₄)、硝酸铯 (CsNO₃),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O],分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司生产;硝酸铜 [Cu(NO₃)₂·3H₂O],分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;氨水 (NH₃·H₂O),分析纯,天津市北辰方正试剂厂生产;无水乙醇 (CH₃CH₂OH),分析纯,烟台三和化学试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水,自制。

1.2 实验仪器及其条件

X射线粉末衍射仪(XRD), SmartLab (XRD 6000)型,日本岛津公司生产。检测条件:CuKα辐射,管电压为45 kV,电流为2 000 mA,扫描角度为5~80°,扫描速度为20°/min。傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), Nicolet-380型,美国 Thermo 公司生产。检测条件:将催化剂与KBr质量比1:200混合压片后进行扫描,扫描范围1 200~400 cm⁻¹。化学吸附分析仪(NH₃-TPD、H₂-TPR), PCA-1200型,彼奥德电子技术有限公司生产。NH₃-TPD检测条件:称取150 mg催化剂于120℃、NH₃流量40 mL/min的环境中吸附处理30 min,然后进行物理脱附,脱附完毕后,以10℃/min的升温速率升温到600℃,保持

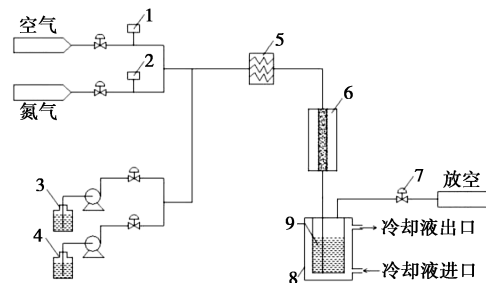
2 min,通氮气的情况下对已吸附的氨气进行化学脱附;H₂-TPR检测条件:称取50 mg催化剂,H₂/Ar的流量为40 mL/min,以10℃/min的升温速率升温到800℃,保持2 min,通氮气的情况下进行检测。热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), JSM-7900F型,日本电子株式会社生产。热分析仪(TG-DSC), STA-449-FS型,德国 NETZSCH 公司生产。TG-DSC检测条件:催化剂前驱体在空气氛围中以10℃/min的升温速率程序升温至600℃,记录催化剂的失重曲线(TG)和示差扫描量热(DSC)曲线。

1.3 催化剂制备

按P_{1.1}Mo₁₁V₁Cu_{0.5}Cs_{1.0}Fe_{0.2}的化学计量比,在一定体积的去离子水中加入一定量的钼酸铵、偏钒酸钠和磷酸,于90~100℃回流加热该溶液5 h后,冷却至室温得溶液A。在50℃下,将一定量的硝酸铁、硝酸铜和硝酸铯溶于一定体积的去离子水中得到溶液B。搅拌下,将溶液B滴加到溶液A中,得到浆状料。氨水调节pH后,继续搅拌一定时间得到最终料浆,过滤,然后将料浆于150℃烘干,制备催化剂前驱体,压片成型,然后在空气气氛中于不同的温度下焙烧7 h得到所需催化剂。

1.4 催化剂活性评价

催化剂的评价反应在固定床反应装置中进行,如图2所示。反应管规格为φ10 mm×1 000 mm。将焙烧后的催化剂粉碎至10~20目,装填量为25 mL。预热炉控温250℃,反应管控温290℃,空速为1 050 h⁻¹。待炉内温度稳定后通入体积分数5%甲基丙烯醛、30%水蒸气的混合气体,常压下催化反应8 h,实验运行4 h后即可进行尾气分析,待反应结束后收集液相产物。



1—空气质量流量计;2—氮气质量流量计;3—MAL原料罐;
4—水原料罐;5—预热炉;6—反应器;7—气体减压阀;
8—冷凝罐;9—接料罐

图2 固定床评价装置

液相产物用GC9790 II气相色谱仪进行定量分析,检测器为氢火焰检测器(FID), PEG-20M 毛细

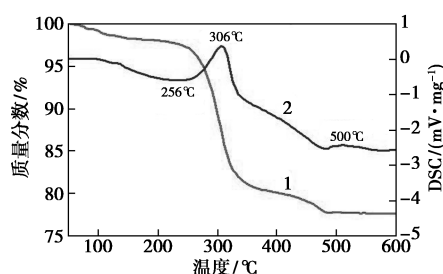
管柱。色谱条件:载气为氮气,色谱柱初温由 52℃ 程序升温到 200℃,检测器温度为 300℃,汽化室温度为 250℃。采用正丁醇作内标物,通过内标法进行定量。

气相尾气用 GC 900A 气相色谱一进行分析,色谱柱为 Parapak Q 和 13X 分子筛填充柱,检测器为热导检测器(TCD)。色谱条件:载气为氢气,柱箱温度为 75℃,气化温度为 150℃,热导池温度为 150℃,桥流为 120℃。进样条件:六通阀定量进样。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂热分析

催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线如图 3 所示。



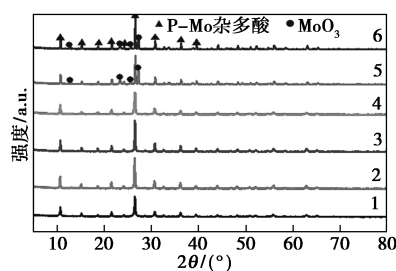
1—TG 曲线;2—DSC 曲线

图 3 P-Mo 杂多酸盐催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线

从图 3 中曲线 1 可以看出,催化剂前驱体的失重可分为 3 个阶段,分别对应结构水的脱除^[18-19]、 NH_4^+ 和各种硝酸盐的分解以及二级结构的破坏分解^[13]。曲线 2 中有 1 个吸热峰和 2 个放热峰,256℃ 的吸热峰归属于样品中与金属离子配位的水分子或通过氢键与质子相连的水分子(结构水)的脱除;306℃ 的放热峰为杂多酸盐化合物形成时放出的热量;500℃ 的放热峰为催化剂分解所致。

2.2 焙烧温度对催化剂物相结构的影响

不同焙烧温度下催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示。

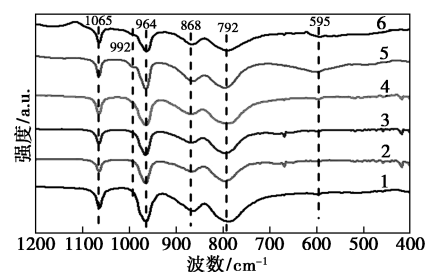


1—300℃ 焙烧;2—350℃ 焙烧;3—400℃ 焙烧;
4—450℃ 焙烧;5—500℃ 焙烧;6—550℃ 焙烧

图 4 不同焙烧温度下催化剂 XRD 图谱

由图 4 中可以看出,不同焙烧温度下催化剂在 $2\theta = 10.83, 18.96, 24.40, 26.59, 30.86^\circ$ 等处均有明显的磷钼杂多酸盐的特征衍射峰^[6-7],这些衍射峰均为典型的杂多酸立方晶型^[6],表明催化剂具有较好的杂多酸化合物二级结构。在焙烧温度为 300℃ 时,磷钼杂多酸盐的衍射峰相对较弱,这是因为焙烧温度较低,催化剂的结晶度较差。随着焙烧温度的提高,催化剂衍射峰的强度增强,催化剂结晶度随之增加,且并未出现其他晶相的特征衍射峰。焙烧温度大于 500℃ 以后,在 $2\theta = 12.82, 23.34, 25.68, 27.34^\circ$ 处出现了 MoO_3 的特征衍射峰^[13],说明催化剂结构部分分解,Mo 原子从催化剂的一级结构中迁移出来,生成了 MoO_3 晶相。

催化剂的 FT-IR 图谱如图 5 所示。



1—300℃ 焙烧;2—350℃ 焙烧;3—400℃ 焙烧;
4—450℃ 焙烧;5—500℃ 焙烧;6—550℃ 焙烧

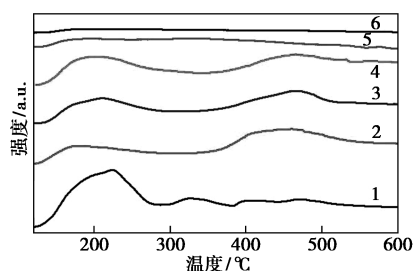
图 5 不同焙烧温度下催化剂的 FT-IR 谱图

由图 5 中可以看出,在 1065、964、868 cm^{-1} 和 792 cm^{-1} 处出现了磷钼杂多酸 Keggin 型结构的 4 个特征峰,分别对应 P—O、 $\text{Mo}=\text{O}$ 、 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ 振动吸收峰^[20]。不同焙烧温度下催化剂的红外光谱的出峰位置基本一致,表明在所考察的温度范围内催化剂都具有 Keggin 型杂多酸化合物的一级结构。当焙烧温度大于 450℃ 时,红外光谱中的 595 cm^{-1} 和 992 cm^{-1} 位置出现了 MoO_3 的吸收峰,且随着焙烧温度的升高, MoO_3 的吸收峰逐渐增大,这是由于催化剂的 Keggin 型结构遭到破坏发生部分分解,与 XRD 分析结果一致。结合 XRD 和 TG-DSC 分析可知,随着焙烧温度的升高,催化剂结晶度增强;当焙烧温度升高到 500℃ 和 550℃ 时,催化剂的热稳定性下降,Keggin 型结构发生部分分解,形成了 MoO_3 物相。

2.3 焙烧温度对催化剂酸性的影响

表面酸性对 MAL 选择氧化为 MAA 反应的影响至关重要,因此对不同温度焙烧的催化剂进行了 NH_3 -TPD 表征分析,结果如图 6 所示。

由文献^[21]可知,200℃ 以下的脱附峰对应弱



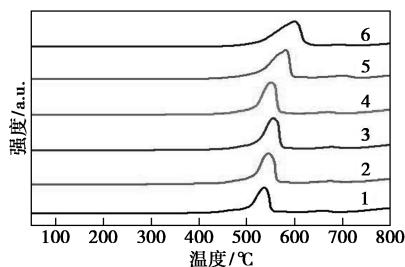
1—300℃焙烧;2—350℃焙烧;3—400℃焙烧;
4—450℃焙烧;5—500℃焙烧;6—550℃焙烧

图6 不同焙烧温度下催化剂 NH_3 -TPD 图谱

酸位, 200~350℃的脱附峰对应中强酸位, 350~500℃的脱附峰对应强酸位。杂多酸酸性的主要来源是杂多阴离子部分水解产生的弱酸性质子和与金属离子配位的水分子酸式解离产生的质子。从图6中可以看出, 300℃焙烧时, 催化剂的中强酸峰的峰面积明显大于其他焙烧条件下制备的催化剂的峰面积, 结合 TG-DSC 分析可知, 由于制备催化剂时加入了氨水, 在 300℃焙烧下仍有大量 NH_4^+ 没有完全除去, 导致催化剂内部结构中带有 NH_4^+ , 因此在 NH_3 -TPD 分析时, 剩余的 NH_4^+ 受热分解, 造成相应的中强酸峰的峰面积较大。在 350~450℃的焙烧条件下, 随着焙烧温度的升高, 催化剂中强酸的酸量和酸强度均增大, 强酸酸量和酸强度均减小。进一步升高焙烧温度至 500℃和 550℃时, 高温焙烧条件导致催化剂 Keggin 型结构遭到破坏, 催化剂二级结构的变化影响了催化剂水分子的体相型吸附, 造成催化剂酸量减少, 基本没有脱附峰出现。

2.4 焙烧温度对催化剂氧化还原性的影响

MAL 选择氧化为 MAA 是一个氧化还原反应, 为了解焙烧温度对催化剂氧化还原能力的影响, 对不同焙烧温度下制备的催化剂进行了 H_2 -TPR 表征, 结果如图 7 所示。



1—300℃焙烧;2—350℃焙烧;3—400℃焙烧;
4—450℃焙烧;5—500℃焙烧;6—550℃焙烧

图7 不同焙烧温度下催化剂 H_2 -TPR 图谱

由图 7 可以看出, 在不同焙烧条件下催化剂的

还原曲线都呈现出 1 个主还原峰 (还原温度为 500~600℃), 对应于 Mo^{6+} 的还原, 说明磷钼杂多酸盐催化剂的完全分解温度为 500~600℃左右, 因此高于 600℃时消耗的氢量应是催化剂结构破坏后形成的氧化物所消耗的氢量^[22]。在焙烧温度为 300~450℃时, 催化剂主还原峰基本保持不变, 说明在此温度区间焙烧温度对催化剂的氧化还原性影响较小。在焙烧温度为 500~550℃时, 催化剂 Keggin 型结构遭到破坏, 催化剂部分分解为 MoO_3 等金属氧化物, 催化剂的耗氢量明显增加, 且其主还原峰向高温方向移动, 说明其氧化性能降低。

2.5 焙烧温度对催化剂微观形貌的影响

为了考察焙烧温度对催化剂形貌的影响, 对不同焙烧温度下的催化剂进行了 SEM 表征, 结果如图 8 所示。

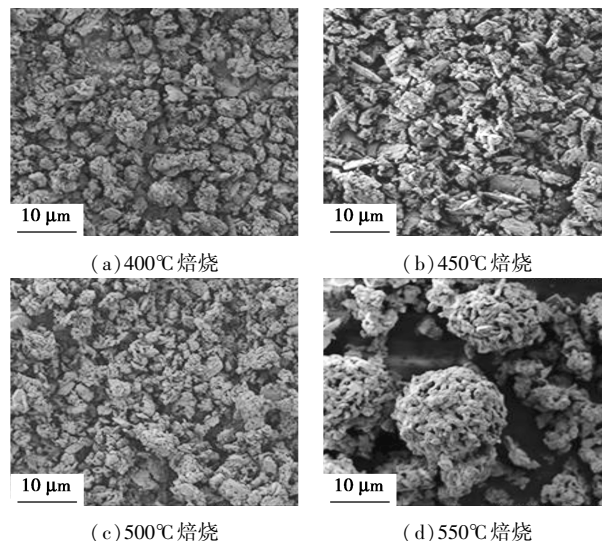


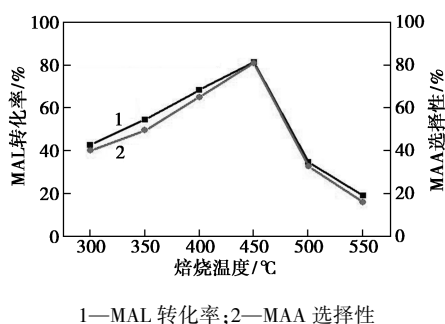
图8 不同焙烧温度下催化剂 FE-SEM 图

由图 8 可以看出, 不同焙烧温度制备的磷钼杂多酸盐催化剂主要由无规则形貌的纳米颗粒聚集而成^[18]。400℃焙烧制备的催化剂颗粒粒径相对较小, 粒径分布相对较均匀。随着焙烧温度的增加, 催化剂颗粒粒径逐渐变大。继续提高焙烧温度至 550℃后, 催化剂颗粒明显增大, 且粒径分布不一, 说明局部催化剂颗粒已烧结。

2.6 催化剂活性评价

催化剂的评价反应在固定床反应装置中进行, 将所得液相产物与尾气进行分析计算, 得到不同焙烧条件下制备的催化剂的转化率和主产物 MAA 的选择性, 结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出, 随着焙烧温度的增加, MAL 转化率和 MAA 选择性呈现出先升高后减小的趋势, 焙烧温度为 450℃时, 催化剂活性达到最高,



1—MAL 转化率;2—MAA 选择性

图 9 不同焙烧温度下催化剂的 MAL 转化率和 MAA 选择性

MAL 转化率和 MAA 选择性分别为 81.15% 和 80.76%。结合上述各种表征分析结果可知,随着焙烧温度的提高,催化剂的结晶度逐渐增加,特别是催化剂的中强酸量逐渐增大。由于 MAL 在杂多酸催化剂上氧化为 MAA 属于表面催化反应,反应物在催化剂表面发生吸附-反应-脱附过程,催化剂的表面酸性增加有利于催化反应的进行。450℃焙烧的催化剂保持了较好的杂多酸结构,且具有最好的结晶度和较大的表面酸量,因而具有较高的催化性能。当焙烧温度进一步提高,杂多酸盐催化剂结构发生部分分解,大量 Mo 原子从 Keggin 结构中迁出并最终分解为无活性的 MoO₃,显著地破坏了杂多酸盐结构的对称性,而 MoO₃ 会影响催化剂在反应过程对于氧化程度的控制,导致少量 MAA 被深度氧化为 CO₂;此外,焙烧温度提高至 500℃后,催化剂的表面酸性显著下降,氧化还原性降低,催化剂颗粒发生烧结,粒径变大,活性位点数量减少,最终导致了催化剂的活性明显下降。

3 结论

(1) 焙烧温度对催化剂的物相结构和表面酸性有显著影响。随着焙烧温度的提高,催化剂的结晶度和表面酸性增加;当焙烧温度达到 500℃时,催化剂结构发生分解,出现 MoO₃ 物相,氧化还原性降低,催化剂颗粒发生烧结,表面酸性基本消失。

(2) 保持完整的杂多酸盐 Keggin 结构和较大的表面酸量有利于催化反应的进行。

(3) 450℃焙烧条件下制备的催化剂具有最高的催化活性, MAL 转化率为 81.15% 时,主产物 MAA 的选择性达到 80.76%。

参考文献

[1] 周理龙. 甲基丙烯醛氧化为甲基丙烯酸杂多酸催化剂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.

[2] 高元哲. 异丁烯两段法制甲基丙烯酸甲酯新型催化剂的制备与性能研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2003.

[3] 周春艳, 张艳红, 赵利. 2017 年国内外甲基丙烯酸甲酯生产及市场分析[J]. 化学工业, 2018, 36(3): 29-34.

[4] Miyake T, Asakawa T. Recently developed catalytic processes with bimetallic catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 280: 47-53.

[5] 冯鹏飞, 刁琰琰, 王蕾, 等. 甲基丙烯醛氧化酯化整体式催化剂制备及评价[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 2990-2998.

[6] Konishi Y, Sakata K, Misono M, et al. Catalysis by heteropoly compounds. IV. Oxidation of methacrolein to methacrylic acid over 12-molybdophosphoric acid[J]. Journal of Catalysis, 1982, 77(1): 169-179.

[7] Marosi L, Otero A C. Catalytic performance of Cs_x(NH₄)₂H₂PMo₁₂O₄₀ and related heteropolyacids in the methacrolein to methacrylic acid conversion; In situ structural study of the formation and stability of the catalytically active species[J]. J Catal, 2003, 213: 235-240.

[8] 温新, 赵小岐, 罗鸽, 等. 磷钼杂多酸催化剂催化合成甲基丙烯酸的研究[J]. 化工工程师, 2011, 25(6): 72-74.

[9] Kanno M, Yasukawa T, Ninomiya W, et al. Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdovanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings[J]. Journal of Catalysis, 2010, 273: 1-8.

[10] Mitsuru Kanno, Yu-ki Miura, Toshiya Yasukawa, et al. 11-Molybdovanadophosphoric acid H₄PMo₁₁VO₄₀ supported on ammonia-modified silica as highly active and selective catalyst for oxidation of methacrolein[J]. Catalysis Communications, 2011, 13(1): 59-62.

[11] 郑艳霞. 甲基丙烯醛选择性氧化制备甲基丙烯酸催化剂的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2015.

[12] 曹云丽. 甲基丙烯醛氧化为甲基丙烯酸的杂多酸催化剂的钨根改性研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.

[13] 郭晓俊. 甲基丙烯醛一步氧化酯化制甲基丙烯酸甲酯杂多化合物催化剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.

[14] 卫彩云, 谭静静, 夏晓丽, 等. 焙烧温度对 CuMgAl 催化剂催化糠醇加氢制戊二醇的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(4): 1409-1419.

[15] 邵建军, 张平, 唐幸福, 等. 制备方法及焙烧温度对 Co₃O₄/CeO₂ 催化剂上 CO 低温氧化反应的影响[J]. 催化学报, 2007, (2): 163-169.

[16] Mestl G, Ilkenhans T, Spielbauer D, et al. Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 210: 13-34.

[17] Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 199-217.

[18] He Jingfang, Liu Yanchun, Chu Wenling, et al. Effect of V-containing precursors on the structure and catalytic performance of Cs-substituted phosphomolybdates for isobutane oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 556: 104-112.

[19] Zhou Lilong, Wang Lei, Cao Yunli, et al. The states and effects of copper in Keggin-type heteropolyoxometalate catalysts on oxidation of methacrolein to methacrylic acid[J]. Molecular Catalysis, 2017, 438: 47-54.

[20] 王硕, 磷钼酸及其盐催化甲基丙烯醛选择性氧化的研究[D]. 开封: 河南大学, 2016.

[21] Cao Yunli, Wang Lei, Zhou Lilong, et al. A modified heteropoly acid catalyst with cetyltrimethylammonium bromide for methacrolein to methacrylic acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 65: 254-263.

[22] Zhou Lilong, Wang Lei, Diao Yanyan, et al. Cesium salts supported heteropoly acid for oxidation of methacrolein to methacrylic acid[J]. Molecular Catalysis, 2017, 433: 153-161. ■