曲玲玲,周铁桥,解强,等. 2009 Ru/ZO₂催化剂高温焙烧对 NO催化氧化反应性能的影响 [J].环境科学学报, 29(9): 1891- 1896 Qu L L, Zhou T Q, X ie Q, *et al.* 2009. Effect of high temperature calcination on the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru/ZO₂ catalyst [J]. A cta Scientiae Circum stanting 29(9): 1891- 1896

Ru/ZrO₂催化剂高温焙烧对 NO催化氧化反应性能的 影响

曲玲玲¹,周铁桥¹,解强^{1*},李兰冬²

1 中国矿业大学(北京),北京 100083
 2 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085
 收稿日期: 2008-12-26 修回日期: 2009-04-16 录用日期: 2009-07-07

摘要:采用浸渍法制备了一系列负载 Ru催化剂,并将其应用于 NO催化氧化反应. 同时,对 Ru/Z Ω_2 样品在不同温度下进行焙烧处理,并通过 X-射线衍射 (XRD)、程序升温还原 (TIR)和透射电子显微镜 (TEM)等技术对不同温度焙烧的 Ru/Z Ω_2 进行表征,根据表征结果对导致 Ru/Z Ω_2 催化活性下降的原因进行了探讨.结果表明, Ru/Z Ω_2 催化剂具有很好的催化活性,在空速为 180000 h⁻¹条件下,275C 时即可获得 93% 的 NO转化率.高温焙烧会导致 Ru/Z Ω_2 催化活性明显下降.

关键词: 一氧化氮; 催化氧化; Ru催化剂; ZO2

文章编号: 0253-2468 (2009) 09-1891-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

Effect of high temperature calcination on the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru/ZrO_2 catalyst

 QU Lingling¹, ZHOU Tieqiao¹, XE Qiang^{1,*}, LILandong²

 1 China University of Mining& Technology, Beijing 100083

 2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

 Received 26 December 2008; received in revised form 16 April 2009

A bstract A series of Ru catalysts were prepared by inpregnation and their catalytic activity for the oxidation of NO to NO₂ was evaluated Am ong all the catalysts studied the Ru/ZtO₂ catalyst exhibited the best activity and a maximal NO conversion of *ca*. 93% could be achieved at *a*. 275°C at a high GHSV of 180000 h⁻¹. Then the Ru/ZtO₂ samples were calcined at different temperatures and it was found that calcination at high temperatures leads to a considerable decrease in the activity of the Ru/ZtO₂ catalyst. The Ru/ZtO₂ catalyst The Ru/ZtO₂ catalysts calcined at different temperatures were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and transmission electron microscopy (TEM) to elucidate the reason for the decrease in the catalytic activity of Ru/ZtO₂ after high temperature calcination

Keywords nitric oxide, catalytic oxidation; Ru catalysts, Z102

1 引言 (Introduction)

氦氧化物 (NO_x)是一种重要的大气污染物,主要 来源于火力发电厂排放的烟气和机动车尾气等. 氦氧 化物排入大气后,能引发酸雨、光化学烟雾和臭氧层 空洞等环境问题,对环境、人类健康和生产活动均有 较大的危害 (Bosch *et al*, 1988).因此,如何有效地 消除氮氧化物已成为目前大气污染控制研究的重点. 选择性催化还原 (SCR)是目前国外应用比较广 泛的烟气脱硝技术,该技术具有高活性、高选择性 的特点,但仍存在催化剂成本过高、易发生硫中毒、 碱金属中毒.催化剂寿命较短等缺点.近年来,人们 发现 NH₃与等物质的量 NO-NO₂的反应(2NH₃+ NO+ NO₂[→] 2N₂+ 3H₂O)可快速去除 NO₄,在较低温 度下(200~ 300°C),其反应速率是传统 SCR 的 10 倍(K ato *et al*, 1981).这种 NH₃与等物质的量 NO-NO₂的反应被定义为快速选择催化还原(Fast SCR),快速选择催化还原具有反应速率高、催化剂

作者简介:曲玲玲(1984-),女, E-mail fldfh-ql@ sina com; * 通讯作者(责任作者), E-mail d+xieq@ 163 com

Biography, QU Lingling (1984–), fem ale E-mail fdfh-ql@ sina com; * Corresponding author E-mail dr-xieq@ 163 com © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20703057)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20703057)

用量少、反应温度低 (低 50~ 100°C)、抗硫中毒性质 强 ($2SO_2 + O_2^{\rightarrow} 2SO_3$ 为温度敏感反应)和催化剂寿 命长等诸多优点 (Koebel *et al*, 2001; 2002, Nova *et al*, 2006),有望取代 NH₃-SCR 应用于固定源氮 氧化物的净化过程. 然而,实际固定源排放氮氧化 物尾气中 NO占 90% 以上,如果要实现快速选择催 化还原反应,必须在 SCR 装置上游将 50% 的 NO 氧 化为 NO₂. 因此, NO 的氧化是实现快速选择催化还 原的技术关键,同时也是一难点.

目前,研究最广泛的 NO 氧化催化剂是负载型 Pt催化剂, 文献报道的 Pt/SO₂ (Xue et al, 1996, Despr s et al., 2004) π Pt/A \downarrow O₃ (Schmitz et al., 2006 Olsson et al, 2002)催化剂都具有很高的 NO 氧化活性,然而, Pt催化剂的成本较高,在很大程度 上限制了其应用. 另外, Pt催化剂在强氧化气氛下 的失活也是亟待解决的问题(Olson et al, 2002; Mulla et al, 2006). 基于此, 研究人员开始寻找其 他类型的 NO 氧化催化剂, 近期有文献报道, C_0 催 化剂在 NO 氧化反应中表现出很好的活性 (W ang Irfan et al. 2008 Yung et a l. et al. 2008 2007).同时负载型钌催化剂也被广泛应用于各种 催化反应, 如有机合成 (Naota et al, 1998) 和氨合 成 (Tennison et al, 1991). 负载型钌催化剂在湿空 气氧化各种污染物的反应中 (Descorne et al, 2007. Pintar et al, 2008)表现出很好的催化氧化活 性, 然而, 迄今为止, 将负载型钌催化剂用于 NO 氧 化的研究却很少见(Liet al, 2008).

因此,本文采用浸渍法在各种载体上负载钌, 制备了一系列 Ru催化剂,着重研究高温焙烧对 Ru/ Z O2催化剂催化氧化 NO 性能的影响,并对其原因 进行分析,以期制备出高性能的 NO 氧化催化剂,从 而达到快速有效脱除烟气中氮氧化物的目的.

2 实验 (Experimental)

21 催化剂制备

将 2mot L⁻¹氨水逐滴加入到醋酸锆 (质量分数 为 22%)溶液中,得到 Zr(OH)₂雪花状固体.将 Zr(OH)₂固体置于 100℃烘箱内干燥 24h后,分别在 450,550,650与 750℃温度下空气气氛中焙烧 4h, 得到样品标记为 ZO₂-450, ZiO₂-550, ZO₂-650和 ZO₂-750.

分别以 SO₂ (中国石化)、ALO₃ (山东铝业)、 化剂上, NO 氧化的主要产物为 NO₂, 其他的含 N 产 V₂O₅ (北京化工厂)、T O₂ (锐钛矿, Fluka) 与 ZO₂ 物, 如 N₂O, N₂等可忽略不计. NO催化氧化为 NO₂的 ◎ 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(自制)作催化剂载体,水合三氯化钌(RuCk-3H₂O, 上海医药集团)作为活性相前驱体,以浸渍法制备 负载型钌催化剂,在 80℃恒温下将 RuCk浸渍于不 同载体上,所得的样品在 100℃干燥 24h 并在 450℃下空气气氛中焙烧 4h 对于 Ru/ZO₂样品,分 别在 450 550 650和 750 ℃温度下空气中焙烧 4h 得到样品标记为 Ru/ZO₂ 450 Ru/ZO₂ 550 Ru/ZO₂ 650和 Ru/ZO₂ 750

22 催化剂表征

采用 R igaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (日本理学)进行样品物相分析,采用铜靶作为光源,光 源波长 $\lambda = 0$ 15418 nm. 20偶合连续扫描,扫描率 为 4^e m in⁻¹,扫描角度 5°~ 80°.

程序升温还原实验在化学吸收分析仪 (Chem iso b 2720, M icrom eritics)上进行.体积分数 为 5%的 H₂ /Ar用作还原气,气体流量为 50 mL•m in⁻¹,升温速率 10℃ m in⁻¹,操作温度范围 50 ~700℃. TPR实验前需将样品 (100 mg)在 450℃ H e中预处理 1 h

采用 JEOL的 JEM 2010型高分辨透射电子显微镜 (TEM)观测催化剂颗粒微观形貌和粒度,加速电压为 200kV.实验前,将样品研磨成较细粉末,然后取少量粉末在乙醇中超声分散 10m in 吸取分散好的悬浮液,滴在铜网上,空气中自然干燥,使样品自然沉积在铜网上,然后进行观察.

23 NO催化氧化活性评价

反应装置采用常压固定床反应器,在石英反应器 (直径 4 mm)中放入 0 15g样品,450°C下 He中预处理 1 h在 He气氛中降温至 150°C,通入反应气 (体积分数 400×10⁻⁶ NO,体积分数 10% O₂,其余 为 H e平衡气),气体总流量为 450 mL• m in⁻¹,反应 空速为 180000 h⁻¹.入口和出口气体组成通过气相 色谱 (HP 6820 series,分析 N₂和 N₂O)和化学发光 氮氧化物分析仪 (Ecotech EC 9841,分析 NO 和 NO₂)进行在线分析.

3 结果 (Results)

3.1 NO催化氧化活性

图 1为不同氧化物载体负载钌催化剂上 NO催 化氧化活性随温度变化曲线 (图中虚线为在给定条 件下 NO-NO₂的热力学平衡曲线).在所有研究的催 化剂上, NO氧化的主要产物为 NO₂,其他的含 N 产 物,如 N₂O, N₂等可忽略不计. NO催化氧化为 NO₂的 反应在低温条件下受动力学控制,在高温条件下受 热力学控制.当到达热力学平衡后,NO氧化反应将 服从热力学平衡曲线.由图 1可以看出,Ru/ZtO₂催 化剂的 NO氧化活性最好,不同载体负载钌催化剂 活性顺序为 Ru/ZtO₂ > Ru/SO₂ > Ru/A $1O_3$ > Ru/TO₂ > Ru/V₂O₅ 对于 Ru/ZtO₂催化剂,在空速 为 180000 h⁻¹的条件下,250℃时 NO转化率可达到 57%,275℃时 NO转化率最大可达到 93%.随后, NO转化率沿热力学平衡曲线逐渐下降.





Fig 1 Catalytic activities for NO oxidation over various supported Ru catalystsZtO₂

载体经过高温焙烧会由六方相逐渐转化为单 斜相,将不同温度焙烧的 ZiO2作为载体,研究了其



图 2 不同温度焙烧 ZrO₂载体后担载 Ru催化剂上 NO催化氧 化活性

Fig 2 Catalytic activities for NO oxidation over Ru /ZrO₂ catalysts where the support ZrO_2 was calcined at different ten peratures

负载 Ru催化剂上 NO催化氧化性能,结果如图 2所 示. 从图 2可以看出,将载体 Z₄02的焙烧温度由 450℃升高至 750℃时,得到 Ru/Z₄02的活性略有下 降. 但总体来说,改变 Z₁02载体的焙烧温度对 Ru/Z₄05活性的影响不大,这表明 Z₄02的相变(六方相 至单斜相)不会对 Ru/Z₁02的活性产生较大的影响.

进一步将 Ru/Z₀₂进行高温焙烧处理,研究了 不同温度焙烧对其 NO催化氧化性能的影响,结果 如图 3所示.从图 3可以看出,当焙烧温度由 450℃ 升为 550℃时, Ru/Z₀₂活性降低不明显;但当焙烧 温度升到 650℃时,催化剂活性下降明显,275℃时 NO转化率由 93% 急剧下降至 20% 左右;继续升高 焙烧温度至 750℃后, Ru/Z₀₂催化剂活性进一步 下降.



图 3 不同温度焙烧的 Ru/ZrO2催化剂上 NO催化氧化活性

Fig. 3 Catalytic activities for NO oxidation over Ru/ZiO_2 catalysts calcined together at different temperatures

32 催化剂的表征

图 4为不同温度焙烧处理 Z₁O₂载体上负载 Ru 催化剂与不同温度焙烧处理的 Ru/Z₁O₂催化剂的 XRD 谱图. 在 450℃焙烧的 Z₁O₂样品的 XRD 谱图 中,观测到 20 = 30 2°、35 3°、50 6°、60 3°等衍射 峰,对应纯六方相 Z O_2 (JCPDS 14-0534),当质量分 数为 2% 左右的 Ru负载于 Z₁O₂上并一起经过 450℃焙烧后, Z O_2 载体的 晶相没有发生改变 (Ru/(Z O_2 -450)与 Ru/Z₁O₂ 450的处理温度与制法 基本相同,因此,图中只给出 Ru/Z O_2 450). 升高 Z₁O₂ 载体焙烧温度,在 XRD 谱图中出现 20 = 28 2°、 31. 5°、40. 7°等新的衍射峰,对应单斜相 Z O_2 (JCPDS 83-0943),表明高温焙烧会导致 Z₁O₂载体 由六方相逐渐向单斜相转变. 经过,750℃焙烧 4h

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All Tights reserved: "http://www.Enki

后, Z₀₂载体的六方相与单斜相物质的量比例约为 3:1.活性相负载可以在一定程度上提高 Z₀₂载体的 结晶度, 但不会对 Z₁02载体的晶相转变产生明显的 影响. 此外, 在所有 Ru/Z₁02的 XRD 衍射谱图中都 没有发现任何 Ru物种对应的衍射峰, 这一方面可 能是由于 Ru的含量较低所致, 另一方面也可能是 由于 Ru物种高度分散于 Z₁02载体上造成的.



图 4 不同温度处理的 Z₁O₂载体与 Ru /Z₁O₂催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Z_1O_2 supports and R_1/Z_1O_2 catalysts calcined at different temperatures Z_1O_2

载体上的 Ru物种通过程序升温还原手段进行 研究,不同 Ru/ZO₂样品的 H₂-TPR 结果如图 5所 示.由图 5可知,载体 ZO₂在 250℃下是不能被还原 的,因此,在此低温段出现的所有还原峰均可归属 为 Ru物种的还原峰.450℃焙烧的 Ru/ZrO₂样品中, 在 85℃和135℃有两个宽泛的还原峰,可归属于低 结晶度 RuO₂(或无定形 RuO₂)的还原 (Bond *et al*, 1986). 当 Ru负载于较高温度下焙烧的 ZO₂时, 115℃和 130℃处两个还原峰可以被观测到, 同样归 属于低结晶度 RuO₂的还原. 当 Ru/ZO₂催化剂的焙 烧温度由 450℃升至 550℃后, RuO₂对应的较低温 度的还原峰向高温移动而较高温度的还原峰向低 温移动. 继续升高催化剂焙烧温度至 750℃, 则随着 焙烧温度的增加 RuO₂对应的还原峰逐渐向高温移 动. 这是由于高温焙烧一方面导致 RuO₂与 ZiO₂载 体形成较强的相互作用, 另一方面提高了 RuO₂的结 晶度, 从而提高了还原所需的温度.



图 5 Ru/ZrO₂催化剂的 H₂-TPR 谱图 Fig 5 H₂-TPR profiles of various Ru/ZrO₂ catalysts

经过焙烧处理得到的 Ru/Z₀₂样品的 TEM 照 片如图 6所示.由图 6可知,经过 450℃焙烧后得到 样品 Ru/Z₁O₂450基本上处于无定形状态 (尽管具 有XRD衍射峰,图4),从图 6a中很难观察到 RuO₂



图 6 Ru/ZrO₂催化剂的 TEM 照片 (a Ru/ZO₂ 450, b Ru/(ZO₂-750), c Ru/ZO₂ 750) Fig 6 TEM in ages of Ru /ZO₂ catalyst (a Ru/ZO₂ 450, b Ru/(ZO₂-750), c Ru/ZO₂ 750)

粒子的存在. 当 Ru负载于经过 750 C 焙烧的 ZrO₂ 载体上时,从 Ru /(ZO₂-750)的 TEM 照片中可以清 晰地观察到 ZO₂载体的边缘,表明经过高温焙烧, ZO₂载体的结晶度大大提高,与 XRD 结果一致. 此 外,研究中没有观察到大块 RuO₂粒子的存在,说明 微小的 RuO₂均匀分布于 ZO₂载体上.如果 Ru/ZrO₂ 催化剂经过 750C 焙烧后, Ru/ZO₂ 750 中 ZrO₂载 体的结晶度也会大大提高,但此时可以观测到大小 不一的 RuO₂纳米粒子存在 (2~ 20m).表明经过 750C高温焙烧, RuO₂在 ZO₂载体表面发生了不同 程度的聚集.

4 讨论 (Discussion)

由图 1的活性评价结果可知, Ru/ZtO2催化剂 在 NO氧化反应中表现出来的性能可以与 Pt催化 剂相比,甚至优于很多文献报道的 Pt催化剂 (Xue *et al*, 1996, Despr s *et al*, 2004, Schm itz *et al*, 2006). Ru/ZtO2有望取代 Pt催化剂应用于 NO 催化 氧化过程.

由图 2和图 3中 NO催化氧化结果可知,单纯 对 ZrO载体进行不同温度焙烧后负载 Ru得到的 Ru/ZrO2催化剂活性差异不大,而对 Ru/ZrO2催化剂 进行高温焙烧处理则会导致 Ru/ZrO₂活性显著下 降. XRD结果显示, Ru物种的加入并不会影响 ZrO₂ 载体在高温焙烧过程中的相转变(六方相至单斜 相),因此, $Z_{1}O_{2}$ 的相变并不是高温焙烧导致 Ru/ZrO_2 催化剂活性下降的主要原因. 将 H₂-TPR结 果与 NO催化氧化结果对比发现, Ru物种的还原温 度越低,则对应 Ru/ZrO₂的催化活性越高,反之亦 然.比如.经过 750℃焙烧的样品 Ru/ZtO₂ 750 其 Ru 物种的还原峰在 140℃与 170℃, 明显高于经过 550℃焙烧的样品(还原峰在 95℃与 120℃),因此, Ru/ZiO₂ 750的催化活性要远远低于 Ru /ZiO₂ 550. 对 Z₁0,载体在 750℃ 焙烧后再负载 Ru 得到 Ru/(Z₁O₂-750), 其 H₂还原峰出现在 115℃与 130℃, 与 550℃ 焙烧 ZrO2 再负载 Ru 得到的 Ru/(Z₁O₂-550)的 H₂还原峰相同,因此,它们的催 化活性也十分相近. Ru物种还原温度越低. 意味着 Ru物种与 $Z_{1}O_2$ 载体之间的相互作用越弱, 据此推 断,较弱的 Ru-ZiO2相互作用有利于 NO催化氧化反 应的进行. 对 Ru/ZiO;催化剂进行高温焙烧, 会增强 RuO₂与 Z₁O₂的相互作用,本研究认为这是导致 Ru/ZrO2经过高温焙烧活性下降的主要原因. 此外

在 Ru/Z O_2 750样品的表面可以观测到大小不一的 RuO₂粒子 (TEM 照片), 高温焙烧导致 Ru物种的团 聚可能也是引起 Ru/Z O_2 活性下降的原因之一.

5 结论 (Conclusions)

1) Ru/Z₁O₂催化剂在 NO 催化氧化反应中表现
 出优异的性能. 在空速为 180000 h⁻¹的条件下,
 275℃时即可获得 93%的 NO 转化率.

2)对 Ru/ZiO2催化剂进行高温焙烧处理会增强 Ru-ZiO2之间的相互作用,从而导致 Ru/ZiO2活性下 降.高温焙烧过程中,载体 ZiO2的相变并不是导致 催化剂活性下降的主要原因.

责任作者简介:解强(1965-),男,教授,博士生导师.主要 从事煤化学加工与转化工艺、气态污染物治理及固体废弃物 处理与资源化等方面的研究.

参考文献(References):

- Bond G C, Rajaram R R, Burch R. 1986. Thermal analysis of catalyst precursors Part I. Temperature-programmed evolution of hydrogen chloride during the reduction of supported ruthenium trichloride [J]. ApplCatal 27: 379–391
- Bosch H, Jassen F. 1988 Catalytic reduction of nitrogen oxides a review on the fundamentals and technology [J]. Catal Today, 2 369-521
- Despr s J Elsener M, Koebel M, *et al* 2004 Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SD₂[J]. ApplCatalB, 50 73-82
- Irfan M F, Goo J H, Kin S D. 2008 Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NOx reduction in fast SCR process [J]. Appl Catal B, 78 267-274
- Kato A, Matsuda S, Kamo T, *et al* 1981 Reaction between nitrogen oxide (NOx) and ammonia on iron oxide-titanium oxide catalyst [J]. J Phys Chem, 85 4099-4102
- KoebelM, ElsenerM, Madia G. 2001 Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO_2 at low temperatures [J]. Ind Eng Chem Res. 40 52–59
- K oeb elM, M ad ia G, E lsener M. 2002 Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low tem peratures [J]. Catal Today, 73: 239–247
- LiL D, Qu L L, Cheng J *et al.* 2008. Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts [J]. Appl Catal B, 88 224-231
- LiN, Descome C, Besson M. 2007. Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-ch brophenolover Ru/zirconia catalysts [J]. Appl Catal B, 71: 262—270
- Mulla S S Chen N, Cumaran atunge L, *et al.* 2006. Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt K inetics and catalyst deactivation [J]. J Catal 241: 389-399
- Nova I, Ciardelli C, Troncon i E, et al. 2006. NH 3-NO /NO 2 chem istry

{u/ZrO2经过 高温 焙烧 沽 性 卜 降 的 土 罢 原 因. 此 外, © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House, All Fights reserved. http://www.cnki.net SCR reaction [J]. CatalToday 114: 3-12

- Naota T, Takaya H, Murahashi S 1998 Ruthenium-catalyzed reactions for organic synthesis [J]. Chem Rev. 98: 2599-2660
- Olsson L, Fridell E. 2002. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions NO₂ ← NO+ 1/2 O₂ over Pt/A l₂O₃ and Pt/B aO/A l₂O₃ [J]. JC atal. 210: 340-353
- Pintar A, Batista J Tii>ler T. 2008 Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trick ke-bed reactor over Ru/TiO₂ catalysts [J]. ApplCatalB, 84 30−41
- Schmitz PJ, Kudla RJ, Drews AR, *et al.* 2006. NO oxidation over supported Pt Impact of precursor support bading and processing conditions evaluated via high throughput experimentation

[J]. App1Catal B, 67: 246-256

- Tennison S.R. 1991. Catalyic Ammonia Synthesis [M]. Jennings J.R. (Ed.) New York Plenum Press, 303—364
- Wang Q. Park SY, Choi JS, Chung JS 2008 Co/K_x T₂O₅ catalysts prepared by ion exchange method for NO oxidation to NO₂ [J]. Appl Catal B, 79: 101-107
- Xue E, Seshan K, Ross JR H. 1996 Roles of supports Pt bading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃ [J]. Appl Catal R 11: 65
- Yung M M, Hohn green E M, Ozkan U S. 2007. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. JCatal 247: 356-367