

# Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO

## Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles

García, Edder\*; Rondón, Jairo; Belandria, Lynda; Meléndez, Hildemaro; Lugo, Claudio e Imbert, Freddy

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. ULA

Mérida, 5101, Venezuela

\*eddergarcia@ula.ve

Recibido: 27-10-2009

Revisado: 07-07-2010

### Resumen

La reacción de reformado seco de metano se realizó a una elevada velocidad espacial sobre catalizadores con fases metálicas constituidas por Ni y Co y bimetálicos Ni-Co soportadas sobre nanopartículas de MgO, sintetizadas mediante el novedoso método de calcinación del alcohol-gel de  $Mg(OH)_2$ . Las fases metálicas se incorporaron mediante impregnación con los nitratos de Ni y Co, manteniendo una carga de metal constante igual a 7% p/p. Estos catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X, SEM-EDX, adsorción de  $N_2$  y quimisorción de hidrógeno. Se obtiene un importante incremento de la actividad catalítica y la selectividad a  $H_2$  con la incorporación de Co.

**Palabras clave:** Reformado de metano, catalizadores de Ni, nanocristales de MgO, producción de gas de síntesis.

### Abstract

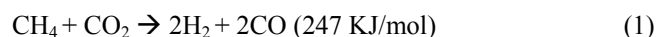
Dry Methane reforming reaction was performed at high space velocity over catalysts containing Ni and Co and Ni-Co bimetallic phases supported on MgO nanoparticles, synthesized by a novel preparation method by calcination of a  $Mg(OH)_2$  alcohol-gel. The metal phases were added by impregnation with Co and Ni nitrates, with a constant metal loading of 7 wt%. The catalysts were characterized using X-ray diffraction, SEM-EDX,  $N_2$  adsorption and hydrogen chemisorption techniques. An increase in the catalytic activity and selectivity to  $H_2$  were observed incorporating Co.

**Key words:** Methane reforming, Ni, MgO nanocrystals, synthesis gas production.

### 1 Introducción

Uno de los retos más importantes que enfrenta actualmente la comunidad científica mundial es reducir el impacto al medio ambiente de las actividades industriales. En particular, la disminución de las emisiones de gases con efecto invernadero es muy relevante. Los gases que poseen el aporte más significativo en el cambio climático global como consecuencia del efecto invernadero son el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el metano ( $CH_4$ ), de allí el interés en su remoción y/o transformación.

Una de las reacciones por medio del cual se puede producir gas de síntesis, es decir, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, es la reacción de reformado seco:



Esta reacción ha tomando renovado interés internacional en los últimos años debido al uso del dióxido de carbono como alimentación. Por otra parte, el gas de síntesis es una mezcla con gran demanda en la industria química, ya sea como fuente precursora  $H_2$  y CO para ser separados y utilizados en sus formas puras o como mezcla para servir de reactivo a varios procesos. En general, la reacción de reformado seco de metano produce un gas de síntesis con baja relación molar  $H_2/CO$ , lo que la hace ideal para ser empleada en un proceso Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos líquidos (Vannice, 1976). Una de las principales desventajas de la reacción de reformado seco se debe a que sus reactivos poseen una baja relación molar hidrógeno/carbono ( $H/C = 2$ ) en comparación al reformado con vapor ( $H/C = 6$ ), por lo cual los catalizadores con centros activos constituidos por átomos de níquel son más propensos

a formar elevadas cantidades de coque, tendiendo a la desactivación más rápidamente (Edwards, y col., 1995).

Se plantean distintas estrategias para disminuir la formación de coque, como por ejemplo cambiar la relación fase activa-soporte (Hwang y col., 2001; Hou y col., 2003; Takehira y col., 2004) y la adición de promotores (Juanjuan y col., 2004; Chang y col., 1996). Las nanopartículas tienen un resaltante interés como catalizadores dado que algunas propiedades como la actividad y la desactivación dependen del tamaño de partícula (Li y col., 1993; Xu, Bo-Qing y col., 2001), prepararon nanopartículas de MgO mediante un novedoso y sencillo método de síntesis, y le incorporaron Ni mediante impregnación. Dada la capacidad de otros metales de transición, como el cobalto como inhibidores de la formación de coque, algunos autores han utilizado catalizadores bimetalicos Ni-Co soportado sobre TiO<sub>2</sub> (Takanabe y col., 2005a) y sistemas tipo espinelas como Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Zhang, 2008) con resultados positivos respecto a la desactivación del catalizador y un incremento de la actividad catalítica respecto a los catalizadores monometalicos de Ni, en el presente trabajo se plantea la incorporación en diversas proporciones de Co sobre un soporte nanoestructurados de MgO.

## 2 Experimental

### 2.1 Síntesis del soporte nano-MgO

La síntesis de los nanocristales de MgO fue realizada mediante el método sol-gel descrito por (Bo-Quing Xu y col., 2001), Mg(NO)<sub>2</sub>6(H<sub>2</sub>O) se empleo como fuente de magnesio. Para obtener el hidrogel se preparó 0,5L de una solución 0,4M de Mg(NO)<sub>2</sub>6(H<sub>2</sub>O) a la cual se añadió lentamente 0,9L de una solución de hidróxido de amonio al 2,5% bajo agitación a temperatura ambiente, el pH se mantuvo entre 9 y 10, este hidrogel se sometió a digestión por 8 horas a temperatura ambiente. Se separó el Mg(OH)<sub>2</sub> precipitado mediante filtración con lavados con etanol, para producir el alcohol-gel, el cual se calcinó en una mufla con una rampa de 5°C/min hasta 520°C por 5 horas.

### 2.2 Síntesis de los catalizadores Ni-Co/MgO

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación con Mg(NO)<sub>2</sub>6(H<sub>2</sub>O) y Co(NO)<sub>2</sub>6(H<sub>2</sub>O) en metanol, con una relación contante de 5mL de metanol/g de MgO, bajo agitación a temperatura ambiente por 18 horas, se evaporó el solvente en una trampa termostata a 70°C, y se calcinó en flujo de aire de 30mL/min a 520°C por 4 horas. La cantidad total de Ni+Co se mantuvo constante a 7% p/p. Las cargas de Ni-Co fueron 7%-0%, 5,95%-1,05%, 4,9%-2,1%, 3,5%-3,5% y 0%-7%, lo que corresponde a las relaciones molares nominales de NiO/MgO, (Ni<sub>0,85</sub>Co<sub>0,15</sub>)O/MgO, (Ni<sub>0,70</sub>Co<sub>0,30</sub>)O/MgO, (Ni<sub>0,50</sub>Co<sub>0,50</sub>)O/MgO y CoO/MgO.

### 2.3 Caracterización

Para la DRX se usó un difractómetro de polvo marca Philips modelo PW-1250. El generador fue operado a 40 kV y 30 mA y se tomaron los datos con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), con un paso de barrido de 0,020°, y un tiempo de paso de 0,2s.

El análisis elemental semicuantitativo mediante EDX y el análisis morfológico se realizaron en un microscopio Hitachi S2500 acoplado con espectrómetro Kevex modelo Delta-3.

Las propiedades textuales fueron estudiadas mediante adsorción de N<sub>2</sub>, en un aparato Micromeritics modelo ASAP 2010. Antes del análisis las muestras fueron desgaseificadas a 300°C en vacío de 10<sup>-3</sup> torr.

La quimisorción de H<sub>2</sub> fue realizada en un equipo micromeritics TPR-TPD modelo 2900, las muestras fueron pretratadas a 950°C por 3 horas, después de lo cual se enfriaron en flujo de Ar de 30mL/min, se efectuaron inyecciones por pulsos con un bucle de volumen conocido, hasta que las muestras se saturaron.

### 2.4 Pruebas catalíticas

Las reacciones de reformado seco de metano se realizaron en un reactor de lecho fijo de cuarzo (di=10mm), alimentado con CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a una relación molar = 1, una alta velocidad espacial de 80L/h\*g, a presión atmosférica y una temperatura de 675°C, la muestra fue previamente reducida *in situ* a 950°C por 1 hora en flujo 30mL/min de H<sub>2</sub>. Los efluentes fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 dotado de un detector de conductividad térmica y una columna empacada porapak Q, apropiadamente calibrado para este análisis.

## 3 Resultados y discusión

En la fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos X, para las nanopartículas de MgO, y los catalizadores de Ni y Co soportados.

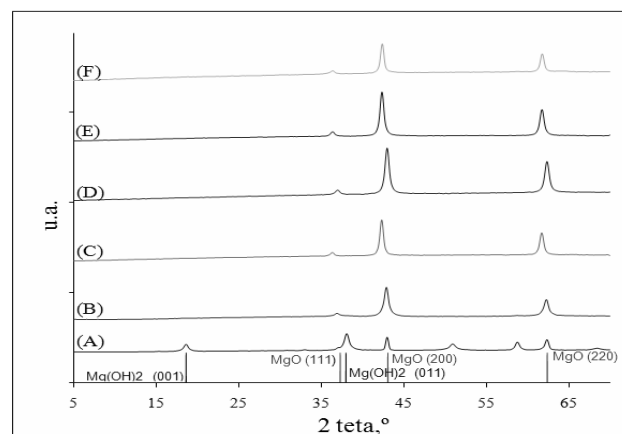


Fig. 1. Patrones de DRX. (A) Nano-MgO, (B) NiO/MgO (C) (Ni<sub>0,85</sub>Co<sub>0,15</sub>)O/MgO, (D) (Ni<sub>0,70</sub>Co<sub>0,30</sub>)O/MgO, (E) (Ni<sub>0,50</sub>Co<sub>0,50</sub>)O/MgO, (F) CoO/MgO

Se observa que el soporte obtenido tiene fases cristalinas correspondientes al óxido de magnesio e hidróxido de magnesio formado inicialmente en el hidrogel, y que desaparece en los catalizadores de Ni-Co soportados. No se observó la formación de fases de los óxidos soportados, es decir NiO, CoO o Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que estos elementos se encuentran altamente dispersos. El tamaño de cristal promedio del soporte MgO se calculó por medio de la ecuación de Sherrer (Innes y col., 1968), los resultados se muestran en la tabla 1. El diámetro de partícula promedio para el soporte calculado con la ecuación de Sherrer usando el plano (200) del MgO, muestra un tamaño de 32,88 nm para el óxido de magnesio solo, produciéndose una reducción del tamaño en comparación con el diámetro al NiO/MgO con 13,76 nm.

Tabla 1. Parámetros asociados a la ecuación de Sherrer

Muestra	$\beta$ , °	Pico, ° (hkl)	Tamaño de cristal de MgO, nm
Nano-MgO	0,326	42,99 (200)	32,88
NiO/MgO	0,778	42,88 (200)	13,76
(Ni <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> )O/MgO	0,586	42,33 (200)	18,19
(Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> )O/MgO	0,658	42,98 (200)	16,29
(Ni <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> )O/MgO	0,643	42,98 (200)	16,57
CoO/MgO	0,565	42,98 (200)	18,81

En la tabla 2, se muestra la composición nominal y la determinada mediante EDX de los sólidos sintetizados.

Se tiene una composición experimental muy similar a la nominal. La relación molar O/(Mg + Ni + Co) es aproximadamente 1 en todos los casos, por lo que la estequiometría es de 1 Oxígeno:1 metal.

Adicionalmente, la fig. 2 muestra, la micrografía de la muestra (Ni<sub>0,50</sub>Co<sub>0,50</sub>)O/MgO paralelamente al análisis elemental usando EDX, empleando la línea K. Los demás materiales preparados en este trabajo presentan un comportamiento similar al mostrado en este sólido, por lo que por motivo de espacio solo se muestra de forma representativa la muestra (Ni<sub>0,50</sub>Co<sub>0,50</sub>)O/MgO. En la imagen se aprecia el fino polvo que forma este material a la escala de 50µm. También, se observa que el Ni y el Co incorporado al soporte nano-MgO se encuentra homogéneamente distribuido sobre el óxido de magnesio, y no forma pequeños agregados de forma separada, esto soporta la observación hecha previamente en el análisis de los patrones de DRX, donde la ausencia de fases correspondientes a Ni y Co fue atribuida a la alta dispersión de estas en el soporte.

Los resultados del análisis textural mediante adsorción de N<sub>2</sub> se muestran en la fig. 3. Todos los sólidos sintetizados presentan isotermas de tipo II, típica de sólidos no porosos con presencia de macroporosidad y mesoporosidad con origen en los intersticios partícula-partícula, las cuales son propias de nanopartículas.

Los valores de las propiedades texturales se muestran en la tabla 3, el aumento del área superficial de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Ni-Co soportados respecto al nano-MgO, se debe a la pérdida de la fase Mg(OH)<sub>2</sub> presente inicialmente, cuyas líneas (001) y (011) se observan en el patrón de difracción del soporte nano-MgO, después de la calcinación bajo flujo de aire, las estructuras débilmente unidas, especialmente aquellas formadas por el Mg(OH)<sub>2</sub> son eliminadas, para dar paso a partículas más compactas e independientes formadas por MgO. Estos resultados poseen relación con los encontrados en el tamaño de cristal promedio con la ecuación de Sherrer, donde el soporte MgO posee el mayor diámetro y por tanto la menor área superficial.

Tabla 2. Composición nominal y determinada experimentalmente de los catalizadores

Sólido	Composición Nominal				
	Co, %	Ni, %	MgO, %	Mg/(Ni+Co)	O/(Ni+Co+Mg)
CoO/MgO	7	0	93	13,85	1
(Ni <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> )O/MgO	1,05	5,95	93	13,86	1
(Ni <sub>0,70</sub> Co <sub>0,30</sub> )O/MgO	2,1	4,9	93	13,87	1
(Ni <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> )O/MgO	3,5	3,5	93	13,88	1
NiO/MgO	0	7	93	13,90	1
MgO	0		100	13,85	1
Sólido	Composición Experimental				
	Co, %	Ni, %	MgO, %	Mg/(Ni+Co)	O/(Ni+Co+Mg)
CoO/MgO	7,19	0,00	92,81	13,51	1,10
(Ni <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> )O/MgO	1,12	5,47	93,41	14,78	1,10
(Ni <sub>0,70</sub> Co <sub>0,30</sub> )O/MgO	2,28	4,60	93,12	14,12	1,00
(Ni <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> )O/MgO	3,39	3,61	93,01	13,89	1,04
NiO/MgO	0,00	7,43	92,57	12,99	0,99
MgO	0,00	0,00	100,00	---	1,03

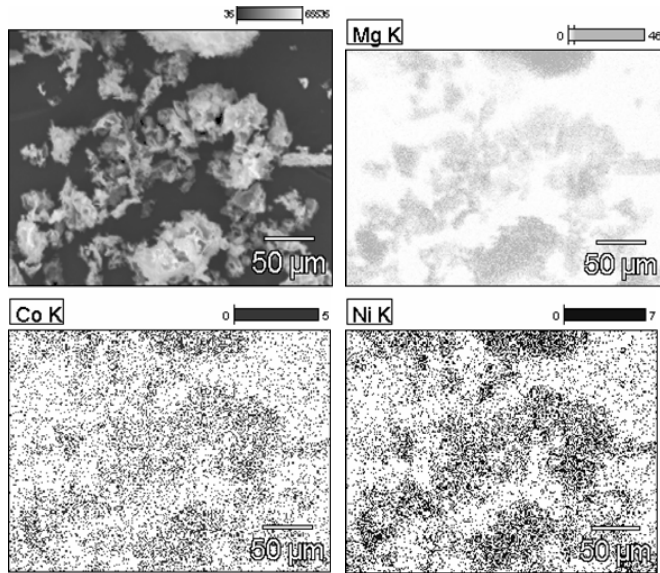


Fig. 2. SEM con "mapeo" del Catalizador:  $(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$

Los resultados de la quimisorción de  $\text{H}_2$  por pulsos se muestran en la figura 3 para los distintos catalizadores sintetizados.

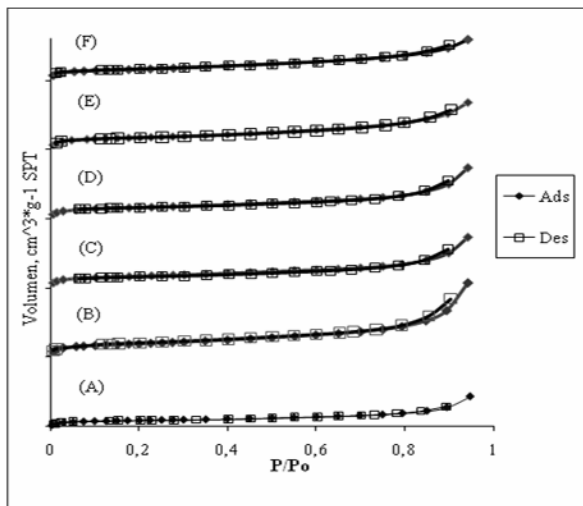


Fig. 3. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$ . (A) Nano-MgO, (B) NiO/MgO (C)  $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}/\text{MgO}$ , (D)  $(\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30})\text{O}/\text{MgO}$ , (E)  $(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$ , (F) CoO/MgO. (Ads = Adsorción y Des = desorción)

Tabla 3. Valores textuales

Catalizador	Área superficial (BET), $\text{m}^2/\text{g}$	Volumen de Poro, $\text{cm}^3/\text{g}$
CoO/MgO	58,24	0,092
$(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}/\text{MgO}$	59,08	0,113
$(\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30})\text{O}/\text{MgO}$	53,08	0,091
$(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$	62,05	0,105
NiO/MgO	70,17	0,165
Nano-MgO	32,33	0,066

La dispersión de la fase metálica sobre el soporte nano-MgO se calculó integrando el área bajo la curva para cuantificar el hidrógeno consumido en cada pulso (ver fig. 4), los resultados se muestran en la tabla 4.

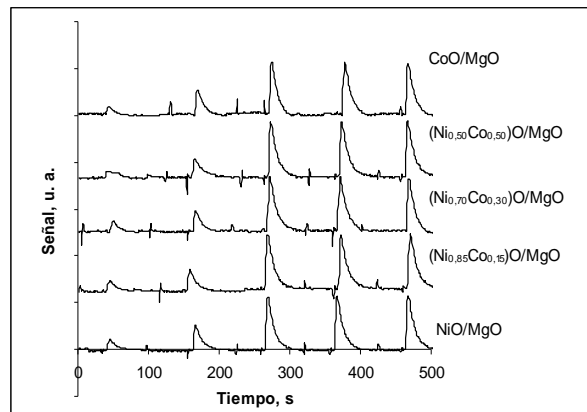


Fig. 4. Quimisorción de  $\text{H}_2$  por pulso

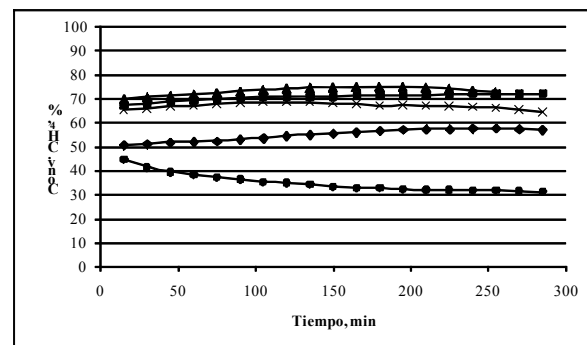
Tabla 4. Dispersión y diámetro de partícula metálica obtenida por Quimisorción de  $\text{H}_2$

Catalizador	Dispersión metálica, %	Diámetro de partícula, $\text{nm}^*$
CoO/MgO	14,12	7,15
$(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}/\text{MgO}$	16,26	6,21
$(\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30})\text{O}/\text{MgO}$	16,18	6,18
$(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$	16,14	6,25
NiO/MgO	14,39	7,01

\*Calculado con la ecuación empírica  $d$  (nm) =  $101/\text{dispersión}$ .

Se tiene que las partículas metálicas soportadas poseen un diámetro promedio entre 7,15 y 6,18 nm, esperado para las nanopartículas, y el cual es menor a la obtenida para el soporte nano-MgO (32,88 nm), incluso para el MgO en las muestras que contienen carga de Ni y Co, por lo cual se puede esperar que una alta fracción de metal se encuentre soportado formando pequeños agregados una mono capa sobre el MgO.

La conversión de metano y de dióxido de carbono y relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  del gas de síntesis se muestran en las Figs. 5 y 6, respectivamente.



(A)

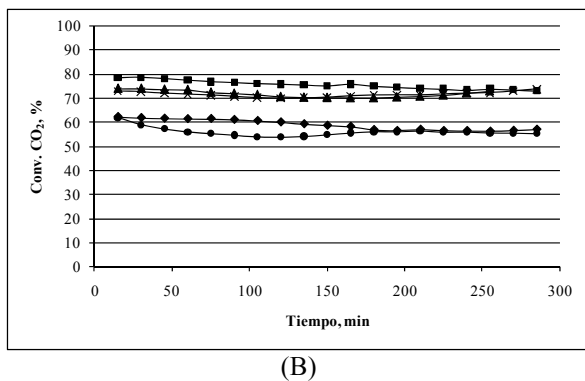


Fig. 5. Conversión de: (A) metano y (B) dióxido de carbono en función del tiempo de reacción. (♦) NiO/MgO (▲)  $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}/\text{MgO}$ , (■)  $(\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30})\text{O}/\text{MgO}$ , (X)  $(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$  y (●) CoO/MgO

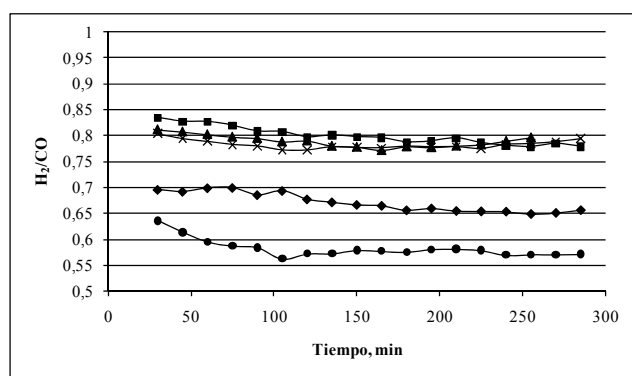


Fig. 6. Relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  de gas de síntesis obtenida en función del tiempo de reacción. (♦) NiO/MgO (▲)  $(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}/\text{MgO}$ , (■)  $(\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30})\text{O}/\text{MgO}$ , (X)  $(\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O}/\text{MgO}$  y (●) CoO/MgO

Se obtiene una conversión de dióxido de carbono mayor que de metano para todos los catalizadores estudiados, esto se debe a la reacción inversa de desplazamiento de agua, donde el  $\text{CO}_2$  reacciona con el hidrógeno producido, generando especies CO, que hacen que la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  final del gas de síntesis este por debajo del valor de 1, correspondiente a la estequiométrica de la reacción de reformado seco.

Al igual que los resultados obtenidos en trabajos anteriores (Yu-HeWang y col., 2009), el catalizador constituido por partículas de Ni con tamaño menor a 10nm soportadas sobre nanopartículas de MgO es altamente estable durante el tiempo de reacción estudiado.

Por otra parte, hay un interesante efecto sinérgico que mejora la conversión y la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  del producto en los catalizadores bimetalicos Ni-Co. Esto puede estar relacionado a la disminución del tamaño de partícula metálica asociada a la inclusión de Co a los catalizadores, como se demostró con la técnica de quimisorción de  $\text{H}_2$ , (Zhang y col., 2008) atribuyen este factor como el determinante en el cambio del comportamiento de los catalizadores sobre la reacción, sin embargo, es bien conocida la mayor facilidad con que los catalizadores basados en Co se oxidan en pre-

sencia de  $\text{CO}_2$  a elevadas temperaturas en comparación al Ni (Takanabe, K. 2005b), por lo que la reacción se puede acelerar por esta vía, estudios cinéticos más detallados son necesarios para determinar el efecto y el origen sobre velocidad de la reacción de la incorporación de Co al catalizador.

#### 4 Conclusiones

Los datos obtenidos demuestran que las nanopartículas de MgO son soportes adecuados para catalizadores del tipo Ni-Co/MgO siendo estos estables y selectivos. La inclusión de Co en estos catalizadores produce una disminución del tamaño de partícula metálica.

Existe un efecto sinérgico en la reacción de reformado seco de metano entre el Ni y el Co soportado sobre nanopartículas de MgO.

#### Referencias

- Chang, JS, Park SE y Chon H, 1996, Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts, *Appl. Catal. A: Gen. Vol.* 145, N°1-2, pp. 111-124.
- Edwards J y Maitra A, 1995, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Process, Technol*, Vol. 42, N° 1-2, pp. 269-289.
- Hou Z, Yokota O, Tanaka T y Yashima T, 2003, Characterization of Ca-promoted Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CH}_4$  reforming with  $\text{CO}_2$ , *Appl. Catal. A: Gen. Vol.* 253, N°2, pp. 381-387.
- Hwang K, Zhu H y Lu G, 2001, New nickel catalysts supported on highly porous alumina intercalated laponite for methane reforming with  $\text{CO}_2$ , *Catal. Today*, Vol. 68, N°1-3, pp.183-190.
- Innes W, Anderson RB, (Ed.), 1968, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York, pp. 44.
- Juan-Juan J, Román-Martínez M y Illán-Gómez MJ, 2004, Catalytic activity and characterization of Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and NiK/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for  $\text{CO}_2$  methane reforming, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 264, N° 2, pp. 169-174.
- Li YS, Cai Y and Newsam JM, *Materials Theory and Modelling* eds J, Broughton P, Bristowe and JM, Newsam (Materials Research Society, Pittsburg, 1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 291, p. 573.
- Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K, 2004, Autothermal reforming of  $\text{CH}_4$  over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay, *J. of Catal.* Vol. 221, N°1, pp. 43-54.
- Takanabe K, Nagaoka K, Aika K, 2005a, Improved resistance against coke deposition of titania supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Catal. Letters*, Vol. 102, pp.153.
- Takanabe K Nagaoka K, Aika K, 2005b, Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide re-

- forming of methane, *Journal of Catal.* Vol. 232, N° 2, pp. 268-275.
- Vannice M, 1976, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, Vol. 14, N°1, pp. 153-191.
- Xu Bo-Qing Wei, Jun-Mei. Wang, Hai-Yan. Sun, Ke-Qiang. Zhu, Qi-Ming, 2001, Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Catal. Today.* Vol. 68, N° 1-3, pp. 217-225.
- Yu-HeWang, Hong-Mei Liu, Bo-Qing Xu, 2009, Durable Ni/MgO catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane: Activity and metal–support interaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 299, N°1-2, pp. 44-55.
- Zhang J, Wang H, Dalai AK, 2008, Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 339, pp. 121-129.