

## ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

**Β. Δημητρόπουλος<sup>α</sup>, Α. Λεμονίδου<sup>α</sup>, Σ. Μπεξεργιάννη<sup>β</sup>, Δ. Αβραάμ<sup>β,γ</sup> και Ι. Βασάλος<sup>β</sup>**

<sup>α</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 54124 Θεσσαλονίκη

<sup>β</sup> Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής  
Ανάπτυξης, 57001 Θέρμη

<sup>γ</sup> Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Ημαθίας, Διεύθυνση Πολεοδομίας και Περιβάλλοντος, Τμήμα  
Περιβάλλοντος, Λ. Στρατού 72, 59100 Βέροια

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρουσιάζεται η ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει τη λειτουργία πιλοτικού ισοθερμοκρασιακού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με διφασική ροή υγρού-αερίου, για την υδρογονοκατεργασία πετρελαϊκού αεριελαίου. Το μαθηματικό μοντέλο λαμβάνει υπόψη υδροδυναμικά φαινόμενα, φαινόμενα μεταφοράς μάζας και κινητικές εξισώσεις αντιδράσεων αποθείωσης (HDS), υδρογόνωσης αρωματικών (HDA) και υδρογόνωσης ολεφινών. Το μοντέλο αξιολογήθηκε με βάση πειραματικά δεδομένα από δύο διαφορετικής γεωμετρίας πιλοτικές μονάδες.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον για την παραγωγή καυσίμων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι ιδιαίτερα έντονο. Στο πλαίσιο αυτό εντάσσονται και οι προσπάθειες παραγωγής καυσίμων από έλαια και λίπη βιολογικής προέλευσης μέσω διεργασιών υδρογονοκατεργασίας σε συνεπεξεργασία με αεριέλαια ορυκτής προέλευσης. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας θα έχει η μοντελοποίηση της παραπάνω διεργασίας. Προς αυτή την κατεύθυνση φιλοδοξεί να συμβάλει και η παρούσα μελέτη. Στην παρούσα φάση της μελέτης έχει ολοκληρωθεί μερικώς η ανάπτυξη μοντέλου αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με διφασική ροή υγρού-αερίου που λαμβάνει υπόψη τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο συμβατικό αεριέλαιο.

Στο μοντέλο έχουν περιληφθεί αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης, υδρογόνωσης αρωματικών και υδρογόνωσης ολεφινών. Τα συστατικά που έχουν ληφθεί υπόψη περιλαμβάνουν θείο (S), πολυ-αρωματικά (PNA), μονο-αρωματικά (MA), ναφθένια (NAPH), ολεφίνες (O), μοριακό υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και υδρόθειο (H<sub>2</sub>S). Ο αντιδραστήρας μοντελοποιήθηκε ως ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης διφασικής ροής σε μόνιμη κατάσταση. Οι απλοποιήσεις του μοντέλου περιλαμβάνουν επίσης την απαλοιφή της αξονικής διάχυσης και την απαλοιφή της ακτινικής διάχυσης.

Οι αντιδράσεις αποθείωσης περιγράφηκαν με εξισώσεις του τύπου Langmuir-Hinshelwood όπου ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται εκθετικά από την συγκέντρωση θείου και υδρογόνου ενώ η το H<sub>2</sub>S δρα παρεμποδιστικά. Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης αρωματικών θεωρήθηκαν αντιστρεπτές των οποίων οι σταθερές ισορροπίας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία με βάση τις εξισώσεις Van't Hoff, ενώ οι αντιδράσεις υδρογόνωσης ολεφινών περιγράφηκαν ως απλές μονόδρομες αντιδράσεις πρώτου βαθμού.

Η αξιοπιστία του μοντέλου ελέγχθηκε, σε πρώτη φάση, ως προς τις αντιδράσεις αποθείωσης, χρησιμοποιώντας προκαταρκτικά πειραματικά δεδομένα από δύο πιλοτικές μονάδες διαφορετικού μεγέθους και υδροδυναμικών χαρακτηριστικών.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η κάθε πιλοτική μονάδα περιλαμβάνει σύστημα τροφοδοσίας υγρού με δοσομετρική αντλία, σύστημα τροφοδοσίας αερίου H<sub>2</sub> (mass flow controller), αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και σύστημα διαχωρισμού υγρών και αερίων προϊόντων. Το υγρό και το αέριο αναμιγνύονται πριν την είσοδο τους στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια εισέρχονται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα (downflow). Ο αντιδραστήρας είναι ένας κατακόρυφος κυλινδρικός σωλήνας κατά μήκος του κεντρικού άξονα του οποίου έχει τοποθετηθεί thermowell για την εγκατάσταση πολλαπλών θερμοστοιχείων. Ο αντιδραστήρα θερμαίνεται εξωτερικά με

χωριστές ζώνες θέρμανσης ώστε να διατηρείται ισοθερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας φορτώνεται με αδρανή στερεά (SiC) και καταλύτη υδρογονοαποθείωσης ώστε να δημιουργηθούν τρεις διακριτές ζώνες, ο διανομέας εισόδου στο πάνω μέρος, ο διανομέας εξόδου στο κάτω μέρος και η ζώνη αντίδρασης στο κεντρικό τμήμα.

Οι διανομείς εισόδου-εξόδου αποτελούνται από κλίνη αδρανών υλικών και αποσκοπούν στη εξομάλυνση της ροής υγρού και αερίου κατά την είσοδο και την έξοδο τους από τον αντιδραστήρα. Επιπλέον η ύπαρξη του διανομέα εισόδου αποσκοπεί στην ανάμιξη της υγρής και αέριας τροφοδοσίας και κυρίως στην προθέρμανση τους στη θερμοκρασία αντίδρασης.

Το κεντρικό τμήμα του αντιδραστήρα αποτελείται από καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας αραιωμένο με μικρού μεγέθους αδρανή στερεά για την επίτευξη ομοιόμορφης εμβολικής ροής σύμφωνα με πρακτικές που περιγράφονται αλλού [1]. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν βιομηχανικός καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας τύπου NiMo 1,5mm ενώ τα αδρανή στερεά ήταν SiC μεγέθους ανάλογου με το μέγεθος του αντιδραστήρα (0,13 και 0,21mm αντίστοιχα για τις πιλοτικές μονάδες A και B). Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καταλυτικής κλίνης στις δύο πιλοτικές μονάδες φαίνονται στον Πίνακα 1.

Στον Πίνακα 1 δίνεται ο λόγος της διαμέτρου της κλίνης προς τη διάμετρο των στερεών, στον οποίο λαμβάνεται υπόψη και η παρουσία του thermowell. Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο λόγος τόσο καλύτερα προσεγγίζεται η εμβολική ροή στον αντιδραστήρα. Στη Μονάδα B αυτός ο λόγος διαμέτρων εμφανίζεται βελτιωμένος. Στην βιβλιογραφική αναφορά [1] προτείνεται ο λόγος διαμέτρων να είναι >20.

#### ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε αναφέρεται στη ζώνη αντίδρασης της καταλυτικής κλίνης, στην οποία εισάγονται μίγμα υγρού και αερίου στη θερμοκρασία αντίδρασης. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε λαμβάνει υπόψη φαινόμενα μεταφοράς μάζας, υδροδυναμικά φαινόμενα και κινητική χημικών αντιδράσεων [2,3].

Οι αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης περιγράφηκαν με εξισώσεις του τύπου Langmuir-Hinshelwood, όπου ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται εκθετικά από το ολικό S και τη συγκέντρωση διαλυμένου H<sub>2</sub> στο υγρό ενώ το διαλυμένο H<sub>2</sub>S δρα παρεμποδιστικά.



$$R_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S^m C_{H_2}^n}{(1 + K_{ad} C_{H_2S})^2} \quad (1a)$$

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης πολυ-αρωματικών (PNA) προς μονο-αρωματικά (MA) θεωρήθηκαν αντιστρεπτές αντιδράσεις των οποίων η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία με βάση τις εξισώσεις Van't Hoff. Οι αντιδράσεις περιγράφηκαν με εκθετικές εξισώσεις ως προς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

**Πίνακας 1:** Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καταλυτικής κλίνης των πιλοτικών μονάδων

	Μονάδα A	Μονάδα B
Μήκος Αντιδραστήρα, mm	701	955
Διάμετρος Αντιδραστήρα, mm	14,7	27,9
Διάμετρος Thermowell, mm	3,2	6,4
Μήκος Ζώνης Αντίδρασης, mm	380	661
Μέγεθος Αδρανών Ζώνης Αντίδρασης, mm	0,13	0,21
Αραίωση Καταλύτη, %κ.ο.	64	58
Πορώδες Κλίνης	0,18	0,29
Μέσο Μέγεθος Στερεών Ζώνης Αντίδρασης, mm	0,30	0,41
Διάμετρος Κλίνης / Μέση Διάμετρο Στερεών	19	26



$$R_{HPNA} = k_{fHPNA} C_{PNA} P_{H_2 sat}^{0.5} - k_{bHPNA} C_{MA} \quad (2\alpha)$$

$$K_{HPNA} = \frac{k_{fHPNA}}{k_{bHPNA}} \quad (2\beta)$$

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης μονο-αρωματικών (MA) προς ναφθένια (NAPH) περιγράφηκαν κατά αντίστοιχο τρόπο προς τις αντιδράσεις υδρογόνωσης πολυ-αρωματικών,



$$R_{HMA} = k_{fHMA} C_{MA} P_{H_2 sat} - k_{bHMA} C_{NAPH} \quad (3\alpha)$$

$$K_{HMA} = \frac{k_{fHMA}}{k_{bHMA}} \quad (3\beta)$$

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης ολεφινών (O) περιγράφηκαν με απλές εξισώσεις πρώτου βαθμού ως προς τη συγκέντρωση ολεφινών στο υγρό,



$$R_{HO} = k_{fHO} C_O \quad (4\alpha)$$

Σχετικά με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, αυτά λήφθηκαν υπόψη μόνο στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου και μόνο για το H<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>S. Τα υπόλοιπα αντιδρώντα συστατικά θεωρήθηκαν μη πτητικά, παραδοχή η οποία είναι ισχυρή στην περίπτωση βαρέων αεριολαίων (VGO). Τα φαινόμενα μεταφοράς μεταξύ υγρής και στερεής φάσης παραλείφθηκαν.

Για τα επτά συστατικά του αντιδρώντος μίγματος χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις που δίνονται στη συνέχεια. Από τις εξισώσεις προκύπτει η παραδοχή ότι όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην υγρή φάση (δεδομένης και της θεώρησης μη εξάτμισης αντιδρώντων).

Οι εξισώσεις μεταφοράς μάζας, στην υγρή φάση, περιγράφουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης κάθε συστατικού στην υγρή φάση κατά μήκος του αντιδραστήρα, με βάση το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσης του στις χημικές αντιδράσεις και το ρυθμό μεταφοράς του από και προς την αέρια φάση,

$$u_l \frac{dC_i}{dz} = \rho_p \xi (1 - \varepsilon) f_w \sum_j a_{ij} R_j - k_{gl\_i} (C_i - \frac{P_i}{H_i}) \quad (5)$$

Οι εξισώσεις μεταφοράς μάζας, στην αέρια φάση, περιγράφουν αντίστοιχα τη μεταβολή της μερικής πίεσης του κάθε συστατικού στην αέρια φάση και κατά μήκος του αντιδραστήρα, λαμβάνοντας υπόψη το ρυθμό μεταφοράς από και προς την υγρή φάση,

$$\frac{u_g}{RT} \frac{dP_i}{dz} = k_{gl\_i} (C_i - \frac{P_i}{H_i}) \quad (6)$$

Στην εξίσωση (5) στον όρο που περιγράφει το ρυθμό παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού, έχει εισαχθεί ο παράγοντας αποτελεσματικότητας  $f_w < 1$  προκειμένου να ληφθεί υπόψη η μη πλήρης χρήση του καταλύτη εξαιτίας μειωμένης διαβροχής από υγρό.

Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας ( $f_w$ ) προκύπτει ως συνάρτηση του αριθμού Reynolds της υγρής φάσης  $Re(L)$  και για πιλοτικές μονάδες είναι της τάξης 0,12-0,60. Εισάγεται στις εξισώσεις προκειμένου να ληφθεί υπόψη ότι για χαμηλές παροχές υγρού δε γίνεται συνεχής

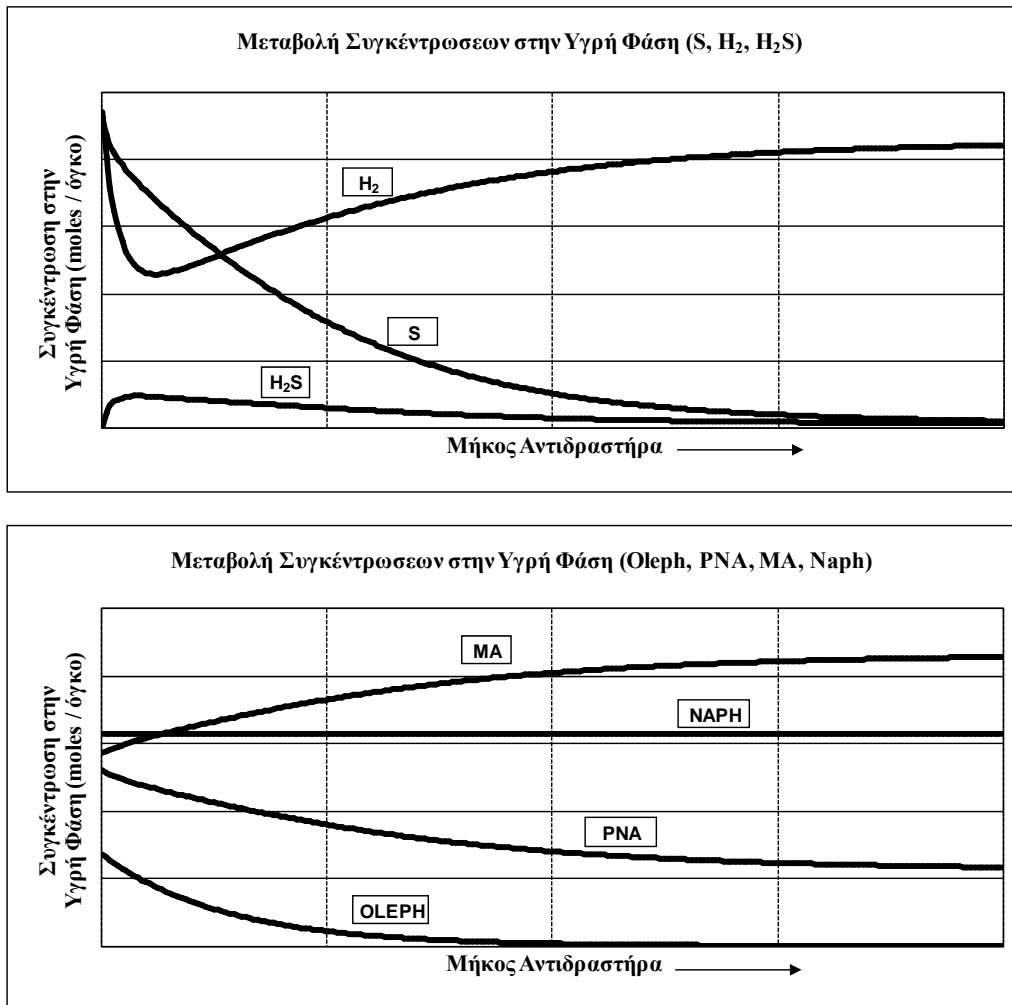
ανανέωση του υγρού στο σύνολο της επιφάνειας του καταλύτη αλλά μόνο σε ένα τμήμα αυτής. Το φαινόμενο αυτό (particle irrigation) είναι διαφορετικό από την διαβροχή του εσωτερικού του καταλύτη με υγρό (particle wetting), που στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρούμε ότι είναι πλήρης.

Στη συνέχεια αναφέρονται οι υπόλοιπες παραδοχές που έχουν γίνει στο μοντέλο. Η λειτουργία έχει θεωρηθεί ισοθερμοκρασιακή και επομένως τα ισοζύγια ενέργειας παραλήφθηκαν. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα πειραματικά δεδομένα όπου γενικά η θερμοκρασία ελέγχεται σε επίπεδο  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Επίσης η λειτουργία θεωρήθηκε ισοβαρής καθώς η πτώση πίεσης στις πιλοτικές μονάδες είναι της τάξης 1-2bar, και επομένως αμελητέα σε σχέση με την πίεση λειτουργίας που είναι περί τα 80barg. Θεωρήθηκε εμβολική ροή και επομένως απουσία αξονικής και ακτινικής διάχυσης, παραδοχές οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν με βάση εμπειρικές συσχετίσεις [1].

Στο Σχήμα 1 δίνεται ποιοτικό διάγραμμα των προβλέψεων του μοντέλου για τη μεταβολή της συγκέντρωσης των συστατικών κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης.

### ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Ο έλεγχος του μαθηματικού μοντέλου έγινε ως προς τις αντιδράσεις αποθείωσης με βάση πειραματικά δεδομένα από δύο πιλοτικές μονάδες διαφορετικής γεωμετρίας και υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας ώστε να παραχθεί προϊόν με περίπου το ίδιο επίπεδο θείου.



Σχήμα 1: Ποιοτικά διαγράμματα της προβλεπόμενης από το μοντέλο, μεταβολής της συγκέντρωσης των συστατικών στην υγρή φάση κατά μήκος του αντιδραστήρα.

**Πίνακας 2:** Συνθήκες λειτουργίας πιλοτικών μονάδων.

	Μονάδα Α	Μονάδα Β
<u>Συνθήκες Λειτουργίας</u>		
Θερμοκρασία, °C	385	375
Πίεση, barg	82,8	83,0
Παροχή Υγρού <i>L</i> , ml/h	40,2	400
Παροχή Υγρού <i>G</i> , Nl/h	28,6	270
<i>G/L</i> , Nl/l	711	675
<i>WSHV</i> , 1/h	0,9	1,9
<u>Χαρακτηριστικά Τροφοδοσίας</u>		
Τύπος Τροφοδοσίας	100% VGO	100% VGO
Θείο, ppmw	23570	24100
Ειδικό Βάρος	0,8936	0,8937
<u>Χαρακτηριστικά Προϊόντος</u>		
Θείο, ppmw	96-181	116-146
Ειδικό Βάρος	0,8489	0,8512
<u>Υδροδυναμικά Δεδομένα</u>		
<i>G<sub>L</sub></i> , kg/m <sup>2</sup> s	0,06	0,17
<i>Re(L)</i>	0,15	0,65
<i>f<sub>w</sub></i>	0,15	0,53
<i>Pe</i>	50	64
<i>Pe<sub>min</sub></i>	68	69

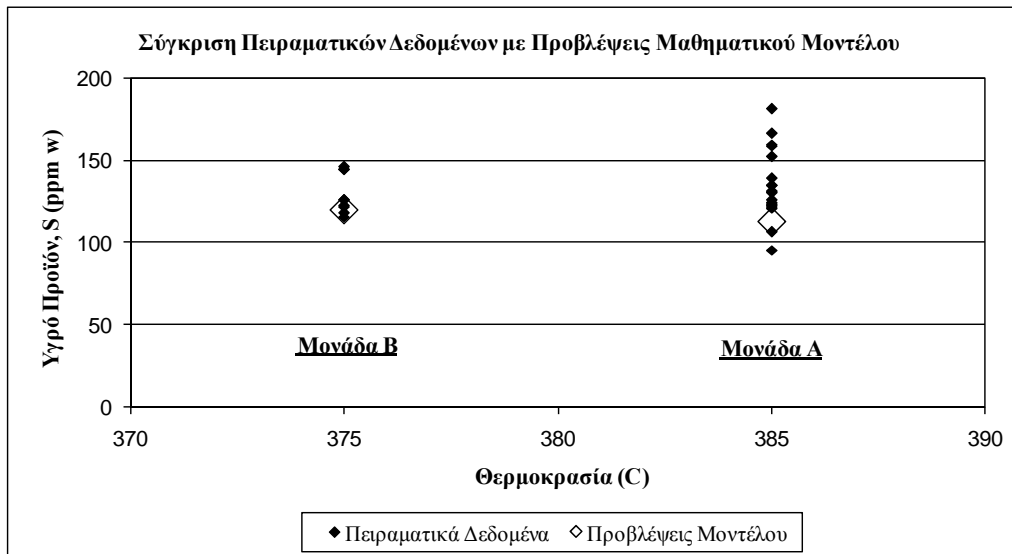
Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, του προϊόντος καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας δίνονται στον Πίνακα 2.

Προκειμένου να επιτευχθούν περίπου τα ίδια επίπεδα θείου στο τελικό προϊόν (130-140ppmw) η θερμοκρασία λειτουργίας στη Μονάδα Α (μικρότερου μεγέθους) ήταν κατά 10°C υψηλότερη και μάλιστα με το μισό περίπου WSHV σε σχέση με τη Μονάδα Β. Οι υψηλότερες παροχές υγρού (Μονάδα Β) φαίνεται να βοηθούν στην καλύτερη διαβροχή των στερεών και επομένως καλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη. Επίσης στη Μονάδα Β υπάρχει βελτίωση του αριθμού *Pe*, ο οποίος πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον *Pe<sub>min</sub>*, όπως υπολογίζεται από συσχετίσεις [1] για κάθε αντιδρόν συστατικό, προκειμένου να θεωρείται ικανοποιητική η παραδοχή της απουσίας αξονικής διάχυσης και η ύπαρξη εμβολικής ροής.

Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων σε σχέση με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου δίνονται στο Σχήμα 2. Όπως προκύπτει οι προβλέψεις του μοντέλου συγκλίνουν με το μέσο όρο των πειραματικών δεδομένων σε επίπεδο ±2°C, σύγκλιση η οποία είναι ικανοποιητική και συγκρίσιμη με τη δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας στην πιλοτική μονάδα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφηκε προέβλεψε ικανοποιητικά το βαθμό αποθείωσης αεριολαίου κενού (VGO) σε διαφασικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Το μοντέλο ελέγχθηκε με πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από δύο πιλοτικές μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας, ως προς το συνολικό θείο του προϊόντος. Σε επόμενα βήματα της μελέτης προβλέπεται η περαιτέρω αξιολόγηση του μοντέλου στην πρόβλεψη της συγκέντρωσης και των υπολοίπων συστατικών του προϊόντος και σε ευρύτερη περιοχή πειραματικών συνθηκών.



**Σχήμα 2:** Σύγκριση πειραματικών δεδομένων στις δύο πιλοτικές μονάδες με τις προβλέψεις του μοντέλου ως προς τη συγκέντρωση του θείου στο προϊόν.

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

- $\alpha_{ij}$  : Στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού (i) στη χημική αντίδραση (j)
- $C_i$  : Συγκέντρωση στην υγρή φάση του συστατικού (i)
- $f_w$  : Συντελεστής διαβροχής στερεών κλίνης
- $H_i$  : Σταθερά Henry του συστατικού (i)
- $i$  : Χημικά συστατικά του μίγματος: θείο (S), πολυ-αρωματικά (PNA), μονο-αρωματικά (MA), ναφθένια (NAPH), ολεφίνες (O), μοριακό υδρογόνο (H<sub>2</sub>), υδρόθειο (H<sub>2</sub>S).
- $j$  : Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα: αποθείωση (HDS), υδρογόνωση πολυ-αρωματικών (HPNA), υδρογόνωση μονο-αρωματικών (HMA), υδρογόνωση ολεφινών (HO).
- $K_{ad}$  : Σταθερά προσρόφησης του H<sub>2</sub>S στον καταλύτη
- $k_{bj}$  : Σταθερά της προς τα πίσω αντίδρασης (j)
- $k_{jf}$  : Σταθερά της προς τα εμπρός αντίδρασης (j)
- $k_{gl-i}$  : Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρού-αερίου για το συστατικό (i)
- $K_j$  : Σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (j)
- $m, n$  : Τάξη της αντίδρασης αποθείωσης ως προς το θείο και το υδρογόνο αντίστοιχα
- $P_{H_2sat}$  : Μερική πίεση του υδρογόνου στην αέρια φάση η οποία απαιτείται για κορεσμό του υγρού σε υδρογόνο
- $P_i$  : Μερική πίεση του συστατικού (i) στην αέρια φάση
- $R$  : Σταθερά ιδανικών αερίων
- $R_j$  : Ταχύτητα αντίδρασης (j) ανά μάζα καταλύτη
- $T$  : Θερμοκρασία αντιδραστήρα
- $u$  : Φαινόμενη ταχύτητα υγρής (l) ή αέριας (g) φάσης
- $z$  : Αξονική διάσταση
- $\varepsilon$  : Πορώδες κλίνης
- $\zeta$  : Αραίωση καταλύτη (κ.ο.) με αδρανή
- $\rho_p$  : Πυκνότητα στερεών σωματιδίων

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1].Sie, S.T. (1991), Scale Effects in Laboratory and Pilot-Plant reactors for Trickle-Flow Processes, Revue De L'Institut Francais Du Petrole, Vol.46, No.4, 501-515.

- [2].Murali, C., Voolapalli, R.K., Ravichander, N., Gokak, D.T., Choudary, N.V. (2007), Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydrotreating unit, Fuel, Vol. 86, 1176-1184.
- [3].Korsten, H., Hoffmann, U. (1996), Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors, AIChE Journal, Vol. 42, No.5, 1350-1360.