

新型生物燃料——丁醇的研究进展

刘 娅^{1,2,3}, 刘宏娟², 张建安², 程可可², 陈宗道³

(1. 石河子大学食品学院, 新疆 石河子 832000; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;
3. 西南大学食品学院, 重庆 400716)

摘要: 出于能源安全和环保的考虑, 生物燃料已成为许多国家研究发展的目标, 而生物丁醇以其特有的优势体现了能源的多元化和巨大的发展潜力。介绍了丁醇作为新型生物燃料的优势及国内外最新研究进展, 并对丁醇生产中存在的问题及其应对策略进行了探讨, 最后对其发展前景进行了展望。

关键词: 丁醇; 生物燃料; 研究进展

中图分类号: O623.411

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0028-04

Research progress in new biofuel butanol

LIU Ya^{1,2,3}, LIU Hong-juan², ZHANG Jian-an², CHENG Ke-ke², CHEN Zong-dao³

(1. Food College, Shihezi University, Shihezi 832000, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Food College, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: In view of energy security and environment protection, biofuel has been turned into research and development target in many countries. With special advantages, biobutanol demonstrates energy diversification and great development potential. The advantages of butanol as a new biofuel and its latest research progress at home and abroad are introduced, and the present problems existing in butanol production by the fermentation and their strategies are discussed. Finally, the prospects of biobutanol are looked forward to.

Key words: butanol; biofuel; research progress

受世界石油资源、价格、环保和全球气候变化的影响, 发展生物燃料已成为许多国家提高能源安全、减排温室气体、应对气候变化的重要措施。生物燃料是指通过生物资源生产的适用于汽油或柴油发动机的燃料, 包括燃料乙醇、生物柴油、生物丁醇、生物气体、生物甲醇、生物二甲醚等, 目前市场上以燃料乙醇和生物柴油最为常见。生物丁醇与乙醇相似, 可以和汽油混合, 但却具有许多优于乙醇之处, 因此, 生物丁醇的研究开发日益受到许多国家的重视^[1-3]。

1 生产概述

工业上生产丁醇的方法有3种^[4-5]: ①羰基合成法。丙烯与CO、H₂在加压加温及催化剂存在下羰基合成正、异丁醛, 加氢后分馏得正丁醇, 这是工业上生产丁醇的主要方法。②发酵法。以淀粉等为原料, 接入丙酮-丁醇菌种, 进行丙酮丁醇(ABE)发酵, 发酵液精馏后得产品正丁醇。③醇醛缩合法。乙醛经缩合成丁醇醛, 脱水生成丁烯醛, 再经加氢后

得正丁醇。

发酵法生产丙酮和丁醇工业始于1913年。第一次世界大战爆发后, 丙酮用于制造炸药和航空机翼涂料等用量激增。英国首先改造酒精厂为丙酮丁醇工厂, 继而又在世界各地建立分厂, 以玉米为原料大规模生产丙酮、丁醇。战后由于与丙酮同时制得约有2倍量的正丁醇未发现可利用价值, 丙酮、丁醇工业曾衰退停顿, 当发现正丁醇是制造醋酸丁酯作为硝酸纤维素之最佳溶剂后, 此工业又获得新生。20世纪五六十年代, 由于来自石油化工的竞争, 丙酮、丁醇发酵工业走向衰退。但是70年代的石油危机, 促使人们重新认识到丙酮、丁醇发酵工业的重要性^[6]。

2 优势

发酵法生产的生物丁醇可作为生物燃料替代汽油等石化能源, 其优势体现在生产方法和产品性能两方面。

2.1 发酵方法上的优势

(1) 化工合成法以石油为原料, 投资大, 技术设

收稿日期: 2008-03-03

作者简介: 刘娅(1974-), 女, 博士生; 张建安(1964-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事生物能源方面的研究, 通讯联系人, 010-89796086, zhangja@tsinghua.edu.cn。

备要求高;而微生物发酵法一般以淀粉质、纸浆废液、糖蜜和野生植物等为原料,利用丙酮丁醇菌所分泌的酶来将淀粉分解成糖类,再经过复杂的生物化学变化,生成丙酮、丁醇和乙醇等产物,其工艺设备与酒精生产相似,原料价廉,来源广泛,设备投资较小;

(2)发酵法生产条件温和,一般常温操作,不需

贵金属催化剂;

(3)选择性好、安全性高、副产物少,易于分离纯化;

(4)降低了对有限石油资源的消耗和依赖。

2.2 生物丁醇的性能优势

作为生物燃料,丁醇与其同系物及其他燃料物化和燃烧特性的比较见表1和表2^[2,7]。

表1 甲醇、乙醇、丁醇、汽油、柴油几项基本物化特性的比较

项目	密度(20℃)/ kg·L ⁻¹	沸点/ ℃	气化热/ kJ·kg ⁻¹	液态黏度(20℃)/ (Pa·s)	闪点/ ℃	辛烷值 RON	十六烷值 CN	Reid法蒸汽压 (38℃)/kPa
甲醇	0.7920	64.5	1088	0.61	11~12	106~115	3~5	31.69
乙醇	0.7893	78.4	854	1.20	13~14	约110	8	13.80
丁醇	0.8109	117.7	430	3.64	35~37	96	25	2.27
汽油(C ₅₋₁₂ 烃类)	0.72~0.78	40~210	310~340	0.28~0.59	-45~-38	80~98	5~25	31.01
柴油(C ₁₀₋₂₁ 烃类)	0.82~0.86	180~370	250~300	3.00~8.00	65~88	约20	45~65	1.86

注:1 psi = 6.895 kPa。

表2 正丁醇与甲醇、乙醇、正丙醇的着火和燃烧特性对比

项目	甲醇	乙醇	丙醇	正丁醇
低热值/MJ·kg ⁻¹	19.916	26.778	32.465	35.103
体积热值/MJ·L ⁻¹	15.77	21.26	26.10	28.43
理论混合气热值/ MJ·kg ⁻¹	2.6559	2.6700	2.8561	2.8733
摩尔热值/MJ·mol ⁻¹	638.2	1233.6	1951.0	2601.9
着火温度/℃	470	434	425	385
与空气混合气着火 界限(体积 分数)/%	6.0~36.5	3.5~18.0	2.3~12.5	1.4~11.2
与空气燃烧表观 活化能/kJ·mol ⁻¹	172.9	176.7	189.7	202.6
辛烷值				
MON	91	92	约90	94
RON	106~115	100~112	98~104	95~100
十六烷值	3	8	10	12
与空气燃烧理论 体积分数 F/(F+A)(%)	12.22	6.51	4.44	3.36
理论空燃比/ kg·kg ⁻¹	6.4988	9.0293	10.3788	11.2171
沸点/℃	64.5	78.4	97.2	117.7
HLB	8.4	8.0	7.5	7.0
闪点/℃				
开	15.6	17.5	22	37
闭	12	13	16	28.9
理论分子变更 系数μ	1.0613	1.0653	1.0667	1.0675

注:汽油的理论空燃比A/F为14.6。

从表2数据可以看出,丁醇具有较生物乙醇优越的特性,可以作为汽油的替代品用于生物燃料。

丁醇与乙醇相比具有以下优势^[8]:①能量含量高,与乙醇相比可多走30%的路程;②丁醇的挥发性是乙醇的1/6倍,汽油的1/13.5,与汽油混合对水的宽容度大,对潮湿和低水蒸气压力有更好的适应能力;③丁醇可在现有燃料供应和分销系统中使用,而乙醇则需要通过铁路、船舶或货车运输;④与其他生物燃料相比,腐蚀性较小,比乙醇、汽油安全;⑤与现有的生物燃料相比,生物丁醇与汽油的混合比更高,无需对车辆进行改造,就可以使用几乎100%浓度的丁醇,而且混合燃料的经济性更高;⑥与乙醇相比,能提高车辆的燃油效率和行驶里程;⑦发酵法生产的生物燃料丁醇会减少温室气体的排放。与乙醇一样,燃烧时不产生SO_x或NO_x,这些对环境有利;⑧丁醇作燃料会降低国内对燃油进口的依赖性,体现燃料的多元性,有利于缓解国家之间因石油引发的关系紧张问题。

3 国内外研究进展

随着石油资源的短缺,石油价格的不断上扬,经济和社会的发展需要进行资源、能源、环境革命。在经济发展和发展的双重驱动下,世界许多国家开始重新关注微生物发酵法生产丁醇的研究,其中以美国取得的专利和成果最多。

3.1 美国

2006年6月,美国杜邦(Dupont)公司和英国BP公司联合宣布建立合作伙伴关系,共同开发、生产并

向市场推出新一代生物燃料——生物丁醇,以满足全球日益增长的燃料需求,该生物丁醇厂将于 2009 年投入运营^[9-10]。

美国农业部农业研究所(USDA-ARS)研究项目 *Cost-Effective Bioprocess Technologies for Production of Biofuels from Lignocellulosic Biomass*, 利用拜氏梭菌转化纤维素生物质生产生物丁醇,该项目 2004 年立项,预计 2009 年完成^[11]。

美国绿色生物有限公司(GBL)和专业级公司 EKB 公司合作,投资 85.5 万欧元创新丁醇发酵工艺技术,计划开发生产生物燃料丁醇用于交通运输,将其生产成本降低 1/3^[12]。

加利福尼亚技术研究院(Caltech)、下属公司 Gevo、Khosla 风险投资公司及 Virgin Fuels 公司目前已将研究从乙醇转向了丁醇;Gevo 公司将利用甘蔗、玉米副产物和草等不同类型的生物质生产生物丁醇^[13]。

美国 Ener Genetics International Inc.(EGI)用 DNA 遗传改良菌株,通过代谢工程调控和专利技术开发的连续固定化反应器,采用膜技术回收产物,发酵仅需 6 h,菌种能耐受 4%~5% 的丁醇,发酵液中丁醇占总溶剂的 90%(传统发酵法丁醇一般占 60%),丁醇产量达 4.5~5.0 g/(L·h),产率为 40%~50%,比传统丁醇工艺产量提高 400%~500%,生产成本不到 0.264 美元/L,车间成本 500 万~1 000 万美元,而传统丙酮丁醇发酵法生产成本为 2.5 美元,传统发酵车间至少需要投资 1 亿美元^[14]。

美国 ButylFuel 公司采用 BFL 公司专利生产的 BioButanolTM,1 L 玉米可产丁醇 0.27 L,且无乙醇或丙酮产生,而目前报道的研究中 1 L 玉米最多能产丁醇 0.14~0.20 L,且仍沿用 ABE 发酵过程。据初步成本估算,用石油生产丁醇的成本为 1.350 美元/L,而用玉米生产生物丁醇的价格为 0.317 美元/L(不包括所产氢气),可以和玉米产乙醇的 0.338 美元/L 的价格相竞争。当用饲料等废弃物代替玉米时,丁醇成本可降至 0.225 美元/L^[15]。

3.2 英国

2006 年,英国政府计划利用英格兰东部的甜菜生产生物丁醇,将其与传统汽油混合后,用作车辆驱动燃料,并计划加速丁醇和其他生物燃料的生产,使生物燃料销售份额到 2010 年占所有燃料的 5%,到 2015 年占 10%。目前,第一个丁醇燃料工厂正由英国联合食品有限公司(ABNA)建造,设计生产能力为 7 000 万 L/a,到 2010 年,丁醇燃料可在 1 250 个英国

石油公司(British Petroleum,简称 BP)、加油站销售^[16]。

2007 年 2 月,英国 Oxfordshire-based Biotechnology 公司接受英国贸易部和工业引导技术部投资 25 万英镑,其他股东和商业人士投资 31 万英镑,计划开发新一代低成本生物燃料——丁醇^[17]。

3.3 韩国

为应对高油价,韩国产业资源部 2007 年表示,计划大力研发生化丁醇(Bio-butanol,直接替代汽油的生物燃料)、生物合成石油等下一代新能源技术和天然气固化储存和运输技术。第一阶段从 2007 年至 2010 年 3 年内,计划投入 200 亿韩元开发上述技术,其中政府投资 113 亿韩元,由韩国化学研究院、GS 精油、SK 建设、三星综合技术院(SAIT)和汉城大学(Hansung University)等 29 个企业和研究机构共同参与。一阶段研发结束时,将开发出生产能力 3 万 L/a 生化丁醇、35 桶生物合成柴油和 20 t 固化天然气的成套设备^[18]。

3.4 中国

国内的科研院所以及一些发酵企业也都开始着手丁醇的研究开发,开始这方面研究的科研院所所有中国科学院上海植物生理生态研究所、上海工业微生物研究所、清华大学核能与新能源技术研究院等,其中中国科学院上海植物生理生态研究所“七五”期间承担过高丁醇比丙酮丁醇菌的选育,并成功选育出了 7:2:1 丙酮丁醇菌种。相关的企业有河南天冠集团的子公司上海天之冠可再生能源有限公司、华北制药公司、河北冀州溶剂厂等,其中上海天之冠可再生能源有限公司和中国科学院上海植物生理生态研究所关于发酵法生产丙酮丁醇的项目已经申请了国家“973”、国家“863”计划以及中国科学院计划,项目的重点是构造高产、高底物选择性的丙酮丁醇菌种和开发新的发酵工艺,包括纤维质原料发酵生产丙酮丁醇、溶剂抽提耦联发酵技术以及研究先进的发酵过程装备等^[19]。

4 问题与展望

4.1 发展中存在的问题及应对策略

早期的丁醇发酵工业因其成本高,不敌于石油化工产品而衰落,这也是当今限制其大规模发展的瓶颈所在,据业内专家分析,如果原油价格保持在 40 美元/桶以上,2011 年以后,生物丁醇的市场机会将会超过 10 亿美元。

传统丁醇发酵产业普遍存在的问题有^[11,20-21]:

①丁醇产量、产率低。由于丁醇对菌体的毒害作用,丁醇的质量浓度 < 13 g/L,丁醇产量 < 4.46 g/(L·h),丁醇产率 < 25%(质量分数)。②溶剂终浓度低。传统的 ABE 发酵,总溶剂质量分数 ≤ 2%,水分质量分数可达 98% 以上,采用常规精馏方法加大了设备、电力和能源的消耗,这也是丁醇高成本的关键所在。③丁醇在总溶剂中的比例低,一般只占 60%,其余 30% 为丙酮,10% 为乙醇,加大了后期丁醇回收、分离的成本。④传统的丁醇发酵普遍采用玉米、糖蜜为原料生产,随着粮食价格的上涨及世界粮食资源的匮乏,丁醇的发展必将处于劣势。

针对传统丁醇发酵产业存在的问题,可从以下几方面着手,具体策略如下:

(1)改良现有菌株。利用基因工程和代谢工程技术,解除代谢过程中可能存在的产物或者中间产物的抑制,提高菌种对丁醇的耐受性,强化丁醇生产中的关键酶,切断丙酮、乙醇的生成代谢途径,提高丁醇在溶剂中的比例。

(2)研究从稀发酵液中经济、有效回收丁醇的方法,如渗透蒸发、汽提、液-液萃取等技术。

(3)用酶学、微生物生理、发酵技术等知识优化和再商品化丁醇发酵工艺。

(4)拓展发酵原料品种,改进原料预处理方法,通过系统研究降低丁醇成本^[11,22-23]:①广泛利用价廉易得的木质纤维类原料。能够发酵产生丁醇的原料有玉米、糖蜜、乳清、葡萄糖等。近年来,一些农业废弃物,如稻草、玉米纤维、果园残次果等也已作为发酵底物使用,其中,以农林副产物、有机废弃物、秸秆等木质纤维素含量丰富的物质生产生物丁醇的成本较玉米、糖蜜等更低,规模化后其价格更接近石油工业丁醇,因此也更有商业前景。目前我国农村的秸秆量产量约 6.5 亿 t/a,到 2010 年将达 7.26 亿 t/a,而农业加工业的废弃物则高达 8 200 多万 t。充分开发利用农作物秸秆成为农业发展的重要课题之一,既符合我国国情,也顺应国家的大政方针。②研究有效的预处理方法,增加微生物或酶水解木质纤维素的有效性。稀酸高温处理木质纤维类原料会产生糠醛等对微生物发酵有毒的物质,而开发化学和生物方法脱毒水解物,研究脱毒机理,对加快发酵效率,降低工艺成本具有重要意义。③用木质纤维素开展生物燃料的高产量发酵系统研究。采用多级连续发酵、固定化发酵、细胞循环高密度发酵等方法,通过微生物对高底物浓度、发酵抑制剂、有机酸和醇的耐受性的研究,保证微生物的活力。④为提

高工艺的经济性,生物反应器中的各项步骤可耦合,通过酶/微生物糖化-发酵-下游技术同时生产生物燃料丁醇。

4.2 发展前景与展望

目前,新型生物燃料占全球运输燃料市场的份额不足 2%。根据当前的预测,生物燃料在未来运输燃料结构中将有重要比重,在主要市场中可望达到 20%~30%,由于生物丁醇生产与乙醇生产采用相似的工艺,现有的乙醇生产设施经过改造便可转而生产生物丁醇,因此生物丁醇的市场潜力巨大。

国家能源供应多元化是国家能源策略的一个重要方面,在世界未来的能源结构中,可再生生物能源将是能源利用的主体之一。丁醇作为一种新型生物燃料,随着丙酮丁醇发酵工业上游和下游工程技术的完善,必将以其特有的优势在生物燃料市场中发挥重要作用。

针对世界各国大力开发新型生物燃料的现状,我国只有认清形势,鼓励发展性能良好、环保安全的诸如生物丁醇、生物柴油等类的生物燃料,方能有效应对能源危机,减少环境污染,提高国家能源安全,实现能源多元化发展,满足国内外市场对生物燃料的需求。鉴于国外生物丁醇技术知识产权和专利的限制,我国需要因地制宜,广泛利用价廉、丰富的木质纤维素资源,改良丁醇发酵菌种,采取有效的回收技术,革新生物反应器,在掌握丁醇发酵代谢机理的基础上,运用代谢调控理论和发酵工程技术,切实提高丁醇产量和产率,降低生物燃料丁醇的成本,力争早日实现其规模化生产。

参考文献

- [1] 梁佐佐.什么是乙醇的替代品[J].轻型汽车技术,2006(7):37.
- [2] 马晓建.燃料乙醇生产与应用技术[M].北京:化学工业出版社,2007:189-272.
- [3] 王超,章超桦.酶解纤维素类物质生产燃料酒精的研究进展[J].节能,2003(12):6-9.
- [4] 化学工业出版社.中国化工产品大全[M].北京:化学工业出版社,1998:511-512.
- [5] 柴国梁.国内丁醇市场分析(上)[J].上海化工,2006,31(2):49-52.
- [6] 焦瑞身.微生物工程[M].北京:化学工业出版社,2003:148-155.
- [7] Production of butanol from biomass[EB/OL].<http://www.answers.com/topic/butanol-fuel>.
- [8] National Agricultural Bio-technology Council 19th Annual Meeting[EB/OL].<http://nabc19.sdstate.org/speaker.cfm?lname=Ramey>,2007-05.

(下转第 33 页)

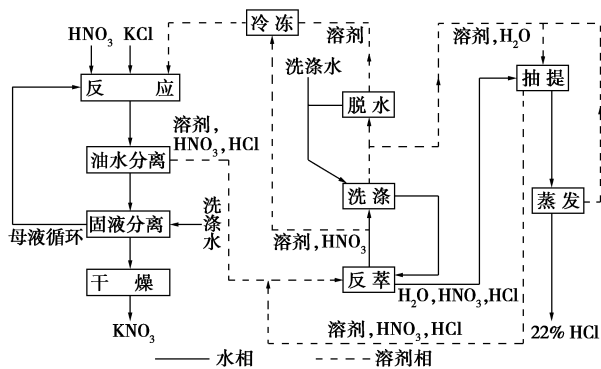


图1 以色列 Haifa 公司 IMI 流程

反应,在溶剂存在的条件下,反应过程生成的 HCl 及部分 HNO_3 被萃取进入有机相,促使反应(1)向右进行。反应一段时间后,油水分离,水相离心分离得到 KNO_3 滤饼,干燥后即得 KNO_3 产品,含有 K^+ 、 HNO_3 的母液返回到反应器中,由于目前难以找到只萃取 HCl 不萃取 HNO_3 的溶剂,含 HNO_3 和 HCl 的溶剂经过一系列的萃取分离后得到含 HNO_3 的溶剂返回系统,同时得到含少量溶剂的 HCl 稀水溶液,经过蒸发回收溶剂,最后得到质量分数为 22% 的稀 HCl 水溶液。

IMI 流程的巧妙之处在于利用有机溶剂不断将反应生成的 HCl 从水相中移走,促使反应向右进行,同时利用有机溶剂将反应器新加入的硝酸(60% ~ 70%)中所带入的 H_2O 从反应体系中带走,再经过脱水操作将 H_2O 从溶剂中移出,溶剂返回反应体系循环利用,从而维持反应体系中的 H_2O 平衡。由于

异戊醇在 H_2O 的溶解度较大(20℃时溶解度为 0.027),副产物稀盐酸中含有相当量的异戊醇,经过多级蒸发操作,既可以回收溶剂,又可以提高盐酸的纯度和浓度。

IMI 流程还存在一些缺陷需要进一步完善:①作为副产物的 HCl 溶液的浓缩和溶剂回收会消耗较多的热量;②副产物 HCl 溶液中依然含有少量的 HNO_3 (质量浓度约为 1 g/L);③反应发生在固相、水相和溶剂相三相系统中,固体 KNO_3 表面会吸附一定量的溶剂,造成溶剂的损失,增加生产成本;④从反应体系中分离出来的溶剂相,不仅含有 HCl,而且含有 HNO_3 ,正是由于 HCl 和 HNO_3 分离困难,造成 IMI 流程非常复杂,设备投资较大。

1.2 萃取 HNO_3 法

由于 HCl 和 HNO_3 的性质相近,难以找到只萃取 HCl 不萃取 HNO_3 的溶剂,结果导致有机溶剂相中的 HCl 和 HNO_3 分离困难。于是人们希望找到一种对 HNO_3 选择性好的溶剂,将结晶分离后的母液中的 HNO_3 萃取出来,HCl 保留在水相中被移出体系,从而达到 HCl 和 HNO_3 分离的目的。

基于上述思路,Portela 等开发了萃取 HNO_3 流程,如图 2 所示^[5]。

该工艺采用的溶剂是对 HNO_3 具有良好选择性的磷酸三丁酯(TBP)。因为回收的 HNO_3 返回反应器中,所以萃取过程中尽可能地将 HNO_3 全部从母液中萃取出来,即使带有少量的 HCl 也是允许的。萃取过程只针对固-液分离后的母液,溶剂不进入

(上接第 31 页)

- [9] 钱明. BP 和杜邦加快生产生物丁醇[N]. 中国石化报, 2007 - 03 - 14:5.
- [10] Benoit Faucon BP, ABF and DuPont to Build Biofuel Plant. Wall Street Journal (Eastern edition) [N]. New York, 2007 - 06 - 28: A9.
- [11] Research Project: Cost-effective bioprocess technologies for production of biofuels from lignocellulosic biomass [EB/OL]. http://www.ars.usda.gov/research/projects/projects.htm?ACCN_NO=408951, 2008 - 02 - 23.
- [12] Green biologics awarded €855,000 to boost biobutanol fuel development [EB/OL]. http://biopact.com/2007/01/green-biologics-awarded-855000-to_22.html, 2007 - 12 - 07.
- [13] Gevo receives funding from virgin fuels and khosla ventures to make biobutanol [EB/OL]. <http://biopact.com/2007/07/gevo-receives-funding-from-virgin-fuels.html>, 2007 - 07 - 19.
- [14] The next generation in biofuels: A new approach to the production of biofuels [EB/OL]. <http://www.energeneticsusa.com>.
- [15] Butanol is an alcohol that replaces gasoline [EB/OL]. <http://www.butanol.com>.
- [16] 功能材料信息. 英计划用甜菜生产生物丁醇[J]. 用作车辆驱动燃料, 2006, 3(5):47.
- [17] Butanol breakthrough soon promises UK developer [EB/OL]. <http://www.bioenergy-business.com/index.cfm?section=technology&action=view&id=10371&return=search>, 2007 - 02 - 05.
- [18] 韩加大新能源的研发投入 [EB/OL]. <http://www.bioon.com/biology/news/316518.shtml>, 2007 - 11 - 21.
- [19] 沈兆兵, 杜风光, 史吉平, 等. 丙酮丁醇生产技术进展 [J]. 广州化工, 2007, 35(5):8 - 10.
- [20] 靳孝庆, 王桂兰, 何冰芳. 丙酮丁醇发酵的研究进展及其高产策略 [J]. 化工进展, 2007, 26(12):1727 - 1732.
- [21] 王丽, 陈卫平. 纤维质原料制燃料酒精的研究进展 [J]. 酿酒科技, 2005(3):57 - 60.
- [22] Thaddeus Chukwuemeka Ezeji, Nasib Qureshi, Hans Peter Blaschek. Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18:1 - 8.
- [23] Ezeji T C, Qureshi N, Karcher P, et al. In alcoholic fuels: Fuels for today and tomorrow [M]. New York: Taylor & Francis, 2006:99 - 122. ■