



Purificación de 1-Penteno en Corrientes Alqueno/Alquino con Catalizadores de Pd-soportado: Efecto del Soporte y Cloro Residual

Cordoba Misael^{1*}, Martínez Bovier Luciana¹, Cagnola Edgardo², Liprandi Domingo², Finelli Zunilda¹, Quiroga Mónica^{1,2}, Lederhos Cecilia¹

¹INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina

*Email: mcordoba@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Hidrogenación Selectiva, Alquino, Paladio, Mezcla 1-pentino/1-penteno, Lindlar.

Resumen

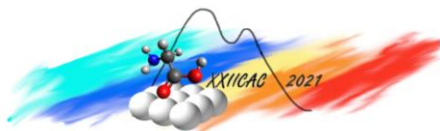
En este trabajo se estudió el efecto del soporte y de especies de cloro sobre la actividad y selectividad de catalizadores de paladio soportados, durante la purificación de 1-penteno en corrientes de mezclas 1-penteno/1-pentino a 150 kPa y 303 K. Los catalizadores se prepararon usando técnica de impregnación por humedad incipiente con precursor de PdCl₂ a pH: 1 y diferentes soportes: γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ modificada con Mg, CaCO₃ y un Carbón Activado. Los catalizadores fueron caracterizados por ICP, TPD de Piridina acoplado a MS, TEM y XPS. Como referencia se usó el catalizador comercial de Lindlar a idénticas condiciones de operación.

Los catalizadores sintetizados presentaron buenos valores de velocidades iniciales de hidrogenación de 1-pentino durante la purificación del 1-penteno en comparación con el catalizador de Lindlar. Además, los catalizadores sintetizados presentaron elevada selectividad al 1-penteno ($\geq 80\%$), indicando que es posible la purificación del 1-penteno en corrientes con baja concentración de alquino. Las especies superficiales Pd⁰, electrodeficientes Pd_xCl_yO_z y Cl⁻ residual son responsables de diferencias de acidez superficial, tamaños de partículas y dispersión, originando efectos electrónicos y geométricos que favorecen la buena actividad y elevada selectividad.

Abstract

The effect of the support and chlorine species on the activity and selectivity of palladium supported catalysts was studied in this work during the purification of 1-pentene in streams of 1-pentene / 1-pentyne mixtures at 150 kPa and 303 K. Catalysts were prepared using incipient impregnation technique with PdCl₂ precursor at pH: 1 and different supports: γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ modified with Mg, CaCO₃ and an Activated Carbon. The catalysts were characterized by ICP, TPD of Pyridine coupled to MS, TEM and XPS. As a reference, the Lindlar commercial catalyst was used at identical operating conditions.

The synthesized catalysts showed high selectivity to 1-pentene ($\geq 80\%$), indicating that it is possible to purify 1-pentene streams with low alkyne concentration. The surface species Pd⁰, electrodeficient Pd_xCl_yO_z and residual Cl⁻ are responsible of differences in surface acidity, particle sizes and dispersions causing electronic and geometric effects that favor good activity and high selectivity.



Introducción

Las reacciones de hidrogenación selectiva son ampliamente utilizadas en los procesos industriales a gran escala. Un caso muy estudiado es la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos debido a que conduce a la formación de alquenos, los cuales son muy utilizados como materia prima en química fina, industrias farmacéutica, petroquímica y de polímeros, entre otras. Por otro lado, la hidrogenación selectiva de triples enlaces (alquinos) en presencia de elevada concentración de alquenos (dobles enlaces) es de relevancia industrial, un ejemplo puntual son los productos derivados del petróleo como la mezcla etileno con cantidades bajas de acetileno [1]. En estas mezclas los alquinos y dienos se encuentran como impurezas, y su presencia por un lado disminuye la calidad de los polímeros y, por otro, desactiva los catalizadores de polimerización. En la hidrogenación de los alquinos los catalizadores de Pd son considerados los más activos y selectivos a baja temperatura [2], pero éstos dejan de ser selectivos a elevadas conversiones totales. Sin embargo, se requiere minimizar la sobrehidrogenación para evitar la obtención de alcanos, y por ello debe tenerse un control de la selectividad. Los factores que ayudan a controlar este parámetro están relacionados con el uso de catalizadores bimetalicos, promotores, aleaciones, modificar la naturaleza del soporte, tamaño de partículas, dispersión, entre otros. Un ejemplo de uso de estos parámetros a nivel industrial, es el catalizador comercial de Lindlar ($\text{Pd}_{(5\%)/\text{CaCO}_3}$) el cual está envenenado con Pb y en algunos casos es impregnado con pequeñas cantidades de quinoleína para mejorar su selectividad [3], pero tiene un elevado costo económico y la lixiviación de especies de Pb es nociva para el hombre y para el medioambiente. Actualmente se emplean diferentes formulaciones de catalizadores de Pd [4] y la búsqueda de catalizadores óptimos es un desafío constante. Por tal motivo comprender como afectan las propiedades geométricas y electrónicas de estos catalizadores en reacciones donde la selectividad es un parámetro fundamental en la purificación de alquenos (corrientes de mezclas alqueno/alquino), es de suma importancia para mejorar su performance. Los objetivos de este trabajo son a) sintetizar catalizadores de Pd usando un precursor clorado y diferentes soportes: alúmina, alúmina modificada con Mg, CaCO_3 y un carbón activado, b) caracterizar los catalizadores preparados, c) evaluar el efecto de dichos soportes y del cloro residual de los catalizadores durante la purificación de mezclas 1-penteno/1-pentino.

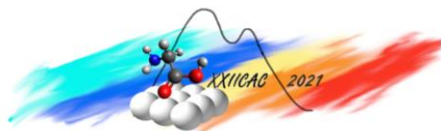
Experimental

Preparación de Catalizadores

Como soportes de los catalizadores se utilizaron: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin modificar y modificada con Mg (Ketjen CK 300), CaCO_3 (Anhedra) y el Carbón Activado RX3 de NORIT. Una porción de Al_2O_3 fue tratada con una solución de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de manera de obtener un 5 % (m/m) de Mg en el soporte. Ambos materiales, Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (S_{BET} : 180 y 120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente), fueron secados en estufa a 373 K durante 24 h y calcinados por 3 h a 823 K en mufla. En el caso del CaCO_3 (S_{BET} : 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y el carbón activado (S_{BET} : 1524 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) fueron secados en estufa a 373 K por 24 h. Los catalizadores fueron preparados a través de la técnica de impregnación por humedad incipiente empleando como precursor una solución ácida de cloruro de paladio (PdCl_2 , Aldrich) a $\text{pH} = 1$, en una concentración adecuada para obtener un 1 % (m/m) de Pd sobre los catalizadores finales. Luego de la impregnación los catalizadores fueron secados y calcinados a 873 K. Los catalizadores así preparados fueron llamados: Pd/Al, Pd/Al-Mg, Pd/Ca y Pd/RX3 cuando los soportes usados fueron Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, CaCO_3 y carbón activado RX3, respectivamente. Previo a la reacción, los catalizadores se redujeron *ex situ* en flujo de H_2 (50 mL min^{-1}) durante 1h a 573 K e inmediatamente evaluados catalíticamente.

Caracterización de los Catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de TPD con molécula sonda Piridina (TPD-Pyr), Desorción a Temperatura Programa acoplada a Masas (TPD-MS), Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM),



Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂).

Evaluación Catalítica

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de purificación de 1-penteno presente en la mezcla 1-penteno/1-pentino en dos concentraciones: 70:30 y 90:10 vol %. Se emplearon 50 mL de una solución de sustrato al 2 % v/v en tolueno y una relación molar Sustrato/Pd=1100 en un reactor batch de tanque agitado equipado con un agitador magnético. La reacción se llevó a cabo a 150 kPa y 303 K, usando una agitación de 750 rpm. Los reactivos y productos se analizaron por cromatografía gaseosa (CG-FID) usando una columna capilar INNOWAX. Los resultados se compararon con el clásico catalizador de Lindlar.

Resultados y discusión

Caracterización

Las propiedades ácidas de los soportes y catalizadores se determinaron por TPD-Pyr, los perfiles de TPD exhibieron tres regiones de desorción para la piridina con diferente intensidad. De acuerdo con la literatura [5] la primera región situada a bajas temperaturas, en el rango de 400-600 K (acidez débil, del tipo Lewis), la segunda a temperaturas medias entre 600-800 K (acidez media, del tipo Lewis y Brönsted) y la tercera a temperaturas entre 800- 000 K (acidez fuerte, del tipo Brönsted). En la **Tabla 1**, se reportan los valores de Acidez Total, Débil, Media y Fuerte calculados integrando el área bajo la curva de los perfiles TPD-Pyr de las regiones ya mencionadas.

Tabla 1. Resultados TPD-Pyr y TPD-MS de Sólidos.

Muestra	Acidez Total ($\mu\text{mol Pyr g}^{-1}$)	Acidez Débil ($\mu\text{mol Pyr g}^{-1}$)	Acidez Media ($\mu\text{mol Pyr g}^{-1}$)	Acidez Fuerte ($\mu\text{mol Pyr g}^{-1}$)	TPD-MS RX3 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al ₂ O ₃	32,61	7,09	7,38	18,15	CO 94,1
Al ₂ O ₃ -Mg	63,58	24,73	35,00	3,85	
CaCO ₃	1,00	1,00	---	---	
Pd/Al	106,38	37,71	63,54	5,13	CO ₂ 36,9 O ₂ 16,9
Pd/Al-Mg	82,05	65,89	14,40	1,75	
Pd/Ca	7,02	0,72	6,30	---	
Lindlar	5,26	1,17	4,09	---	

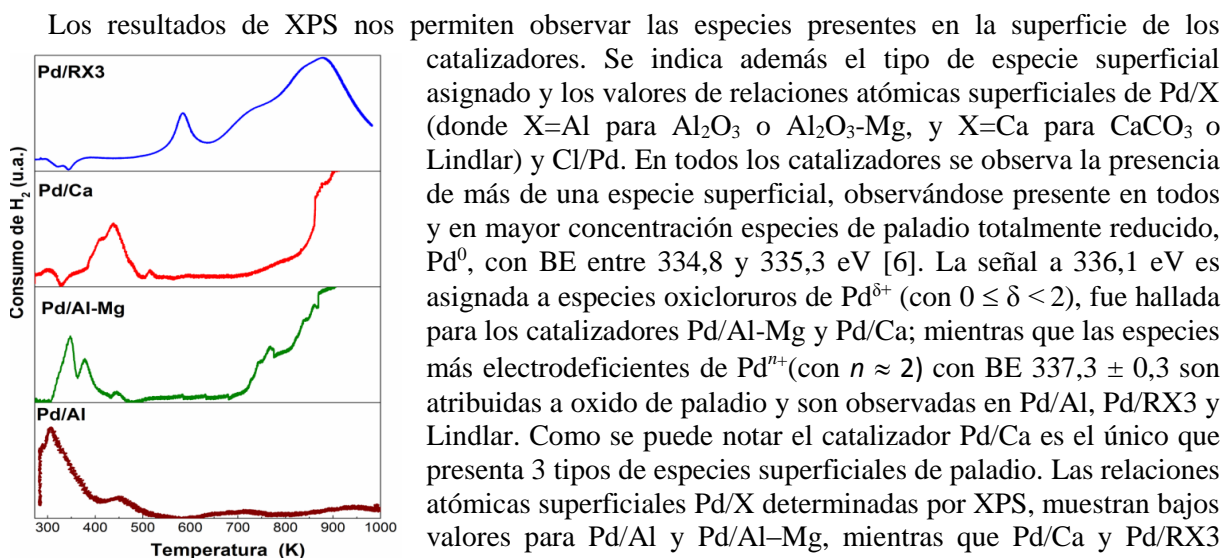
Se observa que la Acidez Total de los soportes decrece de la siguiente manera: Al₂O₃-Mg > Al₂O₃ >> CaCO₃, mientras que para los catalizadores: Pd/Al > Pd/Al-Mg >> Pd/CaCO₃ > Lindlar. La acidez total en todos los catalizadores se vio aumentada en comparación con los respectivos soportes, debido a la incorporación de especies de Pd y cloro residual proveniente del precursor, durante la síntesis de los materiales. Los catalizadores de Pd/Al y Pd/Al-Mg presentan mayor acidez media y débil, respectivamente. La acidez débil fue mayor para Pd/Al-Mg, debido a la diferente interacción y presencia de las especies de Mg que genera sitios básicos de Lewis al modificar el soporte de alúmina. Además, se observa mayor acidez fuerte en Pd/Al indicando la presencia de sitios ácidos de Brönsted. Por otro lado, es bien conocido que el soporte de CaCO₃ es un material básico, por ende, no presenta acidez media y fuerte. En el caso de los catalizadores de Pd/Ca y Lindlar (cuyo soporte es CaCO₃), los resultados de acidez principalmente por sitios ácidos de Lewis, son claramente debido a las especies incorporadas durante la preparación de los catalizadores. Por otro lado, para el soporte de RX3 se reportan en la última columna de la **Tabla 1** los valores de desorción de CO, CO₂ y O₂ obtenidas durante el análisis de TPD-MS. Los resultados sugieren que este soporte carbonoso presenta una mayor cantidad de grupos funcionales tales como: fenoles, éteres y carbonilos/quinona determinada por la elevada concentración de CO liberado, en comparación con la concentración de CO₂ liberado [6]. La cantidad y naturaleza de grupos funcionales superficiales en este soporte inducen a la acidez conferida, entre otras propiedades.

En la **Tabla 2** se presentan los resultados de contenido metálico determinado por ICP (% m/m), tamaño promedio de partícula (d , nm) determinados por TEM, dispersión (D) y resultados de energías de enlaces (BE) de Pd 3d_{5/2} obtenidos por XPS de los catalizadores sintetizados y el comercial de Lindlar. Se puede observar que el contenido másico de Pd varía entre 0.73 y 0.9 %. El tamaño promedio de partícula (d) fue de 3,8 y 6,2 nm para Pd/Al y Pd/Al-Mg, respectivamente. Mientras que para Pd/Ca y Pd/RX3 se obtuvo un tamaño de 10 y 7,1 nm, respectivamente. Estos valores demuestran la presencia de nanopartículas de Pd soportadas y que los catalizadores con mayor acidez favorecen la presencia de tamaño de partícula más bajo. La mayor dispersión metálica (D) obtenida fue 30% para Pd/Al, siendo la mayor dispersión obtenida, mientras que los demás catalizadores Pd/Al-Mg, Pd/RX3 y Pd/Ca presentaron menores dispersiones: 19, 16 y 11%, respectivamente. Estos valores se relacionan directamente con las propiedades y características de las superficies de los sólidos impregnados, observando mejores resultados cuando es utilizada la alúmina como soporte.

Tabla 2. Resultados de ICP, XPS, TEM de Catalizadores.

Muestra	Pd (% m/m)	d (nm)	D (%)	XPS				
				BE Pd 3d _{5/2} (eV)			Pd/X* (% at/at)	Cl/Pd (% at/at)
				Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ⁿ⁺		
Pd/Al	0,86	3,8	30	335,2 ^(60%)		337,5 ^(40%)	0,0040	4,15
Pd/Al-Mg	0,73	6,2	19	334,9 ^(72%)	336,1 ^(28%)		0,0065	2,32
Pd/Ca	0,90	10,0	11	334,8 ^(45%)	336,1 ^(33%)	337,5 ^(23%)	0,0539	3,95
Pd/RX3	0,74	7,1	16	335,3 ^(74%)		337,0 ^(26%)	0,0348	0,78
Lindlar	5,00	46,0	2,5	335,2 ^(69%)		336,9 ^(31%)	0,2430	--

* X=Al para Al₂O₃ o Al₂O₃-Mg, y X=Ca para CaCO₃ o Lindlar.


Figura 1. Perfiles TPR-H₂ de Catalizadores.

Los resultados de XPS nos permiten observar las especies presentes en la superficie de los catalizadores. Se indica además el tipo de especie superficial asignado y los valores de relaciones atómicas superficiales de Pd/X (donde X=Al para Al₂O₃ o Al₂O₃-Mg, y X=Ca para CaCO₃ o Lindlar) y Cl/Pd. En todos los catalizadores se observa la presencia de más de una especie superficial, observándose presente en todos y en mayor concentración especies de paladio totalmente reducido, Pd⁰, con BE entre 334,8 y 335,3 eV [6]. La señal a 336,1 eV es asignada a especies oxiclорuros de Pd^{δ+} (con 0 ≤ δ < 2), fue hallada para los catalizadores Pd/Al-Mg y Pd/Ca; mientras que las especies más electrodeficientes de Pdⁿ⁺ (con n ≈ 2) con BE 337,3 ± 0,3 son atribuidas a óxido de paladio y son observadas en Pd/Al, Pd/RX3 y Lindlar. Como se puede notar el catalizador Pd/Ca es el único que presenta 3 tipos de especies superficiales de paladio. Las relaciones atómicas superficiales Pd/X determinadas por XPS, muestran bajos valores para Pd/Al y Pd/Al-Mg, mientras que Pd/Ca y Pd/RX3 presentan valores cerca de diez veces más altos. Luego de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción durante la etapa de preparación, en todos los catalizadores queda cloruro remanente con BE 198,5 eV. Al evaluar las relaciones atómicas superficiales Cl/Pd, observamos una mayor relación en Pd/Al y Pd/Ca y una menor relación para Pd/Al-Mg y Pd/RX3, Estas especies de Cl remanente podrían ser las responsables de las distintas propiedades ácidas, influir sobre la dispersión y tamaño de partícula en los catalizadores y son las especies activas responsables del comportamiento catalítico.

La **Figura 1** presenta los perfiles de TPR- H_2 para los catalizadores en estudio. Pd/Al y Pd/Al-Mg mostraron un pico de reducción inicial a 308 y 345 K, respectivamente. Este pico a bajas temperaturas se atribuye a la reducción de las especies Pd^{2+} (PdO) a paladio metálico en los catalizadores [7]; lo que indicaría el estado metálico Pd^0 después del tratamiento de reducción a 573 K previo a las evaluaciones catalíticas. Mientras que, debido a limitaciones del equipo, para Pd/Ca y Pd/RX3 no se observó la reducción de especies a temperaturas inferiores a 250 K. En Pd/Ca y Pd/RX3 se observan picos negativos entre 323 y 344 K para ambas muestras lo que estaría asociada a la liberación de H_2 debido a la descomposición de la fase de β -PdH que se formó a bajas temperaturas [8]. Estas especies de Pd interactúan débilmente con el soporte y por lo tanto se pueden reducir fácilmente. Los picos entre 350-700 K para todos los catalizadores indicarían la reducción de especies $Pd_xO_yCl_z$, formadas en la síntesis durante los pretratamientos térmicos [4,6].

Evaluación Catalítica

En la **Figura 2** se presentan los valores de velocidad inicial (r^0) y los valores de selectividad (S) a isoconversión total ($X_t=99.9\%$) para todos los catalizadores evaluados durante la purificación de 1-penteno en dos mezclas de 1-penteno/1-pentino con relaciones 70:30 y 90:10 % vol. Durante la hidrogenación selectiva de 1-pentino, en mezclas de 1-penteno/1-pentino todos los catalizadores sintetizados son activos y altamente selectivos para la obtención de 1-penteno, obteniendo resultados similares y mayores que el clásico catalizador comercial de Lindlar. Para la relación 70:30 % vol se puede observar el siguiente orden decreciente de r^0 durante la purificación de 1-penteno: Pd/Al \gg Pd/Ca \gg Pd/RX3 \gg Pd/Al-Mg \sim Lindlar. Mientras que para la relación 90:10 % vol se observan menores velocidades iniciales y el siguiente orden: Lindlar \sim Pd/Al \sim Pd/Ca $>$ Pd/RX3 \sim Pd/Al-Mg. Si observamos la selectividad hacia la producción de 1-penteno, todos los catalizadores presentaron muy buena selectividad 74-94 %, en la mayoría de los casos muy similares o superiores a la obtenida usando el catalizador comercial.

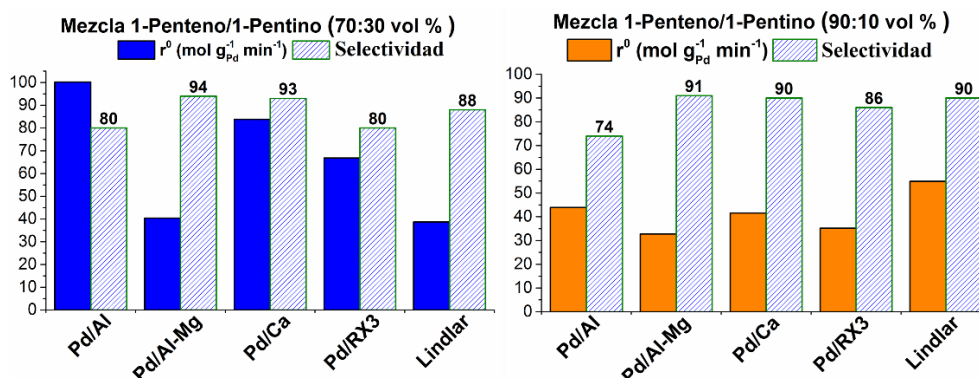


Figura 2. Velocidad inicial y Selectividad a 1-Penteno durante la purificación de 1-Penteno a isoconversión ($X_t=99.9\%$).

Al hidrogenar las mezclas 1-penteno/1-pentino, se destacan mayor valor de r^0 del catalizador Pd/Al en comparación con los demás catalizadores sintetizados, pero observamos valores de selectividad un poco menores, 80 o 74 % para mezclas 70:30 o 90:10, respectivamente. Por otro lado, el catalizador Pd/Al-Mg tiene menores valores de actividad que Pd/Al pero mayores selectividades (>91%).

Estos resultados muestran que el soporte y precursor utilizado originan diferentes especies superficiales Pd^0 , $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$, Pd^{n+} , Cl^- , MgO como se esquematiza en la **Figura 3** que son las responsables de la diferencia de acidez, tamaños de partículas y dispersión. Las especies $Pd_xCl_yO_z$ (con $Pd^{\delta+}$ y Pd^{n+}) podrían ser responsables de efectos electrónicos y geométricos que influyen sobre la adsorción-desorción de reactivos y productos durante la actividad catalítica determinando la selectividad. Mientras que el Cl^- remanente (relación Cl/Pd determinada por XPS, **Tabla 2**), por su elevada electronegatividad, podría originar efectos electrónicos que dificultarían la adsorción del alquino. Las especies de Pd^0 encontradas favorecen la ruptura homolítica del H_2 [6]. Adicionalmente

la baja carga de Pd de los catalizadores sintetizados, ca. 1 % m/m a través de efectos geométricos favorecería una mejor dispersión del Pd sobre los soportes en comparación con el Lindlar (5 %). En este contexto, los catalizadores Pd/Al y Pd/RX3 con mayor acidez fuerte (Brönsted), con presencia de grupos superficiales y especies Pd^{n+} y/o $Pd^{n+}Cl_yO_z$, obtuvieron valores r^0 muy altos y elevadas selectividades, entre el 74 - 86 %, pero ligeramente menores que Pd/Al-Mg y Pd/Ca indicando procesos de desorción lentos del producto deseado en estos catalizadores que favorecerían su sobrehidrogenación. Por otro lado, para Pd/Al-Mg y Pd/Ca con mayor acidez débil (Lewis) y especies Pd^0 y/o $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$ se obtuvieron valores r^0 altos y valores de selectividad muy elevados, $\geq 90\%$, lo que indicaría una desorción más rápida del 1-penteno en la superficie de los catalizadores.

Los resultados muestran que un buen control en las especies superficiales y la elección de un soporte adecuado permitirán obtener un catalizador óptimo que pueda mejorar la purificación de 1-penteno respecto al catalizador comercial Lindlar, como se evidenció en los catalizadores evaluados, en los cuales se obtuvieron buenas performances. Otras ventajas respecto del catalizador comercial de Lindlar son el bajo costo de los catalizadores sintetizados, no poseen compuestos tóxicos de plomo, y se sintetizan en pellets.

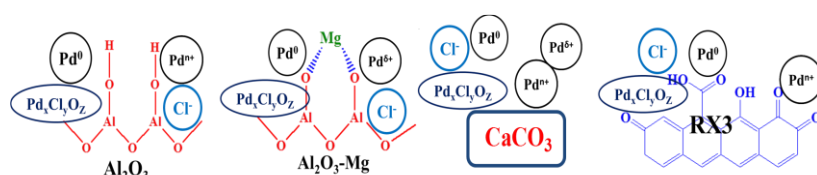


Figura 3. Especies superficiales determinadas en los catalizadores sintetizados.

respecto al catalizador comercial Lindlar, como se evidenció en los catalizadores evaluados, en los cuales se obtuvieron buenas performances. Otras ventajas respecto del catalizador comercial de Lindlar son el bajo costo de los catalizadores sintetizados, no poseen compuestos tóxicos de plomo, y se sintetizan en pellets.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores Pd/Al, Pd/Al-Mg, Pd/Ca y Pd/RX3 de baja carga, con nanopartículas de Pd entre 3-10 nm, usando como precursor una solución de $PdCl_2$, mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente. La baja carga de Pd y la acidez/basicidad del soporte favorecen una buena dispersión, como así también la formación de especies superficiales Pd^0 , $Pd^{\delta+}$, Pd^{n+} , $Pd_xCl_yO_z$, Cl^- . Los resultados demuestran que la hidrogenación selectiva del 1-pentino presente en la mezcla alqueno/ alquino es favorecida por acidez superficial débil de sitios Ácidos de Lewis (especies $Pd^{\delta+}$ y Pd^{n+} , $Pd_xCl_yO_z$) y Pd^0 . Los sitios activos de Pd^0 promueven la ruptura homolítica del H_2 (efectos electrónicos), y las especies electrodeficientes de paladio por efectos electrónicos y geométricos favorecen la adsorción-desorción de los reactivos y productos durante la purificación de 1-penteno. Por otro lado, el Cl^- remanente podría originar efectos electrónicos (dada su elevada electronegatividad) que dificultarían la adsorción del alquino. Todos estos sitios activos mejoran el comportamiento catalítico y la elevada selectividad hacia la formación del alqueno de todos los catalizadores sintetizados, por lo que estos pueden ser una alternativa industrial muy válida para la purificación de corrientes de 1-alqueno en reemplazo del catalizador comercial de Lindlar.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de los Proyectos de UNL, CONICET y ANPCyT.

Referencias

- [1] A.J. McCue, et al., Chemical Engineering Journal, 285 (2016) 384
- [2] M.J. Maccarrone, et al., Applied Catalysis A: General, 441-442 (2012) 90.
- [3] H. Lindlar and R. Dubuis, Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [4] M. Cordoba et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 58 (2019) 17182
- [5] P. Sadeghpour and M. Haghghi, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 1175.
- [6] M. Cordoba, et al., J Chem Technol Biotechnol, 96 (2021) 2283-2297.
- [7] E.A. Sales, et al., Journal of Catalysis, 195 (2000) 88.
- [8] G.M. Tonetto and D.E. Damiani, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 202 (2003) 289.