

莫来石催化降解高密度聚乙烯制甲烷的研究

王经明^{1,2}, 罗学刚^{2*}, 张建平^{1,2}

(1.西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;
2.生物质材料教育部工程研究中心, 四川 绵阳 621010)

摘要:通过沉积沉淀法制备了Ni负载型莫来石催化剂,并催化降解高密度聚乙烯制甲烷。利用XRF、XRD、SEM及GC等手段对催化剂组成、结构和形貌进行了研究。利用微型固定床石英管反应器考察了不同负载金属、金属负载量、反应温度、催化剂与反应物不同质量比条件下的催化剂对高密度聚乙烯分解反应性能的影响。结果表明,通过沉积沉淀法合成的Ni莫来石负载型催化剂对高密度聚乙烯有着较好的降解效果。随着金属负载量增大,甲烷选择性增高。当反应温度为775 K、Ni-莫来石与HDPE质量比为1:2时,气体转化率为15%,甲烷选择性为92.98%。

关键词:塑料回收;降解;催化剂;高密度聚乙烯;甲烷

中图分类号:O643.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0139-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.030

Catalytic degradation of HDPE to methane over mullite

WANG Jing-ming^{1,2}, LUO Xue-gang^{2*}, ZHANG Jian-ping^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2.Engineering Research Center of Biomass Materials, the Ministry of Education, Mianyang 621010, China)

Abstract: Ni-supported mullite catalyst is prepared by sedimentation precipitation method and is used to catalyze the degradation of high density polyethylene (HDPE) to produce methane. The composition, structure and morphology of the catalyst are studied by means of XRF, XRD, SEM and GC. The degradation of HDPE is conducted over the catalysts with various loading metals, loading amounts of metal, reaction temperatures and mixing ratios of catalyst to HDPE in a fixed bed reactor. The results show that the Ni-supported mullite catalyst synthesized by sedimentation precipitation method has the best effect on degradation of HDPE. The selectivity of methane increases as the loading amount of metal increases. Gas yield can reach 15% and the selectivity of methane can achieve 92.98% when the reaction temperature is at 775 K and the mass ratio of Ni-supported mullite to HDPE is 1:2.

Key words: recovery of plastics; degradation; catalyst; high density polyethylene; methane

近年来,我国塑料工业发展迅速,塑料制品产量在世界总产量占比逐年增加。同时,塑料废弃物造成自然资源的损失、环境污染和垃圾填埋场的枯竭成了一个日趋严重的社会问题^[1]。目前,我国处理废旧塑料的主要方式有填埋法、焚烧法、简单循环利用等方法^[2-3]。填埋法经济快捷,但是废旧塑料生物降解性差,易造成地下水污染。焚烧法在带来大量热量的同时伴随着有毒有害气体的产生。因此,人们考虑将废弃塑料催化降解制燃油或燃料气^[4],成为塑料回收利用的一个研究热点。在废塑料转化为化学燃料的过程中,催化剂起着至关重要作用。目前国内外催化降解聚乙烯的催化剂一般以酸性催化剂为主,如HZSM-12^[5]、HZSM-5^[6]、Al-MCM-

41^[6]、ZSM-5^[7-10]、Y型沸石^[7]、HA^[11]、高岭土和硅酸盐^[12]等。产物主要是氢气和C₁~C₁₀的烷烃或烯烃。目前,人们对于塑料在固体酸催化剂降解反应的机理普遍认为是碳正离子反应机理:首先聚合物在高温下降解产生长链聚烯烃从催化剂表面布朗斯特酸位点获取质子生成正碳离子,接着发生β降解生成较小分子的烃类^[13-14]。

高岭土是一种自然界分布广泛且价格低廉的黏土矿物,通过对高岭土高温煅烧得到莫来石^[15]。莫来石具有耐火度高、抗震性能好、抗蠕变、热膨胀系数小、电绝缘性强等特点,将莫来石应用于热催化降解领域是可行的。

由于目前在塑料热催化降解方面还存在着反映

收稿日期:2019-06-11;修回日期:2020-02-05

基金项目:国家农业科技成果转化项目(2012GB2B200469)

作者简介:王经明(1994-),男,硕士研究生,研究方向为高密度聚乙烯分解研究,397020259@qq.com;罗学刚(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为工业催化和生物质吸附材料,通讯联系人,lxg@swust.edu.cn。

条件苛刻、设备昂贵、产物气体难以分离提纯等问题。且对烷烃选择性研究较少。笔者通过沉积沉淀法制备了 Ni 负载型天然矿物催化剂,催化高密度聚乙烯高效分解制甲烷,并采用一系列表征手段对催化剂组成、结构和形貌进行了表征。通过微型固定床石英管反应器考察了不同金属、反应温度、不同质量比等条件对高密度聚乙烯热降解的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

六水硝酸镍,成都科龙化工试剂厂生产;莫来石,山西晋坤矿业有限公司生产;去离子水,自制;高密度聚乙烯,梅尔石化公司生产;氢氧化钠,成都科龙化工试剂厂生产;石英棉,阿拉丁试剂有限公司生产;石英管,东海县东华石英制品有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

称取 4 g 不同莫来石粉末加入到 40 mL 水溶液中,搅拌 30 min 使其充分分散。加入 2 g 的硝酸镍,充分溶解之后用 NaOH 调节 pH 至碱性。搅拌 12 h,经过过滤、离心、洗涤,于 60℃ 空气中干燥 12 h。再将其于空气气氛下以 5℃/min 升温速率升至 550℃,焙烧 5 h,获得 Ni 负载型莫来石。

1.3 催化剂表征

1.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

利用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征。Cu 靶, K_{α} 射线源,扫描角度为 3~80°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

1.3.2 X 射线荧光光谱分析(XRF)

利用荷兰 PANalytical 公司生产的 Axios 荧光光谱仪对负载前后莫来石元素种类以及含量进行半定量分析,陶瓷 Rh 靶 X 射线光管,高压发生器最大功率为 2.4 kW。

1.3.3 扫描电子显微镜表征(SEM)

利用德国蔡司 Ultra 55 型场发射扫描电镜对催化剂表面形貌进行表征,同时用 IE450X-MAX80 型能谱仪(EDS)对催化剂进行表面元素分析。

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性测试在固定床微石英管反应器中进行,石英管内径为 9 mm,长为 500 mm。具体步骤如下:将一定量成型好的催化剂与 2 g 高密度聚乙烯均匀混合并置于石英管中部,用石英棉固定两端。将氩气管与石英管连接,调节氩气流量为 0.4 L/h 通过石英管。将石英管预热一定时间后开始收集气体,10 min 后收集结束。同时用 Agilent 7890A 气相

色谱仪(FID 检测器)对产物进行分析(色谱柱:HP-PLOT Al_2O_3 毛细管柱);利用 Varian 450 气相色谱仪(TCD 检测器)对产物中气体产物进行定性分析(色谱柱:5A 分子筛柱)。催化活性以原料的转化率和产物的选择性作为主要评价指标。

1.5 收率计算

气体转化率和甲烷选择性的计算式分别为:

$$\text{气体转化率} = [(W_1 - W_2) / W_{\text{HDPE}}] \times 100\%$$

$$\text{甲烷选择性} = (A_{\text{CH}_4} / A_{\text{all}}) \times 100\%$$

其中: W_1 为反应前石英管整体质量; W_2 为反应后石英管整体质量; A_{CH_4} 为气相色谱检测中甲烷峰面积; A_{all} 为气相色谱检测物质总峰面积。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的 XRF 表征

莫来石负载前后 XRF 分析结果如表 1 所示。

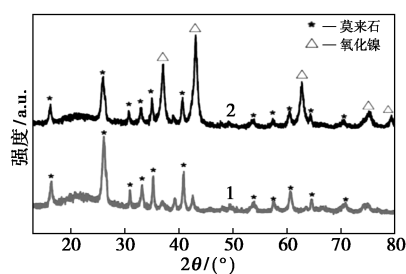
表 1 莫来石与 Ni-莫来石化学组成

莫来石	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	其他
质量分数/%	52.38	45.54	0.85	0.30	0.25	0.21	0.47
Ni-莫来石	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NiO	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	其他
质量分数/%	45.61	40.31	11.78	0.73	0.71	0.29	0.57

由表 1 中可以看出,负载后的莫来石中 SiO₂:Al₂O₃ 比例基本不变, Ni 以 NiO 的形式存在。

2.2 催化剂的 XRD 表征

莫来石和 Ni-莫来石的 XRD 衍射谱图如图 1 所示。



1—莫来石; 2—Ni-莫来石

图 1 莫来石和 Ni-莫来石的 XRD 图

由图 1 中可以看出,对照标准 PDF 卡片 71-1179,在莫来石特征峰的基础上出现了新的归属 NiO 的特征峰^[16], 2θ 为 37.12、43.14、62.74、75.39、79.39° 分别对应 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2) 晶面。说明成功将 NiO 负载于莫来石上。

2.3 催化剂的 SEM 表征

莫来石、反应前后 Ni-莫来石的 SEM 图如图 2

所示。

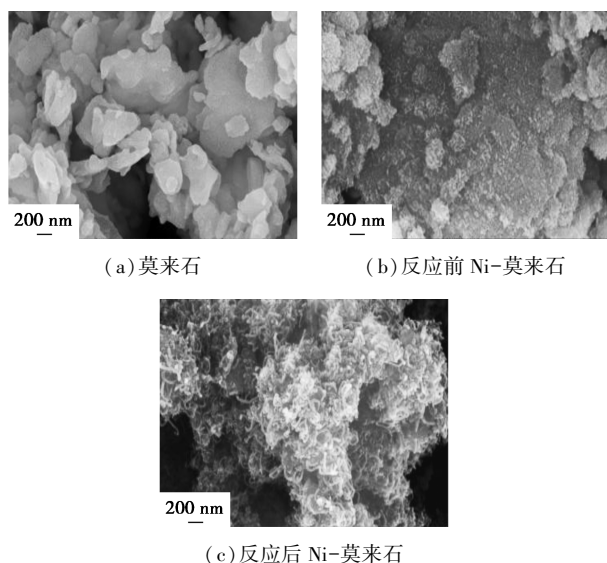


图 2 莫来石和 Ni-莫来石的 SEM 图

从图 2(a) 中可以看出,莫来石本身是板状结构。对比图 2(a)、图 2(b) 可以看出,负载后,大部分 NiO 颗粒均匀分布在板状莫来石表面,少部分 NiO 团聚成球。这是因为所制备的 NiO 属于纳米粉体,具有团聚效应。对比图 2(b)、图 2(c) 可以看出,反应之后,在 NiO 颗粒表面生长出碳纳米管^[16-17]。

2.4 催化剂的 EDX 表征

莫来石和反应前后 Ni-莫来石的 EDX 图如图 3 所示。

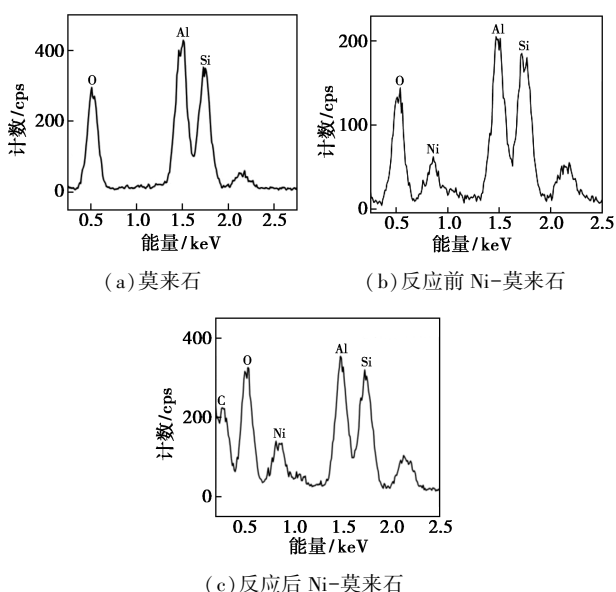


图 3 莫来石和反应前后 Ni-莫来石的 EDX 图

由图 3 中可以看出,天然莫来石只有 Si、Al、O 元素,而 Ni-莫来石含有 Ni、Si、Al、O 元素,与 XRD

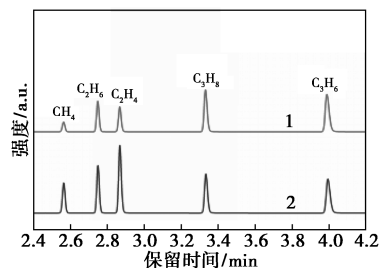
分析结果相符。反应之后检测到 C 元素,证明有碳纳米管生成,与 SEM 分析结果相符。

2.5 反映条件对高密度聚乙烯降解的影响

催化降解反应在固定床微石英管反应器中进行,通过考察空速和反应温度对高密度聚乙烯的转化率和选择性的影响,确定催化剂降解高密度聚乙烯最高的催化效果。

2.5.1 负载金属对 HDPE 热降解的影响

首先,在氩气流量为 0.4 L/h、反应温度为 500℃ 的条件下进行空白对照实验,预热后开始搜集气体,收集时间为 10 min,实验结果如图 4 所示。结果表明,高密度聚乙烯在 500℃ 会发生分解反应,其气体产物碳数成正态分布^[20]。天然莫来石热降解高密度聚乙烯,气体转化率增加,产物往高碳数移动,这是由于莫来石在降解过程中形成了布朗斯特酸位点,促进了高密度聚乙烯大分子分解为小分子碳氢化合物。高密度聚乙烯热降解对照实验结果见表 2。



1—莫来石+HDPE;2—HDPE

图 4 高密度聚乙烯热降解对照实验气相色谱图

表 2 高密度聚乙烯热降解对照实验

	产物选择性					气体 >C3 转化率
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	
莫来石+HDPE	12.31	18.43	28.41	17.98	20.01	2.86 13.0
HDPE	3.7	11.12	9.79	18.22	20.84	36.33 6.0

通过沉积沉淀法合成了相同负载量的 Ni-莫来石、Fe-莫来石和 Co-莫来石,在 500℃ 下催化降解高密度聚乙烯,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,相同催化条件下,Ni 负载型莫来石催化降解高密度聚乙烯生成甲烷的选择性为 70.1%。起催化作用的是均匀分布在板状莫来石上的纳米 NiO 颗粒。NiO 纳米粒子被原位生成的碳氢化合物气体还原成 Ni 纳米颗粒;Ni 纳米颗粒再次催化降解产物生成甲烷。与此同时,在 NiO 颗粒处出生成了碳纳米管^[19]。

表 3 不同金属负载莫来石催化高密度聚乙烯降解的影响

	产物选择性/%					
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	>C3
Fe 莫来石	5.49	14.82	13.83	21.80	17.87	26.19
Co 莫来石	23.71	11.69	5.41	17.42	13.20	28.57
Ni 莫来石	74.04	3.85	1.22	5.93	3.27	11.66

2.5.2 金属负载量对 HDPE 热降解制甲烷的影响

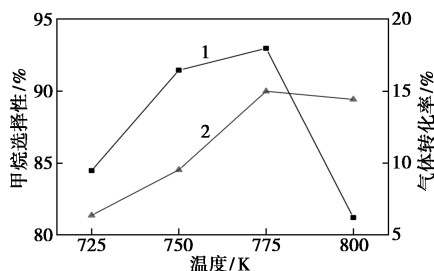
通过沉积沉淀法制备不同负载量的 NiO, 探究其对 HDPE 热降解的影响, 结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出, 选取硝酸镍与莫来石比例为 1:4、1:2、1:1 以及 3:2, XRF 分析结果表明, NiO 质量分数分别为 6.62%、11.78%、20.64% 和 27.24%。常压下, 氩气流速为 0.4 L/h 条件下, 考察金属负载量对高密度聚乙烯降解制甲烷的影响。随着 NiO 负载比例的增加, 甲烷选择性逐渐增加。这是因为 NiO 在莫来石表面占据位置越多越有利于反应的进行。

表 4 不同负载比例对高密度聚乙烯降解的影响

	产物选择性/%					
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	>C3
硝酸镍:莫来石=1:4	48.01	11.29	3.42	14.84	7.87	14.55
硝酸镍:莫来石=2:4	74.07	3.85	1.23	5.94	3.27	11.64
硝酸镍:莫来石=4:4	84.69	3.09	0.68	0.62	1.99	8.92
硝酸镍:莫来石=6:4	92.98	1.65	0.30	1.67	0.57	2.83

2.5.3 温度对 HDPE 热降解制甲烷的影响

温度对 HDPE 热降解制甲烷的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 随着温度的上升, 高密度聚乙烯转化率和产率随之增大。当反应温度达到 775 K 时, 气体产率和甲烷选择性达到最大, 分别为 15.00% 和 92.98%。随着温度的继续升高, 气体转化率和选择性降低。这是由于温度升高, 积碳速率加快, 导致产率和选择性下降。因此在 775 K 时, 气体产率和甲烷转化率最高。



1—甲烷选择性; 2—气体转化率

图 5 反应温度对高密度聚乙烯降解的影响

2.5.4 原料与催化剂质量比的影响

在常压、温度 775 K、氩气流速为 0.04 L/h 的条

件下, 探究 Ni-莫来石与高密度聚乙烯不同的质量比对实验结果的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 随着催化剂 Ni-莫来石占比的减少, 甲烷选择性先增加再降低, 这是因为较多的 NiO 导致积碳速率较快, 从而使甲烷的选择性略微降低。随着 Ni-莫来石占比的减少, 气体转化率逐渐降低, 因为活性组分 NiO 量的减少, 导致高密度聚乙烯分解程度变小。因此, 最适催化降解质量比为 $m(\text{Ni-莫来石}):m(\text{HDPE})=1:2$ 。此时甲烷选择性为 92.98%, 气体转化率为 15.00%。

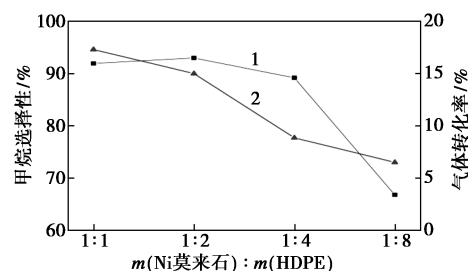


图 6 不同催化剂混合质量比对 HDPE 降解的影响

3 结论

通过沉积沉淀法能合成纳米级 NiO 并均匀附着于板状莫来石表面。XRD、XRF、SEM、EDX 的特征手段证实 NiO 的负载且莫来石的晶体类型并没有发生变化。相比 Fe、Co 两种元素, Ni-莫来石催化高密度聚乙烯降解制甲烷具有显著效果。随着 NiO 负载量越高, 催化剂对甲烷的选择性越高。当催化剂占比越高时, 气体的转化率越高, 但是在 1:2 时具有最高的甲烷选择性。在氩气流速 0.4 L/h、反应温度 775 K、硝酸镍与莫来石以 6:4 的比例负载且 Ni-莫来石与 HDPE 质量比为 1:2 时, 气体转化率为 15%, 甲烷选择性为 92.98%。

参考文献

- [1] 李晓, 崔燕, 刘强, 等. 我国废塑料回收行业现状浅析[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(12): 99-102.
- [2] 王宝庆, 陈亚雄. 废塑料的回收利用及降解塑料的生产现状[J]. 云南环境科学, 2001, (2): 27-29.
- [3] 吴自强, 许士洪, 刘志宏. 废旧塑料的综合利用[J]. 现代化工, 2001, (2): 9-12.
- [4] 张君涛, 刘健康, 梁生荣, 等. 废塑料化学转化制燃料的催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(10): 2644-2649.
- [5] Silva A O S, Souza M J B, Pedrosa A M G, et al. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 244, 1-6.
- [6] Van Grieken R, Serrano D P, Aguado J, et al. Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2001, 58-59: 127-142.

(下转第 147 页)

入。而这2次测试(材料的第2周和第3周)的循环伏安贴合在一起,结构LRM富锂锰基材料异常优秀。说明材料具有很好的循环性,所发生的氧化还原反应可逆。正电流的氧化峰、负电流的还原峰的差势1.9 V。氧化峰处 Ni^{2+} 被氧化,处在充电平台。还原峰处的放电平台, Mn^{4+} 被还原。随着循环的继续,氧化还原峰会削弱。

3 结论

(1)利用溶胶-凝胶法制备了5种富锂锰基材料,考察了滴加速度、压片处理和掺铌改性对材料性能的影响。XRD测试表明,溶液滴加速度较快时制备的材料的晶体结构存在显著缺陷。材料的颗粒度在10~100 μm 。

(2)制备纽扣电池测试表明,在0.5 C时,LRM1的容量为125 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,滴加速度减慢的LRM2的容量为145 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。没压片的LRM32、压片的LRM31和掺铌的LRM4在0.5 C下的容量分别为148、163 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和175 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。表明滴加速度减慢、压片处理、掺铌改性可以显著提高材料的充放电容量。

(3)在较高电流2 C下充放电测试表明,LRM31和LRM4材料的容量保持率分别为61%和62%,压片处理和掺铌改性可以显著改善材料的大倍率充放电性能。通过优化合成富锂锰基材料的实验条件,为材料的量产提供了理论依据和工艺参数支持。

(上接第142页)

- [7] Aguado J, Serrano D P, Miguel G S, *et al.* Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(1): 153-161.
- [8] Serrano D P, Aguado J, Escola J M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals catalysis[J]. *ACS Catal*, 2012, 2(9): 1924-1941.
- [9] Ali M F, Nahid M, Halim Hamid Redhwi S S. Study on the conversion of waste plastics/petroleum resid mixtures to transportation fuels[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2004, 6(1): 27-34.
- [10] Garforth A, Fiddy S, Lin Y H, *et al.* Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 294(1): 65-69.
- [11] Dong M, Gu X, Zhang S, *et al.* Effects of acidic sites in HA zeolite on the fire performance of polystyrene composite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(26): 9145-9154.
- [12] Panda A K, Singh R K. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(3): 198-202.

参考文献

- [1] 樊永军,徐秋红,汤宏伟,等.锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的新制备研究[J]. *周口师范学院学报*, 2005, 30(2): 36-38.
- [2] Thackeray M, David W, Bruce P, *et al.* Lithium insertion into manganese spinels[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 18(34): 461-472.
- [3] Goodenough T, Thongtem S. Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared using succinic acid as a complexing agent[J]. *Inorganic Materials*, 2006, 42(2): 202-209.
- [4] 胡林. 原位硼酸铁锂/磷酸铁锂杂化硅酸亚铁锂离子正极材料[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [5] 刘祥欢,张联齐,彭敏,等.锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展[J]. *稀有金属*, 2017, 41(5): 534-552.
- [6] 王国华,夏永高,刘兆平.锂离子电池富锂锰基正极材料专利技术分析[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(3): 388-395.
- [7] 吴锋,李宁,安然,等.基于 Li_2MnO_3 的富锂类高比容量锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *北京理工大学学报*, 2012, 32(1): 1-11.
- [8] Liu X, Wu J, Huang X, *et al.* Predominant growth orientation of $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ cathode materials produced by the NaOH compound molten salt method and their enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15200-15208.
- [9] Huang U, Nodwell E, Sundher A. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(12): 180-183.
- [10] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y, *et al.* Preparation and characterization of macroporous $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries via aerogel template[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 140-148. ■
- [13] 刘贤响,尹笃林. 废塑料降解制燃料的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, (3): 348-357.
- [14] 张建雨,于硕,冯跃跃,等. 废旧聚乙烯催化降解制备聚乙烯蜡[J]. *塑料科技*, 2010, 38(9): 51-54.
- [15] 邱柏欣,顾幸勇,董伟霞,等. 烧成温度对高岭土质瓷坯体性能影响与表征[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(10): 2094-2098.
- [16] Gong J, Liu J, Chen X, *et al.* Striking influence of NiO catalyst diameter on the carbonization of polypropylene into carbon nanomaterials and their high performance in the adsorption of oils[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(64): 33806-33814.
- [17] 郭为民,凌新龙,乐志文,等. 沉淀法合成阳极材料 NiO 及其SOFC性能研究[J]. *电源技术*, 2010, 34(9): 904-906.
- [18] Sistani P B, Rashid A K, Beidokhti S M. Microstructural and diametral tensile strength evaluation of the zirconia-mullite composite[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7127-7136.
- [19] Gong J, Liu J, Wan D, *et al.* Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni_2O_3 into carbon nanotubes and its mechanism[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 449(1): 112-120.
- [20] Mastral J F, Berruoco C, Ceamanos J. Pyrolysis of high-density polyethylene in free-fall reactors in series[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1365-1371. ■