

УДК 662.75

## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ГАЗИФИКАЦИЕЙ СМЕСЕЙ ГУДРОНА И БИОМАССЫ И СИНТЕЗ ИЗ НЕГО МЕТАНОЛА

© 2019 г. Е. Г. Горлов<sup>1,\*</sup>, А. В. Шумовский<sup>1,\*\*</sup>, А. Ю. Крылова<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГУП Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

\*e-mail: gorloveg@mail.ru

\*\*e-mail: a.shumovsky@yandex.ru

\*\*\*e-mail: aykrylova@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Показана возможность получения синтез-газа с величиной соотношения  $H_2 : CO$ , достигающей 2.0 и более, газификацией механоактивированных смесей биомассы и гудрона. Синтезирован медно-цинковый катализатор; с применением методов электронной микроскопии и адсорбции по БЭТ исследованы его морфологические особенности. Установлено, что использование синтезированного катализатора позволяет получать из синтез-газа метанол. Селективность образования метанола снижается при повышении температуры синтеза, при этом конверсия синтеза-газа и диоксида углерода возрастает.

Ключевые слова: синтез-газ, синтетические жидкие топлива, биомасса, гудрон, газификация, синтез метанола, катализатор  $CuO-ZnO-Al_2O_3$ , морфология, электронно-микроскопические исследования, пористая структура, изотермы адсорбции/десорбции азота

DOI: 10.1134/S0023117719060033

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ – это газ, состоящий в основном из оксида углерода и водорода, уже без малого 100 лет широко используется в промышленности, в первую очередь как сырье каталитических синтезов углеводородов – синтетической нефти (из которой получают СЖТ – синтетические жидкие топлива), метанола, высших спиртов, олефинов и другие продукты органического синтеза, а также как основу получения энергетического газа. Синтез-газ производят из углеводородного сырья различной природы: из угля, из природного газа, попутных газов нефтепереработки, из тяжелых нефтяных остатков. Последние годы активно развивается направление получения синтез-газа из биомассы.

Известно, что 20–30% российской нефти – это тяжелая нефть; после ее переработки образуются мазут, гудрон, тяжелые каталитические газойли, технологии конверсии которых в высококачественные продукты, востребованные как на внутреннем, так и на внешнем рынке, на отечественных заводах практически отсутствуют. Объемы их переработки в котельное топливо и, соответственно, спрос, снижаются как следствие активной газификации энергетических установок. Другой сравнительно крупный потребитель тяже-

лых нефтяных остатков – битумное производство, не может обеспечить стабильность потребления в связи с сезонным режимом работы.

В результате ежегодно в России генерируется до 90 млн т тяжелых нефтяных остатков. Дисбаланс между ухудшением качества сырья и увеличением спроса на топлива высокого качества, ужесточением экологических требований к ним, а также увеличивающийся спрос на сырьевые ресурсы для бурно развивающейся нефтехимии, диктуют необходимость изменения технологий и, соответственно, конфигураций нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Обеспечить синергический эффект могут топливные органикохимические энергетические комплексы – агломерации. Термин “кластер” для таких структур, очевидно, не вполне пригоден, так как относится к однородным элементам, а в состав таких комплексов будут входить производства, которые нельзя назвать технологически однородными: блоки подготовки сырья (смесей нефтяных остатков, углей, углеотходов, биомассы, ТБО в различных сочетаниях) к переработке, блоки переработки сырья (предпочтительная, по мнению авторов, технология приведена ниже), блоки получения товарной продукции (СЖТ, метанола, спиртов, олефинов, ароматики и других углеводородных

продуктов, а также тепловой и электроэнергии). Перечисленные продукты – это широко востребованное сырье, основа промышленного органического синтеза.

В качестве основной технологии переработки сырья для таких агломераций можно предложить хорошо освоенную в разных вариантах и широко применяющуюся для монопереработки различных видов сырья технологию газификации. Это основная промышленная технология получения синтез-газа: из известных в настоящее время действующих заводов по “ожижению угля” (CTL) только на одном заводе (в Китае, в Эрдосе, *Shenhua Group*) реализована технология прямого ожижения (гидрогенизации) угля [1–3].

В мире насчитывается более 272 действующих газификационных установок с 686 газификаторами (в основном энергетического направления), строится еще 74 завода, которые в общей сложности будут иметь 238 газификаторов [1]. Основными движущими силами текущего и ожидаемого роста являются активный рост химической промышленности, а также рост производства удобрений и биоугля в азиатском регионе (главным образом, в Китае, Индии, Южной Корее, Малайзии и Японии), а также в Африке – в ЮАР и Катаре. В настоящее время в мире с помощью различных вариантов процессов газификации производится около 25% аммиака и более 30% метанола [1].

Уголь в настоящее время – основное сырье газификации. Существуют также газификационные установки, использующие в качестве сырья нефть, но их число значительно сократилось, поскольку цены на сырую нефть выросли. И всего лишь на трех предприятиях – *Bintulu* и *Pearl*, а также *Sasol* (южно-африканский завод по непрямому ожижению угля в г. Сасолбург переведен на газовое сырье, закупаемое в Мозамбике), в качестве сырья используют природный газ (процесс *GTL*) [1].

В последние годы заметна тенденция к вовлечению в переработку в качестве сырья газификации биомассы бытовых отходов (в том числе отходов АПК). Хотя их доли в настоящее время малы, ожидается, что в будущем значимость этих видов сырья будет расти быстрыми темпами. Вследствие увеличения объемов переработки тяжелых нефтей, вероятно, будет расти и доля переработки тяжелых нефтяных остатков.

Газификация – один из самых экологически чистых и гибких способов переработки нефтяных остатков и других видов углеродсодержащего сырья. Эта технология отличается большой гибкостью в отношении качества используемого сырья и наиболее пригодна для использования смешанного, в том числе и низкокалорийного сырья. Газификация тяжелых нефтяных остатков весьма

энергоэффективна, поэтому НПЗ смогут увеличить глубину переработки нефти до 97–99%; генерировать водород без использования природного газа; уменьшить отходы, повысить эффективность и увеличить выпуск продукции. В сфере выработки электроэнергии газификация помогает добиться высокого термического КПД.

Вовлечение в переработку отходов и некачественных продуктов обеспечит прямую экономию затрат на сырье, расширит возможности увеличения экспорта и уменьшения импорта.

Другим, практически не используемым в настоящее время крупнотоннажным сырьевым ресурсом, является биомасса. По данным Минсельхоза России, в АПК ежегодно генерируется более 770 млн т отходов. В частности, в растениеводческих отраслях АПК ежегодно образуется 150 тыс. т соломы; 3 тыс. т лузги риса, проса, гречихи, подсолнечника; 1 тыс. т стержней початков кукурузы; 100 тыс. т костры льна; 750 тыс. т семян рапса и других масличных культур; 350 тыс. т отходов сорго.

Решением проблемы утилизации, а точнее повторного использования отходов АПК, является разработка новых технологических процессов производства из них продукции технического назначения. Комплексная переработка сельскохозяйственного сырья, наиболее полное извлечение из него ценных компонентов, рециклинг отходов – это резерв увеличения выработки продукции, повышения эффективности производственной сферы и сохранения экологического природного равновесия.

Предлагаемое направление – переработка в едином технологическом цикле основных крупнотоннажных видов некачественных вторичных ресурсов – тяжелых нефтяных остатков нефтепереработки, растительных отходов агропромышленного комплекса, ТБО и других видов низкокалорийного углеводородного сырья, включающая газификацию сырья и конверсию получаемого синтез-газа в ценные продукты, соответствует приоритетным направлениям государственной программы по переходу к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышению эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формированию новых источников, способов транспортировки и хранения энергии “Энергетическая стратегия России до 2020 года”.

В статье представлены результаты исследований по газификации смесей гудрона с биомассой и каталитической конверсии образующегося синтез-газа в метанол. Результаты исследований процесса газификации смесей с биомассой другого крупнотоннажного вида тяжелых нефтяных остатков – мазута, показавшие возможность по-

**Таблица 1.** Физико-химические свойства растительного сырья

Сырье	Анализ, мас. %							
	технический			элементный				
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$S^{daf}$	$N^{daf}$	O
Лузга подсолнечника	8.1	2.5	60.8	50.3	6.3	0.15	1.8	41.45
Стержни початков кукурузы	6.7	8.1	56.8	48.9	6.65	0.22	1.45	42.78

*Примечание.* Зольность определяли по ГОСТ 1.1.022-90, влажность – по ГОСТ 27314-91, летучие – по ГОСТ 6382-91,  $C^{daf}$  и  $H^{daf}$  – по ГОСТ 24081-88.

**Таблица 2.** Гранулометрический состав измельченной биомассы (лузги подсолнечника и стержней початков кукурузы)

Биомасса	Содержание, мас. %			
	0.2–0.1	0.1–0.063	0.063–0.05	менее 0.05
Лузга подсолнечника	2.7	12.7	48.9	35.7
Стержни початков кукурузы	7.5	43.1	22.7	26.7

лучения из таких смесей синтез-газа с соотношением  $H_2 : CO$ , позволяющем использовать его для каталитических синтезов углеводородов различного строения, представлены в [4].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

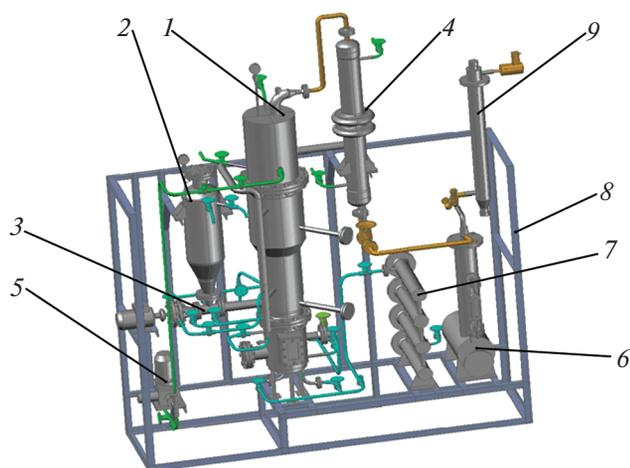
В качестве биомассовых компонентов смесей для экспериментов использовали два вида отходов агропромышленного комплекса: лузгу подсолнечника и стержни початков кукурузы. Такой выбор обусловлен тем, что, согласно [5], именно эти отходы АПК являются высокорекреационными материалами, характеризующимися с высоким (до 80%) выходом летучих веществ при их переработке. Для проведения экспериментов готовили сырьевые смеси, содержащие от 40 до 90 мас. % биомассы. В табл. 1 представлены данные о физико-химических свойствах использованного растительного сырья. После высушивания биомассу дробили и измельчали в щековой мельнице, а затем дополнительно измельчали в измельчителе твердых тел. Гранулометрический состав измельченной биомассы представлен в табл. 2. В качестве тяжелого нефтяного остатка использовали гудрон, характеристики которого представлены в табл. 3. Для обеспечения эффективности процесса смеси гудрона и биомассы перед газификацией подвергали механоактивации по технологии ИГИ [6, 7]. В экспериментах использовалось оборудование, специально разработанное и изготовленное ООО НПП НОУПРОМ. Во всех случаях результаты опытов оценивались в первую очередь

по конверсии сырья и по величине соотношения водород : оксид углерода в образующемся синтез-газе.

Анализ состава газа проводили на хроматографе ЛХМ-80 в потоке газа-носителя гелия на 3-метровых колонках, заполненных цеолитом марки 13X и силикагелем марки АСК. На колонках с цеолитом при комнатной температуре определяли  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $C_2H_6$ , а на колонке с силикагелем при программировании температуры до  $200^\circ C$  –  $CO_2$ , углеводороды  $C_3$ – $C_4$ . Анализ содержания сажи проводили весовым методом. На рис. 1 представлен общий вид блока газификации. Условия газификации во всех опытах были

**Таблица 3.** Физико-химические свойства гудрона

Показатель	Гудрон
Плотность при $20^\circ C$	1008.6
Вязкость условная при $80^\circ C$ , $^0BU$	510
Содержание, мас. %	
асфальтены	6.2
вода	2.5
механические примеси	0.6
Начало кипения, $^\circ C$	368
Содержание серы, мас. %	2.2
Коксуемость, %	8.6



**Рис. 1.** Общий вид блока газификации органических веществ МГ-01: 1 – генератор газификации газогенератор; 2 – бункер; 3 – питатель; 4 – теплообменник; 5 – насос впрыска воды; 6 – сепаратор; 7 – перегреватель; 8 – стеллаж; 9 – рукавный фильтр.

следующие: температура 1000–1200°C; коэффициент избытка воздуха 0.3–0.4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Газификация смесей.* Предварительно были выполнены опыты по газификации веществ, входящих в состав смесей суспензий. В табл. 4–5 представлены полученные результаты.

Видно, что при газификации гудрона и эмульсий гудрона образуются газы с соотношением  $H_2 : CO$ , равным 1.4–1.5, а при газификации лузги подсолнечника и стержней початков кукурузы образуются газы с соотношением  $H_2 : CO$ , рав-

ным 0.94–1.1. Обращает на себя внимание различие этого соотношения в газах, образующихся при газификации различных видов растительного сырья, – оно заметно выше при газификации стержней початков кукурузы. Вероятно, это можно объяснить различиями химических составов, в частности различиями содержаний в них углерода.

В следующей серии опытов газификации подвергали смеси растительного сырья (биомассы) и гудрона. В табл. 6 представлены полученные результаты, из которых следует, что соотношение  $H_2 : CO$  в синтез-газе во всех случаях достигает значений, позволяющих использовать его в качестве сырья для процесса Фишера–Тропша.

В том числе он пригоден для использования в качестве сырьевого ресурса для синтеза метанола без дополнительной подготовки: известно [8], что для таких синтезов соотношение  $H_2 : CO$  в газе должно быть не менее 1.5–2.0.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, что с возрастанием содержания компонентов растительного происхождения в суспензии (при одном и том же содержании нефтяных остатков и воды) в образующейся газовой смеси выход водорода увеличивается. Одновременно незначительно увеличивается выход оксида углерода.

*Приготовление катализатора и синтез метанола из синтез-газа.* Катализатор, содержащий  $CuO \geq 55\%$ ,  $ZnO 21–25\%$ ,  $Al_2O_3 8–10\%$ , готовили осаждением из водных растворов солей меди и цинка алюминатом натрия для получения гидратоподобных структур при 85–90°C при тщательном контроле pH.

**Таблица 4.** Компонентный состав синтез-газа, образующегося при газификации гудрона

Сырье	Состав газа, об. %					Соотношение $H_2 : CO$
	$H_2$	CO	$CO_2$	$N_2$	$C_1$	
Гудрон	14.8	10.5	12.0	60.7	2.0	1.41
Эмульсия гудрона с 30% воды	18.7	12.4	10.5	57.9	0.5	1.5

**Таблица 5.** Компонентный состав синтез-газа, образующегося при газификации биомассы

Сырье	Состав газа, об. %					Соотношение $H_2 : CO$
	$H_2$	CO	$CO_2$	$N_2$	$C_1$	
Лузга подсолнечника	19.8	21.0	12.1	45.9	1.2	0.94
Стержни початков кукурузы	20.2	18.5	10.1	49.7	1.5	1.1

**Таблица 6.** Компонентный состав синтез-газа, образующегося при газификации суспензий, состоящей из гудрона и биомассы

Состав суспензии	Состав газа, об. %					Соотношение H <sub>2</sub> : CO
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	
10% гудрона и 90% стержней початков кукурузы	20.2	12.3	9.6	56.1	1.8	1.64
10% гудрона и 90% лузги подсолнечника	21.5	10.7	8.5	57.9	1.4	2.00

**Таблица 7.** Характеристики пористой структуры экспериментального образца катализатора синтеза метанола из синтез-газа

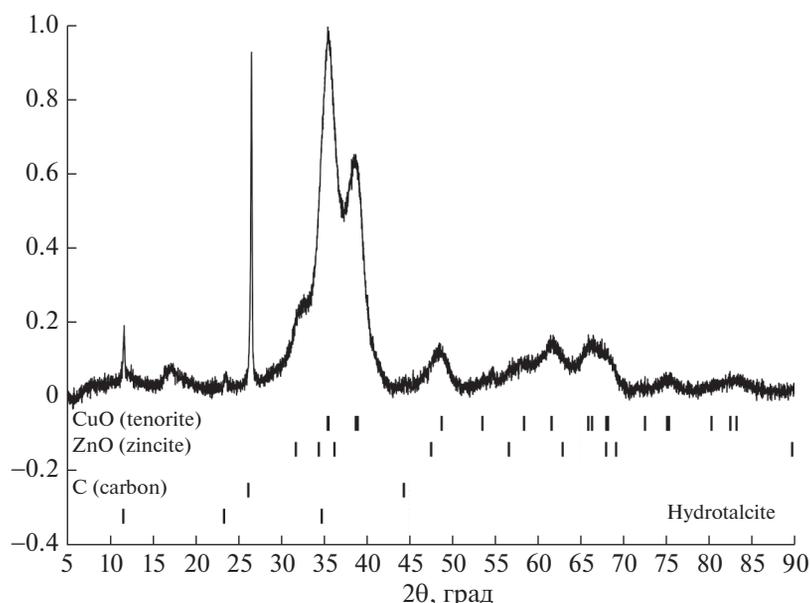
Образец	Площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Площадь поверхности по Лэнгмюру, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (адсорбция–десорбция)	Средний диаметр пор, Å (адсорбция–десорбция)
Катализатор CuO–ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	20	0/0.01	51/51

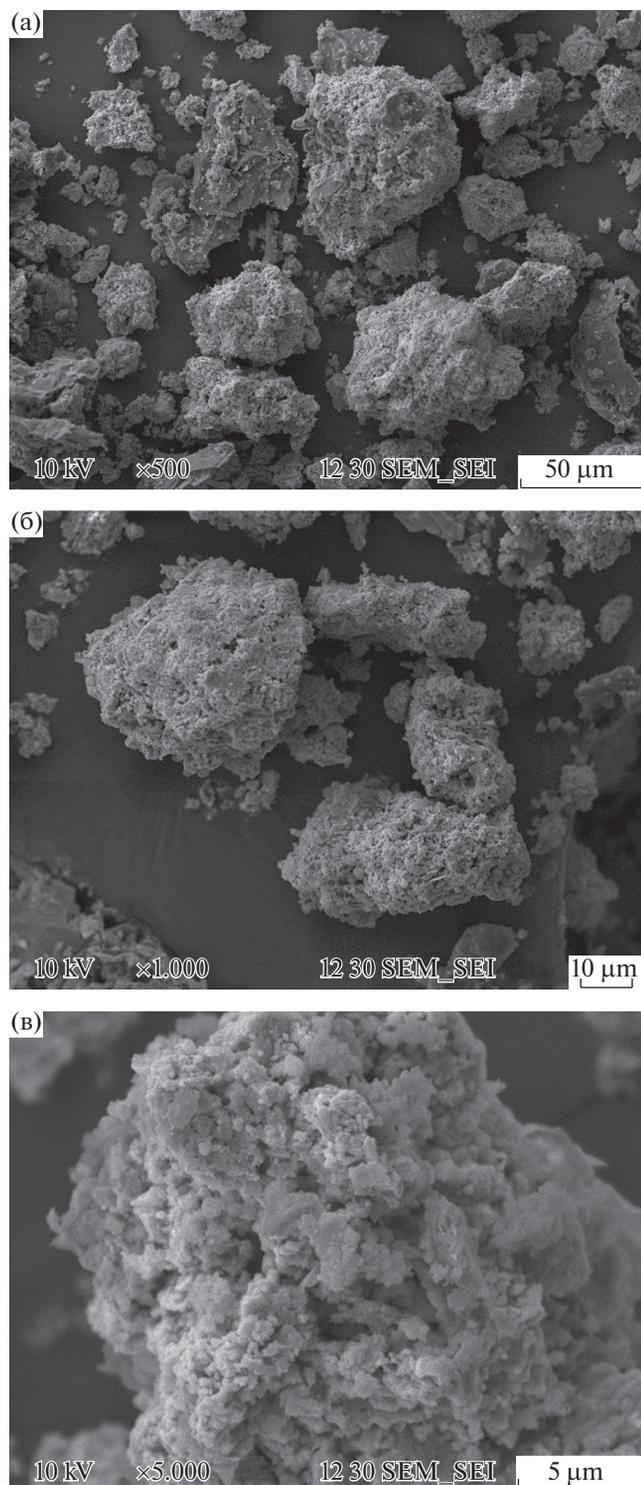
Для изучения состава и структуры полученного катализатора использовали метод РФА. Дифрактограмма образца представлена на рис. 2.

На дифрактограмме катализатора присутствуют рефлексы нескольких компонентов – оксидов меди, цинка и гидроталькитоподобного соединения (структура близка к структуре природного минерала гидроталькита Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>). Возможно, в составе катализатора также присутствует неидентифицированный слабокристаллизованный (практически рентгеноаморфный) ком-

понент, которому принадлежит рефлекс с углом 2θ в области 17°.

Морфологию катализатора изучали на электронно-ионном микроскопе *JEOL JIB-4500* (Япония) (исследования выполнены в РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина). Электронные микрофотографии образцов катализаторов были получены при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда не более 30 нА. Для приготовления препаратов небольшое количество катализатора при помощи шпателя помещали на поверхность алю-

**Рис. 2.** Дифрактограмма катализатора.



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии образца  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  при разном увеличении: а – 500; б – 1000; в – 5000.

миниевого столика-держателя образцов, покрытого токоотводящей углеродной клейкой лентой. Излишки образца сдували со столика потоком воздуха. Поскольку катализаторы обладали огра-

ниченной электропроводностью, образцы покрывали токоотводящим слоем платины на установке магнетронного напыления *JFC-1600* в течение 30 с. Электронно-микроскопические исследования морфологии катализатора показали (рис. 3), что катализатор  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  представляет собой твердый кристаллический материал со слабообразованной поверхностью.

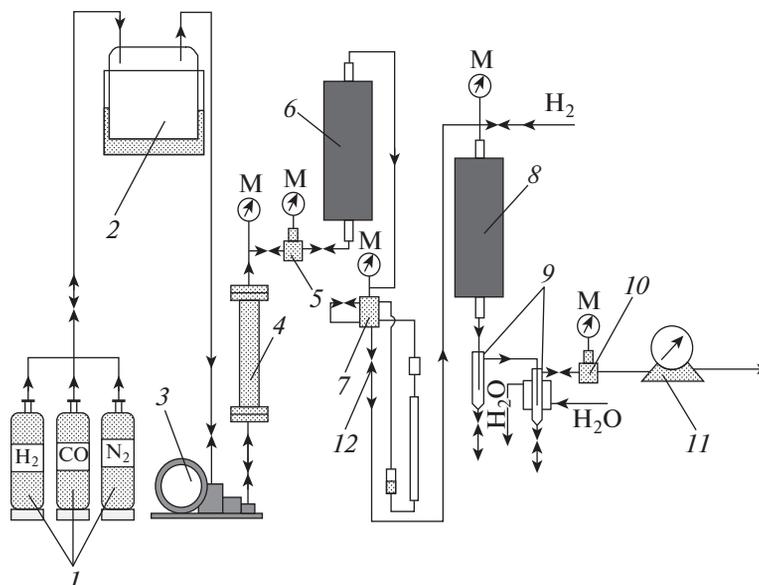
Образцы изучали также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDX*). Для регистрации спектров излучения элементов использовали детектор *Oxford Instruments X-MAX N* с активной площадью кристалла  $20 \text{ мм}^2$  при ускоряющем напряжении 30 В. Расчет содержания элементов проводили с использованием внутренних калибровок детектора, содержание элементов приводили к 100%. Методом *EDX* было выявлено, что в состав образца входят Al, Cl, Ca, Cu. Представленные элементы распределены равномерно, максимумы и минимумы концентрации отсутствуют. Характеристики пористой структуры изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота определяли с помощью прибора *Micromeritics Gemini VII 2390 t* при температуре 77 К. Перед измерениями образцы катализаторов дегазировали при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Расчет удельной поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений  $(P/P_0) = 0.04-0.20$ . Объем и диаметр пор определяли исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда и Лэнгмюра. Удельный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0 = 0.95$ .

Исследования характеристик пористой структуры катализатора  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  показали (табл. 7), что катализатор имеет слабообразованную пористую структуру.

Исследования по синтезу метанола из полученного газификацией смесей биомассы и гидрогена синтез-газа осуществляли на проточной по газу каталитической установке повышенного давления со стационарным слоем катализатора. Принципиальная схема установки приведена на рис. 4. В табл. 8 приведены данные о влиянии температуры на синтез метанола из синтез-газа (восстановление катализатора осуществляли водородом при температуре  $200^\circ\text{C}$ ).

Видно, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению активности катализатора, что выражается в росте конверсии CO и выхода жидких продуктов синтеза. Однако выше  $240^\circ$  наблюдается ухудшение показателей процесса. Таким образом, оптимальной температурой син-



**Рис. 4.** Схема установки каталитических синтезов со стационарным слоем катализатора: 1 – баллоны со сжатыми газами; 2 – газгольдер; 3 – компрессор; 4 – буфер; 5 – регулятор давления “после себя”; 6 – очистка синтез-газа от кислорода; 7 – электронный регулятор расхода газа; 8 – реактор; 9 – приемники-сепараторы; 10 – регулятор давления “до себя”; 11 – газовые часы; 12 – вентиль регулировки расхода поступающего в реактор газа; М – манометры.

теза является 240°C – при такой температуре наблюдается наибольший выход целевого продукта, составляющий 154 г/м<sup>3</sup>.

Таблица 9 иллюстрирует влияние температуры на состав жидких продуктов синтеза метанола из синтез-газа в присутствии медно-цинкового катализатора.

Можно видеть, что при 240°C доля метанола в жидких продуктах составляет 98%. Около 1% приходится на пропанол и бутанол. Повышение температуры до 300°C приводит к заметному увеличению выхода побочных продуктов. Доля метанола в жидких продуктах синтеза снижается в

1.5 раза (до 61%). Заметно возрастает содержание диметилового эфира (до 7%) – продукта дегидратации метанола, что свидетельствует об интенсификации этой реакции при повышении температуры.

Как можно видеть из данных табл. 8, 9, селективность по отношению к образованию метанола заметно снижается с повышением температуры синтеза, при этом наблюдается повышение конверсии синтез-газа и диоксида углерода. В составе продуктов содержится большое количество метана и диоксида углерода, который, очевидно, образовывался в результате вторичных реакций.

**Таблица 8.** Влияние температуры на синтез метанола из синтез-газа при 50 атм

Температура синтеза, °C	KCO, %	Выход метанола, г/м <sup>3</sup>
200	10	47
220	21	99
240	34	154
260	36	136
280	42	117
300	32	72
320	29	68

**Таблица 9.** Состав жидких продуктов синтеза на медно-цинковом катализаторе

Температура, °C	Состав жидких продуктов синтеза, %				
	ДМЭ	метанол	пропанол	бутанол	H <sub>2</sub> O
240	0.4	97.6	0.2	0.7	1.1
260	2.7	90.0	0.4	3.7	3.5
280	4.5	79.8	0.5	5.0	10.2
300	7.0	60.8	0.7	1.2	30.3

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что газификацией смесей биомассы (в частности, лузги подсолнечника и стержней початков кукурузы) и гудрона можно получать синтез-газ с величиной соотношения  $H_2 : CO$ , достигающей 2.0, причем при газификации отдельно лузги подсолнечника, стержней початков кукурузы, гудрона соотношение  $H_2 : CO$  в образующихся газах существенно ниже: 0.9–1.1 и 1.4–1.5 соответственно.

Синтезирован медно-цинковый катализатор, использование которого позволяет получать из синтез-газа метанол с высоким его содержанием в продуктах реакции. Изучены его морфологические особенности. Электронно-микроскопические исследования показали что катализатор  $CuO-ZnO-Al_2O_3$ , представляет собой твердый кристаллический материал со слабо развитой поверхностью. Селективность образования метанола снижается при повышении температуры синтеза, при этом конверсия синтеза-газа и диоксида углерода возрастает.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газификация промышленности. <https://www.globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/>
2. Кузнецов А.М., Савельев В.И., Бахтизина Н.В. Индустрия GTL: Состояние и перспективы // Научно-техн. вестн. ОАО “НК “РОСНЕФТЬ”. 2012. № 2 (27). С. 44.
3. Gasification Technologies Council Resource Center World Gasification Database. Retrieved 24 June 2014.
4. Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Ясьян Ю.П., Аникушин Б.М., Сваровская Н.А., Нисковская М.Ю. // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 5. С. 3.
5. Осьмак А.А., Серёгин А.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий (ISSN 1729-3774). 2014. № 2/8. С. 68.
6. Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Хавкин В.А., Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Битиев Г.В. // ХТТ. 2016. № 6. С. 11.
7. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. // Катализ в промышленности. 2015. № 5 (15). С. 23.