

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/ChUR2020226

Состав продуктов низкотемпературной деструкции асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков

Д. С. КОРНЕЕВ^{1,2}, Г. С. ПЕВНЕВА¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: korneevds90@mail.ru

²Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск (Россия)

Аннотация

Проведена оценка способности асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков генерировать низко- и высокомолекулярные компоненты в процессе термолиза при 290 °С. Установлено, что конверсия асфальтенов превышает 99 мас. % вне зависимости от степени их преобразований при ректификации тяжелой нефти. Асфальтены нефти генерируют максимальное количество смолистых веществ (21.4 мас. %), тогда как асфальтены мазута и гудрона – 9.4 и 7.3 мас. % соответственно. Показано, что термические превращения асфальтенов в процессе ректификации тяжелой нефти приводят к отщеплению от их молекул крупных структурных фрагментов, тем самым снижая способность асфальтенов генерировать смолистые вещества при 290 °С. При этом уплотняется молекулярная структура асфальтенов, что обуславливает увеличение их склонности к образованию коксоподобных продуктов в процессе низкотемпературного термолиза, выход которых для асфальтенов нефти, мазута и гудрона составляет 42.1, 54.4 и 58.1 мас. % соответственно. Установлено, что термические превращения асфальтенов в процессе ректификации тяжелой нефти не оказывают значительного влияния на их способность генерировать газ и масла при термической деструкции. Результаты проведенного исследования необходимо учитывать при разработке новых и модернизации существующих технологий первичной переработки тяжелого нефтяного сырья.

Ключевые слова: тяжелая нефть, мазут, гудрон, нефтяные остатки, асфальтены, состав, структура, деструкция, превращения, термическая стабильность, низкотемпературный термолиз

ВВЕДЕНИЕ

Современная тенденция сокращения запасов легких нефтей и увеличения мировых объемов добычи тяжелых и битуминозных нефтей [1, 2] приводит к возникновению ряда проблем в процессах нефтепереработки, обусловленных высоким содержанием в сырье смолисто-асфальтеновых веществ [3]. Основные причины проблем переработки тяжелых нефтей связаны со склонностью молекул асфальтенов к самоассоциации, образованию надмолекулярных структур и частиц различной дисперсности [4, 5]. Особенности химической природы асфальтенов определяют их свойства, а также закономерно-

сти поведения в термических и термодинамических процессах, широко исследуемые в настоящее время [6–9]. Изучение превращений асфальтенов проводится, как правило, при температурах выше 400 °С [10–12]. Это связано с высокой реакционной способностью асфальтенов в данных условиях за счет лабильности большинства ковалентных связей в их молекулах, тогда как до 350–400 °С асфальтены характеризуются термической устойчивостью с сохранением молекулярной структуры [13, 14]. Однако в ряде исследований указывается, что начало термической деструкции асфальтенов происходит при температурах около 100 °С с интенсификацией их разложения при последу-

ющем нагревании до 350 °С с образованием газообразных веществ, жидких углеводородов, смол и нерастворимого углеродистого остатка [15–19]. Склонность асфальтенов к термическим превращениям при низких температурах приводит к образованию дополнительных количеств смолисто-асфальтеновых веществ уже на стадии ректификации тяжелой нефти при атмосферном и остаточном давлениях, что недопустимо с точки зрения рационального использования тяжелого углеводородного сырья [20, 21]. В связи с этим необходимо расширение представлений о превращениях асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков в низкотемпературных процессах для создания эффективных технологий переработки тяжелых и битуминозных нефтей.

Целью данной работы является оценка способности асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков генерировать низко- и высокомолекулярные компоненты в процессе низкотемпературной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось на примере асфальтенов, выделенных из нефти Усинского месторождения, остатка атмосферно-вакуумной перегонки усинской нефти (мазут), остатка вакуумной перегонки мазута (гудрон). Нефтяные остатки получены путем ректификации исходной нефти по ГОСТ 11011-85 с использованием аппарата АРН-2 (Россия). В процессе фракционирования нефти максимальная температура кубового остатка колонны не превышала 290 °С.

Асфальтены нефти и нефтяных остатков получены традиционным способом, заключающемся в выпадении асфальтенового осадка при добавлении *n*-гексана к навеске образца в массовом соотношении 40 : 1. Полученный раствор фильтровался, после чего асфальтеновый осадок очищался от деасфальтенизата *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 18 ч. Очищенные асфальтены извлекались из фильтра хлороформом и сушились до постоянной массы. Полученное сухое вещество дополнительно растворялось в минимальном количестве хлороформа и переосаждалось *n*-гексаном с целью высвобождения низкомолекулярных компонентов, соосажденных в процессе выделения асфальтенов. Процедура очистки переосажденных асфальтенов соответствовала методике, описанной выше. Путем многократного переосаждения асфальтенов

установлено, что доля соединений, “захваченных” ими в процессе образования осадка, не превышает 3 мас. %.

Термолиз асфальтенов проводился при температуре 290 °С в токе инертного газа (N₂) с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны. Масса навески образца составляла 7 г. Выбор температуры термолиза обусловлен результатами предыдущего исследования [21], свидетельствующими об активных термических превращениях асфальтенов в процессе ректификации тяжелой нефти, кубовый остаток которой нагревался до температуры не более 290 °С. Таким образом, именно в данных условиях представляет интерес оценка способности асфальтенов остатков генерировать низко- и высокомолекулярные соединения.

Проведение термолиза асфальтенов в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны позволяет минимизировать протекание вторичных реакций и оценить истинный потенциал объектов исследования как источника низкомолекулярных углеводородов.

Разделение продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов проводилось по агрегатному состоянию, а также по принципам растворимости и сорбционной способности. Мальтены, выделенные из продуктов деструкции асфальтенов, разделялись на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагеля марки АСК в качестве неподвижной фазы. Элюирование масел проводилось смесью *n*-гексана и бензола в объемном соотношении 4 : 1. Смолистые вещества выделялись смесью этанола и бензола в объемном соотношении 1 : 1. Твердые продукты термолиза разделялись на растворимые в хлороформе асфальтены и нерастворимый коксоподобный остаток. Полученные масла, смолы, остаточные асфальтены и коксоподобные вещества доводились до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу, после чего определялось их массовая доля в продуктах термолиза асфальтенов. Выход газа определялся по разности с учетом содержания всех образующихся продуктов.

Для асфальтенов рассчитывались структурные параметры их усредненных макромолекул методом структурно-группового анализа (СГА) [22], разработанного В. Ф. Камьяновым в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН). Структурно-групповой анализ основан на совместном использовании данных об элементном

составе и средней молекулярной массе исследуемых веществ, а также результатов их анализа методом ЯМР ^1H . Среди рассчитанных методом СГА параметров макромолекул асфальтенов в работе представлены f_a , f_n , f_p – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно.

Определение элементного состава исходных асфальтенов, а также выделенных из продуктов термолиза проводилось с использованием СНNSO-анализатора Vario el Cube (Германия) методом сжигания образца при 1200 °С и хроматографическим анализом образующихся газов.

Средние молекулярные массы исходных и термически превращенных асфальтенов измерялись криоскопическим методом в нафталине с использованием прибора “Крион”, разработанного в ИХН СО РАН. Концентрация асфальтеновых веществ в нафталине составляла 0.5 мас. %.

Спектры ЯМР ^1H асфальтенов регистрировались с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-400 (США), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Концентрация асфальтенов в CDCl_3 составляла 1 мас. %.

Флэш-пиролиз нерастворимых коксоподобных продуктов термолиза асфальтенов проводился при 750 °С (1.5 мин) с использованием пиролитической приставки Pyroprobe 5000 Series (США). Анализ летучих продуктов проводился при помощи газового хроматографа HP 6890 (США) с масс-селективным детектором. Для разделения продуктов флэш-пиролиза использовали хроматографическую колонку HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенной фазы 0.25 мкм. Температурная программа газового хроматографа: 40 °С (4 мин) → 5 °С/мин до 290 °С → 290 °С (10 мин). Масс-спектрометр характеризуется следующими рабочими параметрами: ионизирующее на-

пряжение 70 эВ, сила тока эмиссии 200 мкА, температура ионного источника 230 °С, квадратура – 150 °С, интерфейса – 300 °С. Идентификация соединений проводилась по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме, m/z : 55 (алкены), 57 (алканы), 69 (циклопентаны), 83 (циклогексаны), 123, 149, 163, 177, 191, 205 (терпаны), 217, 218 (регулярные стераны), 91, 105, 119, 133 (алкилбензолы), 128, 142, 156, 170 (нафталины), 178, 192, 206, 220, 234 (фенантрены), 134, 147, 161, 175, 189 (бензотиофены), 184, 198, 212, 226, 240 (дибензотиофены), 202 (пирен, флуорантен), 228 (хризен, трифенилен, бенз[а]антрацен).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущей работе [21] авторами показано, что в процессе ректификации тяжелой нефти при атмосферном давлении до получения мазута дополнительно образуется 1.2 мас. % асфальтенов и 4.3 мас. % смолистых веществ. Дальнейший отбор низкокипящих фракций при остаточном давлении приводит к новообразованию 2.9 мас. % асфальтенов и 18.9 мас. % смол (табл. 1). Результаты анализа элементного состава исходной нефти и нефтяных остатков свидетельствуют о перераспределении водорода между легкими и тяжелыми фракциями, а также о непропорциональном изменении содержания гетероэлементов в кубовом остатке при первичной переработке тяжелой нефти. Так, содержание серы в нефти, мазуте и гудроне практически равное и колеблется в диапазоне 1.95–1.98 мас. % в отличие от кислорода, содержание которого в мазуте выше, чем в нефти и гудроне, на 0.15 и 0.09 мас. % соответственно (см. табл. 1). На основании полученных данных сделан вывод об интенсивном протекании химических реакций между нефтяными компонентами

ТАБЛИЦА 1

Состав нефти, мазута и гудрона

Объект	Содержание, мас. %							$\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$
	Смолы		Асфальтены		Гетероэлементы			
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	N	S	O	
Нефть	18.0	–	8.1	–	0.63	1.98	0.47	1.68
Мазут	29.1	24.8	12.4	11.2	0.78	1.95	0.62	1.34
Гудрон	53.5	34.6	18.5	15.6	0.93	1.96	0.53	1.34

Примечание. Эксп. – содержание смол и асфальтенов, полученное экспериментально по стандартизированной методике; Расч. – содержание смол и асфальтенов, рассчитанное по формуле [21].

ТАБЛИЦА 2

Структурно-групповой состав асфальтенов нефти (АН), мазута (АМ) и гудрона (АГ)

Параметр	АН	АМ	АГ
СММ, а.е.м.	1600	1790	1365
Содержание гетероэлементов, мас. %:			
N	1.16	1.58	1.80
S	3.00	2.49	2.23
O	4.41	4.40	3.84
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. %:			
f_a	34.0	41.2	42.2
f_n	59.3	53.8	53.6
f_n	6.7	5.0	4.2

в процессе ее атмосферно-вакуумной ректификации, инициаторами которых, очевидно, являются наиболее реакционноспособные смолисто-асфальтеновые вещества. Это дополнительно подтверждается изменениями структурно-группового состава асфальтенов. Так, содержание атомов углерода в ароматических фрагментах молекул асфальтенов мазута (АМ) на 7.2 отн. % выше, чем в молекулах асфальтенов нефти (АН). Содержание нафтенового и парафинового углерода в АМ ниже, чем в АН, на 5.5 и 1.7 отн. % соответственно. При этом средняя молекулярная масса (СММ) асфальтенов в процессе получения мазута увеличилась на 190 а.е.м. (табл. 2). Далее в процессе получения гудрона асфальтены претерпевают менее значительные изменения в распределении атомов углерода по структурным фрагментам. Значения f_a , f_n и f_n для асфальтенов мазута и асфальтенов гудрона (АГ) различаются не более чем на 1 отн. %. Однако СММ АГ на 425 а.е.м. ниже, чем АМ, что указывает на существенное разрушение угле-

родного скелета их молекул. По изменению элементного состава асфальтенов видно, что доля азота в них увеличивается с 1.16 (АН) до 1.80 мас. % (АГ), тогда как содержание серы и кислорода снижается на 0.77 и 0.57 мас. % соответственно. Очевидно, азотсодержащие фрагменты асфальтеновых молекул главным образом стабильны в данных условиях, в то время как серо- и кислородсодержащие структуры подвержены интенсивной деструкции.

Результаты предшествующего исследования [21] определяют огромный научный и практический интерес к динамике изменения состава продуктов низкотемпературной деструкции асфальтенов тяжелой нефти и полученных из нее нефтяных остатков. Такой подход позволит оценить потенциал асфальтенов к образованию веществ различной химической природы и расширить представления о направленности термических превращений асфальтенов при первичной переработке тяжелых нефтей.

В процессе термолиза при температуре 290 °С в токе инертного газа конверсия асфальтенов характеризуется практически одинаковыми значениями (99.2–99.5 мас. %), вне зависимости от нефтяной системы, из которой выделены объекты исследования. При этом может образовываться 40–60 мас. % соединений с меньшей молекулярной массой (газ + масла + смолы) относительно асфальтенов и столько же высокомолекулярных коксоподобных веществ. Однако состав продуктов деструкции асфальтенов нефти и нефтяных остатков имеет ряд характерных различий и особенностей. Так, АН генерируют максимальное количество смолистых веществ (21.4 мас. %), тогда как АМ и АГ гораздо меньше – 9.4 и 7.3 % соответственно (рис. 1). При этом выход коксоподобных продуктов

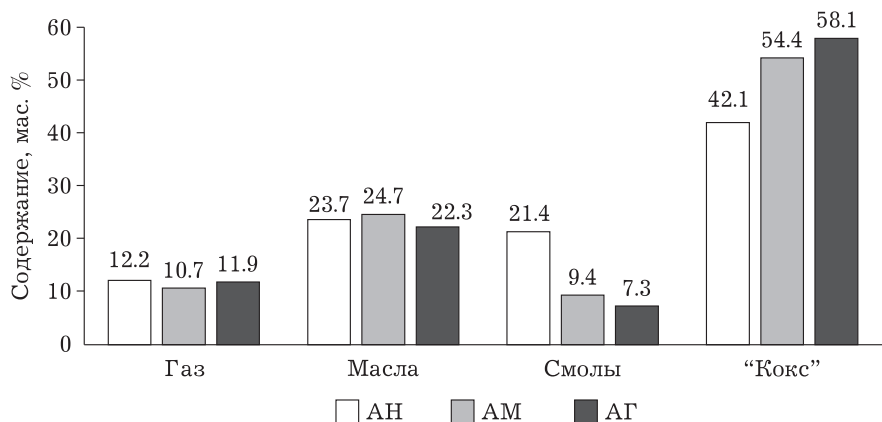


Рис. 1. Состав продуктов термолиза асфальтенов. АН, АМ, АГ – асфальтены нефти, мазута и гудрона соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов флэш-пиролиза
низкотемпературного “кокса”

Компонент	Содержание, отн. %
Алкены	10.1
Алканы	37.0
Циклоалканы	3.4
Алкилбензолы	33.0
Нафталины	5.4
Фенантроны	2.1
Бензотиофены	6.3
Дибензотиофены	2.2
Тетрациклические арены	0.5

(“кокса”) при термолизе АН составляет 42.1 мас. %, что на 12.3 и 16.0 меньше, чем в продуктах деструкции АМ и АГ соответственно. Наблюдаемая закономерность снижения способности асфальтенов генерировать смолы в ряду АН → АМ → АГ обусловлена разрушением их молекул в процессе ректификации нефти посредством разрыва наиболее слабых связей с отщеплением главным образом высокомолекулярных фрагментов, так как структура основного углеродного скелета молекул асфальтенов стабильна в данных условиях. Вместе с тем последовательно протекает ряд термических превращений асфальтенов, приводящих к уплотнению их молекулярной структуры, о чем свидетельствует увеличение склонности асфальтенов к образованию “кокса” от АН к АГ. Следует отметить, что наиболее заметные превращения асфальтенов, влияющие на их способность генерировать различные группы веществ, происходят в процессе получения мазута, что дополнительно подтверждается изменением структурно-группового состава асфальтенов (см. табл. 2). Содержание как газообразных, так и масляных компонентов в продуктах термолиза асфальтенов нефти и нефтяных остатков находится на сопоставимом уровне и составляет 10.7–12.2 и 22.3–24.7 мас. % соответственно (см. рис. 1). Таким образом, термические превращения асфальтенов в процессе ректификации тяжелой нефти не оказывают значительного влияния на их способность генерировать низкомолекулярные соединения при термической деструкции.

Учитывая высокий выход “кокса” при термолизе асфальтенов в мягких условиях (290 °С), представляет интерес дальнейшее разложение нерастворимых коксоподобных веществ с целью оценки их термической стабильности и реакционной способности при более высоких тем-

пературах. На примере низкотемпературного “кокса”, полученного в процессе термолиза АН, методом флэш-пиролиза с анализом летучих продуктов проводилась деструкция коксоподобных веществ при температуре 750 °С. Анализ состава образующихся продуктов показал, что основными летучими продуктами флэш-пиролиза “кокса” являются алканы и алкилбензолы, содержание которых составляет 37.0 и 33.0 отн. % соответственно (табл. 3). При этом также образуется значительное количество алкенов – 10.1 отн. %, тогда как доля циклоалканов, би-, три- и тетрациклических ароматических соединений, включая производные тиофена, незначительна. Результаты исследования показали, что в структуре низкотемпературного “кокса” существенна доля алифатических фрагментов и ароматических структурных блоков из 1–3 конденсированных колец, что обуславливает интенсивную деструкцию “кокса” при 750 °С с образованием широкого набора низкомолекулярных насыщенных и ароматических углеводородов, а также серосодержащих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования проведен термолиз асфальтенов нефти и нефтяных остатков (мазут и гудрон) при температуре 290 °С в токе инертного газа с выносом продуктов деструкции из реакционной зоны. Установлено, что конверсия асфальтенов превышает 99 мас. % вне зависимости от степени термического преобразования нефтяной системы, из которой они выделены. Асфальтены нефти генерируют максимальное количество смолистых веществ (21.4 мас. %), тогда как асфальтены мазута и гудрона – 9.4 и 7.3 мас. % соответственно. На основании полученных данных установлено, что термические превращения нефтяных компонентов, протекающие в процессе ректификации тяжелой нефти при атмосферном и остаточном давлении, приводят к отщеплению от асфальтовых молекул крупных структурных фрагментов, тем самым снижая способность асфальтенов генерировать смолистые вещества при 290 °С. Вместе с тем происходит ряд процессов, приводящих к уплотнению молекулярной структуры асфальтенов и увеличению их склонности к образованию коксоподобных продуктов при низкотемпературном термолизе, выход которых для асфальтенов нефти, мазута и гудрона составляет 42.1, 54.4 и 58.1 мас. % соответственно. Показано, что важнейшие преобразования ас-

фальтенов, определяющие их термическую стабильность и реакционную способность, происходят в процессе получения мазута. Установлено, что термические превращения асфальтенов в процессе ректификации тяжелой нефти не оказывают значительного влияния на их способность генерировать газ и масла при термической деструкции. Результаты проведенного исследования необходимо учитывать при разработке новых и модернизации существующих технологий первичной переработки нефтяного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Искрицкая Н. И., Макаревич В. Н. Необходимость ускоренного освоения месторождений тяжелых высоковязких нефтей на территории России // *Георесурсы*. 2014. № 4 (59). С. 35–39.
- Абукова Л. А., Шустер В. Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // *Экспозиция Нефть Газ*. 2016. № 7. С. 12–15.
- Ancheyta J. *Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum*: CRC Press. Taylor & Francis Group. 2013. XXIII. 524 p.
- Mullins O. C. The modified Yen model // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
- Leon A. Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R. V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J. J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltene fractions in toluene // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3868–3877.
- Kayukova G. P., Kiyamova A. M., Romanov G. V. Hydrothermal transformations of asphaltene // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52, No. 1. P. 5–14.
- Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головкин А. К. Изменение структурных характеристик смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья в термических процессах // *Технологии нефти и газа*. 2016. № 4. С. 24–32.
- Rogel E., Witt M. Asphaltene characterization during hydroprocessing by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3409–3416.
- Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. Destruction of resins and asphaltene of natural bitumen on a nickel-containing catalyst // *Chemistry for Sustainable Development*. 2017. Vol. 25, No. 1. P. 79–84.
- Mahapatra N., Kurian V., Wang B., Martens F., Gupta R. Pyrolysis of asphaltene in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization // *Fuel*. 2015. Vol. 152. P. 29–37.
- Chacon-Patino M. L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J. A., Gomez-Escudero A., Combariza M. Y. Tracing the compositional changes of asphaltene after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 10. P. 6330–6341.
- Yasar M., Akmaz S., Gurkaynak M. A. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltene // *Fuel*. 2007. Vol. 86, No. 12. P. 1737–1748.
- Antipenko V. R., Grin'ko A. A., Melenevskii V. N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of Usa oil // *Petroleum Chem*. 2014. Vol. 54, No. 3. P. 178–186.
- Naghizada N., Prado G. H. C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250 °C conversion of asphaltene // *Energy and Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 7. P. 6800–6811.
- Grin'ko A. A., Golovko A. K. Thermolysis of petroleum asphaltene and their fractions // *Petroleum Chem*. 2014. Vol. 54, No. 1. P. 42–47.
- Korneev D. S., Pevneva G. S., Golovko A. K. Thermal transformations of asphaltene at a temperature of 120 degrees C // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. Vol. 12, No. 1. P. 101–117.
- Korneev D. S., Melenevskii V. N., Pevneva G. S., Golovko A. K. Group composition of hydrocarbons and hetero compounds in stepwise-thermolysis products of asphaltene from Usa oil // *Petroleum Chem*. 2018. Vol. 58, No. 3. P. 179–185.
- Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головкин А. К. Изменение состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 2. С. 225–230.
- Копытов М. А., Головкин А. К. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltene of heavy oils in the primary distillation process // *Petroleum Chem*. 2017. Vol. 57, No. 1. P. 39–47.
- Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головкин А. К. Изменение состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 5. С. 483–488.
- Patrakov Y. F., Kamyaynov V. F., Fedyaeva O. N. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // *Fuel*. 2005. Vol. 84, No. 2–3. P. 189–199.