

Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂选择催化还原 NO_x

孙红, 全燮*, 张耀斌, 赵雅芝

(大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了 Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂, 并将其应用于在富氧条件下以丙烯选择催化还原 NO_x 的研究. 利用扫描电镜 (SEM) 分析了钛酸四丁酯的含量以及涂敷次数对 TiO₂ 涂层的影响, 系统地考察了 Pd 含量、氧气浓度和空速对蜂窝状金属丝网催化剂催化性能的影响. 实验结果表明, 采用钛酸四丁酯的含量为 20.0% 的溶胶, 涂敷 2 次, 可以在金属丝网载体上氧化铝涂层表面获得均匀、无皲裂的 TiO₂ 涂层; Pd 含量在 0.23% ~ 1.06% 的范围内, NO_x 的转化率随 Pd 含量的增加而减小, Pd 含量为 0.23% 时, NO_x 表现最高的 NO_x 转化率; 反应气体中氧气浓度从 1.5% 增加到 6.0%, NO_x 的转化率随氧气浓度的增加而增大, 当氧气浓度高于 6.0%, NO_x 的转化率则随氧气浓度的增加而迅速减小; NO_x 的转化率随着空速的增加而降低, 在高温条件下空速对转化率的影响要大于在低温条件下.

关键词: 蜂窝状金属丝网催化剂; 选择催化还原; NO_x; 丙烯

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1743-06

Selective Catalytic Reduction of NO_x over Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ Wire-Mesh Honeycomb Catalysts

SUN Hong, QUAN Xie, ZHANG Yao-bin, ZHAO Ya-zhi

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ wire-mesh honeycomb catalyst was prepared by sol-gel and impregnation. Furthermore, selective catalytic reduction of NO_x over Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ wire-mesh honeycomb catalyst with propylene under lean burn condition was studied. The effects of the concentration of tetra-*n*-butyl titanate and dipcoat cycles on TiO₂ washcoat were studied by SEM, and the effects of Pd concentration, O₂ concentration and gas velocity on catalytic activity were investigated. The experimental results showed that the TiO₂ washcoat on wire-mesh support is even and crack-free when the support is impregnated in 20.0% tetra-*n*-butyl titanate sol for 2 cycles. The NO_x conversion decreases with Pd concentration increase. When Pd concentration is 0.23%, NO_x conversion is highest. NO_x conversion increases with oxygen concentration increase in the range of 1.5%~6.0%. However, when oxygen concentration is higher than 6.0%, NO_x conversion decreases with increasing oxygen concentration. The NO_x conversion decreases with gas velocity increase and its effect is severer at high temperature than low temperature.

Key words: wire-mesh honeycomb; selective catalytic reduction; NO_x; propylene

富氧条件下碳氢化合物选择催化还原 NO_x 一直是人们研究的热点, 并且进行了许多卓有成效的工作^[1~5]. 目前研究较多的催化剂是贵金属催化剂, 主要因为其低温活性好、抗硫中毒能力和水蒸气失活能力强^[6~9]. 但是, Pt 为催化活性组分时存在一个很大的缺点是操作温度范围窄, 尾气中有较多的 N₂O 副产物生成, 造成了二次污染^[10~13]. 其次, Pt 储量较少, 价格昂贵. 目前全钯催化剂的研制已成为汽车催化剂的研究重点. Pd 不仅对催化还原 NO_x 具有较高的低温活性^[14], 而且其价格相对于 Pt 较为便宜^[15, 16].

出于实际应用的考虑, 催化剂必须负载在一些

成型的载体上. 但是, 目前对于富氧条件下选择催化还原 NO_x 催化剂的研究一般集中在粉末上, 仅有极少数人采用蜂窝状陶瓷载体作为催化剂载体^[17].

蜂窝状金属丝网载体是由波纹状金属丝网和平板状金属丝网交替堆积而成, 结合了粉末载体和蜂窝状堇青石载体的优点, 既具有适中的压力降, 又具有优良的传质和传热特性^[18~20]. 而且由于金属丝网的孔结构使得载体通道在径向上是相通的, 有利于反应气体在载体内部径向有自由流动, 克服了反应

收稿日期: 2007-06-20; 修订日期: 2007-08-21

作者简介: 孙红(1976~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染控制技术, E-mail: sunhonglgz@163.com

* 通讯联系人, E-mail: quanxie@dlut.edu.cn

气体在催化剂载体内部分布不均匀的现象.本研究采用蜂窝状金属丝网载体作为催化剂载体,制备了 Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂,并首次将其应用于富氧条件下 C₃H₆ 选择催化还原 NO_x 的研究.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

实验中蜂窝状金属丝网载体表面 γ -Al₂O₃ 涂层的制备步骤见文献[21].

1.1.1 TiO₂ 涂层的制备

以体积比 $V_{\text{钛酸四丁酯}}:V_{\text{无水乙醇}}$ 为 0.15、0.2、0.25、0.35、0.5 的比例,将钛酸四丁酯加到无水乙醇中,再加入二乙醇胺,其在溶液中的浓度为 4.8% (体积比),在室温下磁力搅拌 2 h,然后缓慢滴加体积比为 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=10:1$ 的无水乙醇和水的混合溶液,最后加入分子量为 2 000 的聚乙二醇,其在溶胶中的浓度为 10 g/L,最后超声分散 15 min,得到透明的 TiO₂ 溶胶.

将附着氧化铝涂层的蜂窝状金属丝网载体浸入二氧化钛溶胶中 2 min,在 120℃ 下干燥 6 h,然后在马弗炉以 2℃/min 的升温速度升至 500℃,保温 2 h,降至室温,得到表面负载二氧化钛涂层的蜂窝状金属丝网载体.

1.1.2 铈锆混合氧化物的负载

将硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O]与硝酸锆[Zr(NO₃)₄·5H₂O]按摩尔比为 2:1 的比例配制混合溶液,然后加入浓度为 16.6 g/L 的聚乙二醇,将混合溶液于 80℃ 下磁力搅拌,在搅拌的过程中缓慢滴加 0.1 mol/L 柠檬酸,得到白色乳状铈锆溶胶.

将负载有二氧化钛涂层的蜂窝状金属丝网载体浸入铈锆溶胶中,15 min 后取出,于 120℃ 下干燥 6 h,最后在马弗炉以 2℃/min 的升温速度升至 500℃,保温 2 h,降至室温,即制得含有铈锆混合氧化物的蜂窝状金属丝网载体.

1.1.3 催化活性组分钯的负载

采用浸渍法负载 Pd.首先,将上述负载不同涂层的蜂窝状金属丝网载体浸渍在 100 mg/L 的 PdCl₂ 溶液中,取出在 120℃ 下干燥 6 h;最后,将干燥好的样品置于马弗炉中以 2℃/min 的升温速度升至 500℃,保温 2 h 后,自然降温至室温,得到 Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网载体催化剂.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在自制的固定床反应装置上进行.整个装置由模拟尾气的配制、固定床反应器以及分析测试 3 部分构成.NO、C₃H₆、O₂ 和 N₂ 分别来自钢瓶,经流量计控制、计量在混合器中充分混合得到一定浓度的 NO 和 O₂ 的模拟尾气,然后进入反应器进行氮氧化物的选择催化还原反应.固定床反应器是 1 个由不锈钢加工而成的,横截面为正方形,尺寸为 4.0 cm × 4.0 cm,总高度为 100 cm.蜂窝状金属丝网催化剂置于距离反应器顶端 10 cm 处.反应器外面包覆加热带,借助温控仪实现程序控温.

反应气体中 NO_x (NO 和 NO₂) 的入口和出口浓度采用盐酸萘乙二胺分光光度法(GB/T 15436-1995)进行测定.气体中其他成分由气相色谱检测.色谱中装配 2 种柱子,一种是 Porapak Q 柱子,用于分离 CO₂、N₂O、H₂O 和 C₃H₆;另一种是 5A 分子筛柱,用于分离 O₂、N₂ 和 CO.实验中催化剂活性评价是以 NO_x 的转化率为标准,NO_x 的转化率公式为:

$$\text{NO}_x = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{inlet}} - [\text{NO}_x]_{\text{outlet}}}{[\text{NO}_x]_{\text{inlet}}}$$

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛涂层的制备

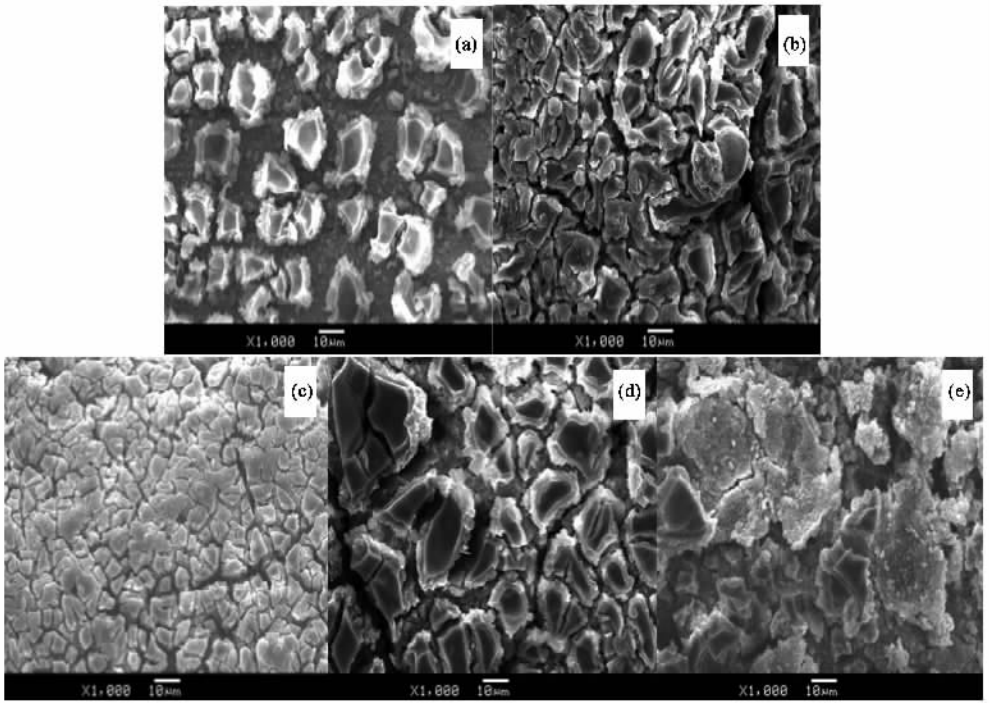
制备含 TiO₂ 涂层催化剂时,需要在负载氧化铝涂层的蜂窝状金属丝网载体表面再负载一层 TiO₂ 涂层,而 TiO₂ 溶胶的性质以及涂覆次数对涂层的附着牢固程度和涂层是否皲裂有重要的影响.

2.1.1 钛酸四丁酯浓度对涂层的影响

图 1 为在不同浓度的 TiO₂ 溶胶中制备的 TiO₂ 涂层扫描电镜图,涂敷的次数都为 3 次.由图 1 可以看出,溶胶中 $V_{\text{钛酸四丁酯}}:V_{\text{无水乙醇}}=0.15$ 时,即钛酸四丁酯的含量为 13.1% 时,金属载体表面负载的 TiO₂ 涂层比较少,而且皲裂现象严重.随着钛酸四丁酯浓度的增加,基体上 TiO₂ 涂层的厚度增加,而且涂层变得致密.当溶胶中 $V_{\text{钛酸四丁酯}}:V_{\text{无水乙醇}}=0.25$ 时,即钛酸四丁酯的含量为 20% 时,TiO₂ 涂层最为致密.进一步增加钛酸四丁酯的含量,基体上 TiO₂ 涂层又开始皲裂成厚厚的大块.钛酸四丁酯的浓度为 33.4% 时,TiO₂ 涂层在焙烧之后,有脱落的迹象.主要是因为随着溶胶中钛酸四丁酯的增加,溶胶变得较稠.胶体的粘度越大,涂敷在基体上的量越多.

2.1.2 涂敷次数对涂层的影响

在制备二氧化钛涂层时,涂敷的次数对涂层的均匀性有很大的影响.图 2 为钛酸四丁酯浓度为



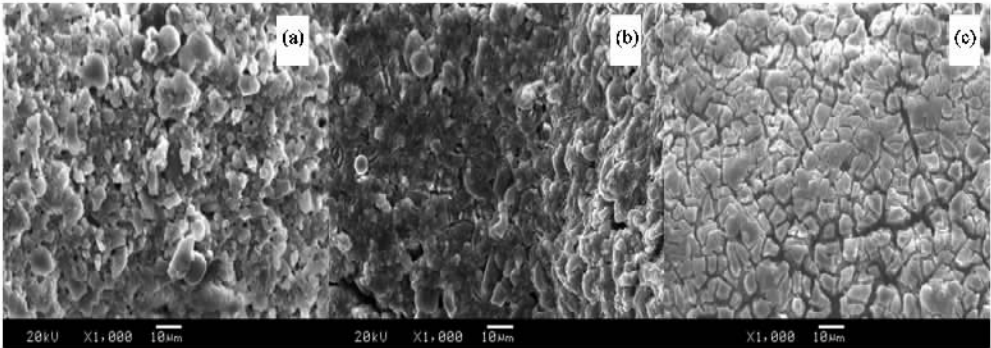
a: 13.1%, b: 16.7%, c: 20.0%, d: 26.0%, e: 33.4%

图 1 在不同浓度 TiO₂ 溶胶中涂敷的 TiO₂ 涂层的扫描电镜

Fig.1 SEM of TiO₂ washcoat impregnated in different concentrations of TiO₂ sol

20%的溶胶中不同涂敷次数制备的 TiO₂ 涂层扫描电镜图.由图 2 可以看出,随着涂敷次数的增加,基体表面的 TiO₂ 涂层的厚度逐渐增加.涂敷 1 次时,基体上涂敷的 TiO₂ 涂层很薄,基体表面显露的还是

Al₂O₃ 涂层.图 2 显示涂敷 2 次时,基体表面形成一定厚度的 TiO₂ 涂层.涂层不仅均匀地附着在氧化铝涂层表面,基本没有氧化铝涂层裸露在外,而且表面没有皴裂.而当涂敷 3 次时,涂层表面形成皴裂.



a: 1 次, b: 2 次, c: 3 次

图 2 不同涂敷次数的 TiO₂ 涂层的扫描电镜图

Fig.2 SEM of TiO₂ washcoat impregnated in TiO₂ sol with different dipcoat cycles

2.2 钯含量对催化剂活性的影响

Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂中钯的含量对 NO_x 和丙烯的转化率的影响如图 3 所示.实验中反应气体包括 0.2% NO_x、0.2% C₃H₆ 和 6.0% O₂, N₂ 为平衡气体,总气体流量为 0.1 m³/h.

由图 3 (a)可以看出,在催化剂中 Pd 含量为 0.23% ~ 1.06% 的范围内,NO_x 转化率随着 Pd 含量的增加而减小.但每种催化剂都在 140℃ 时 NO_x 转化率达到最大值.当 Pd 含量为 0.23% 时,NO_x 转化率最高,而且活性温度窗口最宽.当 Pd 含量增大到 1.06%

时,NO_x 最大转化率降到 52.6%.实验结果说明进一步增加 Pd 含量没有促进催化剂在低温范围内的催化活性.

从图 3 (b)可以看出,低温范围内,丙烯的转化率随着催化剂中钯含量的增加变化不大,当温度高于 170℃,丙烯的转化率随钯含量的增加而增大,钯的含量为 1.06% 时,丙烯的转化率在 260℃ 达到 100%.由图 3 可以发现,在低温阶段催化剂对 NO_x 的转化率要明显高于对丙烯的转化率.这与丙烯在催化反应中的作用以及 NO_x 的反应历程有密切的

关系.根据报道,在贫燃条件下丙烯选择催化还原 NO_x 的反应中,丙烯的作用是主要是清除催化剂表面 NO_x 分解所产生的 O 原子,恢复催化剂的活性^[10].而以 TiO₂ 为载体时,当其表面的氧空穴较多,NO_x 可能在这些氧空穴分解成 N 和 O 原子,随后 2 个 N 原子结合形成 N₂^[22].

结果说明,钯含量对 Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂的催化还原性有明显的影响.随着钯含量的增加,催化剂的氧化性能逐渐增强,即对丙烯的转化率增强.相反,对 NO_x 的还原能力则降低.

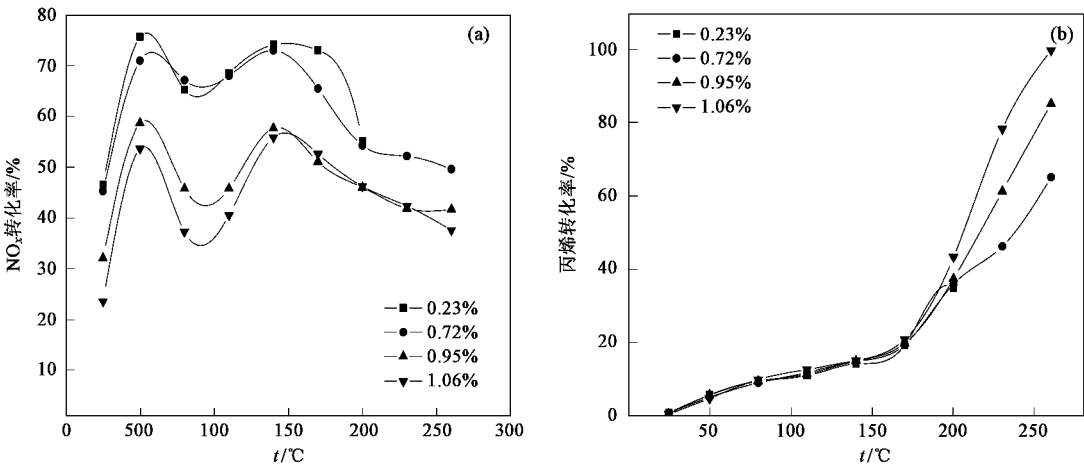


图 3 不同钯含量的蜂窝状金属丝网催化剂上 NO_x 和丙烯的转化率与温度变化的关系

Fig.3 NO_x conversion and propene conversion as function of temperature over wire-mesh honeycomb catalysts with different Pd loadings

2.3 氧气浓度的影响

反应气体中氧气的含量是选择催化 NO_x 反应中的一个重要参数^[23],氧气的浓度直接影响催化剂对 NO_x 催化活性.在 170℃,0.2% NO_x 和 0.2%

C₃H₆,其余为 N₂ 的条件下,考察了氧气浓度对 NO_x、C₃H₆ 转化率以及 CO₂ 生成量的影响,结果如图 4 所示.实验中采用的蜂窝状金属丝网催化剂的 Pd 负载量为 0.23%.

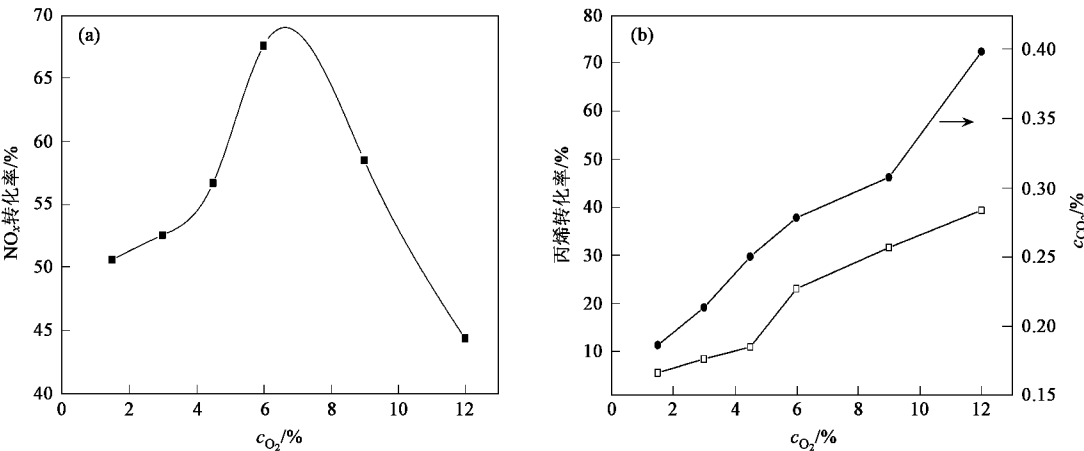


图 4 氧气浓度对 NO_x、丙烯的转化率以及 CO₂ 生成量的影响

Fig.4 Effect of O₂ concentration on the NO_x conversion, propene conversion and CO₂ concentration

由图 4 (a)可看出,当氧气的浓度在 1.5% ~ 6.0% 的范围内,NO_x 的转化率随着氧气浓度的增加而增大,在氧气的浓度为 6.0% 时,NO_x 转化率达到最大值,其值为 67.6% . 进一步增加氧气的浓度,NO_x 的转化率迅速减小. 这与文献报道的 NO_x 与 O₂ 浓度的关系很相似^[23,24]. 图 4 (b)氧气浓度的增加提高了丙烯的转化率和 CO₂ 的生成量.

实验结果说明,反应气中适量氧的存在可以促进 NO_x 的催化还原. 氧气的存在可在较低的温度下清除 C₃H₆ 在活性中心上形成的强吸附物种,使得活性中心再生,有利于 NO_x 的催化还原反应的进行^[25]. 在高浓度的氧气氛围下,C₃H₆ 氧化反应占优势,更多的还原剂因为参与氧化燃烧反应,NO_x 的还原反应受到抑制,转化率降低.

2.4 空速的影响

分别在 110、170 和 200℃, 0.2% NO_x、0.2% C₃H₆ 和 6.0% O₂, 其余为 N₂ 的条件下,考察了在 0.23% Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂上,不同空速(GHSV)对 NO_x 转化率的影响,结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出,在每个温度上,NO_x 的转化率随着空速的增加而降低. 在高温条件下空速对转化率的影响要大于在低温条件下. 但总体上,空速对 NO_x 转化率的影响不大,以 170℃ 为例,空速由 2 550 h⁻¹ 增加到 12 975 h⁻¹,NO_x 转化率由 79.9% 降低为 60.9% . 此外,由图 5 还可以发现,在 2 550 ~ 5 190 h⁻¹ 低空速范围内,空速对 NO_x 转化率的影响较大,随着空速的增加,高于 8 650 h⁻¹ 后,空速对 NO_x 转化率影响变小.

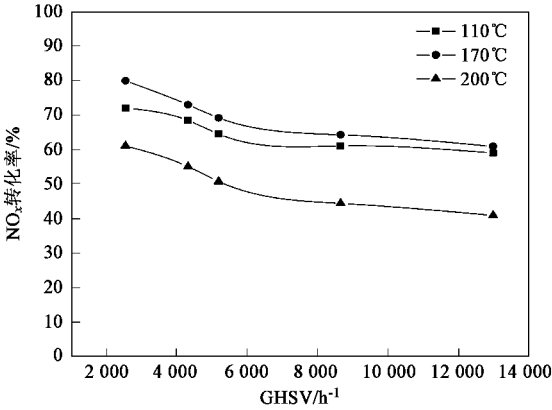


图 5 0.23% Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ 蜂窝状金属丝网催化剂上不同空速对 NO_x 转化率的影响

Fig.5 Effect of GHSV on NO_x conversion over 0.23% Pd/CeZr/TiO₂/Al₂O₃ wire-mesh honeycomb catalyst

空速越高,反应气体在催化剂中的停留时间就越短,会使催化剂的转化率降低.但是,空速加大,由于反应气体流量和湍流度的增加又有利于反应气体向催化剂表面的扩散以及反应后生成物的脱附.因此,在一定空速范围内,催化剂转化率往往对空速的变化并不敏感^[26].

3 结论

(1) 采用的溶胶浓度为 V_{钛酸四丁酯} : V_{无水乙醇} = 0.25,即钛酸四丁酯的含量为 20%,涂敷 2 次可以在氧化铝涂层表面获得均匀的、无皲裂的 TiO₂ 涂层.

(2) 蜂窝状金属丝网催化剂中 Pd 含量为 0.23% 时,表现最高的 NO_x 转化率,随着 Pd 含量的增加,NO_x 转化率逐渐降低,而丙烯转化率逐渐增大.

(3) 反应气体中氧气的浓度 < 6.0% 时,增加氧气的含量有利于提高 NO_x 的转化率.但是继续增加氧气浓度,NO_x 的转化率则迅速减小.

(4) NO_x 的转化率随着空速的增加而降低.

参考文献:

[1] García-Cortés J M, Pérez-Ramírez J, Illán-Gómez M J, *et al.* Comparative study of Pt-based catalysts on different supports in the low-temperature de-NO_x-SCR with propene [J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **30**(3-4):399-408.

[2] Denton P, Giroir-Fendler A, Praliaud H, *et al.* Role of the nature of the support (alumina or silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions [J]. J Catal, 2000, **189**(2):410-420.

[3] Li J H, Hao J M, Fu L X, *et al.* Cooperation of Pt/Al₂O₃ and In/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by propene in lean burn condition [J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **265**(1):43-52.

[4] 崔翔宇,郝吉明,傅立新,等. 富氧条件下 Ag、Co 和 Cu/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO 的研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 18-22.

[5] 张平,王乐夫,李雪辉. 汽车尾气净化催化剂 Ag/SAPO-34 选择性催化还原 NO [J]. 环境科学, 2002, **23**(6):22-25.

[6] Efthimiadis E A, Lionda G D, Christoforou S C, *et al.* The effect of CH₄, H₂O on the NO reduction with C₃H₆[J]. Catal Today, 1998, **40**(1):15-26.

[7] Sumiya S, Saito M, He H, *et al.* Reduction of lean NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂O and SO₂[J]. Catal Lett, 1998, **50**(1-2):87-91.

[8] Masuda K, Tsujinura K, Shinoda K, *et al.* Silver-promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engines [J]. Appl Catal B: Environ, 1996, **8**(1):33-40.

[9] Xie S X, Yu Y B, Wang J, *et al.* Effect of SO₂ on the performance of Ag-Pd/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction of NO_x with

- C₂H₅OH [J]. J Environ Sci, 2006, **18**(5): 973-978.
- [10] Burch R, Millington P J, Walker A P. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen [J]. Appl Catal B: Environ, 1994, **4**(1):65-94.
- [11] Captain D K, Roberts K L, Amiridis M D. The selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/SiO₂ [J]. Catal Today, 1998, **42**(1-2):93-100.
- [12] Burch R, Millington P J. Selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts [J]. Catal Today, 1995, **26**(2):185-206.
- [13] Roberts K L, Amiridis M D. Kinetic investigation of the selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/Al₂O₃ [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, **36**(9): 3528-3532.
- [14] Hadi A, Yaacob I I. Synthesis of PdO/CeO₂ mixed oxides catalyst for automotive exhaust emissions control [J]. Catal Today, 2004, **96**(3):165-170.
- [15] Shelef M, McCabe R W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? [J]. Catal Today, 2000, **62**(1):35-50.
- [16] Thomas C, Gorce O, Villain F, *et al.* Influence of the nature of the noble metal on the lean C₃H₆-assisted decomposition of NO on Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂-supported catalysts [J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, **249**(1):71-79.
- [17] Li L D, Chen J X, Zhang S J, *et al.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides from exhaust of lean burn engine over in-situ synthesized Cu-ZSM-5/cordierite [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(8): 2841-2847.
- [18] Jiang Z D, Chung K S, Kim G R, *et al.* Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors [J]. Chem Eng Sci, 2003, **58**(7): 1103-1111.
- [19] Yang K S, Jiang Z D, Chung J S. Electrophoretically Al-coated wire mesh and its application for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene [J]. Surf Coat Tech, 2003, **168**(2-3):103-110.
- [20] Yang K S, Choi J S, Lee S H, *et al.* Development of Al/Al₂O₃-coated wire-mesh honeycombs for catalytic combustion of volatile organic compounds in air [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, **43**(4): 907-912.
- [21] Sun H, Quan X, Chen S, *et al.* Preparation of well-adhered γ-Al₂O₃ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition [J]. Appl Surf Sci, 2007, **253**(6):3303-3310.
- [22] Rodriguez J A, Jirsak T, Liu G, *et al.* Chemistry of NO₂ on oxide surfaces: Formation of NO₃ on TiO₂ (110) and NO₂ ↔ O vacancy interactions [J]. J Am Chem Soc, 2001, **123**(39):9597-9605.
- [23] Pérez-Ramírez J, García-Cortés J M, Kapteijn F, *et al.* Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions [J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **29**(4):285-298.
- [24] Jeon J Y, Kim H Y, Woo S I. Selective catalytic reduction of NO_x in lean-burn engine exhaust over a Pt/V/MCM-41 catalyst [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, **44**(4):311-323.
- [25] 程昊. 稀燃发动机尾气 NO_x 存储-还原催化剂研究 [D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所, 2004. 68-71.
- [26] Yang K S, Mul G, Choi J S, *et al.* Development of TiO₂/Ti wire-mesh honeycomb for catalytic combustion of ethyl acetate in air [J]. Appl Catal A: Gen, 2006, **313**(1):86-93.