

科研与开发

甲醇羰基化制乙酸中活性炭负载镧催化剂研究

谢汪洋, 王俊有, 沈卫华*, 方云进

(华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用等体积浸渍法制备了一系列不同负载量的活性炭负载镧催化剂, 通过 XRD、SEM、TEM、BET、 NH_3 -TPD 等方法手段对催化剂进行表征, 并用固定床评价其对甲醇和合成气制乙酸的影响。结果表明, 镧在活性炭中高度分散, 负载镧之后活性炭的孔结构和酸度发生了变化。在 280°C 、5 MPa、体积空速 2 h^{-1} 、 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 的工艺条件下, 5% La/AC 催化剂的催化活性最好, 甲醇转化率达 90.40%, 乙酸选择性为 22.83%, 乙酸甲酯选择性为 11.16%。考察了温度和压力对反应的影响, 发现最适宜的反应温度和压力分别为 260°C 和 5 MPa。

关键词: 甲醇; 羰基化; 镧; 乙酸; 活性炭

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0108-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.021

Study on activated carbon-supported lanthanum catalysts for carbonylation of methanol to acetic acid

XIE Wang-yang, WANG Jun-you, SHEN Wei-hua*, FANG Yun-jin

(State Key Laboratory of Chemical Engineer, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of activated carbon loaded lanthanum catalysts with different loading amount are prepared via equal-volume impregnation method, and characterized by means of XRD, SEM, TEM, BET, NH_3 -TPD, etc. The effects of these catalysts on the production of acetic acid from methanol and syngas are evaluated on a fixed bed. It is found that La disperses highly in activated carbon, and the pore structure and acidity of activated carbon change after loading lanthanum. Under the conditions that $T=280^\circ\text{C}$, pressure is 5 MPa, $LHSV=2\text{ h}^{-1}$, and $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$, the 5% La/AC presents the best catalytic activity, the conversion rate of methanol is 90.40%, the selectivity of acetic acid is 22.83%, and the selectivity of methyl acetate is 11.16%. The influences of temperature and pressure on the reaction are also explored, showcasing that the most suitable temperature and pressure are 260°C and 5 MPa, respectively.

Key words: methanol; carbonylation; lanthanum; acetic acid; activated carbon

乙酸, 别名醋酸, 是一种大宗化工产品, 也是最重要的有机酸之一^[1-2], 可用于食品加工和食品调味剂, 可作为化工原料用于生产对苯二甲酸(PTA)、醋酸乙烯、醋酸酯、醋酸酐以及氯乙酸等, 还可用作农药、医药和染料等工业的溶剂和原料, 在织物印染、照相药品制造和橡胶工业中也有广泛用途^[3]。

乙酸的主要生产方式有生物发酵法和人工合成法。生物发酵法的原材料通常是一些水果酒混和农作物, 如麦芽、大米或马铃薯, 主要用于生产食用醋酸, 用于工业化生产会造成大量粮食消耗, 不符合我国的国情和发展战略。人工合成法主要包括甲醇羰基化法^[4]、乙醛氧化法和乙烯氧化法^[5-6]。其中乙

醛或乙烯氧化法主要原料乙醛或乙烯比乙酸更有价值, 而且不符合我国多煤少油的资源特点。近年来, 煤制甲醇工业发展十分迅速, 产能过剩, 由甲醇和合成气制乙酸可以改变原料来源和降低反应成本, 符合我国国情。

早在 1984 年, Fujimoto 等就开始研究酸性丝光沸石对甲醇羰基化的影响。丝光沸石的酸强度、酸性位点和硅铝比等都对其催化活性有很大的影响^[7-8]。除了丝光沸石, 近年来学者们还研究了 SUZ-4 ^[9]、HY、HZSM-5^[10-12]、 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 等对甲醇羰基化的影响。但是, 这些催化剂的稳定性和活性仍较低。甲醇羰基化制乙酸的催化剂可以分为两种

收稿日期: 2025-04-28; 修回日期: 2025-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576083)

作者简介: 谢汪洋(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为绿色化工, 2575906801@qq.com; 沈卫华(1977-), 男, 博士, 副教授, 通讯联系人, whshen@ecust.edu.cn。

类型,一种是均相催化剂,江苏索普(集团)有限公司和中国科学院化学研究所袁国卿联合发明了一种共聚物铑催化剂用于甲醇制乙酸^[13],得到了不错的效果。Newman等^[14]采用一种简单且成本效益高的催化剂前体乙酸铑 $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]$,将其与磷钨酸(HWP)一起负载到二氧化硅上,用于催化甲醇羰基化制乙酸。但这种均相催化法会腐蚀设备,对设备的要求很高,同时产物分离困难,不利于工业化生产。另一种类型则是非均相催化剂,中国科学院化学研究所袁国卿设计了铑锂双金属催化剂、镍钨双金属催化剂用于甲醇气相羰基化反应,均得到了很好的甲醇转化率和乙酸/乙酸酯选择性^[15-16]。Ren等^[17]用硫酸对活性炭载体改性,并负载铑和钨,用于甲醇气相羰基化反应,最大TOF(转换频率)达 $2\ 760\ \text{h}^{-1}$ 。虽然铑基催化剂^[18]和铑基催化剂^[19-20]催化甲醇羰基化的活性很高,但其价格昂贵,不易获取。这些年国内研究人员开始筛选能够高活性催化甲醇转化为乙酸的非贵金属催化剂,如镍基催化剂Ni-V、Ni-La、Ni-W等,因此后续研究重点集中于镍基催化剂的开发。刘金红等^[21]研究了在Ni-Mo-La/AC三组分复合催化剂上甲醇气相羰基化的本征反应动力学,并研究了甲醇气相羰基化的反应途径。然而,镍金属在 50°C 下会与CO反应生成羰基镍,该物质在室温下是一种无色液体,对人体有害且对水生生物具有极毒性。使用镍基催化剂会对人体产生很大的安全威胁,且污染环境,所以不适合用于工业化生产^[22]。钨经常作为助剂用于甲醇气相羰基化反应,而对单钨作甲醇气相羰基化活性物质的研究很少,而且钨相较于Rh、Ir等贵金属催化剂价格低廉且容易获取,相较于Ni安全可靠,因此探讨活性炭负载不同含量的钨对甲醇气相羰基化的催化效果具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

活性炭购于竹溪活性炭有限公司;硝酸钨、甲醇、碘甲烷均为分析纯,购于泰坦科技有限公司(上海);氢气、一氧化碳、氮气纯度均大于99.00%,购于上海申中气体有限公司。

1.2 催化剂制备

将活性炭(AC)在 100°C 下干燥12 h。然后称取一定量的AC,采用等体积浸渍法制备催化剂。根据所需的负载量配置硝酸钨前驱体溶液,将其缓慢滴加到AC上,并不断搅拌使前驱体溶液能够均匀

分散到AC载体上,搅拌0.5 h后,放入鼓风干燥箱中 100°C 干燥过夜,最后在管式炉中氮气气氛下 550°C 焙烧4 h,得到所需催化剂,表示为 $x\text{La}/\text{AC}$,其中“ x ”代表钨的负载量(%),比如“ $1\text{La}/\text{AC}$ ”代表La元素的负载量是载体AC质量的1%。

1.3 实验步骤

甲醇羰基化制乙酸的反应在固定床中进行,反应管采用内径为10 mm、长度为600 mm不锈钢管。将2.5 g催化剂装填到反应管中,在 $100\ \text{mL}/\text{min}\ \text{H}_2$ 中、 450°C 下预处理4 h。然后,将反应器降温至所需温度后,充入 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 的混合气至所需压力。反应在所需温度、所需压力、 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 、气体总流速 $300\ \text{mL}/\text{min}$ 、液体流速 $0.1\ \text{mL}/\text{min}$ (甲醇和碘甲烷摩尔比为 $20:1$)的条件下进行4 h,并用 -5°C 的冷凝罐收集液体产物。采用气相色谱仪GC2060离线分析液体产物,色谱柱为SE-54毛细管柱,FID(火焰离子化检测器)为检测器,丙醇为内标。

1.4 表征分析

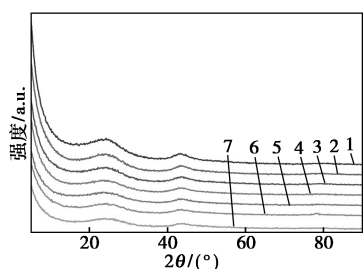
使用日本理学Smart 9kw型X射线衍射仪(XRD),衍射源为Cu $K\alpha$ 射线,在 $40\ \text{kV}$ 、 $40\ \text{mA}$ 辐射条件下,以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度在 $5^\circ\sim 90^\circ$ 的扫描角(2θ)范围内进行检测;采用美国FEI公司的Nova NanoSEM450扫描电子显微镜(SEM);采用日本JOEL公司的JEM 2100透射电子显微镜(TEM);利用美国麦克仪器公司生产的3Flex型吸附仪进行 N_2 吸附脱附测试,用BET方程计算比表面积,用DFT法计算孔径分布;使用VDSorb-91i化学吸附仪进行 NH_3 -TPD,测定催化剂的表面酸性。

将0.05 g催化剂在 120°C 下用高纯氮气吹扫催化剂1 h。吹扫结束后,冷却至 50°C ,并在该温度下用混合气体($0.5\%\ \text{NH}_3/\text{He}$, $60\ \text{mL}/\text{min}$)吸附2 h后,将催化剂在高纯氮气流中吹扫2 h。 NH_3 -TPD测定在高纯氮气($30\ \text{mL}/\text{min}$)中进行,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将温度升至 800°C ,并在 800°C 下保持30 min,采用TCD在线检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

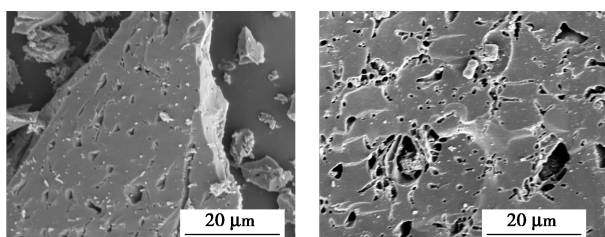
催化剂XRD表征结果如图1所示。随着钨负载量的增加,催化剂并未出现明显特征峰归属于钨物种的结晶相,仅出现AC无定型碳的特征衍射峰。该结果表明,钨的添加并不会破坏AC载体的原有结构,并且钨物种分散良好。



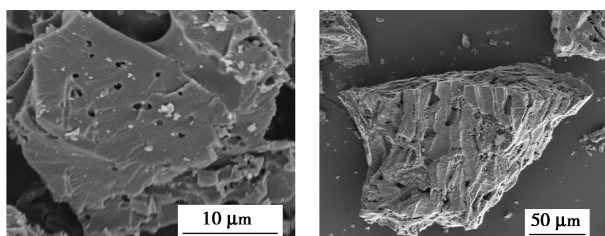
1—AC; 2—1La/AC; 3—2La/AC; 4—3La/AC; 5—4La/AC;
6—5La/AC; 7—6La/AC

图 1 催化剂的 XRD 图

AC 和 5La/AC 的 SEM 图如图 2 所示。对比图 2(a) 和图 2(b) 可知, 活性炭表面并无大块钨颗粒存在。对比图 2(c) 和图 2(d), 负载钨的活性炭孔道上也并无大块颗粒物种的存在, 这说明钨负载在 AC 上分布均匀, 分散良好。



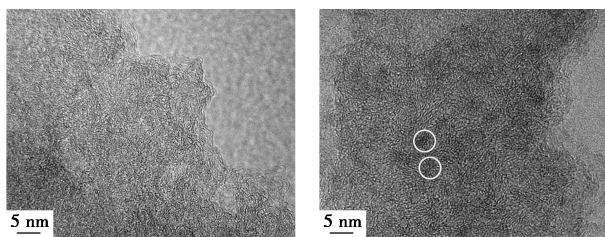
(a) AC (b) 5La/AC



(c) AC (d) 5La/AC

图 2 AC 和 5La/AC 的 SEM 图

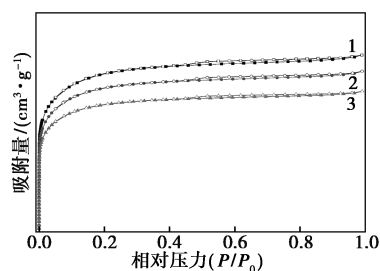
AC 和 5La/AC 的 TEM 图如图 3 所示, 能够明确观察到属于活性炭的晶格条纹。此外, 图 3(b) 中能很明显地发现钨物种的负载, 并且较为均匀地分布在活性炭上, 这与上述 XRD 结果和 SEM 图相符合。



(a) AC (b) 5La/AC

图 3 AC 和 5La/AC 的 TEM 图

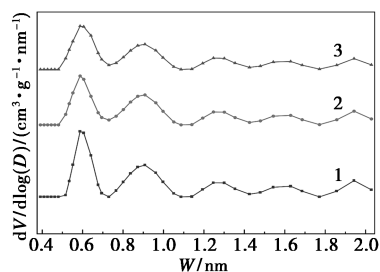
催化剂的氮气吸脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可知, 3 种催化剂都是 I 型吸附等温线, 其在较小相对压力下有一个急剧上升的趋势, 说明 3 种催化剂都有微孔结构。3 种催化剂在 $P/P_0=0.5\sim 1.0$ 较高的范围内都是 H4 型滞后环, 说明负载钨之后, 并不会破坏活性炭含有的狭窄裂隙孔结构。



1—AC; 2—5La/AC; 3—6La/AC

图 4 催化剂的氮气吸脱附等温线

催化剂的微孔孔径分布如图 5 所示。由图 5 可知, 3 种催化剂微孔均呈现多峰分布。当孔径在 0.6 左右时, 3 种催化剂孔径分布概率都是最大的。AC、5La/AC 和 6La/AC 的孔径分布情况在前两个峰有较大的差异, 在后三个峰差异不明显。不论是 0.6 nm 的峰还是 0.9 nm 的峰, 都能观察到 AC 的峰面积最大, 分布最多, 峰面积最小的是 6La/AC。



1—AC; 2—5La/AC; 3—6La/AC

图 5 催化剂的微孔孔径分布图

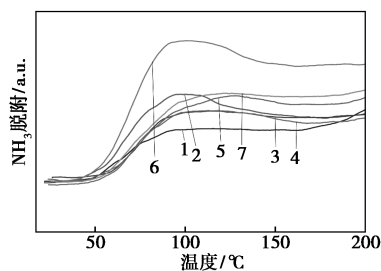
3 种催化剂的 BET 结果如表 1 所示。由表 1 可知, AC 的比表面积为 $1344\text{ m}^2/\text{g}$; 当钨负载量为 5% 时, 催化剂比表面积降低至 $1232\text{ m}^2/\text{g}$; 随着钨负载量增加到 6%, 催化剂比表面积进一步降低到 $1096\text{ m}^2/\text{g}$ 。催化剂孔容也是随着钨负载量的增加逐渐降低, 从 $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到了 $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 。而孔径

表 1 催化剂的 BET 结果

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm
AC	1344	0.63	3.5353
5La/AC	1232	0.57	3.6731
6La/AC	1096	0.50	3.5713

最大的催化剂是 5La/AC, 为 3.673 1 nm, 最小的是 AC, 为 0.535 3 nm。

NH_3 -TPD 能够用来表征活性炭及其负载了不同含量钨时的酸度, 而催化剂酸度与其活性密切相关。7 种催化剂的 NH_3 -TPD 曲线如图 6 所示, 100℃左右的脱附峰归属于弱酸位点的脱附。5La/AC 的吸收峰最大, 说明该催化剂酸度最大, 相对地, AC 的吸收峰最小, 酸度最小。根据吸收峰的大小, 可以对各个催化剂的酸度进行排序, 5La/AC > 1La/AC > 6La/AC > 4La/AC > 2La/AC > 3La/AC > AC。



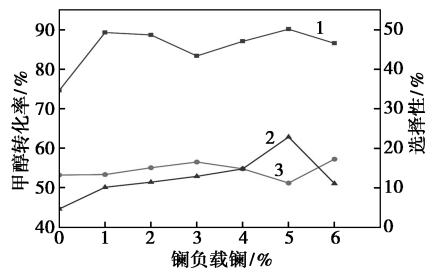
1—AC; 2—1La/AC; 3—2La/AC; 4—3La/AC; 5—4La/AC;
6—5La/AC; 7—6La/AC

图 6 钨负载量不同的 La/AC 的 NH_3 -TPD 曲线

2.2 催化活性研究

2.2.1 催化剂钨负载量不同对羰基化反应的影响

图 7 为钨负载量不同的催化剂对甲醇羰基化制乙酸的催化结果, 反应条件为 $T=280^\circ\text{C}$ 、 $P=5\text{ MPa}$ 、 $LHSV=2\text{ h}^{-1}$ 、 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 。从图 7 中可以看出, 所用的催化剂不论负载了多少含量的钨, 甲醇转化率和乙酸选择性均比 AC 有所提高。使用 AC 作为甲醇气相羰基化反应的催化剂时, 甲醇转化率只有 74.60%; 使用负载了 1% 钨的催化剂时, 甲醇转化率提高到了 89.30%; 但随着钨的负载量继续增加, 甲醇转化率呈现下降后上升再下降的趋势, 其中 5La/AC 催化甲醇羰基化制备乙酸时甲醇转化率最高, 为 90.40%, 该趋势与 NH_3 -TPD 的表征结果相



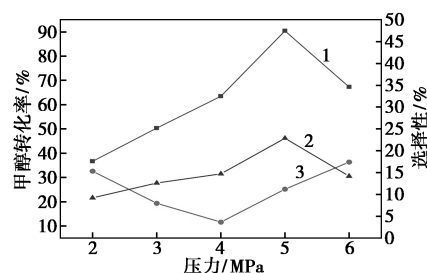
1—甲醇转化率; 2—乙酸选择性; 3—乙酸甲酯选择性

图 7 钨负载量不同的催化剂对甲醇羰基化制乙酸的催化结果

符合, 说明甲醇转化率受催化剂的酸度影响。催化剂酸度越大, 甲醇和合成气制乙酸时甲醇转化率越高。钨的负载量从 0% 增加到 6%, 乙酸选择性从 4.59% (AC) 上升到 22.83% (5La/AC) 再下降到 11.04% (6La/AC), 羰基化产物 (包括乙酸和乙酸甲酯) 收率也随着钨负载量的增加先上升后下降。采用 5La/AC 催化甲醇制乙酸时羰基化产物选择性达到最高, 为 33.99%, 这很可能是因为 5La/AC 的孔径大, 有利于甲醇气相羰基化。

2.2.2 反应压力对羰基化反应的影响

在 5La/AC 为催化剂、 $T=280^\circ\text{C}$ 、 $LHSV=2\text{ h}^{-1}$ 、 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 的条件下, 反应压力对甲醇羰基化制乙酸的影响如图 8 所示。由图 8 可知, 甲醇转化率随压力增大先上升后下降, 在压力为 5 MPa 时达到最高, 为 90.40%, 此时乙酸选择性也是最高的, 为 22.83%。值得注意的是乙酸甲酯选择性则是随着压力增加下降后上升, 在 4 MPa 达到最低, 但总体羰基化产物收率依旧是随着压力增大而下降, 在 5 MPa 时达到最高。这是因为甲醇羰基化制乙酸是分子量减少的反应, 因此在低于 5 MPa 时增大压力有利于提高乙酸选择性。而甲醇与合成气反应时存在一些副反应, 在压力大于 5 MPa 时, 抑制了副反应的发生, 从而使得甲醇的转化率降低, 进一步影响到了乙酸选择性。



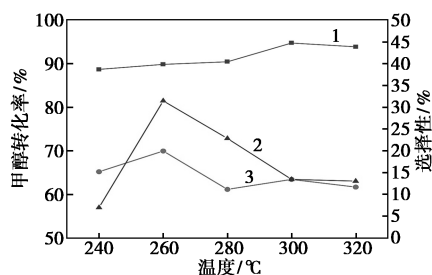
1—甲醇转化率; 2—乙酸选择性; 3—乙酸甲酯选择性

图 8 反应压力对甲醇羰基化制乙酸的影响

2.2.3 反应温度对羰基化反应的影响

在 5La/AC 为催化剂、 $P=5\text{ MPa}$ 、 $LHSV=2\text{ h}^{-1}$ 、 $v(\text{CO}):v(\text{H}_2)=1:2$ 条件下, 温度对甲醇羰基化制乙酸的影响如图 9 所示。由图 9 可知, 甲醇转化率随着温度的升高先增加后降低, 在 300℃ 时达到最高, 为 94.70%。乙酸选择性呈现与甲醇转化率相似的变化趋势, 但是乙酸选择性则是在 260℃ 达到最高, 为 31.45%。这是因为在温度升高初期, 由反应动力学控制, 温度高则乙酸选择性增加。而甲醇羰基化制乙酸是放热反应, 因此温度升高到 260℃ 以后,

由反应热力学控制,温度升高选择性降低。



1—甲醇转化率;2—乙酸选择性;3—乙酸甲酯选择性

图 9 反应温度对甲醇羰基化制乙酸的影响

3 结论

采用等体积浸渍法制备了一系列钨负载量不同的活性炭催化剂。由 XRD、SEM、TEM 结果可知,钨物种在活性炭上分布均匀,分散良好。BET 结果显示,负载钨之后,各催化剂比表面积下降,其中 5La/AC 的孔径最大。根据 NH_3 -TPD 曲线,7 种催化剂酸度排序为:5La/AC > 1La/AC > 6La/AC > 4La/AC > 2La/AC > 3La/AC > AC,该变化规律与其催化甲醇制乙酸时甲醇转化率的变化趋势相近。结果证明,负载了钨之后的催化剂能够有效地促进甲醇气相羰基化反应。在 $T = 280^\circ\text{C}$ 、 $P = 5 \text{ MPa}$ 、 $LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$ 、 $v(\text{CO}) : v(\text{H}_2) = 1 : 2$ 的条件下,甲醇转化率从纯活性炭催化下的 74.60% 增加到 1La/AC 催化下的 89.30%,乙酸选择性也从 4.59% 增加到 10.09%。其中 5La/AC 的催化活性最好,在其催化下甲醇转化率为 90.40%,乙酸选择性为 22.83%,羰基化产物总选择性为 33.99%。通过考察压力和温度对反应的影响,发现最适宜反应压力为 5 MPa,最适宜反应温度为 260°C,在该反应条件下,用 5La/AC 催化甲醇羰基化反应得到的甲醇转化率为 89.81%,乙酸选择性为 31.45%,乙酸甲酯选择性为 19.94%。

参考文献

- [1] Ni Y M, Shi L, Liu H C, *et al.* A green route for methanol carbonylation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(20): 4818-4822.
- [2] Lindemann E. Preparation of acetic acid from acetic anhydride[J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 1951, 92(2): 85-94.
- [3] 钟慧娴. 甲醇羰基化制备乙酸研究进展[J]. *广东化工*, 2022, 49(15): 87-88, 94.
- [4] Kalck P, Le Berre C, Serp P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 402: 213078.
- [5] 张丽平. 乙酸生产技术研究进展及市场分析[J]. *石油化工技术与经济*, 2016, 32(1): 23-28.
- [6] Xu S L, Chu W L, Yang G W S. The effect of preparation procedure on the performance of Pd-SiW₁₂/SiO₂ catalysts for the direct oxidation of ethylene to acetic acid[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(11): 1342-1346.
- [7] Wang M X, Huang S Y, Lü J, *et al.* Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethyl ether[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(9): 1530-1538.
- [8] 黄秀敏, 马猛, 申文杰. 丝光沸石硅铝比对二甲醚羰基化反应的影响: 第 19 届全国分子筛学术大会[C]. 武汉, 2017.
- [9] 李灿, 范峰滔, 姜一鸣. 一种 SUZ-4 型分子筛及其制备方法和在二甲醚羰基化制备乙酸甲酯中的应用: CN 118343782A[P]. 2024-07-16.
- [10] 迪丽努尔·艾力, 高希然, 毕坤豪, 等. 不同金属改性 HZSM-5 催化剂的甲醇羰基化反应性能[J]. *无机化学学报*, 2022, 38(5): 901-912.
- [11] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, *et al.* Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 45(10): 1617-1620.
- [12] Wang Y X, Song J J, Baxter N C, *et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 349: 53-65.
- [13] 宋勤华, 袁国卿, 邵守言, 等. 甲醇羰基化反应制醋酸的共聚物铱催化剂: CN 101703946A[P]. 2010-05-12.
- [14] Newman A D. Structure and reactivity of rhodium promoted heteropolyacid catalysts[J]. 2007.
- [15] 袁国卿, 潘平来. 甲醇羰基化反应铑铱双金属多相催化剂及其制法: CN 1117620C[P]. 2003-08-13.
- [16] 袁国卿, 李峰波, 黄军, 等. 甲醇羰基化反应铑钨双金属多相催化体系及制法和应用: CN 1255213C[P]. 2006-05-10.
- [17] Ren Z, Lyu Y, Feng S Q, *et al.* Acid-promoted Ir-La-S/AC-catalyzed methanol carbonylation on single atomic active sites[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(6): 1060-1069.
- [18] Dake S B, Kolhe D S, Chaudhari R V. Carbonylation of ethanol using homogeneous rhodium complex catalyst kinetic study[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1984, 24(1): 99-113.
- [19] Feng S Q, Lin X S, Song X G, *et al.* Insight into the stability of binuclear Ir-La catalysts for efficient heterogeneous methanol carbonylation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 400-408.
- [20] Zhang Q, He A B, Xiao W, *et al.* Non-aqueous liquid phase synthesis of acetic acid via ionic liquid promoted homogeneous carbonylation of methanol over Ir(III) catalysts[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95(3): 451-457.
- [21] 刘金红, 刘志军, 黄艳芳, 等. 甲醇气相羰基化合成醋酸的反应机理及本征动力学[J]. *化学反应工程与工艺*, 2011, 27(5): 418-424.
- [22] 戴继民, 底秀玲. 甲醇羰基化合成乙酸催化剂的发展[J]. *广州化工*, 2021, 49(3): 8-9, 24. ■