

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ NANOSPINEL AB_2O_4 (A = Cu^{2+} , Zn^{2+} ; B = Al^{3+} , Cr^{3+}) VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CHÚNG TRONG PHẢN ỨNG OXI ĐEHIĐRÔ HÓA ETYLBENZEN THÀNH STYREN

Phần 2. Nghiên cứu biến đổi cation hóa trị 3 ở hốc bát diện $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$ và cation hóa trị 2 ở hốc tứ diện $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ từ spinel $ZnAl_2O_4$ và hoạt tính xúc tác của chúng trong phản ứng oxi dehiđrô hóa etylbenzen thành styren

Đến Tòa soạn 12-7-2011

NGÔ THỊ THUẬN¹, NGUYỄN HỒNG VINH², NGUYỄN THANH BÌNH¹, LÊ THANH SƠN¹, HOA HỮU THU¹

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường ĐH CN Việt Trì, Phú Thọ

ABSTRACT

Two series of nanospinel modified from $ZnAl_2O_4$ being $(Zn)^{TG}(Al_{2-x}Cr_x)^{OC}O_4$ and $(Zn_{1-x}Cu_x)^{TG}Al_2^{OC}O_4$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75; 1$) were prepared following the modified hydrothermal method in order to examine their catalytic property when the cations in octagonal and tetragonal positions were substituted by cations having different oxido-reduction degree changing in the reaction process. The obtained nanospinel were characterized by physico-chemical methods such as XRD, FT-IR, EDXS, SEM, TEM, TPD-NH₃. Their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene was examined in fixed-bed flow reactor system in order to evaluate the role of cations substitution in composition of original nanospinel $ZnAl_2O_4$. The results have shown a very high selectivity in styrene of the series of nanospinel $(Zn)^{TG}(Al_{2-x}Cr_x)^{OC}O_4$.

* TG: tetragonal; OC: octagonal.

I - MỞ ĐẦU

Trong phần I, chúng tôi đã điều chế thành công theo phương pháp thủy nhiệt cải tiến nano spinel $ZnAl_2O_4$ và $ZnCr_2O_4$. Đã nghiên cứu một số tính chất cấu trúc, hình thái của các sản phẩm thu được đồng thời đã đánh giá độ hoạt động xúc tác của chúng trong phản ứng oxi dehiđrô hóa etylbenzen thành styren.

Việc tổng hợp các nanospinel có nhiều phương pháp, trong đó kỹ thuật tổng hợp thủy nhiệt là thuận lợi và dễ thực hiện. Phương pháp này cho phép tổng hợp được lượng lớn các vật liệu cấu trúc nano trong thời gian tương đối ngắn [2 - 7]. Hơn nữa, phương pháp này còn cho phép tìm ra nhiệt độ tối thiểu để giảm thiểu sự lớn lên

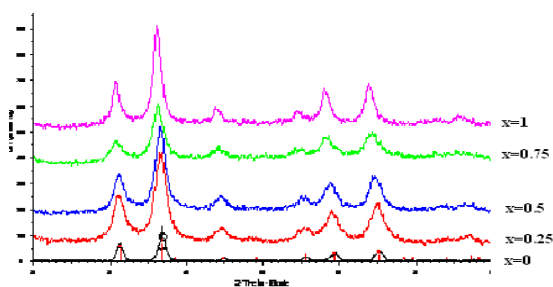
của các hạt nano khi xử lý ở nhiệt độ cao, thay đổi được các tính chất hóa lý và tính chất xúc tác của vật liệu trong phản ứng oxi dehydro hóa các hydrocacbon. Ở phần I, chúng tôi đã tìm được các điều kiện cho sự hình thành các nanospinel và độ hoạt động xúc tác của $ZnCr_2O_4$ khá cao và cao hơn nanospinel $ZnAl_2O_4$ (ở 350°C, xúc tác nanospinel $ZnCr_2O_4$ và độ hoạt động xúc tác của nó cho độ chuyển hóa 36,3%, độ chọn lọc styren 78,19%, trong khi đó xúc tác $ZnAl_2O_4$ hoạt động tốt ở 450°C, còn các xúc tác trên cơ sở Fe-K chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao 600 - 700°C) trong phản ứng oxidehiđrô hóa etylbenzen thành styren [1]. Chúng tôi cho rằng nanospinel $ZnCr_2O_4$ hoạt động xúc tác mạnh hơn $ZnAl_2O_4$ trong phản ứng này ở cùng điều kiện là do ở các vị trí bát diện chứa các ion Cr^{3+} có khả năng thay đổi chỉ số oxi

hóa – khử. Nhưng các sản phẩm phụ (xem trong phần I) được hình thành rất nhiều bao gồm các hidrocarbon và dẫn xuất chứa oxi của chúng. Nhằm tìm hiểu tác động xúc tác của các cation ở các vị trí bát diện và tứ diện lên phản ứng oxi dehidro hóa etylbenzen thành styren, chúng tôi đã thay thế từng phần ion Al^{3+} (không có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa) bằng Cr^{3+} (có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa) và Zn^{2+} (không có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa) bằng Cu^{2+} (có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa), như thế chúng tôi sẽ thu được hai dãy xúc tác nanospinel $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$ và $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$) với cùng phương pháp điều chế.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các nano spinel được biến tính bằng các cation có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa

Hai dãy xúc tác nanospinel $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$ và $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$) được tổng hợp như phần I, với các điều kiện: pH = 7, $[Zn^{2+}]_{\text{ban đầu}} = 0,1$ M, $[Al^{3+}]_{\text{ban đầu}} = 0,2$ M và được thay thế từng phần bởi Cr^{3+} với $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ mol và $[Al^{3+}] + [Cr^{3+}] = 2[Zn^{2+}]$ với dãy spinel $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$. Tương tự như vậy đối với dãy nanospinel $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ với $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ mol. Nhiệt độ già hóa $150^\circ C$, thời gian già hóa 30 giờ, nhiệt độ nung $500 - 600^\circ C$.



(a)

2. Các phương pháp vật lý xác định tính chất cấu trúc và hình thái xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X, XRD; phương pháp phân tích hóa học không phá vỡ cấu trúc bề mặt EDXS; phương pháp TEM; phương pháp BET; phương pháp TPD-NH₃ như đã sử dụng trong phần I.

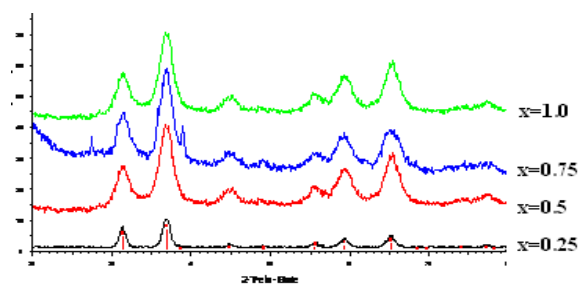
3. Đánh giá độ hoạt động xúc tác

Độ hoạt động của các nanospinel được đánh giá trong phản ứng oxi dehidro hóa etylbenzen thành stiren. Các phản ứng được tiến hành trong hệ thống phản ứng ống dòng với lớp xúc tác cố định, có thể điều khiển được nhiệt độ, tốc độ đưa etylbenzen vào vùng xúc tác và lưu lượng oxi không khí. Các sản phẩm lỏng thu được sau phản ứng được phân tích trên máy GC-MS tại trung tâm Hóa dầu Khoa Hóa học, trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội và phòng thí nghiệm trọng điểm lọc Hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Các kết quả XRD

Các spinel $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$ và $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ mol) thu được theo cách điều chế đã được trình bày ở 2.1. đã được ghi phổ nhiễu xạ tia X để đồng nhất các spinel và tính kích thước tinh thể theo biểu thức Debye – Scherrer hằng số mạng cấu trúc của các spinel. Các kết quả được trình bày ở hình 1a, 1b và bảng 1.



(b)

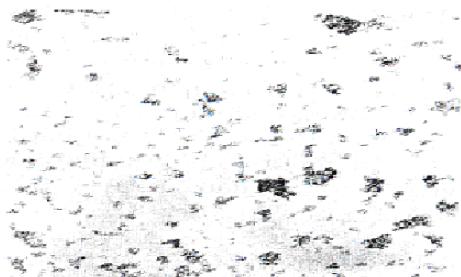
Hình 1: Các phổ XRD phối hợp của các nanospinel: (a) $(Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ mol) và (b) $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al_2^{Bd}O_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ mol)

Các phổ XRD trên hình 1a và 1b của các spinel đều cho góc 2θ ở 31°C , $35,5^\circ$ và 63° là các phản xạ đặc trưng cho cấu trúc nano của các hạt spinel. Áp dụng biểu thức Debye-Scherrer cho pic cao nhất ở $35,5^\circ$, chúng tôi thu được kích thước tinh thể của các spinel (xem bảng 1). Kết quả đã khẳng định đó là các nanospinel, với kích thước trung bình $< 10\text{nm}$, trừ mẫu CuAl_2O_4 là do sự kết tụ hạt nano sau khi đo diện tích bề mặt

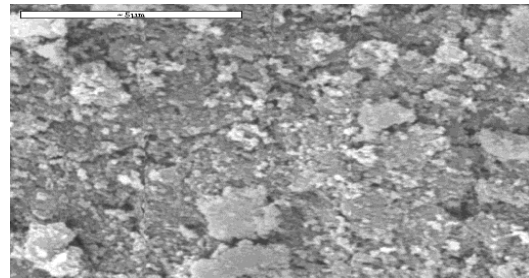
riêng theo BET.

2. Kết quả TEM, SEM

Vì kết quả tính kích thước hạt tinh thể nanospinel thu được theo biểu thức Debye-Scherrer khá nhỏ, $< 10\text{nm}$, chúng tôi đã chụp ảnh TEM của mẫu $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ và ảnh SEM của chính mẫu đó. Kết quả được trình bày ở hình 2a và 2b.



(a)



(b)

Hình 2: Ảnh TEM (a) và SEM (b) của mẫu nanospinel $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$

Ảnh TEM cho thấy kích thước hạt trung bình của nanospinel $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ chỉ vào khoảng 5 - 6 nm, phù hợp với kết quả tính theo biểu thức của Debye-Scherrer dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X với pic đặc trưng ở $2\theta = 35,5^\circ$.

Ảnh SEM cho thấy mẫu có độ hạt khá đồng đều và đôi chỗ có sự kết tụ của các hạt nanospinel thành các mảng lớn hơn. Điều này cũng có thể áp dụng giải thích cho mẫu CuAl_2O_4 có kích thước hạt khá lớn, bất thường so với các mẫu trong dãy nanospinel tổng hợp được.

Kết quả về hằng số mạng tinh thể a_0 cho thấy khi thay thế Al^{3+} (bán kính ion 0,50 Å) bằng Cr^{3+} (bán kính ion 0,52 Å) thì hằng số mạng tinh thể lập phương tâm mặt a_0 của spinel tăng, a_0 càng tăng khi hàm lượng Al^{3+} bị thay thế càng nhiều nghĩa là khi x tăng từ 0 đến 1. Trong khi đó các cation hoá trị 2 ở các hốc tứ diện, khi thay các ion kẽm Zn^{2+} (bán kính ion 0,74 Å) bằng các ion đồng Cu^{2+} (bán kính ion 0,72 Å) thì hằng số mạng lưới a_0 giảm đi nhẹ và gần như không phụ thuộc vào hàm lượng ion đồng tăng từ 0 đến 1. Điều này có thể giải thích vì thể tích không gian của các vị trí tứ diện trong cấu trúc spinel lớn hơn thể tích không gian của các vị trí bát diện.

3. Kết quả phân tích nguyên tố

Các kết quả phân tích nguyên tố EDXS được đưa vào các công thức thực nghiệm của các spinel và được trình bày ở bảng 1. So với các công thức dự kiến là công thức có thành phần hợp thức theo lý thuyết, các giá trị thu được theo kết quả phân tích theo phương pháp EDXS là tương đối phù hợp và có thể thấy các nanospinel có thành phần phù hợp với các spinel được dự kiến tổng hợp.

4. Kết quả xác định bề mặt riêng của các spinel

Các kết quả đo bề mặt riêng của các spinel được trình bày ở bảng 1. Các kết quả này cho thấy, nói chung, các mẫu rắn đều có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với các vật liệu spinel khối. Một lần nữa kết quả đo BET đã khẳng định các vật liệu spinel thu được là các nanospinel mong muốn.

5. Kết quả phân tích theo phương pháp hồng ngoại

Để xác định các đặc trưng cấu trúc của các nanospinel thu được trong dãy $\text{ZnCr}_x\text{Al}_{2-x}$ ($x = 0$;

biệt số trung tâm axit rất mạnh (có nhiệt độ giải hấp $\text{NH}_3 > 500^\circ\text{C}$) giảm đi rất nhiều. Kết quả có thể dẫn tới độ hoạt động xúc tác của các nanospinel giảm. Mặt khác khi thay thế nhôm bằng crom trong dãy $\text{ZnCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ theo quan

điểm axit bazơ, nhôm có tính kim loại mạnh hơn nghĩa là Al_2O_3 có tính bazơ mạnh hơn Cr_2O_3 và chúng có thể tương tác với nhau, kết quả là lượng axit giảm đi nhanh và các tâm axit rất mạnh cũng giảm đi (xem bảng 2 từ mẫu số 1 đến 6).

Bảng 2: Kết quả xác định tính chất axit bề mặt của các nanospinel theo phương pháp TPD- NH_3 .

TT	Nanospinel	Đặc tính axit		Tổng thể tích NH_3 được giải phóng, ml (ở đktc) (số mol NH_3 được giải phóng)	Thể tích NH_3 tương đương với lực axit rất mạnh, ml (số mol NH_3 được giải hấp)
		T^0 giải hấp NH_3 ($^\circ\text{C}$)	Thể tích NH_3 được giải hấp tương ứng, ml (ở đktc)		
1	ZnCr_2O_4			10,14 ($4,53 \cdot 10^{-4}$ mol)	4,46
2	ZnAl_2O_4	205,60	4,67	7,5 ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol)	2,23 ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol)
		369,30	0,60		
		515,50	2,23		
3	$\text{ZnCr}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_4$	193,90	1,90	3,12 ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol)	1,15 ($0,51 \cdot 10^{-4}$ mol)
		279,5	0,07		
		503,9	1,15		
4	$\text{ZnCr}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_4$	206,60	1,76	2,45 ($1,09 \cdot 10^{-4}$ mol)	0,6 ($0,31 \cdot 10^{-4}$ mol)
		-	-		
		519,6	0,69		
5	$\text{ZnCr}_{0,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_4$	187,50	1,93	2,81 ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mol)	0,87 ($0,39 \cdot 10^{-4}$ mol)
		250,1	0,01		
		530,00	0,87		
6	ZnCrAlO_4	191,60	1,29	2,20 ($0,98 \cdot 10^{-4}$ mol)	0,91 ($0,41 \cdot 10^{-4}$ mol)
		-	-		
		521,20	0,91		
7	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	-	-	($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol)	($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol)
8	$\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	181,00	0,93	3,07 ($1,37 \cdot 10^{-4}$ mol)	0,56 ($0,25 \cdot 10^{-4}$ mol)
		302,30	1,56		
		570,90	0,56		
9	$\text{Zn}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	-	-	-	-
10	CuAl_2O_4	189,40	1,56	2,42 ($1,08 \cdot 10^{-4}$ mol)	0,56 ($0,25 \cdot 10^{-4}$ mol)
		323,60	0,30		
		591,60	0,56		

Cũng tương tự như vậy các ion đồng có tính kim loại mạnh hơn kẽm gần như có tác dụng làm giảm tính axit của Al_2O_3 .

7. Kết quả đánh giá độ hoạt động xúc tác của các vật liệu trong phản ứng oxidehidro hoá etylbenzen thành styren

Trong phần đánh giá độ hoạt động xúc tác của các nanospinel $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ và $Cr_xAl_{2-x}O_4$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) trong phản ứng

oxidehidro hoá etylbenzen thành styren, chúng tôi chỉ tiến hành ở các điều kiện tối ưu đã tìm thấy cho xúc tác nanospinel $ZnCr_2O_4$, nghĩa là nhiệt độ phản ứng: $350^{\circ}C$, tốc độ dòng etylbenzen $1ml.h^{-1}$, lưu lượng oxi không khí $1,2l.h^{-1}$. Các kết quả thu được được trình bày ở bảng 3 (có nhắc lại kết quả đánh giá độ hoạt động của 2 xúc tác nanospinel $ZnCr_2O_4$ và $ZnAl_2O_4$ trong phản ứng nghiên cứu để so sánh).

Bảng 3: Độ chuyển hoá, độ chọn lọc styren của các nanospinel ở $350^{\circ}C$, tốc độ dòng etylbenzen $1 ml.h^{-1}$, lưu lượng oxi không khí $1,2l.h^{-1}$, khối lượng xúc tác 1 g

TT	Nanospinel	Độ chuyển hoá etylbenzen, %	Độ chọn lọc styren, %	Hiệu suất phản ứng, %	Các sản phẩm phụ
1	$ZnCr_2O_4$	36,30	78,19	28,38	Benzen, toluen, 3-metyl heptan, 4-etylhex-2-en, 1,3-dimetylbenzen.
2	$ZnAl_2O_4$	31,34*	67,45*	21,14*	Benzen, toluen.
3	$ZnCr_{0,25}Al_{1,75}O_4$	12,09	100	2,09	-
4	$ZnCr_{0,5}Al_{1,5}O_4$	13,70	100	13,70	-
5	$ZnCr_{0,75}Al_{1,25}O_4$	15,45	88,03	4,00	Oct-4-en, bixiclo (4.2.0) octa. 1,3,5-trien, 1,3-metyletylbenzen.
6	$ZnCrAlO_4$	12,89	100	12,88	-
7	$Zn_{0,75}Cu_{0,25}Al_2O_4$	12,08	100	2,09	-
8	$Zn_{0,5}Cu_{0,5}Al_{1,2}O_4$	12,32	100	2,32	-
9	$Zn_{0,25}Cu_{0,75}Al_2O_4$	11,83	100	1,83	-
10	$CuAl_2O_4$	11,98	100	1,98	-

* Các giá trị này thu được ở điều kiện tối ưu trên xúc tác $ZnAl_2O_4$ ở $450^{\circ}C$

Từ các kết quả thu được được trình bày ở trên, có thể thấy, khi thay thế nhôm bằng crom ở các vị trí bát diện hay thay thế kẽm bằng đồng II ở các vị trí tứ diện trong spinel ban đầu $ZnAl_2O_4$ đã không làm tăng lực và lượng axit đặc biệt lượng các tâm axit rất mạnh để có thể tách proton từ nhóm etyl của phân tử etylbenzen như đã trình bày ở trên. Vì thế từ các xúc tác này độ chuyển hoá etylbenzen thấp nhưng đặc biệt độ chọn lọc của styren rất cao gần như đạt 100% trên các mẫu. Đây cũng có thể là một phát hiện mới trong công trình nghiên cứu này. Độ chọn lọc về styren

cho phép tách và sử dụng styren trong các công nghệ hiện đại yêu cầu styren rất tinh khiết.

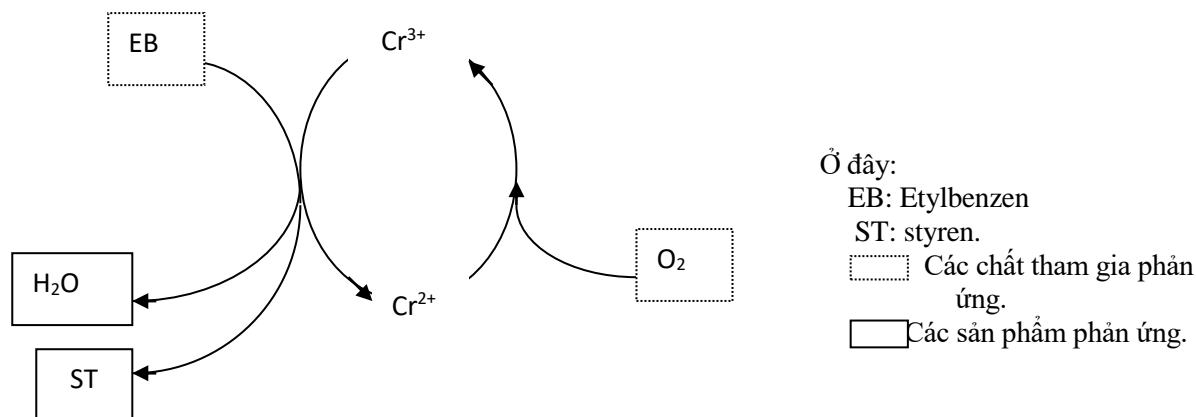
Một nhận xét thú vị ở bảng 3 còn cho thấy khi thay thế hoàn toàn các ion Al^{3+} ở các vị trí bát diện bằng Cr^{3+} thì độ hoạt động xúc tác rất cao. Cụ thể với mẫu xúc tác $ZnCr_2O_4$ cho độ chuyển hóa etylbenzen và độ chọn lọc của styren cao nhất, ở nhiệt độ rất thấp ($350^{\circ}C$) so với các xúc tác Fe-K công nghiệp ($700 - 800^{\circ}C$). Điều này có thể do ion Cr^{3+} có khả năng thay đổi chỉ số ôxi hoá trong quá trình phản ứng nghĩa là có cân bằng $Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{2+}$ và mặt khác phản ứng

oxidehidro hoá etylbenzen thành styren là phản ứng oxi hoá khử hữu cơ tách loại hidro tạo liên kết C-C, nên cơ chế của quá trình này xảy ra theo cơ chế vòng đã được đưa ra bởi Mars và Van Krevelen. Theo cơ chế này phản ứng oxidehidro hoá etylbenzen thành styren bao gồm các bước sau:

EB + xúc tác dạng oxi hoá \rightarrow [xúc tác dạng khử-OEB] \rightarrow H₂O + ST + xúc tác dạng khử.

Xúc tác dạng khử + $\frac{1}{2}$ O₂ \rightarrow xúc tác dạng oxi hoá.

Như thế có thể biểu diễn các quá trình xúc tác như sau:



KẾT LUẬN

1. Việc thay thế các cation Al³⁺ bằng các cation Cr³⁺ ở các vị trí bát diện và Zn²⁺ bằng Cu²⁺ ở các vị trí tứ diện của spinel ZnAl₂O₄ nguyên thủy đã thu được hai dãy nanospinel (Zn)^{Td}(Al_{2-x}Cr_x)^{Bd}O₄ và (Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}Al₂O₄ (x= 0; 0,25; 0,5; 0,75 và 1,0) qua phương pháp thủy nhiệt có cải tiến. Các đặc trưng cấu trúc và tính chất bề mặt của chúng đã được xác định bằng các phương pháp vật lý tin cậy như: XRD, IR, EDXS, TEM, XEM, BET, TPD-NH₃. Các kết quả phân tích nguyên tố EDXS đã cho thấy thành phần hóa học của bề mặt xúc tác là phù hợp với công thức dự kiến của các nanospinel và các kết quả IR khẳng định cấu trúc của sản phẩm thu được.

2. Khi biến tính nanospinel nguyên thủy ZnAl₂O₄ bằng các cation có khả năng thay đổi hóa trị ở các vị trí tứ diện và bát diện không làm tăng lực và lượng axit của các spinel thu được.

3. Độ hoạt động của các spinel được biến tính không cao nhưng độ chọn lọc styren trong phản ứng oxidehidro hóa etylbenzen thành styren rất cao, mở ra khả năng tìm kiếm các xúc

tác nanospinel có độ chọn lọc cao, độ hoạt động cao (hoạt động ở nhiệt độ thấp < 400°C) trong phản ứng nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Cavani, F. Trifiro. Appl catal. A: General, 133, 219 - 239 (1995).
2. D. Guin, B.Baruwati, S. V. Manorama. J. Molecular Catal.A: Chemical, 242, 26 - 31 (2005).
3. B. L.Cushing, V. L. Kolesnikenko, and C. J. O'connor. Chem. Rev., 104, 3893 - 3946 (2004).
4. S. H. Park, S. T. Myung, S. W. Oh, C. S. Yoon, Y. K. Sun. Electrochimica. Acta, 51, 4084 - 4095 (2006).
5. A. Askarirejad, A. Morsali, Direct Ultrasonic. Ultrasonics Sonochemistry, 16, 124 - 131 (2009).
6. Z. Sun, L. Lin, P. Z. Jia, W. Pan. Sensors and Actuators B, 125(2007) 144-148.
7. P. P Hankare, U. B. Sankpal, R. P. Patil, I. S. Malla, P. P Lokjande, N. S. Gajbhiye. J. Alloys.Comp., 485, 798 - 801 (2009).

