



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori solidi funzionalizzati con gruppi solfonici per la produzione di DME da disidratazione di metanolo

Raimondo Maggi, Giovanni Maestri



UNIVERSITÀ DI PARMA

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI SOLIDI FUNZIONALIZZATI CON GRUPPI SOLFONICI PER LA
PRODUZIONE DI DME DA DISIDRATAZIONE DI METANOLO

Raimondo MAGGI, Giovanni MAESTRI (Università degli Studi di Parma)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon' - Utilizzo della CO₂ per la produzione di combustibili e "chemicals"

Obiettivo: d.2 - Utilizzo di CO₂/H₂ per la produzione di DME

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi di Parma: Ing. Vincenzo Barbarossa

Responsabile scientifico per l'Università degli Studi di Parma: Prof. Raimondo Maggi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI CON TECNICA SOL-GEL.....	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI OTTENUTI CON TECNICA SOL-GEL.....	5
2.3 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI CON TECNICA TETHERING.....	10
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI OTTENUTI CON TECNICA TETHERING.....	11
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14

Sommario

La ricerca ha riguardato la preparazione e caratterizzazione (con i classici metodi chimico-fisici) di catalizzatori eterogenei solidi a base di acidi solfonici per essere poi utilizzati nella reazione di sintesi del dimetiletere a partire da metanolo.

I catalizzatori sono stati preparati utilizzando due differenti tecniche sintetiche: la prima prevede la gelazione di tetraetilortosilicato (TEOS) con una sospensione acquosa di Aquivion, una resina solfonica perfluorurata commercializzata dalla Solvay; la seconda invece si basa sulla funzionalizzazione attraverso la tecnica del tethering di matrici silice a diversa porosità con pendagli solfonici a diversa lunghezza e rigidità.

Le due diverse tecniche sono state utilizzate allo scopo di preparare catalizzatori eterogenei che differiscono sia per la morfologia del materiale (macroporoso, mesoporoso e nanoporoso), sia per la mobilità dei pendagli costituiti da gruppi solfonici (legati covalentemente con differenti gruppi spaziatori) sia per la loro concentrazione e forza acida.

Le indagini chimico-fisiche hanno evidenziato che le acidità superficiali di tali materiali variano da 0.03 a 2.18 mmol H⁺/g e che le loro aree superficiali variano da 970 a 224 m²/g.

I materiali sono stabili fino a temperature di 500 °C, e quindi perfettamente utilizzabili per il processo in oggetto.

Sulla base dei risultati ottenuti effettuando i test catalitici presso i laboratori ENEA sarà possibile identificare le caratteristiche che deve possedere il miglior catalizzatore e pianificare di conseguenza la sua sintesi.

1 Introduzione

Il lavoro svolto presso i laboratori del gruppo di “Metodologie Sintetiche Pulite” dell’Università degli Studi di Parma è stato incentrato sulla preparazione e caratterizzazione di catalizzatori eterogenei acidi con gruppi solfonici. I catalizzatori saranno forniti all’ENEA per essere testati nella reazione di sintesi del dimetiletere a partire da metanolo.

Sono state seguite due strategie sintetiche per la preparazione dei catalizzatori eterogenei: la prima prevede l’utilizzo della tecnica sol-gel, la seconda invece utilizza la tecnica del tethering.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei catalizzatori eterogenei con tecnica sol-gel

Attraverso la prima strategia sintetica sono stati preparati due tipi di catalizzatori, utilizzando come reagenti il tetraetilortosilicato (TEOS) ed una sospensione acquosa di Aquivion, una resina solfonica perfluorurata commercializzata dalla Solvay.

Il primo materiale, denominato Aquivion@AM-SiO₂, è stato ottenuto secondo la seguente procedura:

2.5 g di una dispersione di Aquivion al 20.1% (D66-20BS) sono aggiunti ad una soluzione acquosa di NaOH (43 mmol) e del surfattante cetiltrimetilammonio cloruro (10 mmol). La miscela è agitata per un’ora per disciogliere tutto il surfattante. Di seguito si aggiunge goccia a goccia il TEOS (80 mmol) per mezzo di un imbuto gocciolatore.

La soluzione finale viene agitata a temperatura ambiente per 16 ore.

Il solido ottenuto viene quindi filtrato per mezzo di un imbuto Büchner, lavato con acqua e seccato in stufa a 80 °C for 12 ore.

La polvere così ottenuta viene posta in pallone e viene reflussata con una soluzione 1 M di H₂SO₄ in etanolo (1 g di polvere/150 ml di soluzione) per 12 ore allo scopo di rimuovere il surfattante e di riattivare i siti acidi.

Il solido viene quindi filtrato e reflussato ancora, questa volta utilizzando solo etanolo, per 12 ore.

Infine la polvere viene filtrata nuovamente, lavata con acqua e seccata in stufa ad 80 °C per 12 ore.

Il secondo catalizzatore, denominato Aquivion@NP-SiO₂, è stato ottenuto utilizzando invece la procedura sottoriportata:

2.5 g di una dispersione di Aquivion al 20.1% (D66-20BS) sono aggiunti ad una soluzione acquosa di NaOH (43 mmol) e del surfattante dimetildiotadecilammonio bromuro (5 mmol). La miscela è agitata per un’ora per disciogliere tutto il surfattante. Di seguito si aggiunge goccia a goccia il TEOS (80 mmol) per mezzo di un imbuto gocciolatore.

La soluzione finale viene agitata a temperatura ambiente per 16 ore.

La soluzione viene quindi trasferita in un cristallizzatore e lasciata gelare ed invecchiare per alcuni giorni, quindi viene posta in un forno a 100 °C per una notte.

La polvere così ottenuta viene posta in pallone e viene reflussata con una soluzione 1 M di H₂SO₄ in etanolo (1 g di polvere/200 ml di soluzione) per 12 ore allo scopo di rimuovere il surfattante e di riattivare i siti acidi.

Il solido viene quindi filtrato e reflussato ancora, questa volta utilizzando solo etanolo, per 12 ore.

Infine la polvere viene filtrata nuovamente, lavata con acqua e seccata in stufa a 100 °C per 12 ore.

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei ottenuti con tecnica sol-gel

I catalizzatori così ottenuti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FT-IR (con uno strumento Nicolet 5700 con punta di diamante) con l’intento di verificare l’effettiva presenza dell’Aquivion nel materiale. E’ stato anche registrato lo spettro FT-IR della dispersione di Aquivion utilizzata per la sintesi dei materiali Aquivion@AM-SiO₂ e Aquivion@NP-SiO₂.

Nello spettro della dispersione acquosa di Aquivion (Figura 1) si notano principalmente le seguenti bande: 3400 cm⁻¹ dovuta allo stretching di H₂O

- 1700 cm^{-1} attribuibile al bending asimmetrico delle specie H_3O^+ e H_2O assorbite sulla resina organica
- 1200 cm^{-1} dovuta allo stretching dei gruppi $-\text{CF}_2$ and $-\text{CF}$
- 1160 e 1030 cm^{-1} imputabili rispettivamente allo stretching dei legami $\text{S}-\text{OH}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ dei gruppi SO_3H
- 970 cm^{-1} dovuta allo stretching $\text{C}-\text{O}-\text{C}$

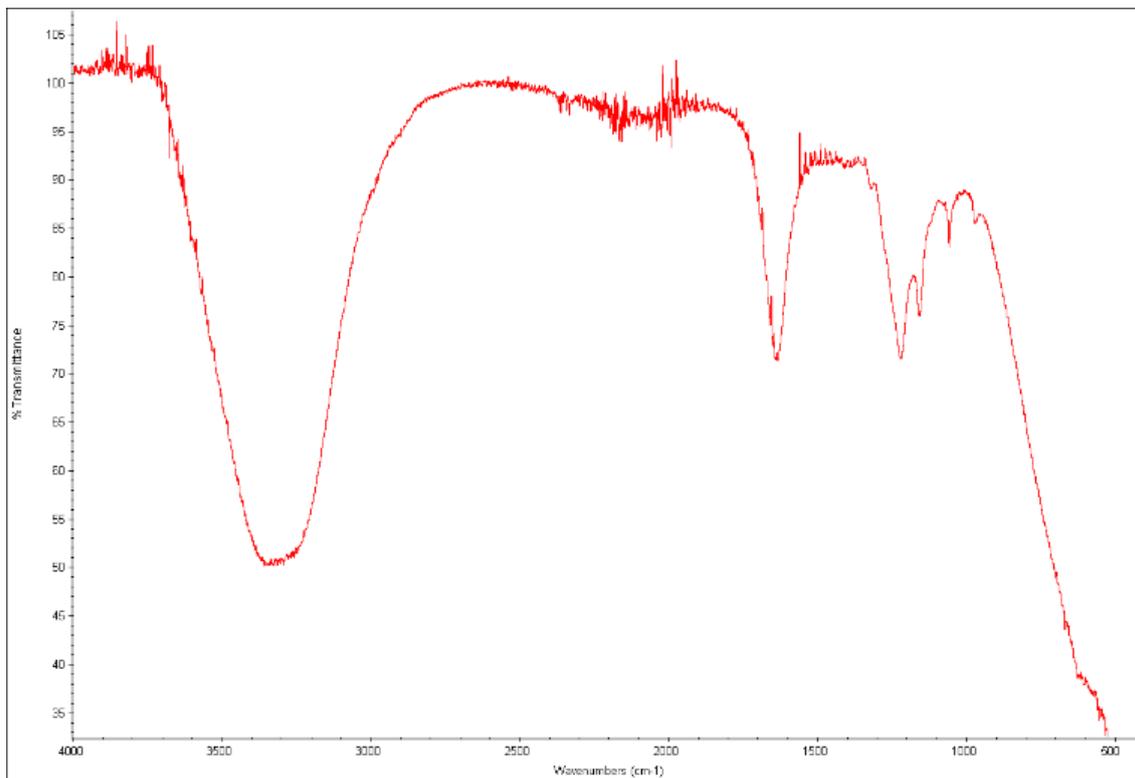


Figura 1. Spettro FT-IR della dispersione acquosa di Aquivion

Gli spettri FT-IR dei due catalizzatori Aquivion@AM-SiO₂ e Aquivion@NP-SiO₂ sono molto simili tra di loro (Figure 2 e 3 rispettivamente) presentando le stesse bande caratteristiche:

- 3419 cm^{-1} relativa ai legami $-\text{OH}$ dell' H_2O che forma forti legami idrogeno
- 1030 cm^{-1} attribuibile allo stretching del legame $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$
- 900 e 800 cm^{-1} dovute rispettivamente allo stretching ed al bending dei gruppi $-\text{SiOH}$ presenti sulla superficie silicea dei catalizzatori

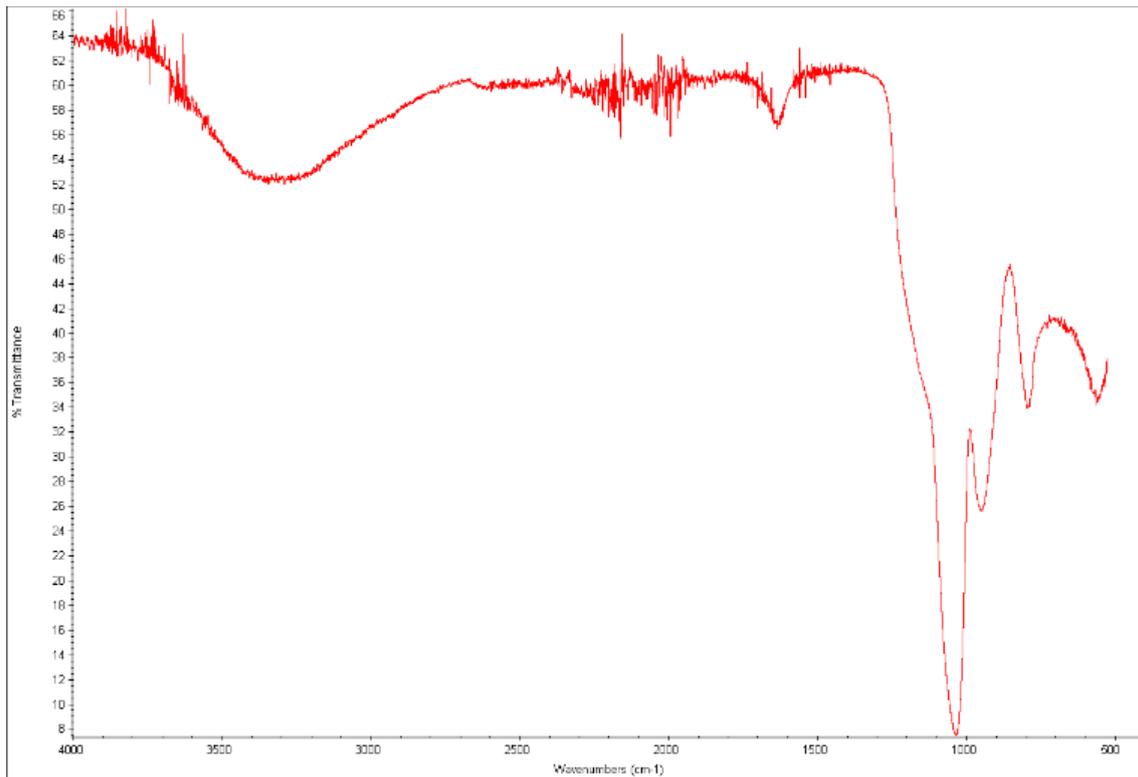


Figura 2. Spettro FT-IR del materiale Aquivion@AM-SiO₂

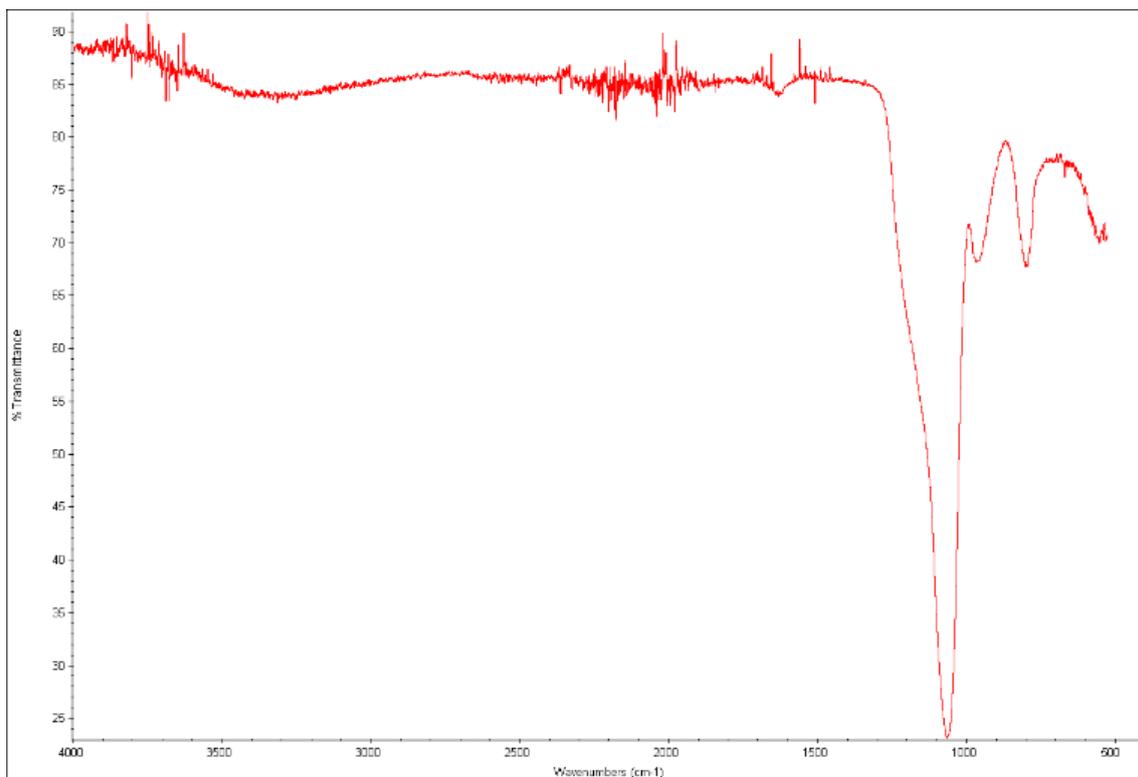


Figura 3. Spettro FT-IR del materiale Aquivion@NP-SiO₂

Va ricordato che la tecnica FT-IR non permette di offrire una valutazione quantitativa ma solamente qualitativa. Per entrambi i catalizzatori si può quindi affermare che il materiale è costituito da Aquivion disperso su una matrice silicea.

Con l'intento di valutare la morfologia dei catalizzatori e la quantità effettiva di Aquivion disperso sulla superficie silicea, i materiali sono stati caratterizzati determinando anche l'area superficiale, il volume e la distribuzione dei pori, e l'acidità superficiale.

L'area superficiale è stata valutata tramite la tecnica BET [1] (isoterme di assorbimento/desorbimento di N₂ ottenute a 77 K con uno strumento ASAP 2020 della Micromeritics; prima di ogni misura i campioni sono stati degasati a 383 K per 1 ora), il volume e la distribuzione dei pori con il metodo BJH [2] e l'acidità superficiale tramite una semplice titolazione [3].

In tabella 1 sono riportati i risultati riguardanti l'area superficiale ed i pori dei due materiali.

Tabella 1. Caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori Aquivion@AM-SiO₂ e Aquivion@NP-SiO₂

Catalizzatore	Area Superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Diametro dei pori (nm)
Aquivion@AM-SiO ₂	626	0.16	2.1
Aquivion@NP-SiO ₂	224	0.80	14.0

In figura 4 sono invece riportate le isoterme di assorbimento/desorbimento di N₂ dei due materiali.

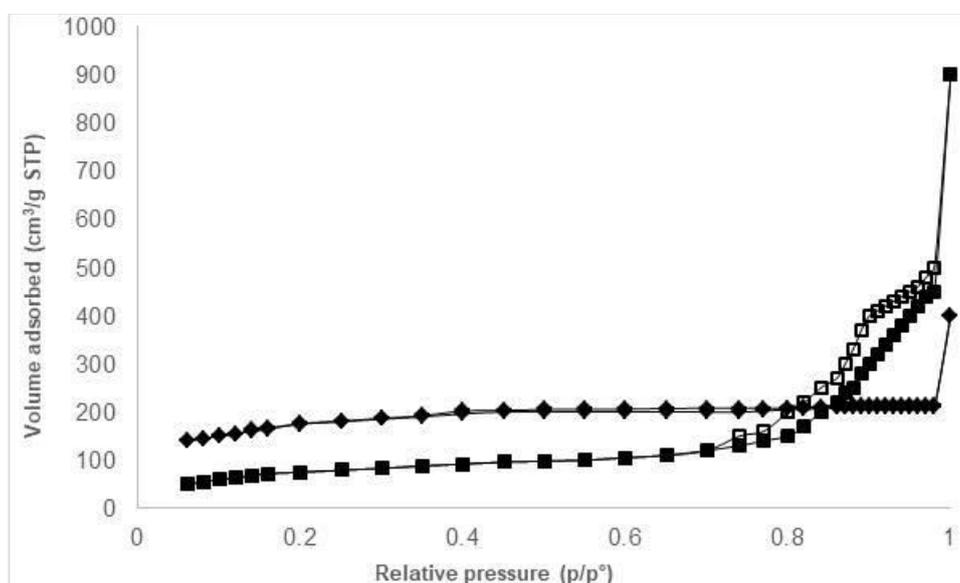


Figura 4. Isotherme di assorbimento (simboli pieni) – desorbimento (simboli vuoti) di N₂ dei materiali Aquivion@AM-SiO₂ (●) e Aquivion@NP-SiO₂ (■)

Le isoterme ottenute per il materiale Aquivion@AM-SiO₂ sono classificate di Tipo I, come quelle dei materiali mesoporosi [2]. La distribuzione di pori indica comunque che tali pori non sono ben ordinati.

Il materiale Aquivion@NP-SiO₂ mostra isoterme reversibili di Tipo IV con una dimensione di pori centrata a 14 nm.

Come precedentemente riportato i due materiali sono stati anche sottoposti alla determinazione dell'acidità superficiale tramite titolazione come sottoriportato:

0.5 g di catalizzatore vengono aggiunti ad una soluzione di 50 ml di NaCl (200 mg/l) e agitati a temperatura ambiente per 24 ore in modo da ottenere il totale scambio tra gli ioni H⁺ e gli ioni Na⁺. Il catalizzatore viene quindi filtrato, lavato con acqua distillata e titolato con una soluzione 0.01 M di NaOH utilizzando fenolftaleina come indicatore di pH.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Acidità superficiale dei catalizzatori Aquivion@AM-SiO₂ e Aquivion@NP-SiO₂

Catalizzatore	Acidità superficiale (mmol H ⁺ /g)
Aquivion dispersione	2.18
Aquivion@AM-SiO ₂	0.03
Aquivion@NP-SiO ₂	0.27

Da tali risultati risulta molto evidente come l'acidità superficiale dei materiali preparati sia notevolmente diminuita rispetto a quello della dispersione di Aquivion.

I due materiali sono stati anche oggetto di analisi TEM, eseguite con un microscopio FEI CM12 disperdendo i campioni in alcol isopropilico e depositando qualche goccia della soluzione ottenuta su griglie di rame ricoperte di C amorfo.

Tali indagini sono state condotte con l'intento di verificare la loro reale struttura e di cercare di capire le interazioni tra l'Aquivion ed il supporto siliceo.

La figura 5 mostra i risultati dell'analisi TEM del materiale Aquivion@AM-SiO₂.

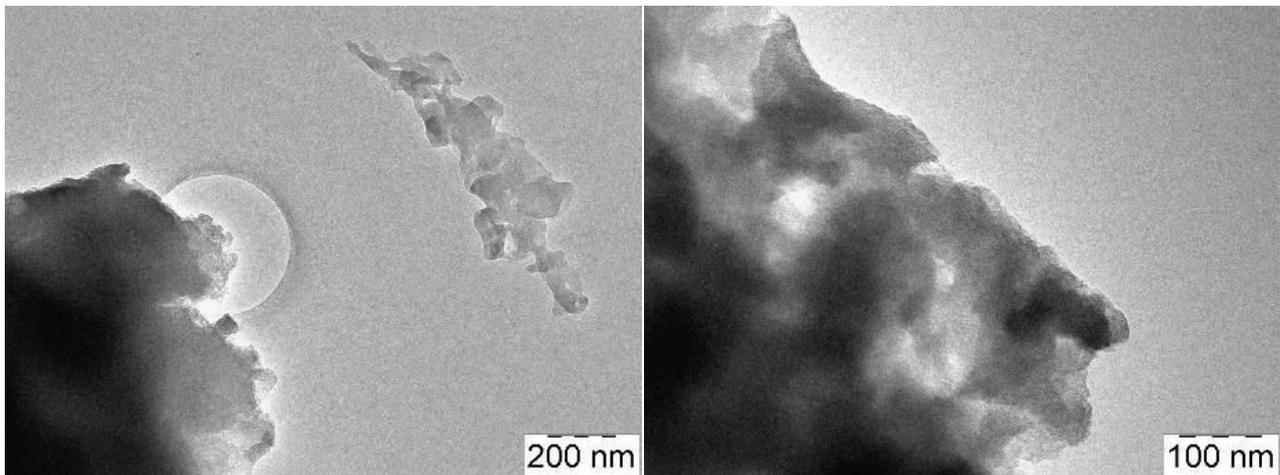


Figura 5. Analisi del TEM del materiale Aquivion@AM-SiO₂

Si possono notare gli agglomerati silicei con una parte distaccata probabilmente costituita da ionomero libero. L'analisi EDX evidenzia la presenza di silice per l'agglomerato di sinistra, formato da particelle con un diametro di 10-50 nm.

La figura 6 invece mostra un allargamento del supporto ionomero.

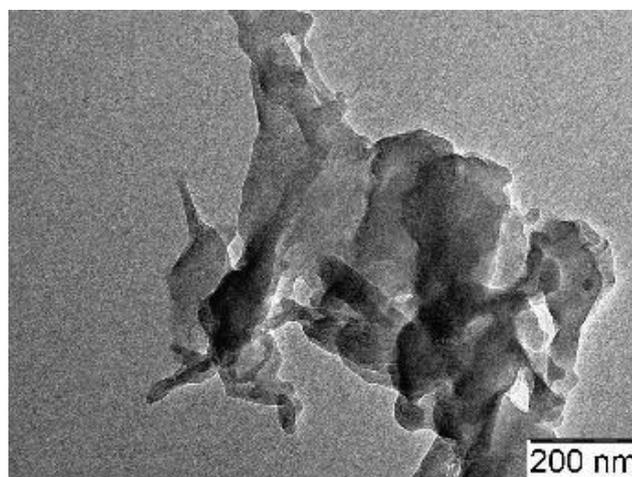


Figura 6. Analisi del TEM del materiale Aquivion@AM-SiO₂ - ionomero

In questo caso attraverso l'analisi EDX non è stato possibile determinarne la composizione, ma va sottolineato che il segnale del Si è risultato essere molto basso e si è notata la presenza del segnale del fluoro. La particella di ionomero presenta una dimensione di circa 20-50 nm.

L'analisi TEM del materiale Aquivion@NP-SiO₂ (figura 7) mostra inaspettatamente che il materiale è formato da agglomerati di nanoparticelle di silice uniformemente ricoperte dalla resina polimerica perfluorurata.

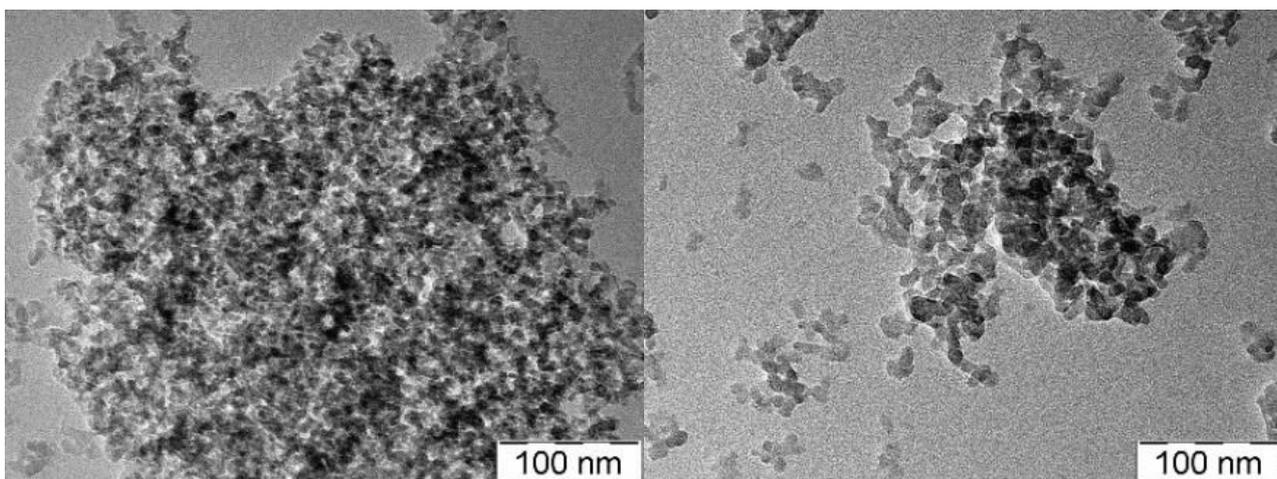


Figura 7. Analisi del TEM del materiale Aquivion@NP-SiO₂

Ciò suggerisce che la preparazione sol-gel in presenza dello ionomero perfluorosolfonato inibisce la formazione di un framework inorganico mesoporoso, mentre favorisce la formazione di nanoparticelle. Grazie alla presenza del template la formazione di tali nanoparticelle procede in modo estremamente controllato. Ciò permette, come evidenziato dalla figura 8, la formazione di nanoparticelle di silice con una distribuzione molto stretta (3-7 nm).

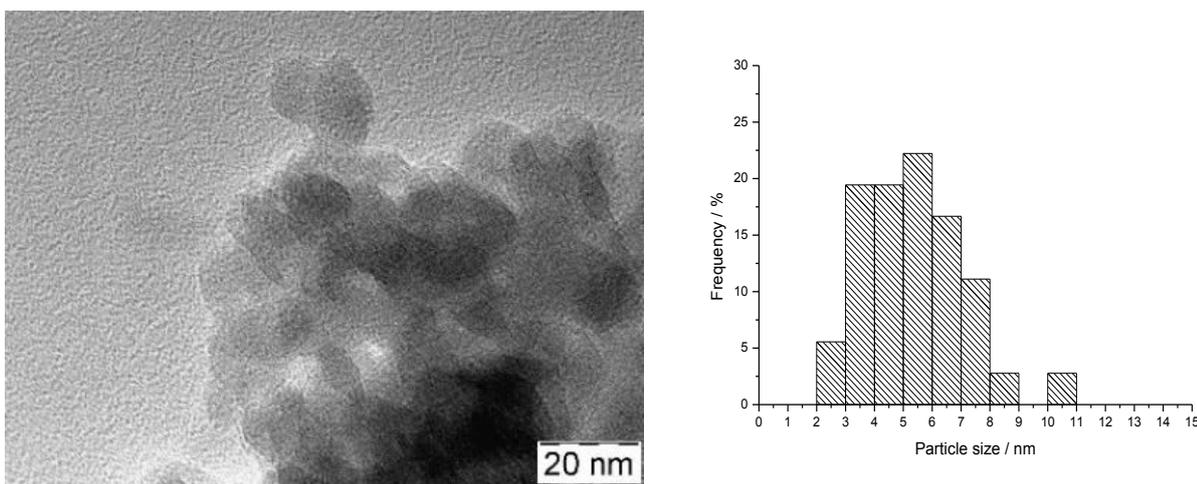


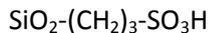
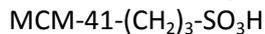
Figura 8. Analisi del TEM del materiale Aquivion@NP-SiO₂ – ingrandimento (sinistra) e distribuzione granulometrica delle particelle (destra)

Inoltre l'analisi EDX del materiale ha confermato che entrambe le fasi, organica ed inorganica, sono uniformemente disperse nel materiale.

2.3 Preparazione dei catalizzatori eterogenei con tecnica tethering

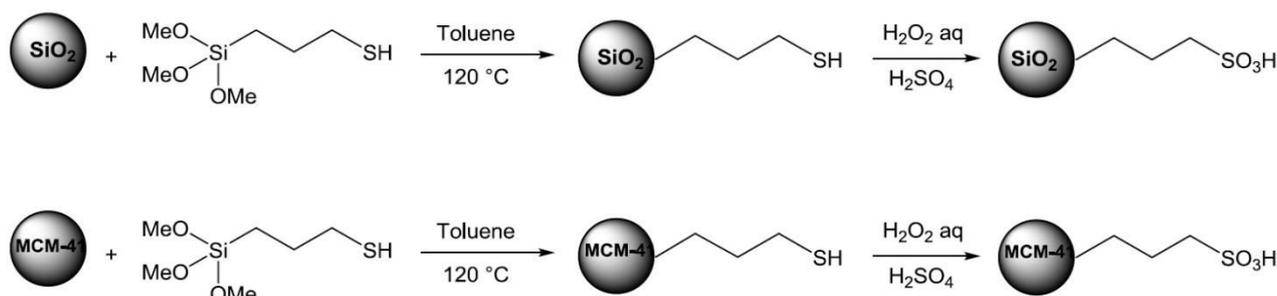
Utilizzando la tecnica del tethering, sono stati preparati tre catalizzatori, impiegando come supporti sui quali ancorare i gruppi solfonici sia un materiale mesoporoso di tipo MCM-41 sia la silice amorfa.

I catalizzatori così preparati sono:



I primi due sono stati preparati con l'intento di paragonare la variazione della morfologia del supporto a parità di sito catalitico acido; il secondo ed il terzo servono per riuscire a paragonare la variazione della rigidità del sito catalitico acido a parità di supporto.

Nello specifico i primi due catalizzatori sono stati preparati con la stessa metodologia riportata in letteratura [4] variando solamente il supporto siliceo utilizzato, rispettivamente la silice mesoporosa MCM-41 e la silice amorfa (Schema 1).

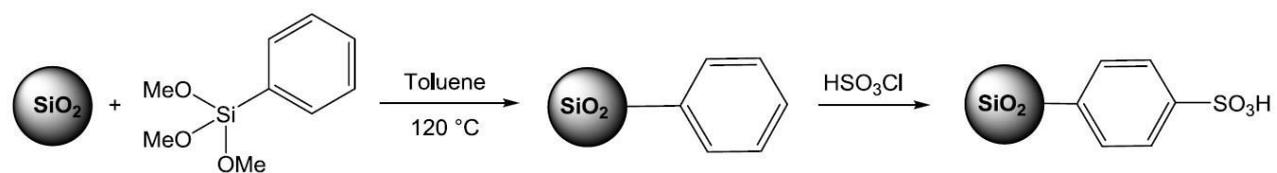


Schema 1. Procedura di sintesi dei catalizzatori MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H e SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H

Sperimentalmente si è proceduto secondo la procedura sottoriportata:

MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H e SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H: il supporto siliceo (8 g) viene reflussato sotto agitazione per 24 ore con una soluzione di 3-mercaptopropiltrimetossisilano (MPTS) (1.15 ml; 6.1 mmol) in toluene (120 ml); il propilmercaptano supportato così ottenuto viene ossidato per trattamento con una soluzione acquosa al 30% di H₂O₂ (100 ml, 1 mol) per 24 ore sotto agitazione a temperatura ambiente, aggiungendo qualche goccia di H₂SO₄ concentrato dopo 12 ore.

Anche il catalizzatore SiO₂-C₆H₄-SO₃H è stato preparato seguendo una procedura riportata in letteratura [4] (Schema 2).



Schema 2. Procedura di sintesi del catalizzatore SiO₂-C₆H₄-SO₃H

Sperimentalmente si è proceduto secondo la procedura sottoriportata:

SiO₂-C₆H₄-SO₃H: la silice amorfa (8.0 g) viene reflussata sotto agitazione per 24 ore con una soluzione di feniltri-tossisilano (2.0 ml, 8.3 mmol) in toluene (120 ml). La miscela viene quindi filtrata e lavata con toluene. Il materiale ottenuto viene poi solfonato attraverso una reazione di Friedel-Crafts reflussandolo con una soluzione di acido clorosolfonico (10 ml, 150 mmol) in 1,2 dicloroetano (60 ml) sotto agitazione per 4 ore. Il materiale solido viene recuperato per filtrazione, lavato accuratamente con 1,2-dicloroetano (3 x 20 ml), acetone (3 x 20 ml) e acqua (3 x 50 ml) e seccato all'aria.

2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei ottenuti con tecnica tethering

Anche i materiali preparati con la tecnica del tethering sono stati caratterizzati determinandone l'area superficiale, il volume e la distribuzione dei pori. In tabella 3 e figura 9 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 3. Caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H, SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H e SiO₂-C₆H₄-SO₃H

Catalizzatore	Area Superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Diametro dei pori (nm)
MCM-41-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	970	0.68	2.2
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	510	0.67	4.7
SiO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	445	0.60	5.3

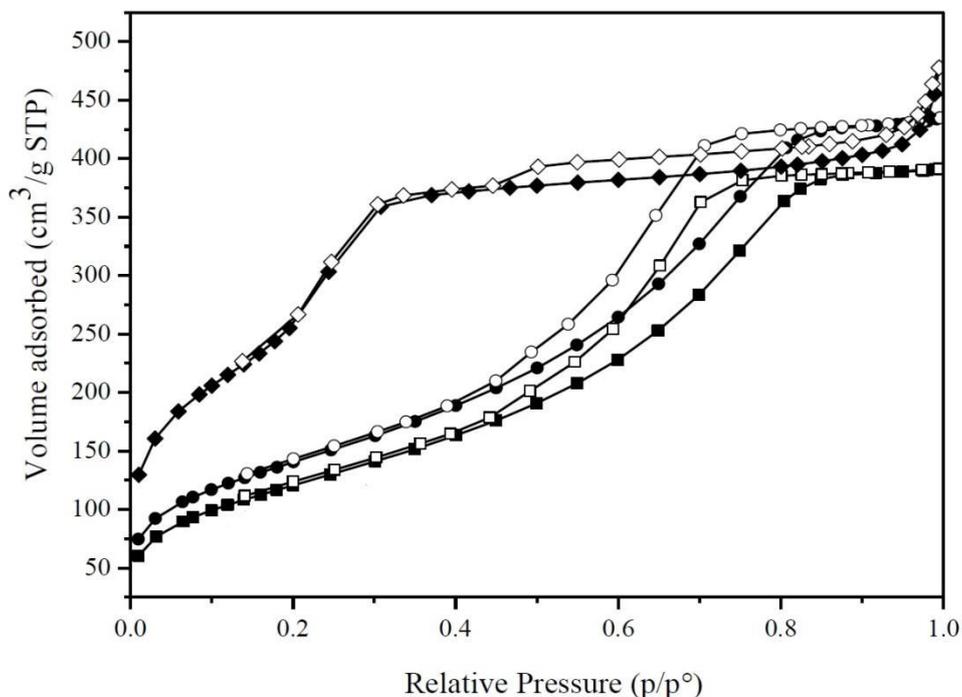


Figura 9. Isotherme di assorbimento (simboli pieni) – desorbimento (simboli vuoti) di N₂ dei materiali SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H (●), SiO₂-(C₆H₄)-SO₃H (■) e MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H (◆)

Le isoterme di assorbimento-desorbimento dei materiali SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H e SiO₂-(C₆H₄)-SO₃H sono di Tipo IV, caratteristiche di materiali mesoporosi. La distribuzione dei pori di questi materiali indica l'esistenza di mesopori larghi ed uniformi. Anche il materiale MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H mostra isoterme di Tipo IV, con una distribuzione di pori però molto più stretta e centrata a 2.2 nm.

Da notare come il volume totale dei pori per questi tre materiali sia praticamente lo stesso.

E' stata anche determinata l'acidità superficiale di questi catalizzatori utilizzando sempre il metodo della titolazione precedentemente riportato; in tabella 4 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 4. Acidità superficiale dei catalizzatori SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H, SiO₂-(C₆H₄)-SO₃H e MCM-41-(CH₂)₃-SO₃H

Catalizzatore	Acidità superficiale (mmol H ⁺ /g)
MCM-41-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	0.42
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	0.20
SiO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	0.65

Con l'intento di valutare la stabilità termica di tali catalizzatori, sono state anche condotte analisi TGA (strumento Netzsch STA 409) scaldando 10 mg del campione posti in un crogiuolo di allumina da 30 a 1000 °C con un incremento di 10 °C/min.

In figura 10 sono riportati i profili TGA-DTG riguardanti i materiali $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ e $\text{MCM-41-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ ed in figura 11 quelli del materiale $\text{SiO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3\text{H}$.

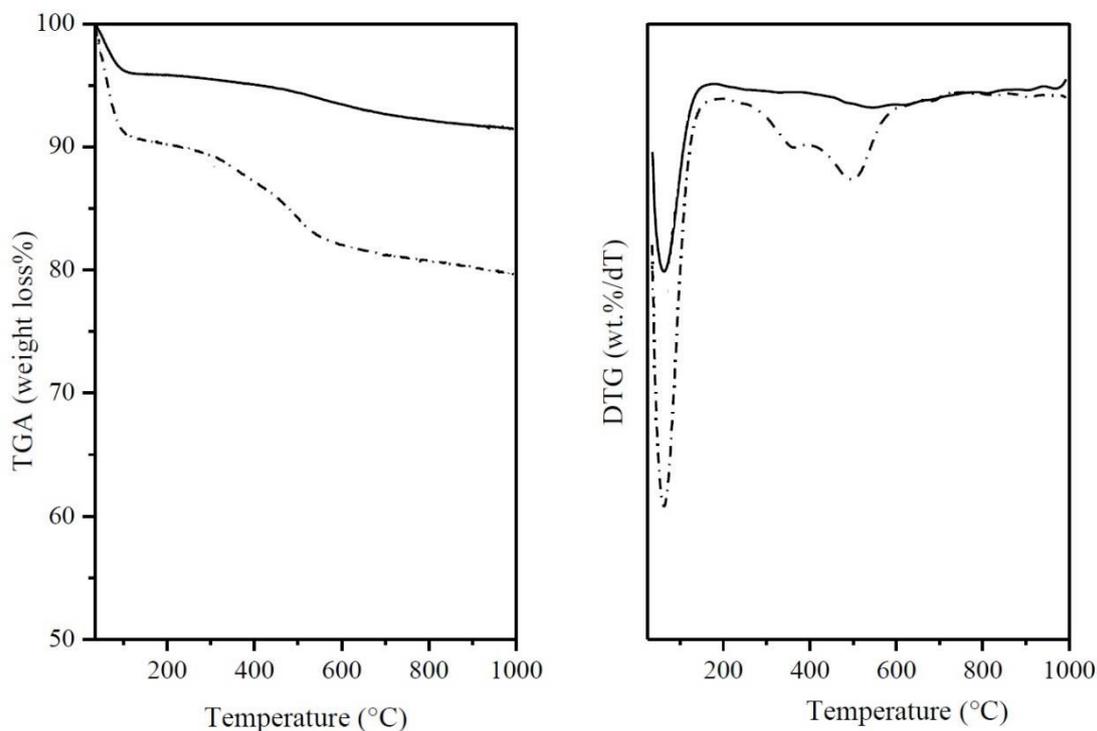


Figura 10. Profili TGA (sinistra)-DTG (destra) riguardanti i materiali $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ (linea continua) e $\text{MCM-41-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ (linea tratteggiata)

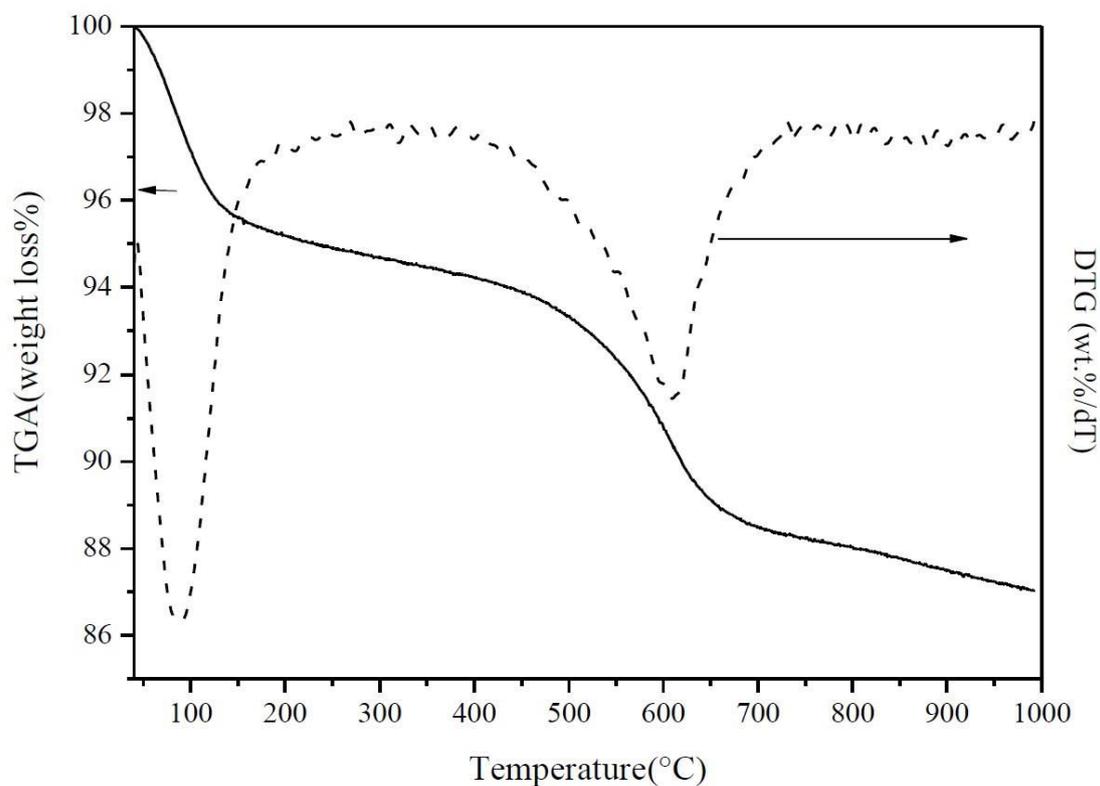


Figura 11. Profili TGA (linea continua)-DTG (linea tratteggiata) riguardanti il materiale $\text{SiO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3\text{H}$

Il profilo DTG ottenuto con il catalizzatore $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ mostra che la decomposizione del gruppo propilsolfonico acido sembra accadere in un ampio intervallo di temperatura centrato a circa 530 °C.

Il profilo DTG del catalizzatore MCM-41- $\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ mostra una larga spalla centrata a 360 °C, probabilmente dovuta alla decomposizione del propilmercaptano supportato che non è stato completamente ossidato ad acido propilsolfonico. La decomposizione del gruppo propilsolfonico acido sembra accadere in un largo intervallo di temperatura centrato a circa 510 °C.

Il profilo DTG del materiale $\text{SiO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3\text{H}$ mostra chiaramente come molti dei gruppi arilsolfonici rimangano ancorati alla matrice fino a 610 °C, evidenziando quindi una maggiore stabilità termica dei gruppi $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-SO}_3\text{H}$ legati alla silice rispetto a quella dei gruppi $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$ [5].

3 Conclusioni

Utilizzando la tecnica sol-gel e la tecnica del tethering sono stati preparati e caratterizzati con le principali tecniche chimico-fisiche vari materiali eterogenei con l'intento di ottenere catalizzatori acidi a base di gruppi solfonici.

Questi catalizzatori si differenziano per la struttura del supporto inorganico, per la dispersione dei siti acidi catalitici e per lo spaziatore attraverso il quale tali siti catalitici sono legati al supporto.

Sulla base dei risultati ottenuti nei laboratori ENEA, impiegando questi catalizzatori nella reazione di sintesi del dimetiletere partendo da metanolo, sarà possibile identificare le caratteristiche ottimali che deve possedere il catalizzatore migliore e quindi pianificarne la sintesi.

4 Riferimenti bibliografici

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
2. F. Roquerol, J. Roquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications", 1999, Academic Press, London.
3. S. Leveneur, D. Y. Merzin, T. Salmi, "Application of Linear Free-energy Relationships to Perhydrolysis of Different Carboxylic Acids over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts", *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2009, 303, 148-155.
4. R. D. Badley, W. T. Ford, "Silica-bound Sulfonic Acid Catalysts", *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5437-5443.
5. I. K. Mbaraka, B. H. Shanks, "Acid Strength Variation due to Spatial Location of Organosulfonic Acid Groups on Mesoporous Silica", *J. Catal.*, 2006, 244, 78-85.