REMOVAL OF PAH EMISSION FROM COMPRESION IGNITION ENGINE EXHAUST GAS BY CATALYTIC PROCESS

Anna Janicka, Walkowiak Wojciech
Politechnika Wrocławska
Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn
50-371 Wrocław, ul. Łukasiewicza 7/9
tel./fax: +48 71 347-79-18,
e–mail: anna.janicka@pwr.wroc.pl
e-mail: wojciech.walkowiak@pwr.wroc.pl

Abstract

The polycyclic aromatic hydrocarbons belong to mutagenic and carcinogenic compounds group. The compression ignition engines are high emissions of aromatic hydrocarbons. This paper presents the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in compression ignition engine emissions, describes catalytic processes of PAH removal from exhaust gas and characteristic of catalytic equipment (catalytic layers, supports, immersion coating, inner catalyst of exhaust gas). It also presents the results of research project rely on investigation into effectiveness of polycyclic aromatic hydrocarbons removal from compression ignition engine emissions. The engine was feed by conventional fuel, biodiesel (RME) and fuel blends.

USUWANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z GAZÓW SPALINOWYCH SILNIKA O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM NA DRODZE PROCESÓW KATALITYCZNYCH.

Streszczenie

WWA należą do grupy związków o charakterze mutagennymi kancerogennym, których stężenie w środowisku sukcesywnie wzrasta na skutek działalności człowieka. Jednym z najważniejszych antropogenicznych źródeł wielopierścieniowych węglowodorów są silniki o zapłonie samoczynnym. Najskuteczniejszą metodą usuwania WWA z gazów spalinowych jest utlenianie katalityczne. Referat przedstawia mechanizmy tworzenia się WWA w przestrzeni spalania silnika, opisuje procesy ich katalitycznego usuwania oraz charakterystykę stosowanych w tym celu urządzeń, wraz z możliwością zastosowania wewnętrznego katalizatora spalin. Przedstawiono również wyniki pracy badawczej polegającej na badaniu skuteczności usuwania WWA z gazów spalinowych. Badany silnik o zapłonie samoczynnym pracował z zastosowaniem paliwa konwencjonalnego oraz estru metylowego oleju rzepakowego.

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do grupy tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (ang. *Persistent Organic Pollutant's – POP's*). Ze względu na wysoką toksyczność, właściwości kancerogenne i mutagenne oraz trwałość i zdolność do bioakumulacji obserwuje się wzrost zainteresowania tą specyficzną grupą zanieczyszczeń. Choć WWA powstają również na skutek procesów naturalnych (np. pożary lasów) problem wzrostu stężenia tych związków w środowisku związany jest z działalnością człowieka, mimo tego, że nigdy nie były produktem jego celowej działalności [1]. Związki te powstają głównie w wyniku procesów termicznych (spalanie, piroliza) jakim poddawane są paliwa kopalne i inne substancje organiczne. Do antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń tą grupą związków można zaliczyć wiele procesów przemysłowych

(petrochemia, przemysł spożywczy i chemiczny, energetyka), motoryzację, paleniska domowe jak również procesy wędzenia i grillowania a także dym papierosowy.

Silniki o zapłonie samoczynnym są obecnie uznawane za jedno z najważniejszych, antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia środowiska człowieka wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Problem dotyczy zwłaszcza atmosfery aglomeracji miejskich oraz okolic tras komunikacyjnych [2].

2. Mechanizm tworzenia się WWA w spalinach silnikowych

Mechanizm tworzenia się WWA w przestrzeni spalania silnika nie jest do końca rozpoznany [3]. Aby zrozumieć zjawiska powstawania WWA w procesach spalania paliwa niezbędna jest znajomość reakcji spalania i pirolizy poszczególnych węglowodorów. Do formowania się cząstek wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych prowadzą zarówno reakcje rozpadu termicznego (przez reakcje łańcuchowe) jak i reakcje syntezy [4].
Krótki czas przebywania gazów w przestrzeni spalania silnika, a tym samym krótki czas zachodzących tam reakcji, uzasadnia przyjęcie mechanizmu opartego na powstawaniu rodników organicznych, które tworzą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o niskim ciężarze właściwym (małej liczbie pierścieni). Następnie tak powstałe węglowodory reagują z rodnikami organicznymi tworząc WWA o wyższym ciężarze właściwym [3]. Jedną z możliwych dróg powstawania WWA w przestrzeni spalania silnika przedstawia rys 1.

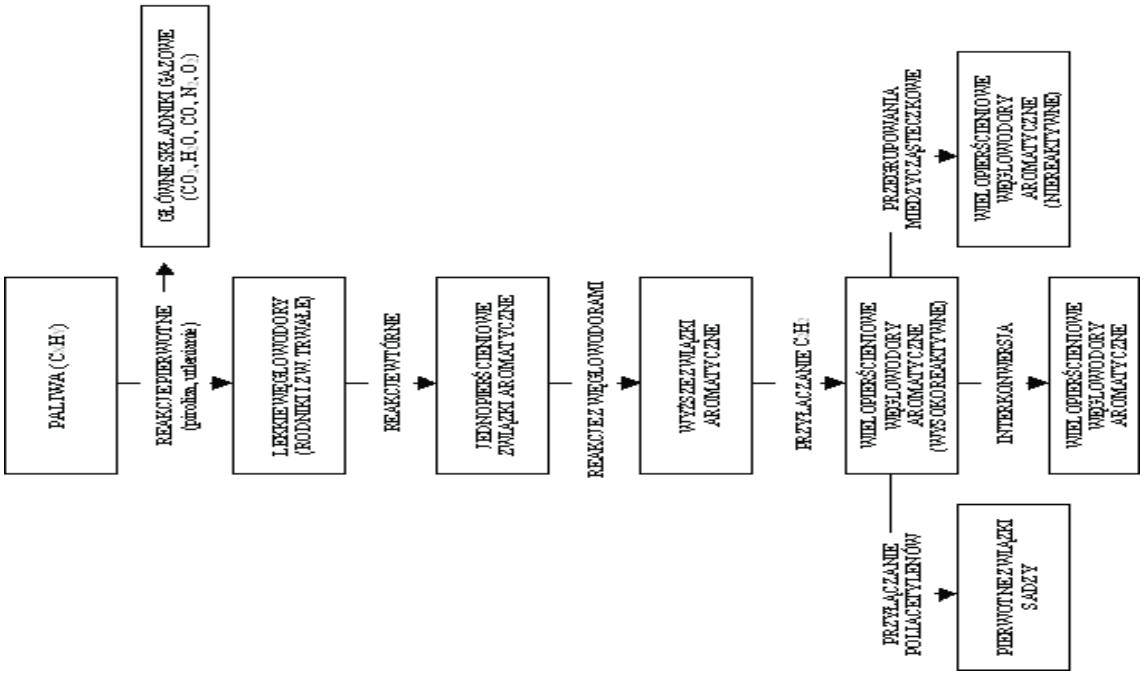

Fig.1 One of the ways of PAH generation in engine combustion space [4]
Rys. 1Jedna z dróg tworzenia WWA w przestrzeni spalania silnika [4]

Znaczna część emitowanych węglowodorów aromatycznych pochodzi wprost z niespalonego paliwa silnikowego. Według badań, zmniejszenie stężenia WWA w paliwie z 1g/m^3 do 0,004g/m^3 spowodowałoby redukcję stężenia WWA w spalinach o ponad 80% [3]
Wielkość emisji omawianej grupy węglowodorów z gazów odlotowych silników spalinowych zależ więc od [5]: zawartości WWA w paliwie, którym zasilany jest silnik, warunków pracy silnika (obciążenie silnika, skład mieszanki powietrzno-paliwowej), stanu technicznego silnika (nadmierne zużycie oleju silnikowego), zastosowania układów do redukcji toksycznych składników spalin (katalizatory, filtry sadzy).

3. Katalityczne usuwanie wwa

Najskuteczniejszą metodą usuwania WWA z gazów odlotowych jest spalanie (utlenianie) katalityczne. Jest to proces o bardzo wysokiej skuteczności przebiegający w znacznie niższych temperaturach (ok. 200-400^{0}C) niż spalanie termiczne.
Nie wiele jest danych dotyczących katalitycznego dopalania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych emitowanych z silnikowych gazów spalinowych. Prace prowadzone przez naukowców zajmujących się tym zagadnieniem, wykazują jednak bardzo wysoką skuteczność katalitycznego dopalania sumy tych związków [3]. Znane jest też występujące czasami i nie do końca wyjaśnione zjawisko generowania się niektórych przedstawicieli WWA na dopalaczach katalitycznych.
Jako katalizatory spalania węglowodorów stosowane są metale jak: platyna, pallad, ruten, rod lub tlenki metali przejściowych jak: tlenek manganu, chromu, miedzi.
Spalanie węglowodorów przebiega zgodnie z równaniem [8]:

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 ==> nCO_2 + (n+1)H_2O.$$

Katalizatory zawierające platynę i pallad są bardziej aktywne w procesie pełnego utlenienia węglowodorów, szczególnie aromatycznych od katalizatorów, w których skład wchodzą tlenki metali Cu, Mn, Cr. Fe, Co, Sn, Ni, Zn. Mechanizm utlenienia jest szeroko badany ale ciągle jeszcze nie jest do końca poznany. Proponuje się, że w pierwszej fazie reakcji powstają związki karbonylowe, które dalej reagują do formaldehydu i do ditlenku węgla i wody [3] według równań:

$$C_nH_{2n+2} + (O) ==> [C_{n-1}H_{2n-1}COO] \xrightarrow{(O)} n(HCOOH),$$

$$(HCOOH) + O_2 ==> CO_2 + H_2O + (O).$$

3.1. Charakterystyka katalizatorów stosowanych do usuwania WWA z gazów spalinowych silników samochodowych

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale jako katalizatory pełnego spalania węglowodorów najczęściej stosuje się metale z grupy platynowców. Jest to spowodowane nie tylko ich wysoką aktywnością ale przede wszystkim stabilnością w wysokich temperaturach oraz odpornością na trucizny.

Ze względu na wysoką cenę metali aktywnych katalitycznie oraz fakt, że reakcja utleniania katalitycznego zachodzi wyłącznie na powierzchni i w warstwie przypowierzchniowej kontaktu, czynnik aktywny nanoszony jest zwykle powierzchniowo na tzw. nośnik katalityczny. Jako nośniki katalityczne mogą być stosowane drobnoziarniste materiały ceramiczne lub nośniki monolityczne o strukturze komórkowej, na bazie tlenku glinu lub glinokrzemianów. Dobry nośnik powinien charakteryzować się następującymi własnościami [8]: dużą powierzchnią właściwą, wysoką porowatością złoża, dużą powierzchnią zewnętrzną (małe opory przepływu), wysoką wytrzymałością termiczną, dużą wytrzymałością mechaniczną.

Egzotermiczne reakcje pełnego utlenienia zanieczyszczeń organicznych przebiegające przy dużych szybkościach objętościowych i przy wysokich konwersjach zachodzą zasadniczo w obszarze dyfuzyjnym. W związku z tym wymagają nośników o bardzo rozwiniętej powierzchni.

Nośnik może być formowany w różne kształty – w przemyśle motoryzacyjnym najczęściej spotykane są nośniki w formie cienkościennych bloków monolitycznych o

strukturze plastra miodu. Najczęściej stosowanymi nośnikami dla katalizatorów monolitycznych są nośniki ceramiczne takie jak nośnik kordierytowy, który charakteryzuje się minimalną rozszerzalnością cieplną oraz bardzo dobrą wytrzymałością termiczną i mechaniczną. Coraz większą popularnością ze względu na swoje właściwości cieszy się również tlenek cyrkonu (ZrO_2) [8].

Czynnik aktywny powinien być naniesiony na nośnik katalityczny w taki sposób, aby jak powierzchnia jego kontaktu z gazami odlotowymi była możliwe największa. Ponieważ nośniki katalityczne charakteryzują się stosunkowo małą porowatością, praktycznie nie jest możliwe bezpośrednie naniesienie na ich powierzchnię czynnika aktywnego, dlatego też w konstrukcji katalizatorów stosuje się tzw. warstwę pośrednią (washcoat).

Najlepszą warstwą pośrednią dla czynnika aktywnego w postaci metali z grupy platynowców jest odmiana gamma tlenku glinu (γAl_2O_3), która charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą (ok. $200m^2/g$). Niestety ta forma tlenku glinu jest niestabilna termicznie i pod wpływem temperatur przekraczających 800-1200^0C przechodzi przemianę strukturalną w nieaktywną fazę alfa aż do korundu. Aby uniknąć tego niekorzystnego zjawiska dodaje się do warstwy pośredniej dodatki stabilizujące w postaci metali ziem alkaicznych bądź metali ziem rzadkich [3].

1.1. Zastosowanie wewnętrznego katalizatora spalin

Warunkiem przereagowania cząsteczki wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego w przestrzeni spalania silnika jest [3]: optymalna temperatura w przestrzeni spalania silnika (odpowiednia do rozerwania wiązań), optymalna ilość tlenu, niezbędnego do utlenienia reagentów, optymalny czas reakcji (na tyle długi aby reakcja mogła przebiec całkowicie).

W rozdziale poświęconym katalizie wspomniano, że proces ten obniża energię aktywacji a tym samym skraca czas reakcji. Zaznaczono również w powyższych rozdziałach, iż wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne bardzo łatwo ulegają procesom katalitycznym. Katalityczne dopalanie tej grupy związków przebiega optymalnie w temperaturach 200 - 400^0C. Takie temperatury panują w warstwie przyściennej w przestrzeni spalania silnika. Temperatury te nie wywołują również przemian strukturalnych warstwy pośredniej w postaci γ Al_2O_3, zatem nie jest koniecznie stosowanie dodatków stabilizujących warstwę.

Z tych przyczyn warte rozważenia jest zastosowanie katalizatora spalin wewnątrz komory spalania w celu podniesienia efektywności przebiegu reakcji spalania WWA pochodzenia paliwowego oraz dopalenie węglowodorów aromatycznych powstałych na skutek pirosyntezy już w przestrzeni spalania.

W Zakładzie Pojazdów Samochodowych i Silników Spalinowych Politechniki Wrocławskiej planuje się rozpoczęcie badań nad zastosowaniem wewnętrznego katalizatora spalin do obniżenia emisji WWA w lipcu bieżącego roku.

4. Wyniki pracy badawczej

Badania prowadzono w kierunku określenia składu ilościowego i jakościowego spalin pod katem emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z silnika o zapłonie samoczynnym (ZS) pracującego z zastosowaniem paliwa konwencjonalnego (handlowego oleju napędowego), 100% estru metylowego oleju rzepakowego (RME) oraz mieszanek tych paliw (40% RME, 20% RME) . Układ wylotowy z silnika zawierał filtr sadzy wraz z regeneratorem katalitycznym platynowo-cerowym. Zachowanie się (dopalanie bądź generacja) WWA na zastosowanym filtrokatalizatorze zaobserwowano dzięki zamontowaniu aparatury do poboru gazów przed oraz za dopalaczem (rys 2).

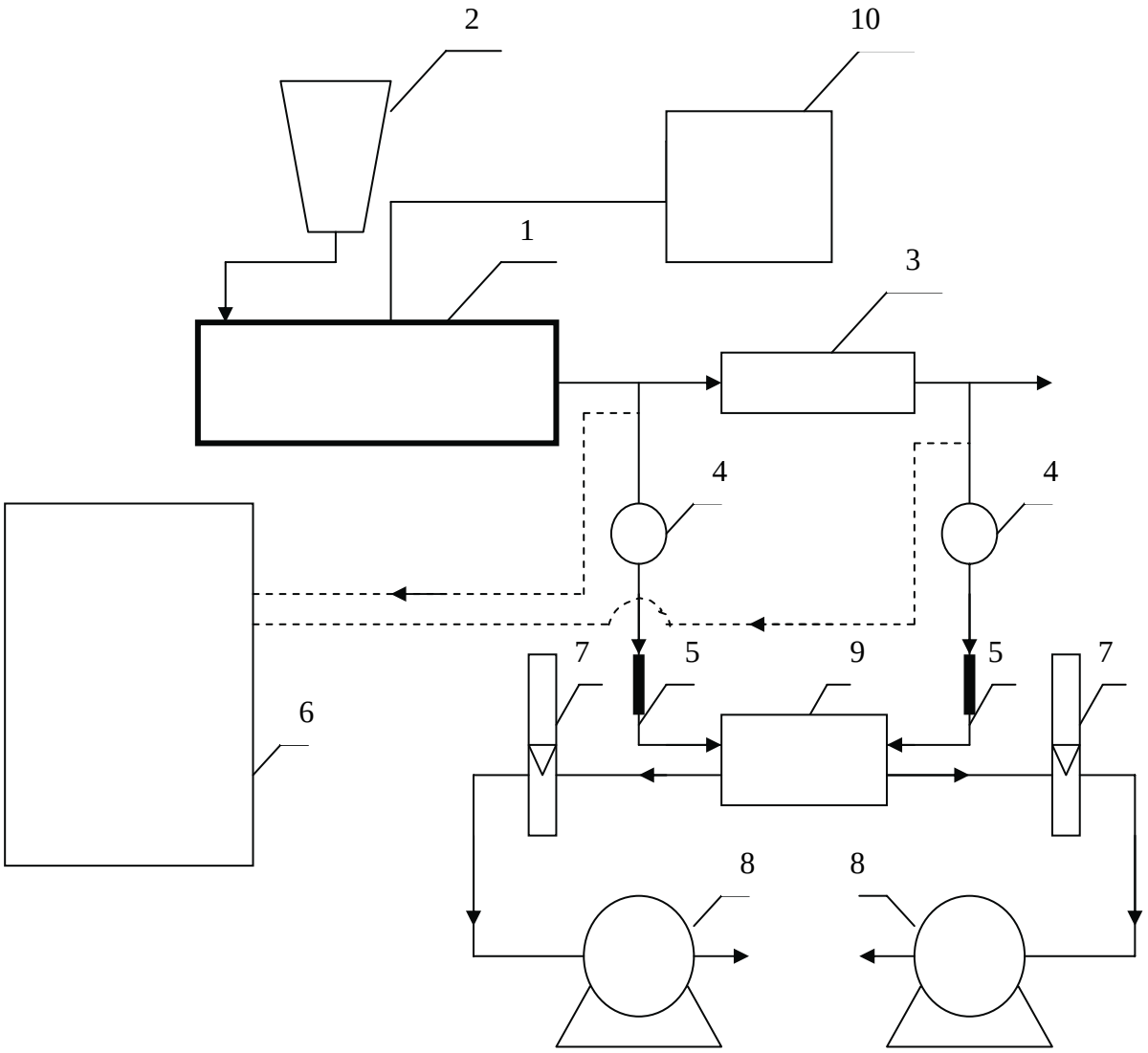

Fig. 2. The schematic diagram of measuring position: 1 – engine with break, 2 – fuel tank, 3 – filter with catalytic regeneration, 4 – filter paper, 5 – active carbon, 6- NO,CO and dust analisator, 7 – rotameter, 8 – gas meter, 9 – pump, 10 – engine load and engine speed meter

Rys. 2. Schemat ideowy stanowiska pomiarowego. 1 - silnik z hamulcem, 2 - zbiornik paliwa, 3 - filtr z regeneracją katalityczną, 4 – sączek, 5 – rurka z węglem aktywnym, 6 – analizator NO, CO i zadymienia spalin, 7 – rotametr, 8 – gazomierz, 9 – pompka, 10 – miernik obciążenia i prędkości obrotowej

Ze względu na fakt, iż analizowana grupa węglowodorów w spalinach występować może zarówno w fazie gazowej jak i zaadsorbowanej na pyłach, pobór próby odbywał się za pomocą połączonych szeregowo rurek z wkładem z węgla grafityzowanego oraz filtru z włókna szklanego.

Próby zabezpieczano i transportowano do laboratorium analitycznego. Odzysk badanego materiału przeprowadzono ekstrahując węgiel i sączek chlorkiem metylenu w łaźni ultradźwiękowej. Ekstrakt następnie oczyszczano i wzbogacano metodą Solid Phase Extraction na kolumienkach C-18 z odwróconą fazą oktadecylową. Kolejnym etapem była analiza chromatograficzna.

Wyniki pracy badawczej zamieszczono w tabelach 1-4.

Table 1. Filter effectiveness (conventional fuel)
Tabela 1. Skuteczność filtra (paliwo konwencjonalne)

a) 75% engine load. Obciążenie silnika 75%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	0,164471	0,003749	97,72
2	acenatfylen	0,001554	0,001465	5,73
3	acenaften	0,00891	0,002304	74,14
4	fluoren	0,005629	0,008345	-48,25
5	fenantren	-	0,002538	n.o.
6	piren	0,002356	0,002667	-13,20
Skuteczność usuwania sumy WWA				**88,50**

b) 0% engine load. Obciążenie silnika 0%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	0,064133	0,000917	98,57
2	acenatfylen	0,006437	-	100
3	acenaften	0,014545	-	100
4	fluoren	0,00503	0,003096	38,45
5	fenantren	0,002359	-	100
Skuteczność usuwania sumy WWA				**95,70**

Z szesnastu możliwych do zidentyfikowania WWA podczas przeprowadzonych badaniach wykryto siedem: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen i piren.

Podczas pracy silnika z zastosowaniem paliwa klasycznego, przed filtrem, zaobserwowano bardzo wysoki poziom stężenia naftalenu proporcjonalnie do innych zidentyfikowanych WWA. Pozostałe z badanych węglowodorów miały znikomy udział w sumie stężeń WWA. Za filtrokatalizatorem z regeneracją katalityczną obserwuje się jednak bardzo dobre dopalenie naftalenu (blisko 100%), co związane jest również w tym przypadku z bardzo dobrą skutecznością usuwania sumy WWA (około 90% na obu obciążeniach).

Table 2. Filter effectiveness (100% RME)
Tabela 2. Skuteczność filtra (100% RME)

a) 75% engine load. Obciążenie silnika 75%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	-	0,003541	n.o.
2	acenatfylen	0,00733	0,008241	-12,43
3	acenaften	0,012458	0,007627	38,78
4	fluoren	0,006019	0,004919	18,28
5	fenantren	0,004894	-	100
Skuteczność usuwania sumy WWA				20,00

b) 0% engine load. Obciążenie silnika 0%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	-	0,003541	n.o.
2	acenatfylen	0,00733	0,008241	-12,43
3	acenaften	0,012458	0,007627	38,78
4	fluoren	0,006019	0,004919	18,28
5	fenantren	0,004894	-	100
Skuteczność usuwania sumy WWA				20,00

Table 3. Filter effectiveness (40% RME)
Tabela 3. Skuteczność filtra (40%RME)

a) 75% engine load. Obciążenie silnika 75%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	0,005513	0,002365	57,10
2	acenatfylen	0,01597	0,002762	82,71
3	acenaften	0,017369	0,005471	68,50
4	fluoren	0,00773	0,003011	61,05
5	fenantren	0,001313	-	100
6	antracen	-	0,001545	n.o.
Skuteczność usuwania sumy WWA				68,40

b) 0% engine load. Obciążenie silnika 0%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	-	0,012606	n.o.
2	acenatfylen	0,02781	0,004826	82,65
3	acenaften	0,021439	0,006613	69,15
4	fluoren	-	0,004143	n.o.
5	fenantren	0,006825	0,001046	84,67
6	piren	-	0,000774	n.o.
Skuteczność usuwania sumy WWA				46,50

Table 4. Filter effectiveness (20% RME)
Tabela 4. Skuteczność filtra (20%RME)

a) 75% engine load. Obciążenie silnika 75%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	0,01075	0,004783	55,51
2	acenatfylen	0,012533	-	100
3	acenaften	0,018481	0,001743	90,57
4	fluoren	0,004784	0,001179	75,36
5	antracen	-	0,00751	n.o.
Skuteczność usuwania sumy WWA				67,3

b) 0% engine load. Obciążenie silnika 0%

lp	nazwa WWA	Średnie stężenie [ug/dm^3]		Skuteczność [%]
		przed	za	
1	naftalen	-	0,012626	n.o.
2	acenatfylen	0,012848	0,008349	35,02
3	acenaften	0,013244	0,008256	37,66
4	fluoren	0,007014	0,006667	4,95
5	antracen	0,006303	0,012857	-103,98
Skuteczność usuwania sumy WWA				-23,7

Zaobserwowano również wyższe skuteczności dopalania WWA podczas pracy silnika na biegu jałowym niż w przypadku pracy silnika na wysokich obrotach (tab. 1).

Przy zasilania silnika 100% estrem oleju rzepakowego widać wyraźnie ponad dziewięćdziesięcioprocentową generację sumy stężeń WWA przy pracy silnika na obciążeniu 75% maksymalnego obciążenia silnika. Podczas pracy na biegu jałowym, tak jak w przypadku paliwa klasycznego, widać znacznie lepszą skuteczność dopalania sumy stężeń WWA , choć i na tym obciążeniu nie jest ona zbyt wysoka (20%) (tab. 2).

Podczas pracy silnika z zastosowaniem mieszanki paliwowej o 40% zawartości RME widać poprawę skuteczności dopalania sumy WWA na filtrokatalizatorze zarówno przy pracy silnika na wysokich obrotach (o prawie 160 %) jak i na biegu jałowym (o ponad 25%) w stosunku do czystego RME, ale spadek skuteczności dopalania, odpowiednio o 20% i 50%, w stosunku do paliwa klasycznego (tab. 3).

Należało by również zwrócić uwagę na wygenerowanie się, przy pracy silnika na wysokich obrotach, antracenu, którego nie zidentyfikowano ani w przypadku pracy silnika z zastosowaniem paliwa konwencjonalnego, ani w przypadku czystego biopaliwa. Świadczy to o wystąpieniu złożonych reakcji chemicznych na skutek zmieszania obu paliw.

Analizując mieszankę paliwową o 20% zawartości RME można zauważyć, w przypadku obciążenia 75% maksymalnego obciążenia silnika, porównywalną skuteczność usuwania sumy WWA jak w przypadku etapu trzeciego (~68%) (tab. 4). Wraz ze zmniejszeniem ilości biododatku z 40% na 20%, widać spadek skuteczności oczyszczania gazów przy pracy silnika na biegu jałowym do około –24%.

5. Wnioski

1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami bardzo niebezpiecznymi o charakterze mutagennym i kancerogennym, których jednym najważniejszych antropogenicznych źródeł jest spalanie paliw w silnikach o zapłonie samoczynnym.
2. Najskuteczniejszą metoda usuwania WWA z gazów spalinowych są procesy utleniania katalitycznego.
3. Konstrukcja katalizatora do usuwania omawianej grupy związków ma niezwykle istotny wpływ na skuteczność procesu.
4. Biorąc pod uwagę mechanizm katalitycznego utleniania WWA, warunki panujące w przestrzeni spalania silnika oraz własności elementów konstrukcyjnych katalizatorów wydaje się zasadnym rozważenie zastosowania wewnętrznego katalizatora spalin w procesach oczyszczania gazów spalinowych z tej grupy węglowodorów.
5. Na podstawie przeprowadzonej pracy badawczej można wnioskować o wysokiej skuteczności usuwania WWA na filtrze sadzy z regeneracją katalityczną przy

zastosowaniu paliwa konwencjonalnego oraz o wpływie rodzaju paliwa zasilającego silnik na skuteczność procesu.

6. Podczas przeprowadzanej pracy badawczej zaobserwowano generację niektórych przedstawicieli z grupy WWA, zwłaszcza podczas zasilania silnika biopaliwem, co świadczy o złożoności i specyfice procesów zachodzących podczas spalania tego rodzaju paliw i wpływu tego procesu na utlenianie katalityczne powstałych węglowodorów.

6. Literatura:

[1] Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J., Degradacja związków organicznych w środowisku, Nowe Horyzonty i Wyzwania w Analityce i Monitoringu Środowiskowym, Wydawnictwo Centrum Doskonałości Monitoringu i Analityki Środowiskowej, CEEAM, Gdańsk 2003.

[2] Makhniashvili I., Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Bezpieczeństwo pracy 3/2003, 17-20.

[3] Musialik – Piotrowska A., Syczewska K., Mendyka B., Katalityczne spalanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Raport serii SPR nr 2/97.

[4] Praca pod redakcją Kordylewskiego W., Spalanie i paliwa, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.

[5] Warych J., Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych, PWN, Warszawa 1994.

[6] Rhead M. M., Hardy S. A., The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emission, Elsevier science, Fuel 82 (2003), 385-393.

[7] Bond G. C., Kataliza heterogeniczna, PWN, Warszawa 1979.

[8] Kalantar Neyestanaki, Linfors L. E., Catalytic clean-up of emissions from small-scale combustion of biofuels, Elsevier science, Fuel 77 (1998), 1727-1734.