

## Evaluación de arcillas pilareadas impregnadas con Fe/Mo para la obtención de acetaldehído a partir de etanol en un reactor de lecho fijo

### Evaluation of pillared clays impregnated with Fe / Mo to obtain acetaldehyde from ethanol in a fixed-bed reactor

Salvador Oré V.<sup>(1)</sup>, Cristina Merino R.<sup>(1)</sup> y Diego Ramírez Ch.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú

Email: sore@uncp.edu.pe

#### RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo, preparar una bentonita pilareada con hierro, para ser utilizado como soporte catalítico, impregnada con *Fe/Mo* como fase activa del catalizador para la obtención de acetaldehído a partir de etanol en un reactor de lecho fijo.

El catalizador de hierro, molibdeno soportado en montmorillonita (*Fe/Mo-Mt*) se sintetizó de acuerdo al procedimiento recomendado por Qiuqiang, Wu, Li, Zhu, & Dang (2009). En primer lugar, se consideró la relación *Fe/Mo* = 1.5. Este producto se desarrolló como un catalizador estructurado en piedra pómez para luego hacer las pruebas experimentales en un reactor catalítico de lecho fijo el cual consta de un evaporador, un precalentador un reactor, un condensador y una trampa. Las variables a controlar fueron la temperatura del reactor y el flujo de aire. La evaluación de los parámetros termodinámicos, así como, el balance de materia y energía en el reactor catalítico de lecho fijo, se han realizado mediante el Aspen Hysys, versión 8.4.

Se obtuvo acetaldehído a partir de etanol, en un reactor catalítico de lecho fijo, a una temperatura en el precalentador de 250 °C y de 300 °C en el reactor, en donde la primera fracción de la mezcla alcanzó la temperatura de 47.6 °C, y que de acuerdo al diagrama de equilibrio líquido-vapor determinado mediante el método de contribución de grupos UNIFAC la composición corresponde al 0.55 fracción molar del acetaldehído.

**Palabras claves:** Arcillas pilareadas - Etanol - Acetaldehído - Reactor de lecho - Soporte catalítico

#### ABSTRACT

The objective of this research is to prepare an iron-bentonite to be used as a catalytic support impregnated with *Fe/Mo* as the active phase of the catalyst to obtain acetaldehyde from ethanol in a fixed-bed reactor.

The iron-molybdenum catalyst supported in montmorillonite (*Fe/Mo-Mt*) was synthesized according to the procedure recommended by (Qiuqiang, Wu, Li, Zhu, & Dang, 2009). Firstly, the *Fe/Mo* = 1.5. This product was developed as A pumice-structured catalyst to then perform the experimental tests in a fixed-bed catalytic reactor which consists of an evaporator, a reactor preheater, a condenser and a trap. The variables to be controlled were the reactor temperature, the air flow. The evaluation of the thermodynamic parameters, as well as the balance of matter and energy in the catalytic fixed bed reactor, were performed using Aspen Hysys, version 8.4.

Acetaldehyde was obtained from ethanol in a fixed bed catalytic reactor at a preheater temperature of 250 °C and 300 °C in the reactor where the first fraction of the mixture reached the temperature of 47.6 °C, And according to the liquid-vapor equilibrium diagram determined by the UNIFAC group contribution method the composition corresponds to the 0.55 molar fraction of acetaldehyde.

**Key words:** Piled Clays - Ethanol - Acetaldehyde - Milk reactor - Catalytic support

## INTRODUCCIÓN

Como lo manifiesta Ravines (2011), en su artículo “*Estilos de cerámica del antiguo Perú*”, el modelado de la arcilla y la manufactura de la cerámica puede considerarse entre las más antiguas técnicas de producción de la humanidad; por lo tanto, la arcilla ha sido parte del desarrollo social, productivo y cultural de los pueblos prehispánicos del Perú.

Incluso en los últimos años, las propiedades de las arcillas nos siguen sorprendiendo, desde las aplicaciones descritas en “*Las arcillas: el barro noble*” de Domínguez & Schifter (1992), como los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición las arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves al tacto y propiedades mecánicas mejoradas, como en los juguetes, en las partes de automóvil y en otros componentes que son, además, resistentes a la flama y al desgaste.

Algunos productos de alta tecnología incorporan a las arcillas en alta proporción, como los convertidores catalíticos, que se utilizan en el control de emisiones contaminantes de los vehículos de motor, o bien en el papel incombustible con que se provee a los astronautas desde el accidente del Challenger o en las revistas de alta calidad. Existen otras aplicaciones masivas de las arcillas minerales: los lodos de perforación de los pozos petroleros, los moldes de fundición y los catalizadores empleados en la refinación del petróleo. No faltan las aplicaciones en el campo farmacéutico y en los productos de belleza, ya que las arcillas forman parte importante de los talcos desodorantes, jabones y cremas, pastas de dientes, etc. Liu (2016) nos describe las aplicaciones de las arcillas como catalizadores monolíticos con paladio.

La oxidación selectiva de etanol a acetaldehído, como lo indica Redina (2015), por el oxígeno sobre catalizadores heterogéneos es de gran interés, ya que este proceso puede sustituir a la convencional basado en la oxidación de etanol con agentes muy peligrosos, tales como cromato o permanganato. Algunos resultados esenciales se obtuvieron en la conversión oxidativa de etanol sobre catalizadores basados en metales nobles, pero se observaron rápida desactivación de los catalizadores y su sobre oxidación. Además, el acetaldehído se produce selectivamente por la deshidrogenación del etanol en los que contienen catalizadores de *Cu* y por la oxidación selectiva de etanol sobre catalizadores tales como  $V_2O_5/SiO_2$ - $TiO_2$  óxido de manganeso, *FeSBA-15*; sin embargo, en estos casos, los catalizadores revelaron, ya sea una buena selectividad en la gama limitada de las conversiones de etanol (no superior a 50%) o una baja selectividad a acetaldehído, catalizadores de oro soportados pueden presentar tanto una alta actividad y selectividad en la oxidación de diversos alcoholes, tales como polioles, alcoholes aromáticos alifáticos.

La posibilidad de utilizar las arcillas naturales para la síntesis de las arcillas pilareadas, nos da la oportunidad de realizar un escalamiento en la obtención del acetaldehído a partir de etanol en un reactor de lecho fijo emple-

ando como catalizador *Fe/Mo*.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo, preparar una bentonita pilareada con hierro, para ser utilizado como soporte catalítico, impregnar *Fe/Mo* como fase activa del catalizador para la obtención de acetaldehído a partir de etanol en un reactor de lecho fijo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Dentro de los materiales a utilizar en el desarrollo de la investigación se cuenta con un reactor catalítico de lecho fijo, instalado en el Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios - LOPU de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Centro del Perú.

### Reactor catalítico de lecho fijo

El reactor catalítico es el aparato donde una química catalítica tiene lugar de manera controlada. Según la definición aceptada actualmente, un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la reacción. Esta definición, de naturaleza operativa, contiene los conceptos claves necesarios para entender el fenómeno de la catálisis.

La misión básica del reactor catalítico es poner en contacto catalizador y reactantes para que la reacción progrese de forma idónea en el proceso químico que lo incorpora. El catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes, o no. Este hecho permite organizar la catálisis en homogénea, heterogénea y enzimática. En consecuencia, los reactores catalíticos se clasifican en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

En la catálisis heterogénea, reactantes y catalizador están en diferente fase. Desde el punto de vista de las fases en contacto se observan diferentes posibilidades en la industria. La Tabla 1, muestra algunos ejemplos.

**Tabla N° 01.** Ejemplos de reacciones catalíticas de interés industrial. Fases presentes. (Iborra & Tejero)

Reacción	Fases presentes
$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow SO_3$	Reactantes en fase gaseosa Catalizador sólido: $V_2O_5$
$C_4H_8 + i-C_4H_{10} \leftrightarrow C_8H_{18}$	Reactantes en fase líquida orgánica Catalizador en solución acuosa $H_2SO_4$ o $HF$
$CH_3OH + i-C_4H_8 \leftrightarrow (CH_3)_3COCH_3$	Reactantes en fase líquida. Catalizador sólido: resina de intercambio iónico
$R-S + H_2 \rightarrow R-H + SH_2$	Fase líquida: hidrocarburos Fase gaseosa: hidrógeno Catalizador sólido: $SCo.SMo_3/Al_2O_3$
$nC_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)_n$	Reactante en fase gaseosa Catalizador sólido ( $CrO_2/SiO_2-Al_2O_3$ ) en suspensión en hexano líquido
$C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_3H_7CHO$ $+ CH_3CH(CHO)CH_3$	Fase líquida: olefina Fase gaseosa: $CO$ y $H_2$ Catalizador: complejo de $Rh$ y trifenilfosfina soportado $[HRh(CO)(TPP)_3/SiO_2]$

Filho & Domingues (1992), presentan un procedimiento alternativo para la obtención de acetaldehído. Se basa en la oxidación de alcohol etílico sobre catalizador de *Fe-Mo* comercial. Datos cinéticos experimentales obtenidos en un reactor integral, fueron interpretados por el mecanismo de tipo de Temkin, aunque es posible tratar los datos por un mecanismo conocido similar a la oxidación de metanol a formaldehído. Un nuevo reactor multitubular proponen con la ecuación de velocidad obtenida. Consiguen un mejor control de la temperatura cuando comparan con reactores convencionales. El proceso considerado exhibe un mejor rendimiento que los procesos más conocidos en cuanto a conversiones más altas, la estabilidad y el rendimiento en acetaldehído.

### Reactivos y productos

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. Se ha utilizado el etanol absoluto Merk de 99.5% con una densidad de  $0.793 \text{ g/cm}^3$  medidos a  $20^\circ\text{C}$ . El acetaldehído es un líquido o gas incoloro con fuerte olor afrutado. Se utiliza para fabricar otros productos químicos. Hace de intermediario en la producción de ácido acético. Se utiliza también en la producción de acetato de vinilo y otros ésteres acéticos, derivados de la piridina. En pequeñas cantidades es utilizado como aditivo alimenticio; así como, para desnaturalizar el alcohol.

El acetaldehído es ion intermediario natural en el proceso de fermentación como ocurre en la fabricación de bebidas alcohólicas. Para la preparación del catalizador se ha empleado sulfato de hierro(II) heptahidratado de 99.5% de pureza y amonio heptamolibdato tetrahidratado Merk de 99.3% de pureza.

Para poder correlacionar la temperatura de ebullición del acetaldehído y etanol se ha utilizado la Ecuación de Wagner.

$$\ln\left(\frac{P_{vp}}{P_c}\right) = \frac{(VP A)x + (VP B)x^{1.5} + (VP C)x^3 + (VP D)x^6}{1-x}$$

$$x = 1 - Tr$$

$$Tr = \frac{T}{T_c}$$

La temperatura de ebullición a la presión de  $101.3 \text{ kPa}$  es de  $78.25^\circ\text{C}$  y  $20.85^\circ\text{C}$  para el etanol y acetaldehído respectivamente, mientras que a la presión atmosférica de  $69 \text{ kPa}$  es de  $68.9^\circ\text{C}$  y  $10.7^\circ\text{C}$  para el etanol y acetaldehído respectivamente.

Esto nos indica que la temperatura de ebullición del acetaldehído es muy baja, razón por la que en el proceso se ha instalado una trampa donde circula agua a  $0^\circ\text{C}$  utilizando etilenglicol

**Tabla 2.** Datos para la Ecuación de Wagner

	Etanol	Acetaldehído
A	-8.5183	-7.04687
B	0.34163	0.12142
C	-5.73683	-0.0266037
D	8.32581	-5.903
Tc	513.9	461
Pc	61.4	55.7

### Método

El método a emplear, en el desarrollo de la presente investigación, es el experimental. Se seleccionó la bentonita del distrito de Chongos Bajo de la provincia de Chupaca, a partir del cual se realizó el pilareado y la impregnación con sulfato férrico y molibdato de amonio en la relación de *Fe/Mo* de 1.5, este producto se desarrolló como un catalizador estructurado en piedra pómez para luego hacer las pruebas experimentales en un reactor catalítico de lecho fijo el cual consta de un evaporador, un precalentador, un reactor, un condensador y una trampa. Las variables de control fueron la temperatura del reactor y el flujo de aire.

El producto de la reacción formado por acetaldehído, etanol que no ha reaccionado, oxígeno, nitrógeno y agua inicialmente son analizados mediante pruebas cualitativas para reconocer a un aldehído, y que posteriormente luego de hacer los reajustes de las variables para obtener la máxima conversión se realizaron los análisis empleando una destilación simple de la mezcla acetaldehído - etanol.

### Preparación del catalizador

El catalizador de hierro, molibdeno soportado en montmorillonita (*Fe/Mo-Mt*) se sintetizó de acuerdo al procedimiento recomendado por Qiuqiang, Wu, Li, Zhu, & Dang (2009). En primer lugar, se consideró la relación *Fe/Mo* = 1.5, la temperatura y el tiempo de maduración, con el propósito de minimizar los efectos sobre el comportamiento del catalizador en la conversión de etanol a acetaldehído en un sistema dinámico. Por esta razón, se planificó la obtención del catalizador siguiendo los siguientes procedimientos:

- Se partió de una solución al 30% de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y una solución al 20% de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  teniendo en cuenta la precaución de mantenerlo suficientemente ácido; con agitación permanente, se adicionó la mitad del molibdato de amonio a una velocidad de  $3 \text{ ml/min}$ ; se agregó el molibdato de amonio remanente teniendo en cuenta que no fuese mayor de 2; y finalmente, se mezcló con solución de ácido cítrico al 62%, el producto resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. Se evapora en baño maría con constante agitación a  $60^\circ\text{C}$  hasta obtener un líquido viscoso.

- En segundo lugar, se preparó una dispersión acuosa de montmorillonita añadiendo 20 g de arcilla a 1000 ml. de agua mientras se agitaba vigorosamente; finalmente, se añadió la solución del primer paso a la arcilla montmorillonita dispersa. La proporción de cationes de hierro a la arcilla fue de 10 mmol de  $Fe^{3+}$  por gramo de arcilla.
- El producto se filtró a continuación, se lavó varias veces con agua desionizada, se secó a 80 °C durante 24 h, que luego se calienta a 80 °C por 16 horas para eliminar la formación de espuma un producto de color ocre (manteniendo la temperatura constante). El sólido resultante de color azul plomizo se calentó a 300 °C para eliminar el exceso de ácidos y luego se calcinó a 500 °C se molió hasta 200 mallas y se denominó *Fe/Mo-Mt*.
- En una probeta de diámetro adecuado se coloca un volumen exacto de agua destilada, y se sumerge la bentonita.

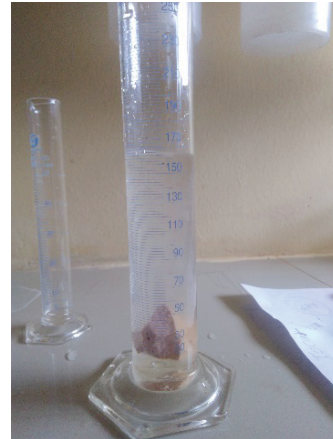


Figura 3. Probeta

## RESULTADOS

### a. Parámetros experimentales

Determinación de la densidad de la bentonita.

El sólido se sumerge con cuidado y completamente en una probeta que contiene un volumen exacto de agua ( $V_0$ ). Se lee cuidadosamente el volumen final ( $V_f$ ). El volumen del sólido corresponde a la diferencia

Con los datos obtenidos se puede determinar la densidad (figura 1).

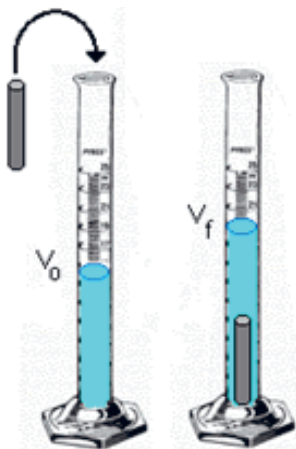


Figura 1. Método de la probeta

### b. Procedimiento experimental

- Peso de las 4 muestras de bentonita.



Figura 2. Muestra para densidad

- Por diferencia de volúmenes determinaremos la densidad de la bentonita.

Tabla 3. Densidad de la bentonita

	Peso gr	Volumen ml	Densidad gr/ml
Muestra 1	26.8	15.1	1.775
Muestra 2	18.5	10.2	1.814
Muestra 3	24.9	13.2	1.886
Muestra 4	15	8.2	1.829
Muestra 5	16.2	9.2	1.761
<b>Promedio</b>			<b>1.813</b>

Con lo que se puede determinar que la densidad promedio de la bentonita recolectada es de 1.813 gr/ml.

### c. Determinación de la cantidad de sílice en la muestra de bentonita

La bentonita utilizada proviene de la localidad de Chongos Bajo de la provincia de Chupada - región Junín.

- Recolección de la materia prima.



Figura 4. Bentonita



- Triturar la arcilla: Obtener pequeños trozos para que pueda remojarse con facilidad, el peso de la muestra de bentonita fue de  $118.1\text{ g}$ .



Figura 5. Triturado de bentonita

- Remojar la arcilla: para poder mezclarse homogéneamente la arcilla y el agua: a este producto obtenido después del remojo se le denomina "Barbotina".



Figura 6. Remojo de bentonita

- Tamizar: La barbotina se tamiza en una malla fina para eliminar los desechos existente (sílice)



Figura 7. Tamizado

- Los residuos que quedan después del proceso de tamizaje, se llevan a la mufla a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con el fin de eliminar la humedad que quedó del proceso.

- Después de eliminar la humedad, se procede a pesar para determinar la cantidad de silicio en la muestra de bentonita.



Figura 8. Secado bentonita

El peso de silicio fue de  $5.4\text{ g}$ , entonces el porcentaje en peso de silicio en la muestra es  $4.57\%$

#### d. Caracterización de los flujos de entrada en la alimentación

Para la realización del balance de materia y energía, se requieren de los datos preliminares que corresponde principalmente a los flujos de entrada, para lo cual se establece lo siguiente:

La reacción es: Los cálculos se realizaron utilizando el Aspen Plus.

Las pruebas experimentales se realizaron en el reactor catalítico de lecho fijo del Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios de la Facultad de Ingeniería Química de la UNCP, que se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Reactor catalítico de lecho fijo

El acetaldehído obtenido se analizó tomando en consideración sus propiedades físicas y químicas, para lo cual se realizó, una operación de destilación diferencial, con

la finalidad de determinar la composición considerando una mezcla binaria de etanol(1) + acetaldehído(2).

Con la finalidad de optimizar el proceso considerando el presupuesto para el presente trabajo de investigación, los primeros análisis se realizaron cualitativamente, para lo cual utilizamos el reactivo de Fehling, cuyo resultado se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Resultado del Reactivo de Fehling

La intensidad del color rojo ladrillo, nos muestra un buen indicador de la obtención del acetaldehído, para poderlo cuantificar.

## DISCUSIÓN

Los catalizadores de hierro–molibdeno, se han utilizado normalmente para la producción de acetaldehído, los cuales han sido soportados sobre alúmina, el uso de la bentonita, nos da una gran posibilidad debido a la capacidad que tiene al ser pilareado con hierro, lo que permite que las arcillas pilareadas con óxidos de hierro son normalmente el producto de un proceso de dos pasos. El primer paso es uno de intercambio catiónico en el que el catión simple de una bentonita (usualmente  $Na^+$ ) es reemplazado por un catión complejo grande. La segunda etapa consiste en un tratamiento térmico que reticula las capas de silicato.

Para poder evitar que la caída de presión aumente debido a las partículas de bentonita, se ha utilizado la piedra pómez como un agente dispersor con la finalidad de obtener a manera de un catalizador estructurado.

La relación de  $Fe/Mo$  atómico se consideró de 1.5 preparándolos a partir de sulfato de hierro y del molibdato de amonio, en la preparación del catalizador se tuvo en cuenta la temperatura de evaporación con la finalidad de evitar el desplazamiento de la fase activa de los poros del soporte y de los macro poros de la piedra pómez que en este caso actuaron como estructuras del catalizador.

Al preparar el pilareado de la bentonita, estas partículas se disgregan completamente en el agua, no pudiéndose formar pellets; por esta razón, una de las soluciones estuvo en los catalizadores monolíticos o catalizadores

estructurados, para lo cual utilizamos las propiedades de la piedra pómez, al formar éstas poros, es de dureza media, debido a su poder abrasivo, produciendo un efecto muy suave sobre la superficie trabajada. Su composición química contiene compuesto de trióxido de sílice y trióxido de aluminio, entre otros componentes: 71% de  $SiO_2$ , 12,8% de  $Al_2O_3$ , y forman poros de 1 a 2 milímetros, lo que permite que estos puedan ser ocupados por la bentonita permitiendo por las características de estas una mayor área de contacto de la fase activa con el catalizador que está formado por el hierro y el molibdeno, esto permite una mayor interacción de la fase activa y los reactantes.

La evaluación de los parámetros termodinámicos, así como el balance de materia y energía en el reactor catalítico de lecho fijo, se han realizado mediante el Aspen Hysys, versión 8.4 con la finalidad poder establecer las relaciones que permitan determinar la variación de la temperatura y la longitud del reactor en función de la conversión.

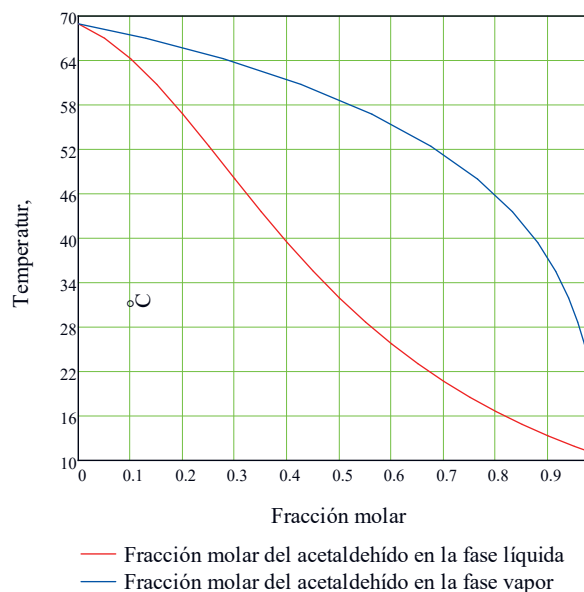
Para poder determinar la formación del acetaldehído se ha recurrido a la química cualitativa, y mediante la prueba con el reactivo de Fehling A y Fehling B. Para cuantificar la mezcla de acetaldehído y etanol, se ha realizado una destilación simple para poder identificar la temperatura de ebullición y mediante el diagrama de  $T-x$ , y elaborado mediante el método de contribución de grupos UNIFAC, se determinó su composición. La primera fracción de la mezcla alcanzó la temperatura de  $47.9^\circ C$ , y que de acuerdo al diagrama de equilibrio líquido vapor la composición corresponde al 0.3 fracción molar en la fase líquida y 0.765 en la fase vapor, tal como se muestra en la Figura 10. Para desarrollar el método UNIFAC de la mezcla etanol + acetaldehído se tienen los parámetros que se indican en las tablas siguientes.

Tabla N° 04. Parámetros de área, volumen y número de grupos funcionales UNIFAC

Sub grupo	Rk	Qk	vk1	vk2
CH3	0.9011	0.848	1	1
CH2	0.540	0.228	1	0
OH	1	1.2	1	0
CHO	0.9980	0.948	0	1

Tabla 5. Parámetros de interacción binaria UNIFAC

S G		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OH	CHO
	G P	1	1	5	10
CH <sub>3</sub>	1	0	0	986.5	677.0
CH <sub>2</sub>	1	0	0	986.5	677.0
OH	5	156.4	156.4	0	441.8
CHO	10	505.7	505.7	-404.8	0



**Figura 10.** Diagrama T-x,y del sistema acetaldehído + etanol a la presión atmosférica de 69 kPa

## CONCLUSIONES

- Se preparó una bentonita pilareada con hierro, al cual se le impregnó Fe/Mo en relación atómica de 1.5. Y utilizando sulfato de hierro, molibdato de amonio y empleando la piedra pómez se obtuvo un catalizador estructurado.
- Se obtuvo acetaldehído a partir de etanol, en un reactor catalítico de lecho fijo, a una temperatura en el precalentador de 250 °C y de 300 °C en el reactor.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Domínguez, J. & Schifter, I. (1992). Las arcillas: el barro noble. Mexico: Fondo de Cultura Económica.
- Filho, M., & Domíngues, A. (1992). A multitubular reactor for obtention of acetaldehyde by oxidation of ethyl alcohol. *Chemical Engineering Science*, 2571-2576.
- Iborra, M. y Tejero, J. (s.f.). Reactores multifásicos. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- Liu, Y. (2016). Monolithic catalysts with Pd deposited on a structured nickel foam packing. *Catalysis Today*.
- Qiuqiang, C.; Wu, P.; Li, Y.; Zhu, N. & Dang, Z. (2009). Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 901-908.
- Ravines, R. (2011). Estilos de cerámica del antiguo Perú. *Boletín de Lima*, 433-564.
- Redina, E. (2015). Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au-Cu catalysts prepared by a redox method. *Catalysis Today*, 246-254.