

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION DES DECHETS DE BOIS

Răzvan VÎJEU¹, Victor ATHANASOVICI²

Această lucrare este dedicată studiului experimental al gazeificării deșeurilor lemnăoase într-un gazogen etajat pilot construit special pentru acest proiect. Etajele de uscare/piroliză, oxidare parțială și reducere sunt separate fizic în reactoare distincte. Măsurători de temperatură și de compoziție a gazului permit determinarea și reglarea parametrilor de proces în fiecare reactor.

This work is dedicated to the experimental study of wood waste gasification using a specially designed pilot staged gasifier. The drying/pyrolysis, partial oxidation and reduction stages are physically separated into distinct reactors. Temperature and gas composition measurements allow the correct characterization and attunement of process parameters for each reactor.

Ces travaux sont dédiés à l'étude expérimentale de la gazéification des déchets de bois dans un gazogène pilote spécialement conçu ce projet. Les étages de séchage/pyrolyse, combustion partielle et réduction sont séparées physiquement dans des réacteurs distincts. Des mesures de température et de composition des gaz permettent de bien déterminer et régler les paramètres de fonctionnement des réacteurs.

Mots-clés: bois, biomasse, gazéification

1. Introduction

Les enjeux économiques et environnementaux du secteur énergétique au début du XXI^{ème} siècle entraînent une adaptation des politiques énergétiques mondiales, à la fois dans le sens de l'économie d'énergie mais aussi dans le sens de la diversification des sources et des moyens de production.

Les travaux présentés dans ce rapport sont menés au sein du Laboratoire GEPEA - Département Systèmes Énergétiques et Environnement de l'École des Mines de Nantes et s'inscrivent dans un axe de recherche orienté vers la production des biocombustibles. Ils portent sur la gazéification de la biomasse, pour la conception et le dimensionnement des nouvelles installations.

Le concept de gazogène étagé suppose la séparation physique des phases du processus global : séchage/pyrolyse, oxydation partielle et réduction. Ce

¹ PhD student, Faculty of Power Engineering, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, e-mail: vijeurazvan@gmail.com

² Prof., Faculty of Power Engineering, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania

concept, illustré en Fig. 1, à été étudié de manière expérimentale ou théorique par plusieurs auteurs [1], [2], [3], [4]. Son principal atout est la production d'un gaz combustible propre, à faible teneur en goudrons.

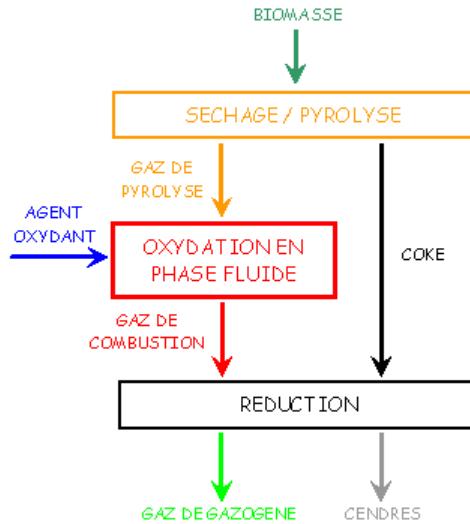


Fig. 1. Le principe de la gazéification étagée

Les connaissances acquises pendant les travaux antérieurs [2, 3, 4] ont permis la conception d'un gazogène étagé pilote. Sa vocation est l'étude séparée des phases de séchage/pyrolyse, combustion partielle et de réduction pour l'optimisation des paramètres de fonctionnement.

2. Les composants du gazogène pilote

Les résultats obtenus par Gerun [2] montrent que la configuration étagée du pilote permet d'obtenir des taux de goudron du gaz de gazogène très faibles. On considère donc qu'en utilisant le même réacteur de combustion partielle dans les mêmes conditions que l'auteur, on obtient également une bonne qualité du gaz, en terme de teneur en goudrons. Par rapport aux travaux de Gerun [2], l'installation présentée dans ce rapport intègre les principes suivants :

- possibilité d'alimentation en bois au cours du fonctionnement;
- possibilité de transfert du coke du réacteur de séchage/pyrolyse dans celui de réduction au cours du fonctionnement;
- contrôle du sens de circulation du gaz de pyrolyse riche en goudrons, de la zone de pyrolyse vers le réacteur de combustion partielle;
- possibilité de contrôler la température dans le réacteur de réduction, en utilisant un brûleur secondaire.

Cette section présente les composants de l'installation de gazéification dont le schéma de principe est visible dans la Fig 2.

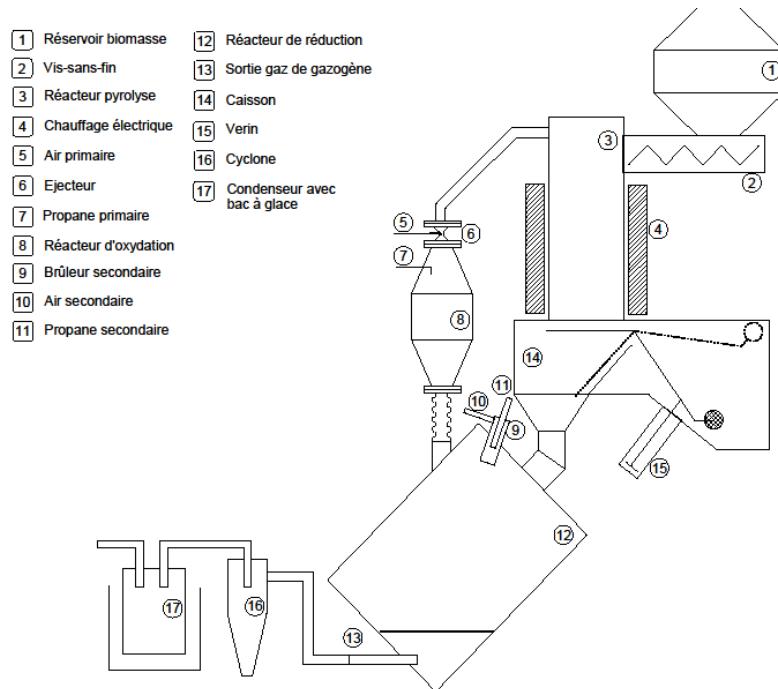


Fig. 2. Schéma de principe du gazogène étagé pilote

Le réservoir de combustible (1) alimente en bois le réacteur de séchage/pyrolyse (3) à l'aide d'une vis sans fin (2). Le lit de bois est chauffé électriquement par une paire de demi coquilles chauffantes (4).

Le gaz de pyrolyse, riche en goudron, est dirigé par une canalisation chauffée dans le réacteur de combustion partielle (8) via un éjecteur convergent divergent (6). Ce dernier à un double rôle. Il permet l'introduction de l'air (5) nécessaire au processus de combustion, tout en créant une dépression après la zone de séchage/pyrolyse. Le but de cette dépression est de s'assurer que le gaz de pyrolyse riche en goudrons passe par la zone de haute température du réacteur de combustion partielle, et pas directement dans le réacteur de réduction. Une injection de propane (7) assure une flamme de garde dans cette partie du gazogène, pendant la phase de démarrage et entre les charges de bois. Elle permet aussi le contrôle éventuel de la température dans ce réacteur.

Quand la pyrolyse est terminée, le caisson (14) transfère le coke dans le réacteur de réduction. En effet, le lit dans le réacteur de pyrolyse repose sur une

trappe mobile, maintenue en place par un contrepoids. Le vérin à air comprimé (15) annule l'effet du contrepoids et la trappe s'ouvre en laissant tomber le lit.

Le coke tombe ainsi dans le réacteur de réduction (12) où il repose sur une grille. Pour le contrôle de la température, ce réacteur est doté de son propre brûleur secondaire d'appoint (9), avec une entrée d'air (10) et une entrée de propane (11). Le gaz de combustion partielle entre par le haut et sort (13) par le bas du réacteur, après avoir parcouru le lit de coke. Le réacteur de réduction n'intègre pas un système de décendrage et est dimensionné pour pouvoir accueillir une quantité initiale de coke et plusieurs charges de coke provenant du réacteur de pyrolyse.

Les éventuelles particules de cendre ou de coke dans le gaz de gazogène sont séparées dans un cyclone (16) et le gaz passe ensuite dans un condenseur immergé dans la glace (17). Le gaz est ainsi refroidit, la vapeur d'eau et les goudrons éventuels étant éliminés du gaz final.

3. L'instrumentation du gazogène pilote

L'instrumentation du pilote comporte 36 points de mesures de température et deux de pression. L'emplacement de ces points de mesure dans le pilote est présenté dans la Fig.3.

Les prises de pression (P1 et P2 dans la Fig. 3) sont destinées à évaluer la dépression créée par l'éjecteur convergent divergent et permettent en même temps de détecter la formation de bouchons dans le lit de réduction. Elles jouent aussi le rôle de prises d'échantillonnage de gaz.

Les thermocouples utilisés sont du type "N" ou du type "K" (dans la Fig. 3 représentés par les points noirs numérotés : 1, 2, de 3 à 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 et de 27 à 36). Ces mesures sont qualitatives et sont destinées notamment au contrôle des processus. Certains effets perturbateurs, comme le rayonnement depuis les zones chaudes ou vers les zones froides ne sont pas évalués pour corriger les valeurs indiquées par les thermocouples.

Un analyseur Emerson NGA 2000 fournit la teneur du gaz en CO, CO₂, H₂, CH₄ et O₂ (%vol) et il peut être branché soit sur les deux prises de pression soit en sortie du gazogène. Les concentrations de CO, CO₂ et CH₄ sont mesurées par un photomètre IR. La concentration de H₂ est déterminée par mesure de la conductivité thermique et celle de O₂ par voie paramagnétique.

Une unité d'acquisition sauvegarde l'ensemble des grandeurs mesurées toutes les 10 secondes.

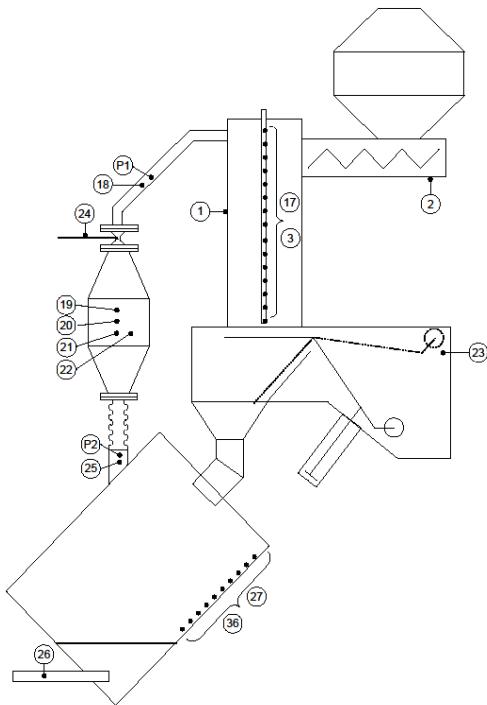


Fig. 3. L'instrumentation du gazogène étagé pilote

4. Le combustible

Le combustible utilisé dans le gazogène pilote, les plaquettes bocagères, est obtenu en broyant des déchets forestiers de pin et provient directement d'une exploitation agricole. Il est relativement hétérogène (Fig. 4) et contient des écorces, des petites branches et des feuilles. Il est choisi pour des raisons pratiques :

- il est similaire aux plaquettes forestières qui constituent souvent le combustible des installations de chauffage industriel au bois ;
- il est facile à obtenir et disponible en grande quantité dans les petites exploitations agricoles ou forestières.

Avant son introduction dans le pilote, le combustible est tamisé pour éliminer les particules les plus fines (> 3 mm). Étant donné son stockage chez l'agriculteur (à l'extérieur, non abritées de la pluie) les plaquettes bocagères tamisées sont ensuite séchées à l'étuve (105 °C) pendant plusieurs jours. La masse

volumique apparente obtenue pour le combustible (tamisé et sec) est d'environ 190g/l.



Fig. 4. Le combustible

5. Les résultats

Cette section est dédiée à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus avec le gazogène pilote. Les conditions initiales et le mode de fonctionnement sont explicités pour chaque réacteur, pour une meilleure compréhension des résultats présentés.

5.1. L'étage de séchage/pyrolyse

Concernant l'évolution de la température dans cette zone on retrouve l'allure des courbes observées par d'autres auteurs [4, 5]. On observe également un gradient axial de température au centre du réacteur : les couches supérieures du lit de bois (de T7 à T12) s'échauffent beaucoup plus vite que les inférieures. En effet, toutes les couches reçoivent un flux radial uniforme généré par la coquille chauffante. En plus de ce flux, le haut du lit reçoit également un flux de chaleur par rayonnement de la paroi intérieure du réacteur, se situant en haut du niveau du lit de bois. Ce flux, mais aussi la circulation des gaz dans le réacteur sont à l'origine d'un flux axial qui chauffe le lit du haut vers le bas et génère le gradient axial observé.

Les expériences sont faites pour deux charges de combustible dans la zone de séchage/pyrolyse. La Fig. 5 montre l'évolution de la température au centre du réacteur de séchage/pyrolyse pendant les deux charges de combustible. Une information importante concerne le temps de pyrolyse. On observe un différence notable entre le temps de montée en température (et donc entre le temps de pyrolyse) pour les deux charges. Le régime de démarrage avec le réacteur froid (première charge) nécessite 8000 secondes environ pour terminer la pyrolyse, alors que si le réacteur est déjà chaud le temps est réduit à 3800 secondes environ. Cette différence de temps est expliquée par l'inertie thermique du réacteur.

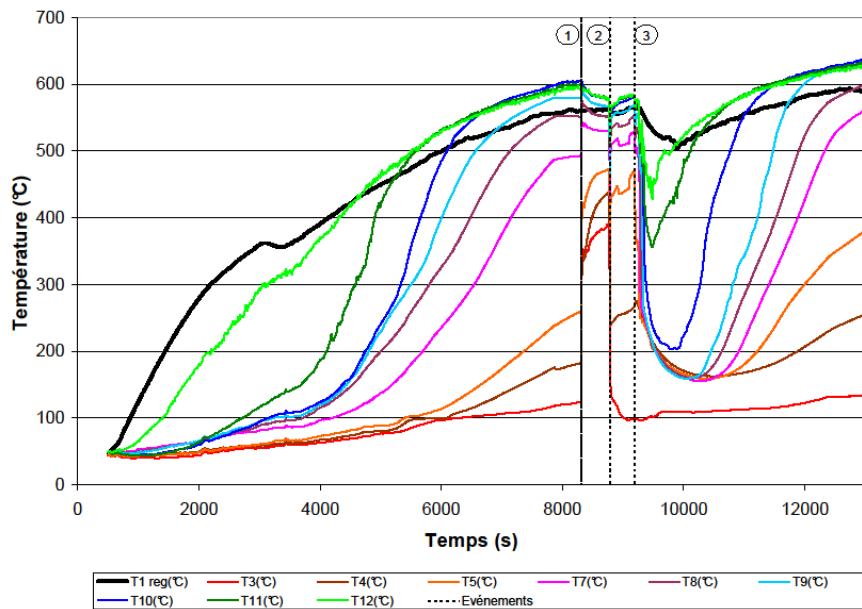


Fig. 5. L'évolution de la température dans le réacteur de séchage/pyrolyse

Initialement, le réacteur est rempli par un empilement de 4 litres de coke et 15 litres de combustible (environ 3 kg). Le lit de coke repose sur la trappe jusqu'à la hauteur du thermocouple (4) et le lit de combustible repose sur le lit de coke et dépasse légèrement le niveau du thermocouple (11).

Une fois la pyrolyse terminée, le lit de coke tombe dans le réacteur de réduction. Le réacteur de séchage/pyrolyse est alors rempli par 4 litres de coke suivis par la deuxième charge de 15 litres de combustible. On retrouve sur la Fig. 5 les trois étapes du changement de charge de combustible, marquées par la série “Événements” :

– à l'instant (1), la trappe mobile du caisson s'ouvre et le lit de coke tombe dans le réacteur de réduction. Toutes les températures mesurées augmentent. Un saut important est observable notamment pour les thermocouples T3, T4 et T5.

– à l'instant (2), les 4 litres de coke sont introduits dans le réacteur. Toutes les températures sont perturbées par la tombée du matériau, mais le thermocouple T3 enregistre la baisse la plus significative, car il est complètement couvert par le coke froid.

– à l'instant (3), la charge de 15 litres de bois est introduite dans le réacteur et toutes les températures baissent sous l'influence du matériau froid. La température au point T12 en haut du lit de bois baisse le moins et remonte le plus vite.

5.2. L'étage d'oxydation partielle

Sur la Fig. 6 nous avons tracé en fonction du temps le débit d'air primaire et de propane primaire (introduits dans le réacteur de combustion partielle), la température mesurée dans le réacteur de combustion partielle (T22) et la température du gaz à la sortie de ce réacteur (T25). On observe que la montée en température jusqu'à 1000°C n'est possible qu'avec l'apport d'énergie du propane. En son absence, la température (T22) semble se stabiliser entre 700°C et 800°C.

On peut noter un écart pratiquement constant entre la température à l'intérieur du brûleur (T22) et la température du gaz quittant le réacteur (T25), d'environ 200°C. L'écart est justifié par des pertes de chaleur entre les points de mesures, mais il semble aussi que la mesure à l'intérieur du réacteur (T22) soit perturbée par le rayonnement de la flamme. La température du gaz entrant dans le réacteur de réduction présente un maximum de 800°C environ lors de l'injection de propane. Elle se stabilise autour de 600°C en fonctionnement avec le gaz de pyrolyse seul, pour la quantité et le type de bois utilisé et pour le débit d'air imposé. Après 11000 secondes, le débit du gaz de pyrolyse baisse fortement car le processus touche à sa fin. En conséquence, les températures baissent significativement.

Une autre conclusion importante concerne la dépendance des températures au débit d'air. Trois maximums du débit d'air injecté dans le réacteur, en l'absence du propane, sont observables sur la Fig. 6 (un entre 6000 et 7000 secondes et deux entre 10000 et 12000 secondes). On retrouve trois maximums de température aux mêmes endroits sur l'axe du temps. Le mélange étant très riche, l'apport d'air permet la combustion de d'avantage de gaz de pyrolyse (notamment du CO), ce qui fait augmenter la température.

Une analyse du gaz en sortie du réacteur de combustion partielle, au niveau de la prise P2 (cf. Fig. 3), permet d'évaluer l'effet global du débit d'air injecté dans cette zone. La Fig. 7 montre l'évolution en fonction du temps de la composition du gaz et de son PCI (évalué à partir de la composition du gaz) ainsi que des débits d'air et de propane, pour la période d'évolution de la deuxième charge de bois.

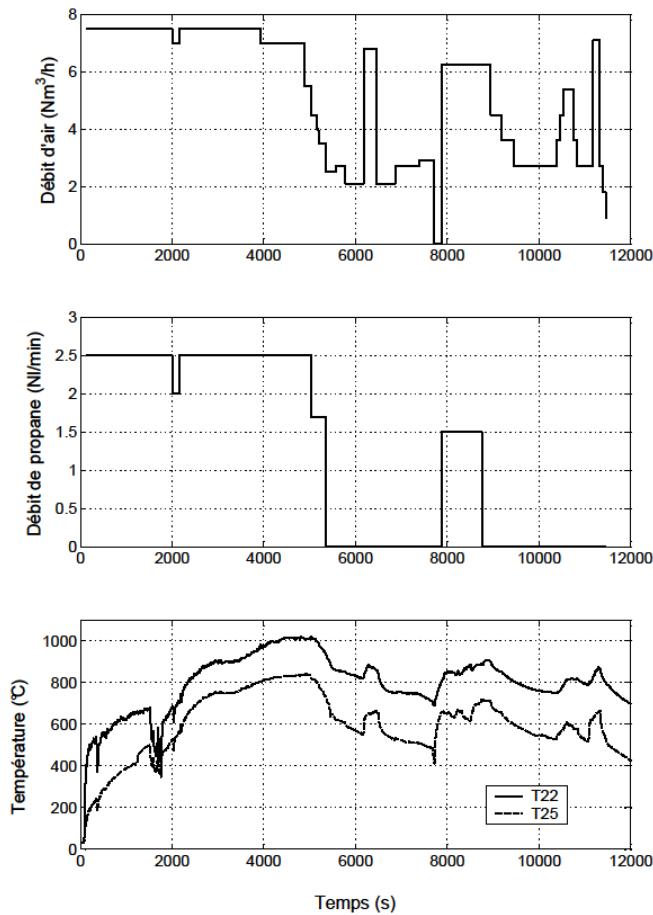


Fig. 6. Les débits et les températures dans la zone de combustion partielle

On observe que la teneur en CO du gaz de combustion partielle et généralement beaucoup plus importante que sa teneur en H₂. Cette situation est en accord avec les observations expérimentales de Paviet [6]. L'auteur estime que le craquage des goudrons provenant de la zone de pyrolyse, à environ 700°C, produit trois fois plus de CO que de H₂, en pourcentage volumique.

Entre 8500 et 9000 s, en début de pyrolyse de la charge de bois, le débit de propane est arrêté, mais le débit d'air reste au même niveau. Ceci constitue un maximum de débit d'air sans injection de propane. Si l'effet sur la température est une légère augmentation, l'effet sur le PCI est une forte diminution. Les concentrations de CO, H₂ et CH₄ baissent sensiblement car plus d'oxygène est disponible pour leur combustion et on observe une forte formation de CO₂. Le PCI remonte vers un maximum de 3.8 MJ/Nm³ avec la baisse du débit d'air et

favorisé par une augmentation de la production du gaz de pyrolyse (la pyrolyse vient de commencer et la production de gaz est en phase de croissance cf. Fig. 5).

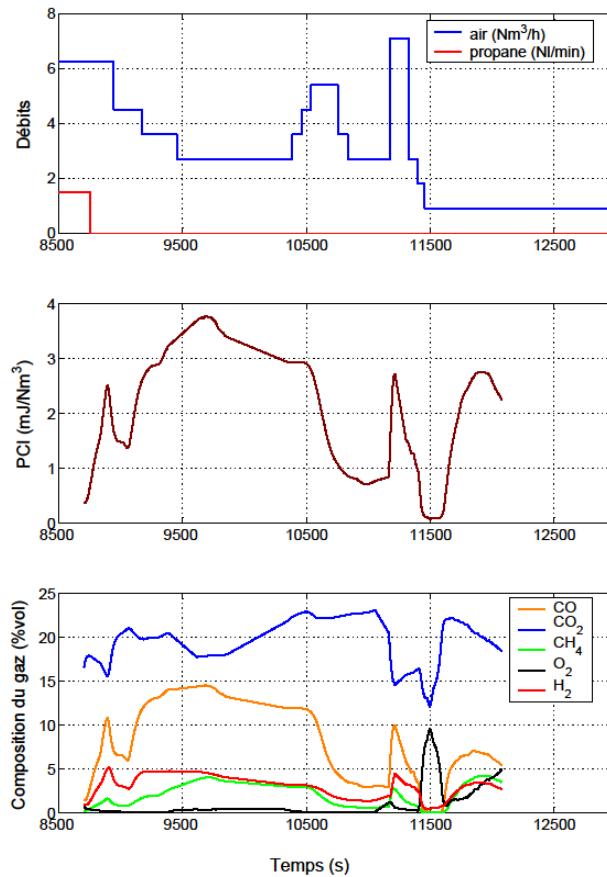


Fig. 7. Débits et composition du gaz de combustion partielle

Un deuxième maximum de débit d'air se trouve à 10500 secondes (Fig. 7). On observe un effet similaire sur la composition du gaz (baisse des concentrations de CO, H₂ et CH₄) avec une concentration de CO₂ qui reste quasi constante. En effet, l'augmentation de la production de CO₂ est compensée par l'effet de dilution de l'azote introduit avec l'air.

Les maximums de débit d'air à 10400 s et 11300 s respectivement se produisent sur la période de fin de pyrolyse, caractérisée par une faible production de gaz. On se retrouve donc dans une situation de mélange moins riche avec un excès d'air très important. En conséquence, les concentrations des gaz combustibles baissent considérablement et s'annulent et on observe la présence de

10% d'oxygène. En plus, la dilution à l'azote est clairement traduite par la concentration du CO₂ qui baisse.

5.3. L'étage de réduction du coke

La réduction du coke dans le gazogène pilote est étudiée dans deux situations distinctes : avec et sans l'utilisation du brûleur secondaire (Fig. 2). En effet, l'utilisation de ce brûleur est cruciale pour la réduction du carbone dans ce réacteur, par son apport de chaleur et de réactifs.

Un bilan de matière a été réalisé sur le coke du réacteur de réduction. Il montre que :

- sans utiliser le brûleur secondaire, seulement 4% de la masse de coke introduit dans le réacteur (avant l'expérience ou provenant de la première charge de combustible) est converti en gaz ;
- en revanche, l'utilisation de cet organe permet d'augmenter à 24% la masse de coke convertie en gaz.

Ce paramètre étant directement relié au rendement global de gazéification (rapport entre l'énergie du combustible et l'énergie du gaz de gazogène), on obtient donc une augmentation de l'efficacité de l'installation. La Fig. 8 montre l'allure du lit de coke après gazéification, dans les deux situations. En Fig. 8a, sans la combustion secondaire, on observe très peu de cendres formées à la surface du lit de coke. On observe beaucoup plus de cendres en Fig. 8b, quand le brûleur secondaire fonctionne.

La raison principale de ces différences de conversion est le niveau de température dans le réducteur. La température mesurée par le thermocouple T26 à la sortie du gaz du réacteur de réduction (en extérieur du réacteur, dans un tube sans isolation thermique) est représentative. Une comparaison des mesures du T26 dans les deux situations est montrée en Fig. 9. Sans la combustion secondaire, cette température monte jusqu'à 350°C au maximum et baisse même en dessous de 200°C. Toutes les données cinétiques [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] montrent qu'à ce niveau de température la réduction du carbone est pratiquement inexiste. Si le brûleur secondaire fonctionne, la température monte et se stabilise entre 400 et 500°C. Le niveau de température est ainsi plus important et les réactions de gazéification sont plus intenses que dans le cas précédent.

Dans le cas d'un fonctionnement avec combustion secondaire le gaz évoluant dans le réacteur de réduction est fortement dilué par l'azote. En conséquence, son PCI reste faible, ne dépassant pas le niveau de 3.5 MJ/Nm³. Les évolutions des débits dans les deux brûleurs, du PCI et de la composition du gaz, pendant la période de la deuxième charge de bois, sont montrées dans la Fig. 10.



(a) Sans combustion secondaire



(b) Avec combustion secondaire

Fig. 8. Le lit de coke après réduction

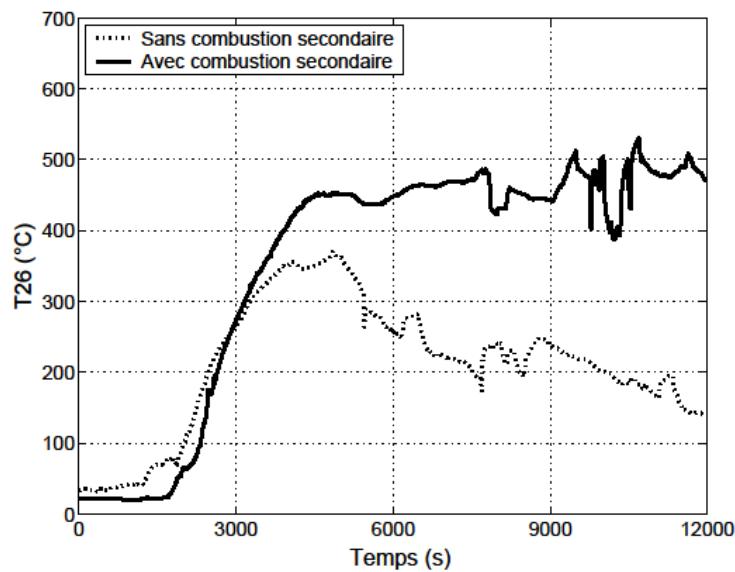


Fig. 9. Température du gaz en sortie de réduction

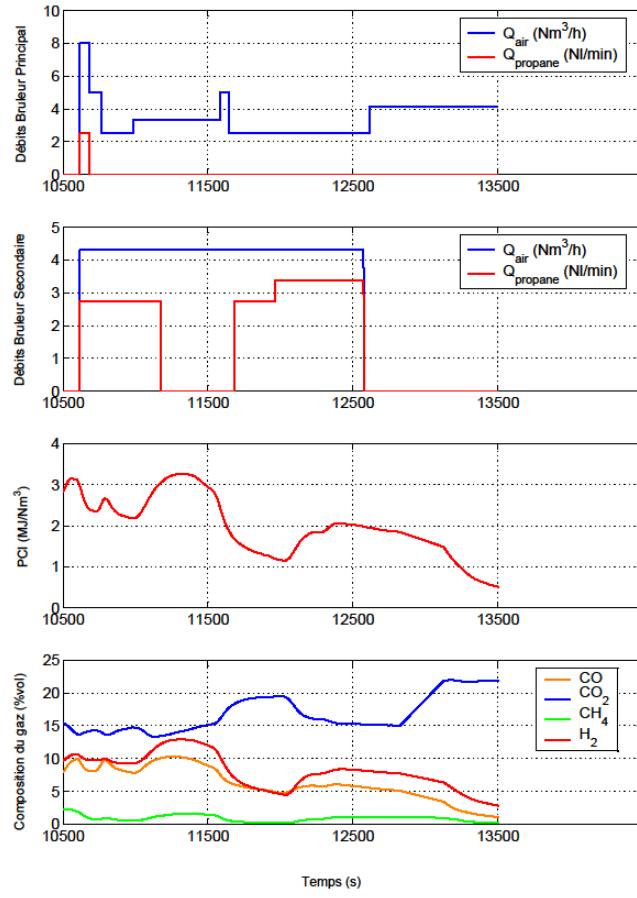


Fig. 10. Débits, PCI et composition du gaz de réduction

Sans combustion secondaire, la composition du gaz à la sortie du réacteur (à la sortie du condenseur avec bac à glace – cf. Fig. 2) de réduction est pratiquement identique à la composition du gaz sortant de la zone de combustion partielle (Fig. 7). En utilisant le brûleur secondaire, les réactions de réduction sont suffisamment intenses pour modifier la composition du gaz. On observe cette fois une production d'hydrogène plus importante que la production de monoxyde de carbone. Cette augmentation est due à la réaction de gazéification à l'eau qui, selon Mermoud [7], est beaucoup plus intense que celle de gazéification au dioxyde de carbone.

Une autre observation concerne le contrôle des réactions dans la zone de réduction avec le brûleur secondaire. Le débit de propane est arrêté autour de 11500 s et on observe, seulement 3 min plus tard, le début d'une baisse très importante du PCI du gaz. Deux effets se superposent durant l'arrêt du propane :

– La température baisse lentement, causant une diminution de l'intensité des réactions de réduction, défavorisées aussi par le manque des réactifs (H_2O et CO_2 de la combustion du propane). Ceci se traduit par une production de plus en plus faible d'hydrogène et de monoxyde de carbone, visible dans la Fig. 10 sur la composition du gaz.

– Le débit d'air dans le brûleur secondaire n'est pas arrêté en même temps que celui de propane, on se retrouve donc avec une injection d'air dans la zone de réduction. L'excès d'oxygène contribue à la combustion du H_2 et du CO et la teneur en CO_2 augmente considérablement. On constate que la teneur en H_2 baisse plus vite que celle du CO pour des raisons de cinétique chimique.

Une fois le débit de propane rétablit dans le brûleur secondaire, le PCI et la composition du gaz retrouvent leurs tendances normales, jusqu'à l'observation d'une baisse de la production de gaz de pyrolyse (celle-ci touchant à sa fin), à partir de 13000 secondes

6. Conclusions

Dans le cadre d'une approche purement exploratoire, l'investigation expérimentale de la gazéification avec le gazogène pilote dimensionné et construit dans le cadre de ces travaux ont permis l'évaluation des phénomènes physiques ayant lieu dans les trois zones principales de l'installation : la zone de séchage/pyrolyse, la zone de combustion partielle et la zone de réduction.

L'ensemble des températures mesurées dans le réacteur de pyrolyse, fonctionnant en régime "batch", permet de contrôler le processus et offre suffisamment d'informations pour laisser entrevoir une automatisation complète du transfert de la charge entre ce réacteur et celui de réduction.

Le réacteur de combustion partielle utilisé par Gerun [2] a été amélioré en ajoutant un éjecteur à air. Son rôle principal est d'établir le sens de circulation des gaz de pyrolyse du réacteur de pyrolyse vers le brûleur principal. Cette technique assure le passage des goudrons dans la zone de haute température, pour leur destruction par craquage et oxydation. Un contrôle de la température du processus, par l'injection d'air et du propane, s'est révélé possible, mais avec des répercussions importantes sur la composition du gaz obtenu.

Le réacteur de réduction a été testé dans deux configurations : avec et sans combustion secondaire de propane. Avec le brûleur secondaire, le taux de conversion du solide en gaz a été augmenté de 4 à 24%. Cette information rajoutée aux informations obtenues lors des test de sensibilité permet de conclure que le transfert de chaleur par rayonnement de la flamme du réacteur de combustion partielle vers la couche supérieure du lit de coke dans le réacteur de réduction a une forte influence sur le rendement de gazéification.

La qualité du gaz est également évaluée et on retrouve des valeurs pour le PCI de maximum 3.5 MJ/Nm³, due notamment à la dilution par l'azote et le dioxyde de carbone.

R E F E R E N C E S

- [1] *B. Gobel, U. Henriksen, B. Qvale, N. Houbak.* Dynamic modelling of char gasification in a fixed-bed, in Progress in thermochemical biomass conversion, Tyrol, Austria, 17-22 Sept. 2000, pp 92-108
- [2] *L. Gerun.* Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification. PhD thesis, Université de Nantes, 2007
- [3] *L. Gerun, M. Paraschiv, R. Vîjeu, J. Bellettire, M. Tazerout, B. Gobel, U. Henriksen.* Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier, in Fuel, **vol. 87**, June 2008, pp. 1383-1393
- [4] *R. Vîjeu, L. Gerun, M. Tazerout, C. Castelain, J. Bellettire,* Dimensional modelling of wood pyrolysis using a nodal approach, in Fuel, **vol. 87**, Nov. 2008, pp. 3292-3303
- [5] *F. Rurihose.* La gazéification des combustibles ligno - cellulosiques : modélisation du procédé à co-courant. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1992
- [6] *F. Paviet.* Vapo gazéification étagée des ordures ménagères. PhD thesis, Université de Technologie Compiègne, 2007
- [7] *F. Mermoud.* Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006
- [8] *P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla.* The CO₂ gasification kinetics of olive residue, in Biomass and Bioenergy, **vol 24**, 2003, pp. 151-161
- [9] *C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita.* The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, in Fuel, **vol. 82**, 2003, pp. 835-842
- [10] *T. Liliedahl, K. Sjostrom.* Modelling of char-gas reaction kinetics, in Fuel, 1997, **vol. 76**, pp. 29-37
- [11] *W. Klose, M. Wolki.* On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam, in Fuel, 2005, **vol. 84**, pp. 885-892
- [12] *M. Barrio, B. Gobel, H. Risnes, U. Henriksen, J.E. Hustad, L.H. Sorensen.* Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics, in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell, 2001
- [13] *M. Barrio, J.E. Hustad.* CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics, in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell, 2001
- [14] *J.R. Arthur.* Reactions between carbon and oxygen, in Transactions of the Faraday Society, **vol. 47**, 1951, pp. 164-178.