



HAL
open science

Etude d'une réaction exothermique en vue de sa mise en oeuvre dans un réacteur continu et intensifié

Wassila Benaissa, Nadine Gabas, Michel Cabassud, Michel Demissy, Douglas Carson

► To cite this version:

Wassila Benaissa, Nadine Gabas, Michel Cabassud, Michel Demissy, Douglas Carson. Etude d'une réaction exothermique en vue de sa mise en oeuvre dans un réacteur continu et intensifié. 10. Congrès de la Société Française de Génie des Procédés "Le génie des procédés vers de nouveaux espaces" (SFGP 2005), Sep 2005, Toulouse, France. pp.NC. ineris-00972505

HAL Id: ineris-00972505

<https://ineris.hal.science/ineris-00972505>

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude d'une réaction exothermique en vue de sa mise en œuvre dans un réacteur continu et intensifié

BENAISSA Wassila^{a,b}, GABAS Nadine^a, CABASSUD Michel^a, DEMISSY Michel^b et
CARSON Douglas^b

^aLaboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS-INPT-UPS
BP 1301, 5 Rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse Cedex1, France

^bINERIS (Institut National pour l'Environnement Industriel et les Risques)
Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la transposition d'un procédé batch à un procédé continu intensifié dans le cas d'une réaction fortement exothermique présentant un risque d'emballement thermique. La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est choisie comme cas d'étude. Dans un premier temps, l'utilisation d'outils de calorimétrie permet d'acquérir des données thermiques sur les réactifs et produits mis en jeu. Des expériences sont ensuite effectuées dans un calorimètre réactionnel afin de caractériser le comportement thermocinétique de la réaction : ces données sont utilisées pour valider le modèle cinétique issu de la littérature. La seconde étape du travail consiste en la détermination des conditions de mise en œuvre en sécurité de cette réaction dans un nouveau concept de « réacteur/échangeur » à la fois multifonctionnel, continu et de taille réduite. Un simulateur fournit le profil des différentes variables opératoires le long de la ligne réactionnelle du « réacteur/échangeur ». Il permet ainsi de montrer la faisabilité de la mise en œuvre de l'estérification tout en testant les limites du domaine de sécurité.

Mots-clés : intensification, sécurité, estérification, simulation.

1. Introduction

L'outil principal pour la mise en œuvre de synthèses chimiques dans le domaine de la chimie fine et pharmaceutique reste le réacteur discontinu. Toutefois, ces réacteurs, même s'ils offrent les caractéristiques de flexibilité et de polyvalence requises, présentent un certain nombre de limitations technologiques. En particulier, les mauvaises conditions d'évacuation de la chaleur dégagée par les réactions chimiques posent un grave problème de sécurité (Stoessel, 1993). Une alternative commence à se profiler du fait de l'évolution récente des micro/mini technologies. L'idée consiste à transposer les réactions dans des réacteurs continus de type piston et ayant une capacité d'échange thermique importante. Ceci permet alors de concentrer les réactifs, de limiter les quantités de solvant à traiter et d'obtenir un meilleur rendement ainsi qu'une meilleure sélectivité. Dans ce contexte, l'objectif de cette étude dédiée à la sécurité des procédés chimiques est de déterminer les conditions de mise en œuvre d'une réaction fortement exothermique, présentant un risque d'emballement thermique, dans un nouveau concept de réacteur intensifié, à la fois multifonctionnel, continu et de taille réduite. Cet appareil est conçu selon une structure modulaire par blocs, de type échangeur à plaques. L'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol a été choisie comme exemple d'application. Dans un premier temps, des essais effectués en microcalorimétrie et calorimétrie isotherme permettent de déterminer les plages de température dans lesquelles le risque d'explosion thermique est écarté. Une série d'expériences effectuée en calorimétrie réactionnelle permet ensuite de caractériser le comportement thermocinétique de la réaction. En parallèle de ces travaux expérimentaux, un programme de simulation a été développé afin de valider le modèle cinétique développé dans la littérature : réaction du second ordre lorsqu'elle n'est pas catalysée et comportement auto-accélération en présence d'acide sulfurique. La dernière étape du travail consiste en une campagne de simulations ayant pour but la détermination des conditions de mise en œuvre dans le « réacteur/échangeur » intensifié.

2. Cas d'étude : l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol

2.1 Généralités

L'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol conduit à la formation de propionate de butyle et d'acide propionique (cf. figure 1). Cette synthèse est exothermique : son enthalpie de réaction a été évaluée par Ubrich et al. (1999) : $\Delta H_r = -62,5 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Elle est de plus relativement simple à mettre en œuvre et s'effectue en milieu homogène. Cette réaction constitue donc un exemple d'application pertinent dans les études relatives à l'évaluation du risque chimique (Snee et al., 1992).

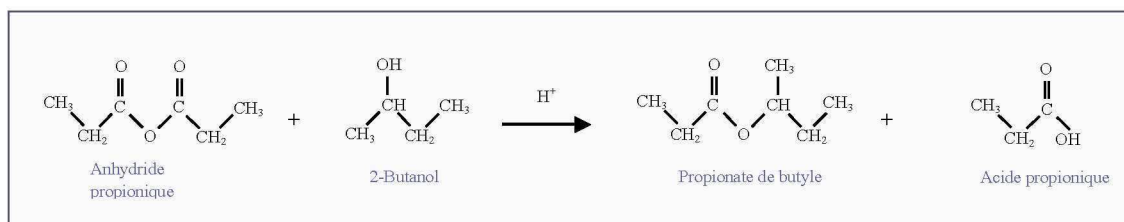


Figure 1. Schéma réactionnel de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol

D'autre part, selon Galvan et al. (1996), le comportement cinétique change selon que l'on opère avec ou sans catalyseur : la vitesse de réaction est du second ordre en l'absence d'acide fort et est de type auto accélérée en présence d'acide sulfurique.

2.2 Réaction non catalysée

Lorsque la réaction n'est pas catalysée, Galvan et al. (1996) ont mis en évidence une cinétique lente ainsi qu'une loi de vitesse d'ordre 2 :

$$r = k_1 \cdot C_{anhp} \cdot C_{2b} \quad (1) \quad \text{Avec} \quad k_1 = 5,36178 \cdot 10^7 \cdot \exp(-80478,64/(R \cdot Tr)) \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 k_1 \quad : \text{constante de vitesse (L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\
 R \quad : \text{constante des gaz parfait (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 Tr \quad : \text{température du mélange réactionnel (K)} \\
 C_{anhp} \quad : \text{concentration en anhydride propionique (mol.L}^{-1}) \\
 C_{2b} \quad : \text{concentration en 2-butanol (mol.L}^{-1})
 \end{array} \right.$$

2.3 Réaction catalysée

En présence d'acide sulfurique, Zaldivar et al. (1993) observent les comportements suivants :

- La vitesse de réaction semble être proportionnelle à la concentration d'acide sulfurique,
- La vitesse de réaction augmente lorsque la concentration en acide propionique croît, provoquant de fait un comportement de type auto accélérant (cf. équations (4) et (5)),
- Après avoir atteint une certaine concentration, l'acide propionique n'influence plus la vitesse de la réaction

Les différents mécanismes étant relativement complexes, un modèle empirique a été élaboré postulant l'existence de deux catalyseurs ($cat1, cat2$) (Dhanuka et al., 1977). La transformation du catalyseur initial ($cat1 \rightarrow cat2$) a été développée en tenant compte de la fonction d'acidité (Haldar et Rao, 1992).

Ainsi, la vitesse de réaction due à la réaction principale s'écrit (Galvan et al., 1996) :

$$r_1 = (k_1 + k_2 \cdot C_{cat1}) \cdot C_{anhp} \cdot C_{2b} + k_3 \cdot C_{cat2} \cdot C_{anhp} \quad (3)$$

On tient compte également de la vitesse de réaction due à la formation du second catalyseur:

$$r_{cat} = k_4 \cdot 10^{-Hr} \cdot C_{cat1} \cdot C_{2b} \quad (4)$$

Enfin, la fonction d'acidité a pour expression :

$$Hr = -(p_1 \cdot C_{cat1} + p_2 \cdot C_{acP}) \cdot \left(p_3 + \frac{P_A}{Tr} \right) \quad (5)$$

L'ensemble des constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhenius :

$$k_i = ko_i \cdot \exp(-Ea_i / (R \cdot Tr)) \quad (6)$$

- ko_i : facteurs pré-exponentiels
- Ea_i : énergie d'activation (J.mol⁻¹)
- C_{acP} : concentration en acide propionique (mol.L⁻¹)

Les valeurs des paramètres cinétiques sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. Paramètres cinétiques des équations (1) à (5). (Zaldivar et al., 1993).

<i>i</i>	ko_i	Ea_i (J.mol ⁻¹)	p_i
1	$5,36178 \cdot 10^7$ ^a	80478,64	$2,002 \cdot 10^{-1}$
2	$2,8074 \cdot 10^{10}$ ^b	79159,5	$3,205 \cdot 10^{-2}$
3	$3,9480 \cdot 10^{10}$ ^a	69974,6	-21,3754
4	$1,4031 \cdot 10^8$ ^a	76617,2	12706

^a L.mol⁻¹.s⁻¹

^b L².mol⁻².s⁻¹

3. Etudes calorimétriques préliminaires

3.1 Microcalorimétrie DSC

La DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) est une technique de microcalorimétrie qui permet de tester préalablement des échantillons de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes et qui feront par la suite l'objet d'études plus approfondies. Cette méthode d'analyse fournit en outre les conditions d'apparition d'une exothermie ainsi que l'énergie thermique rapportée à l'unité de masse de l'échantillon. Une première série d'expériences a été effectuée sur les réactifs et produits purs mis en jeu lors de la synthèse. Chaque échantillon analysé est soumis à un balayage en température de 0 °C à 400 °C suivant une loi de chauffe de 5°C/min. Les résultats concernant les produits purs, rapportés dans le tableau 2, fournissent la température à partir de laquelle il y a risque de décomposition ainsi que l'énergie dégagée au cours de celle-ci. Ces valeurs sont comparées aux données de référence disponibles dans la littérature.

Tableau 2. Mesures effectuées dans le microcalorimètre DSC pour les produits purs comparées aux données issues de la littérature (Perry et al. 1997).

Produits Purs	Masse (mg)	Tonset ^a (°C)	Tmax ^b (°C)	ΔH_{dec} (J/g)	Tonset _{bib} ^d (°C)
2-Butanol	2,54	183,5	187,0	- 42	184,6
Anhydride propionique	2,22	~ 155	167,5	- 47	154
Acide propionique	1,82	188,4	209,8	- 35	186,6
Propionate de butyle	2,05	~ 170	174,2 – 209,2	- 70	----

^a Tonset : température de début de décomposition (°C)

^b Tmax : température qui correspond au maximum du pic de décomposition (°C)

^c ΔH_{dec} : enthalpie de décomposition (J.g⁻¹)

^d Tonset_{bib} : température de début de décomposition, données bibliographiques

Un essai complémentaire a porté sur un mélange équimassique (1,10 mg) des deux réactifs, selon les mêmes conditions opératoires (cf. figure 2).

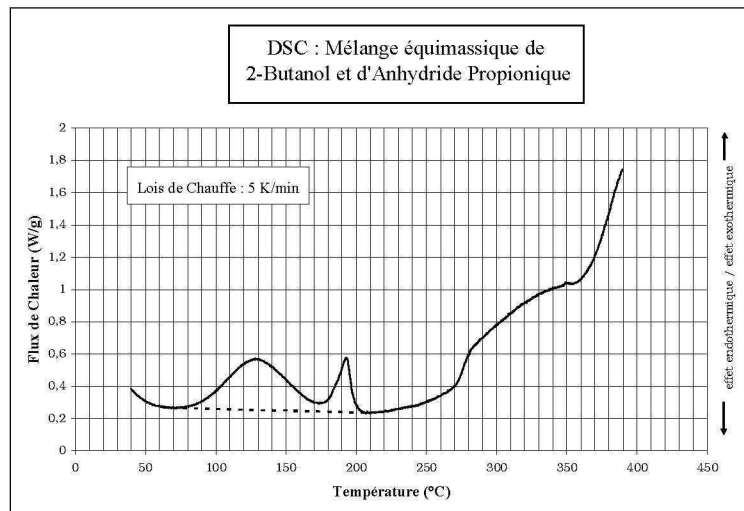


Figure 2. Essai en microcalorimétrie DSC pour un mélange équimassique de 2-butanol et d'anhydride propionique

La courbe de la figure 2, décrivant l'évolution du flux de chaleur (exprimé en $W.g^{-1}$) en fonction de la température (exprimée en $^{\circ}C$) présente deux pics : le premier correspond à la réaction principale et le deuxième à la réaction de décomposition du mélange. D'après les données du tableau et de la figure n°2, on déduit que la température du milieu réactionnel ne doit pas excéder $150^{\circ}C$, pour éviter toute décomposition du mélange.

3.2 Calorimétrie isotherme C80

Lors de la mise en œuvre de la réaction étudiée dans un réacteur discontinu, Alos et al. (1996) ont remarqué un effet endothermique lors de la dilution de l'anhydride propionique dans le 2-butanol.

Afin de quantifier cet effet, le calorimètre isotherme C80 a été utilisé. Sa cellule de retournement permet de mélanger les deux réactifs préalablement chauffés à une température identique de $40^{\circ}C$. La cinétique de la réaction d'estérification est lente en l'absence de catalyseur, les effets thermiques observés après la mise en contact immédiate des produits est donc majoritairement due aux effets de la dilution. Le résultat obtenu (cf. figure 3) se présente sous la forme d'une courbe représentant l'évolution du flux de chaleur au cours du temps. L'enthalpie de mélange est alors estimée à $22,1 J.g^{-1}$ soit $3,7 kJ.mol^{-1}$. Ce qui est en accord avec la littérature et qui représente 6 % de l'enthalpie de réaction.

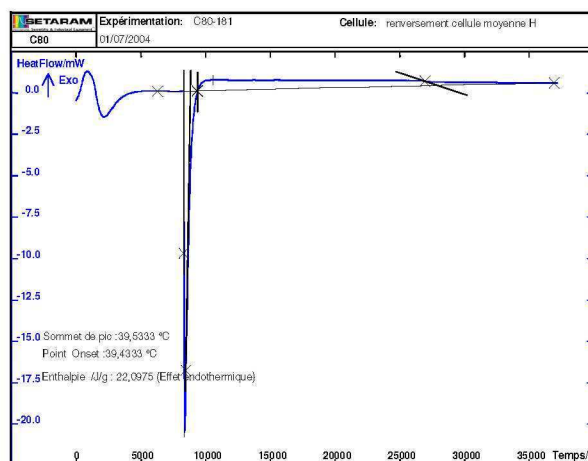


Figure 3. Essai dans le calorimètre isotherme C80 : mélange équimolaire de 2-butanol et d'anhydride propionique

4. Ecriture du modèle cinétique

4.1 Introduction

La détermination de la loi cinétique est indispensable afin de prévoir le comportement de la réaction lors de sa mise en œuvre dans le procédé intensifié continu. En ce sens, l'écriture d'un programme de simulation est apparue nécessaire afin de valider le modèle cinétique proposé dans la littérature et détaillé dans le paragraphe 2.

4.2 Modélisation du système

L'unité de production choisie afin de simuler la synthèse étudiée correspond à un réacteur semi continu équipé d'une agitation mécanique, d'une double enveloppe permettant de réguler la température du milieu réactionnel ainsi que d'une alimentation. Le pied de cuve est initialement constitué du premier réactif (2-butanol) et d'acide sulfurique dans le cas où la réaction est catalysée. La procédure expérimentale modélisée au sein du programme suit deux étapes principales : la première correspond à l'ajout du second réactif (anhydride propionique) et la seconde au déroulement propre de la réaction à partir de la fin de cet ajout. Le système étudié est isotherme et tient compte des hypothèses suivantes :

- Le système est parfaitement agité : la température ainsi que l'ensemble des propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sont uniformes,
- La température du milieu réactionnel est constante et ne subit aucune fluctuation,
- Les réactions chimiques ont lieu uniquement en phase homogène liquide,
- On néglige la variation du volume due au mélange (phénomène de compression ou de dilatation).

4.3 Modèle mathématique

Le modèle mathématique est issu de l'écriture en régime transitoire des bilans matière. Le programme permet alors de déterminer le profil des concentrations ainsi que celui du volume au cours du temps. L'évolution dynamique du système est décrite par le système d'équations différentielles suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_{2but}}{\partial t} = -r_1 \cdot V \quad (6) \\ \frac{\partial n_{anhP}}{\partial t} = d_{anhP} - r_1 \cdot V \quad (7) \\ \frac{\partial n_{propB}}{\partial t} = r_1 \cdot V \quad (8) \\ \frac{\partial n_{acP}}{\partial t} = r_1 \cdot V \quad (9) \\ \frac{\partial n_{cat1}}{\partial t} = r_{cat} \cdot V \quad (10) \\ \frac{\partial n_{cat2}}{\partial t} = -r_{cat} \cdot V \quad (11) \\ \frac{\partial V}{\partial t} = dv \quad (12) \end{array} \right.$$

Avec,	
n_{2but}	: Nombre de moles de 2-butanol
n_{anhP}	: Nombre de moles d'anhydride propionique
n_{propB}	: Nombre de moles de propionate de butyle
n_{acP}	: Nombre de moles d'acide propionique
n_{cat1}	: Nombre de moles de catalyseur 1
n_{cat2}	: Nombre de moles de catalyseur 2
V	: Volume réactionnel (m^3)
d_{anhP}	: Débit molaire d'anhydride propionique ($mol.s^{-1}$)
dv	: Débit volumique ($m^3.s^{-1}$)

Les conditions initiales sont alors les concentrations, le volume réactionnel ainsi que le débit d'ajout du second réactif.

5. Mise en œuvre expérimentale dans le calorimètre de réaction RC1 et validation du modèle cinétique

5.1 Protocole expérimental

Dix expériences ont été réalisées dans le calorimètre de réaction RC1 en verre, d'une capacité de 2 L, en faisant varier la température du milieu réactionnel de 30 à 70 °C et la fraction massique d'acide sulfurique (w_{sul} en %) calculée par rapport à la masse initiale de 2-butanol de 0 à 0,8 %. Le protocole opératoire

utilisé est le suivant : après avoir introduit 6,86 moles de 2-butanol, ainsi qu'une quantité définie d'acide sulfurique, la vitesse d'agitation est fixée à 200 tours/min. Lorsque l'équilibre est atteint entre la température du réactif et celle de la double enveloppe, 6,86 moles d'anhydride propionique sont additionnées au milieu réactionnel en mode automatique sur une durée de 15 minutes. En mode isotherme, la température du réacteur est maintenue constante par régulation de la température de la double enveloppe. Cependant, il est apparu nécessaire d'ajouter le second réactif en plusieurs fois, lorsque le dégagement de chaleur instantané risquait de dépasser la capacité de refroidissement du calorimètre. Dans ce cas, la quantité totale du second réactif est uniformément répartie entre les différents ajouts.

5.2 Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats a été réalisée grâce au logiciel WinRC[®] (2000). Celui-ci permet d'une part, d'avoir accès aux variables mesurées en ligne au cours des expériences et d'autre part de calculer hors ligne, les bilans massique et thermique. Au terme de chaque expérience, le logiciel détermine la chaleur dégagée par la réaction au cours du temps (Q_r en W). L'intégration de cette courbe sur un domaine préalablement délimité par l'utilisateur permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie de réaction (ΔH_r en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le logiciel calcule également la conversion thermique (X en %) sur le domaine d'intégration. A titre d'exemple, la figure 4 montre les profils de ces deux grandeurs pour une expérience réalisée à 30 °C et avec une fraction massique d'acide sulfurique de 0,6 %.

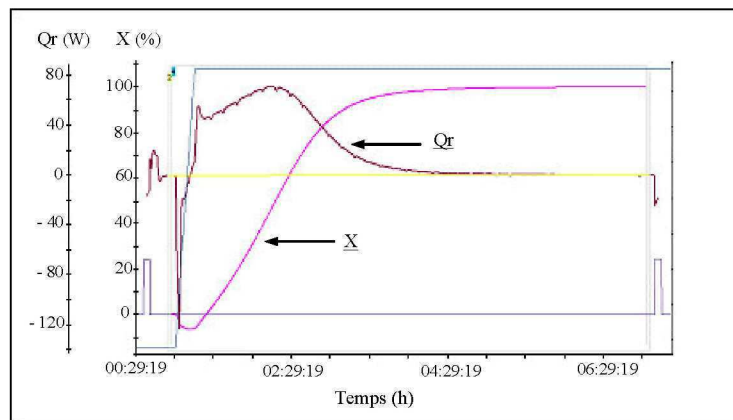


Figure 4. Exemple de profils de chaleur dégagée et de conversion, déterminés par le logiciel WinRC[®] ($T_r=30^\circ\text{C}$, $w_{\text{sul}}=0,6\%$)

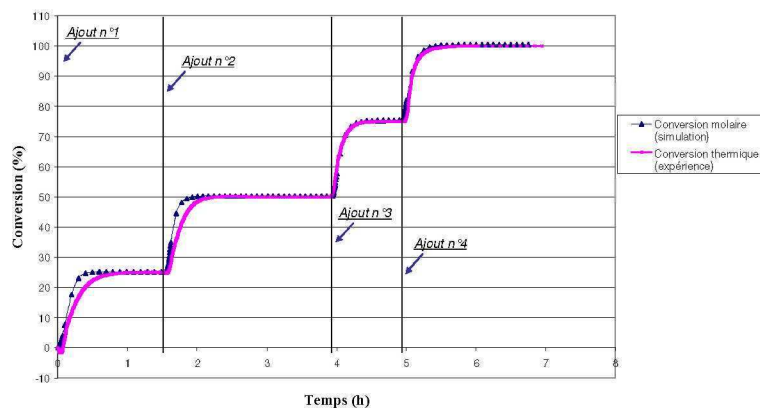


Figure 5. Profils des conversions obtenus par le programme de simulation et le logiciel WinRC[®] ($T_r=50^\circ\text{C}$, $w_{\text{sul}}=0,8\%$)

5.3 Validation du modèle cinétique

Dans l'hypothèse où la chaleur dégagée est due uniquement à la réaction principale, la conversion thermique peut être assimilée à la conversion molaire. Ainsi, les courbes de conversion thermique calculées par le logiciel sont comparées aux courbes de conversion molaire obtenues par simulation. Un exemple est donné figure 5. La quasi superposition des courbes permet de valider le modèle cinétique.

6. Détermination des conditions de mise en œuvre de la réaction d'estérification dans un réacteur continu intensifié

6.1 Description du « Réacteur/Echangeur » OPR (Open Plate Reactor)

Après avoir caractérisé les comportements thermique et cinétique de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, l'objectif est maintenant d'étudier les conditions de mise en œuvre de cette réaction dans le réacteur OPR (Open Plate Reactor) développé par la société Alfa Laval, qui est à la fois multifonctionnel, continu et de taille réduite. Cet appareil est conçu selon une structure modulaire par blocs de type échangeur à plaques (cf. figure 6). Chaque bloc est constitué d'une plaque permettant l'écoulement des réactifs, catalyseur et produits (zone de réaction) comprise entre deux plaques contenant le fluide utilité (zone de refroidissement). Cette technique innovante de « réacteur/échangeur » permet d'obtenir une grande surface d'échange et une meilleure maîtrise des échanges thermiques (Devatine et al., 2003). Le pilote est composé de trois blocs d'une capacité totale de 1,5 L. Des études hydrodynamiques préliminaires ont montré que pour un débit de réactifs de $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, le réacteur présentait un comportement parfaitement piston. Le débit de fluide de refroidissement peut atteindre $5 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

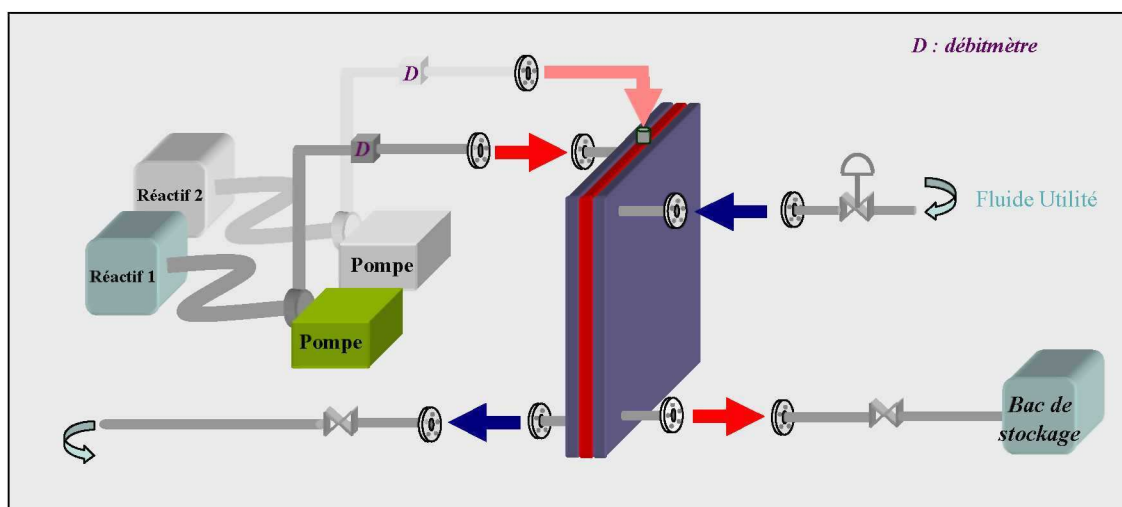


Figure 6. Schéma simplifié d'un bloc du « réacteur/échangeur » OPR

6.2 Simulations

Avant la mise en œuvre expérimentale, nous avons utilisé un simulateur spécifique afin de montrer la faisabilité de la mise en œuvre en sécurité de la réaction étudiée dans l'OPR. Ce simulateur, développé à partir de l'écriture en régime transitoire des bilans matière et énergie, tient compte de la géométrie du « réacteur/échangeur » et fournit la température du fluide de refroidissement sur l'ensemble des trois blocs ainsi que les profils de températures et de conversion le long de la ligne réactionnelle. Des simulations ont été réalisées en faisant varier la quantité d'acide sulfurique ainsi que la température et le débit du fluide de refroidissement en entrée du réacteur. Elles ont permis de déterminer des conditions opératoires conduisant à un rendement de 30 % : la figure 7 montrent les résultats obtenus pour un pilote étudié composé de trois blocs, ce qui correspond à un temps de séjour des réactifs de 1,5 minutes, la température de l'utilité étant fixée à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ et la fraction massique d'acide sulfurique à 1 %. Il est alors possible d'agir sur les conditions opératoires (température du fluide utilité, concentration de

catalyseur,...) ainsi que sur le nombre de blocs du « réacteur/échangeur » afin d'augmenter la conversion en sortie.

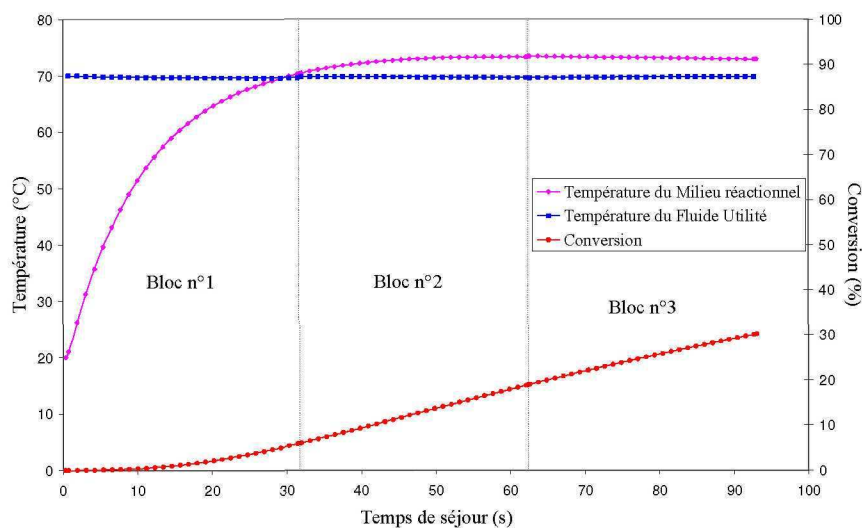


Figure 7. Profils de température et de conversion le long du réacteur OPR

7. Conclusion

La détermination des comportements thermique et cinétique de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, a permis d'envisager la transposition de cette réaction dans un réacteur intensifié continu et d'établir des conditions de fonctionnement en sécurité pour cette synthèse. Les résultats présentés dans cette étude ont démontré la faisabilité du passage discontinu/continu. La prochaine phase consistera en la mise en œuvre expérimentale de la réaction dans l'OPR.

Références

- Alos, M.A., J.M. Zaldivar, F. Strozzì, R. Nomen et J. Sempere, 1996, Application of parametric sensitivity to batch process safety : theoretical and experimental studies, *Chemical Engineering Technology*, 19, 222-232.
- Devatine, A., L. Prat, P. Cagnet, M. Cabassud et F. Chopard, 2003, Process Intensification : Performances Evaluation of a New Concept « Open Plate Reactor », 4th European Congress of Chemical Engineering – ECCE 4, Granada, Spain.
- Dhanuka, V.R., V.C. Malshe et S.B. Chandalia, 1977, Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts : re-interpretation of published data, *Chemical Engineering Science*, 32, (5), 551-556.
- Galvan, I.M., J.M. Zaldivar, H. Hernandez et E. Molga, 1996, The use of neural network for fitting complex kinetic data, *Computers & Chemical Engineering*, 20(12), 1451-1465.
- Haldar, R. et D.P. Rao, 1992, Experimental studies on parametric sensitivity of a batch reactor, *Chemical Engineering Technology*, 15, 34-38.
- Perry, R.H., D.W. Green et J.O. Maloney, 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, MacGraw-Hill Professional.
- Snee, T.J., H. Barcons, H. Hernandez et J.M. Zaldivar, 1992, Characterisation of an exothermic reaction using adiabatic and isothermal calorimetry, *Journal of Thermal Analysis*, 38, 2729-2747.
- Stoessel, F., 1993, What is your thermal risk ?, *Chemical Engineering Progress*, 68-75.
- Ubrich, O., B. Srinivan, P. Lerena, D. Bonvin et F. Stoessel, 1999, Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints ; Experimental study, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 12, 485-493.
- WinRC[®], 2000, Mettler Toledo, The RC1[®] System, Operating instructions and user guide.
- Zaldivar, J.M., H. Hernandez, E. Molga, I.M. Galvan et F. Panetsos, 1993, The use of neural networks for the identification of kinetic functions of complex reactions, *Proceedings of the third european symposium on computer aided process engineering, ESCAPE 3, Graz, Austria*, 42-46.