

УДК 665.658.6

ВЛИЯНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

© 2016 г. С. М. Петров^{1,2}, Д. А. Ибрагимова², Я. И. И. Абделсалам², Г. П. Каюкова^{1,3}

¹Казанский (приволжский) федеральный университет

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН

E-mail: psergeim@rambler.ru, kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 25.03.2015 г.

Выявлено влияние породообразующих добавок, каолина и оксида алюминия в присутствии соединения никеля на процесс термокаталитического преобразования тяжелой нефти при температуре 360°C в восстановительной среде при разных давлениях в системе. Исследовано влияние поли- α -олефинов в качестве донора водорода. Установлено преимущественное протекания реакций деструкции смолистых компонентов, алифатических заместителей асфальтенов и разветвленных алифатических структур с перераспределением *n*-алканов в сторону низкомолекулярных гомологов, что приводит к снижению вязкости тяжелой нефти. Проведение процесса в присутствии Al₂O₃, Ni и поли- α -олефинов при давлении 8 МПа способствует увеличению количества светлых фракций в нефти, а также деструкции асфальтенов. Снижение давления в эксперименте с нефтью с каолином в восстановительной среде обеспечивает снижение ароматичности конечного продукта с увеличением выхода углеводородов масел и легкокипящих фракций.

Ключевые слова: тяжелая нефть, карбонатная добавка, каолин, акватермолиз, компонентный состав, молекулярно-массовое распределение *n*-алканов.

DOI: 10.7868/S0028242116010056

Во всем мире наблюдается возрастающий интерес к разработке запасов альтернативных видов углеводородных ресурсов, газогидратов, сланцевой нефти и газа, тяжелых нефтей и природных битумов. Мировые запасы последних, по оценке ООН, составляют 260 млрд. т. Природные битумы и тяжелые нефти отличаются сложными условиями залегания и уникальными составами и свойствами. Их освоение невозможно без создания инновационных технологий добычи и переработки, способных обеспечивать превращение нетрадиционных видов углеводородных ресурсов в востребованное нефтехимическое сырье, что требует в свою очередь, развития новых фундаментальных научных знаний. Поэтому во всем мире совершенствуются научные исследования, проводятся опытные и промышленные работы по освоению нового вида углеводородных ресурсов, разрабатываются эффективные, и вместе с тем, капиталоемкие технологии их добычи и рентабельной переработки [1].

Вектор исследований ведущих научных центров в последнее время направлен на разработку методов и технологий воздействия на пласт, приводящих к частичному облагораживанию тяжелого углеводородного сырья непосредственно на месторождении [2]. Особый интерес представляют российские научные исследования, посвященные изучению и выявлению закономерностей в транс-

формации химического состава углеводородных флюидов в зависимости от минерального состава и наличия микроэлементов в нефтемещающей породе в условиях природных и техногенных воздействий. Превращения тяжелых нефтей в условиях паротеплового воздействия на карбонатные коллектора при температурах до 350°C и давлениях до 7.1 МПа сопровождаются увеличением в их составе смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), ароматических структур и кислородсодержащих функциональных групп, образованием нерастворимых продуктов карбонизации, в маслах растет содержание высокомолекулярных *n*-алканов [3].

Термическая деструкция высокомолекулярных соединений нефти в интервале температур 325–425°C в присутствии кварца способствует образованию веществ с меньшей молекулярной массой, с кальцитом образуются преимущественно высокомолекулярные продукты, в присутствии монтмориллонита и кварца увеличивается содержание низкомолекулярных соединений, особенно ароматических, возрастает содержание насыщенных углеводородов [4]. Напротив, гидротермальное воздействие в проточной системе в восстановительной среде водорода при температурах до 360°C, приводит к снижению растворимого и нерастворимого органического вещества (ОВ) в породах, в извлекаемых нефтях увеличивается доля более легких

Таблица 1. Характеристика продуктов термокаталитического превращения тяжелой нефти

Состав реакционной смеси	Плотность, при 20°C, кг/см ³	Вязкость при 40°C, мПа с	*Компонентный состав, мас. %				
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол	асфальтены
Нефть исходная (Контр.)	0.9500	658	57.9	19.8	15.8	35.6	6.5
Продукт опыта 1 (<i>T</i> 375°C, <i>P</i> 13.5 МПа, вода : нефть = 1 : 2, карбонат 2.4%, Al ₂ O ₃ 2.3%)							
№ 1, нефть, вода, карбонат, Al ₂ O ₃	0.9641	130	59.9	16.3	16.9	33.2	6.9
Продукт опыта 3 (<i>T</i> 350°C, <i>P</i> 7.8 МПа, вода : нефть = 1 : 2, каолин 2.4%, NiSO ₄ : CuSO ₄ (3 : 1) 2.4%)							
№ 3, нефть, вода, каолин, NiSO ₄ , CuSO ₄	0.9499	182	61.4	17.4	15.1	32.5	6.1
Продукт опыта 5 (<i>T</i> 350°C, <i>P</i> 7.8 МПа, вода : нефть = 1 : 2, Al ₂ O ₃ 2.4%, Ni (ПАО) 10.1%)							
№ 5, нефть, вода, Al ₂ O ₃ , Ni(ПАО)	0.9312	131	56.7	19.9	18.8	38.7	4.6
Продукт опыта 7 (<i>T</i> 360°C, <i>P</i> 1.2 МПа, вода : нефть = 1 : 4, каолин 7%, C ₂ H ₄ O ₂ 14%)							
№ 7, нефть, вода, каолин, C ₂ H ₄ O ₂	1.0304	650	62.2	19.3	12.6	31.9	5.9

* Компонентный состав отбензиненных образцов тяжелых нефтей, кипящих выше 200°C.

углеводородов, снижается количество общей серы, ванадилпорфириновых комплексов и микроэлементов [5]. Сорбционный и каталитический эффект породообразующих минералов и наличие воздушной среды с водной фазой может способствовать протеканию процессов деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и, следовательно, увеличению нефтеотдачи продуктивных пластов [3, 5].

Цель настоящей работы – выявление закономерностей изменения состава тяжелой высоковязкой нефти под воздействием термокаталитических факторов в присутствии породообразующих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – образец тяжелой нефти, добываемой по технологии парогравитационного воздействия на Ашальчинском месторождении Республики Татарстан [6]. Продуктивные отложения – терригенные пласты-коллекторы девона, нижнего карбона и карбонатные породы девона и среднего карбона [7].

Работы по термокаталитическому обогащению нефти проводили в лабораторном реакторе периодического действия (автоклав) в изотермическом режиме при высоких температурах и давлениях (табл. 1), время экспериментов 2.5 ч. После эксперимента извлекали конечный продукт, удаляли свободную воду, отделившуюся после отстаивания, микро-шприцом дозировали деэмульгатор (0.001%), перемешивали в аппарате для встряхивания 10–12 мин, затем помещали в термостат при 80°C на 2 ч и снова удаляли отстоявшуюся воду.

В качестве соединений, входящих в состав нефтewмешающей породы, были выбраны карбонат (мрамор), состоящий из кальцита и доломита,

и каолиновая глина. Эффективной средой для равномерного распределения тепла по всему объему реакционной смеси, предотвращающей реакции карбонизации, являлась вода, наличие кислой среды обеспечивает этановая кислота. Введение добавок, предварительно прошедших стадию диспергирования, в реакционную смесь осуществляли через водную фазу. На установке с частотой ультразвуковых волн 22 кГц и плотностью энергии 5 Вт/см² проведена стадия диспергирования добавок, которая позволила увеличить их площадь поверхности. Размер Al₂O₃ от 4.36 до 7.18 × 10⁻⁷ м – 87.5% и от 0.59 до 0.8 × 10⁻⁷ м – 12.5%; каолина от 2.94 до 6.38 × 10⁻⁷ м – 69.8% и от 0.53 до 0.85 × 10⁻⁷ м – 30.2%. Выбор суспендированных металлсодержащих добавок был обусловлен следующим: соли Ni и Cu способны проявлять гидрирующие и дегидрирующие функции; Al₂O₃ обладает значительным каталитическим действием крекинга углеводородов; частицы оксида никеля(II) размером до 50 × 10⁻⁹ м, в водной среде, стабилизированные метилизобутилкетонем, способны проявлять окислительное действие; поли-α-олефины (ПАО) характеризуется высоким содержанием водорода, и поэтому рассматривались в качестве его источника [8]. Преимуществом наноразмерных частиц является их доступность для органических молекул любой формы и размеров, что особенно важно при переработке тяжелых видов углеводородного сырья [9, 10].

Для изучения компонентного состава жидких продуктов, предварительно осаждали асфальтены 40 кратным количеством петролейного эфира (температура кипения 40–70°C), затем методом жидкостно-адсорбционной хроматографии выделяли насыщенную углеводородную часть и две группы смол – бензолные (СБ) и спирто-бензолные (ССБ).

Молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов определяли на квадрупольном хромато-масс-спектрометре TurboMass Gold GS/MS (США). Использовали кварцевую капиллярную колонку длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм с неподвижной фазой SE-52; газа-носитель гелий. Анализ проводили в режиме линейного программирования температуры: от 40 до 280°C со скоростью подъема температуры 4°C/мин. Масс-спектрометрическую регистрацию проводили в режиме селективного ионного мониторинга с записью масс-фрагментограмм. Обработку полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения "NIST", идентификацию *n*-алканов проводили в соответствии с данными полученными авторами в работах [3, 11, 12].

Для изучения структурно-группового состава преобразованных нефтей использовали метод ИК-спектроскопии [8]. На ИК-спектрах наблюдались характерные интенсивные полосы поглощения алифатических структур при 1380 см⁻¹ и 1465 см⁻¹, парафиновых структур при 720 см⁻¹, ароматических структур при 1600 см⁻¹, сульфоксидные группы – 1030 см⁻¹, карбоксилатные группы в эфирах – 1740 см⁻¹.

Реологические исследования образцов нефтей проводили с использованием системы "конус–плоскость" в диапазоне скоростей сдвига от 3 до 1312 с⁻¹, в интервале температур от 10 до 80°C на ротационном вискозиметре "Реотест-2" по ГОСТ 25276-82. Определение динамической вязкости проводится по ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94).

Элементный состав асфальтенов определяли методом сжигания на полуавтоматическом С, Н, N анализаторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание в нефти карбонатной добавки и Al₂O₃ в высокодисперсном состоянии, в термобарических условиях эксперимента (опыт 1, табл. 1), приводит к снижению на 17% бензольных смол (СБ), что является следствием инициирования радикально-цепных реакций распада, и увеличению доли ССБ, что может свидетельствовать о наличии реакций крекинга; существенно снижается вязкость образца – с 658 до 130 мПа с. Высокая вязкость тяжелой нефти была обусловлена наличием в ней нативных асфальтенов "рыхлой" структуры, снижение же вязкости в экспериментах было вызвано термодеструктивным распадом их боковых алифатических структур с образованием более компактных вторичных асфальтенов с меньшей молекулярной массой [13]. Увеличение доли ССБ с одновременным уменьшением доли асфальтенов может свидетельствовать о трансформировании (переходе или перераспределении) части асфальтеновых структур в ССБ.

При введении в реакционную смесь к Al₂O₃ в наноразмерном состоянии Ni и поли- α -олефи-

нов в опыте 5, в преобразованной нефти наблюдается заметное снижение концентрации асфальтенов (на 29%), с увеличением содержания ССБ. Вероятно в этом случае большое влияние на процессы термодеструктивного распада высококонденсированных ароматических структур оказывает добавка Ni и поли- α -олефинов, а также снижение давления по сравнению с первым опытом (с 13.5 МПа до 7.8 МПа).

При термической обработке тяжелой нефти в присутствии каолиновой глины, солей Ni и Cu при 350°C и давлении 7.8 МПа (опыт 3, табл. 1), в ее составе снижается количество СБ и увеличивается на 6% содержание масел. Ведение эксперимента с каолиновой глиной в восстановительной среде (опыт 7, табл. 1) приводит к снижению смол спирто-бензольных и увеличению содержания масел на 7.4%.

Сопоставление результатов компонентного анализа тяжелой нефти и продуктов ее термokatалитической обработки свидетельствует о преимущественном превращении смол с образованием более легких углеводородов группы масел. Отсутствие увеличения количества асфальтенов в образцах преобразованных нефтей и доли углистых веществ, свидетельствует о правильном выборе температурных режимов и соотношения нефть : вода в экспериментах. При температурах акватермолиза тяжелой нефти ниже 375°C усиливаются реакции уплотнения смол в асфальтены. Акватермолиз в сверхкритических условиях инициирует реакции крекинга смолистых компонентов, при этом снижается количество и длина алифатических заместителей, разрушаются нафтеновые фрагменты, значительно уменьшается размер асфальтенов [3].

В составе преобразованной нефти после первого эксперимента с карбонатной добавкой и Al₂O₃, выход бензиновой фракции увеличивается с 9.8 до 15%; вместе с этим незначительно снижается количество фракции 200–350°C (рис. 1), максимум ММР *n*-алканов смещается в область низкомолекулярных гомологов (рис. 2).

В составе бензиновой фракции, как исходной нефти, так и продуктов преобразования доминируют циклопентановые и изопреноидные углеводороды. Заметно увеличивается выход светлых фракций – до 39% в преобразованной нефти при температуре 350°C и давлении 7.8 МПа в присутствии Al₂O₃ и наноразмерных частиц Ni в поли- α -олефинах; последние, по-видимому, вовлекаются в реакции крекинга с образованием преимущественно *n*-алканов состава C₂₇–C₂₉, снижается выход высокомолекулярных *n*-алканов состава C₃₂–C₃₉. В преобразованной нефти, в восстановительной среде седьмого эксперимента с наличием в реакционной смеси каолина, количество бензиновой и дизельной фракции увеличивается до 42%; вместе с этим в составе *n*-алканов заметно растет доля высо-

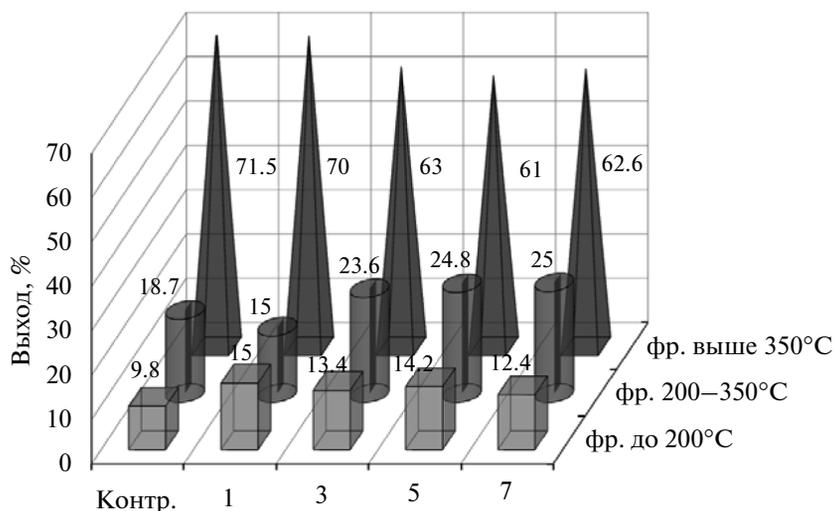
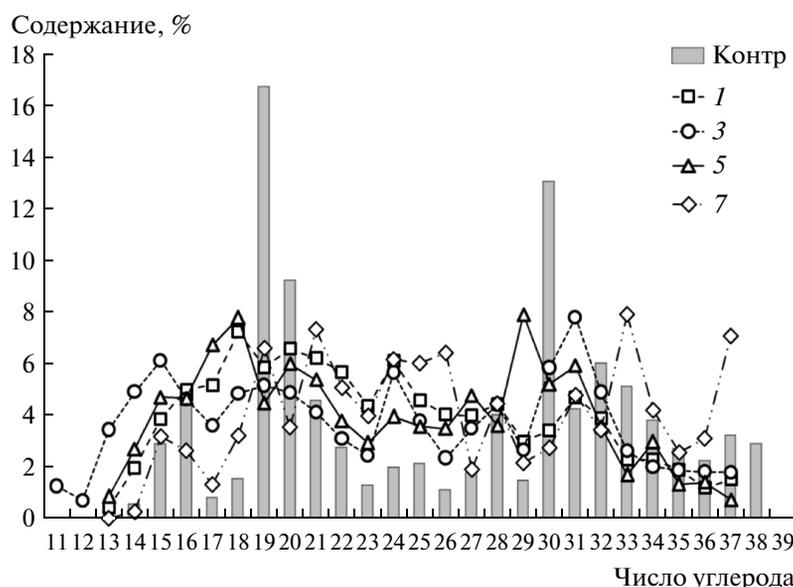


Рис. 1. Фракционный состав преобразованной нефти.

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в продуктах преобразованной нефти.

комолекулярных гомологов с числом атомов углерода более 21, что свидетельствует о повышенном содержании твердых парафинов в образце. В целом, конечные продукты экспериментов отличаются от таковых для начальной нефти более равномерным ММР *n*-алканов, и увеличенным выходом низкомолекулярных гомологов состава $C_{14}-C_{18}$ с незначительным проявлением бимодальности, ярко выраженной в исходном образце, что обусловлено отрывом алифатических цепочек асфальтенов и крекингом изопреноидных структур.

В табл. 2 приведен элементный состав исходной нефти и конечных продуктов опытов. Термобарические условия экспериментов приводят к незначительному снижению в конечных продук-

тах сераорганических соединений, деструкции подвергаются наименее устойчивые C-S-связи.

Проведение аквагермолиза тяжелой нефти в присутствии карбонатной добавки и каолина приводит к ароматизации нефти, что подтверждается литературными данными [3]. Напротив, восстановительная среда и наличие источника водорода в виде поли- α -олефинов в пятом (350°C , 7.8 МПа) и седьмом (360°C , 1.2 МПа) экспериментах уменьшает степень ароматичности преобразованных нефтей, о чем свидетельствуют более высокие значения Н/С. Высокое содержания азота связано с его большей устойчивостью в составе конденсированных полиароматических структур.

Результаты проведенных исследований аквагермолиза тяжелой нефти с карбонатной добав-

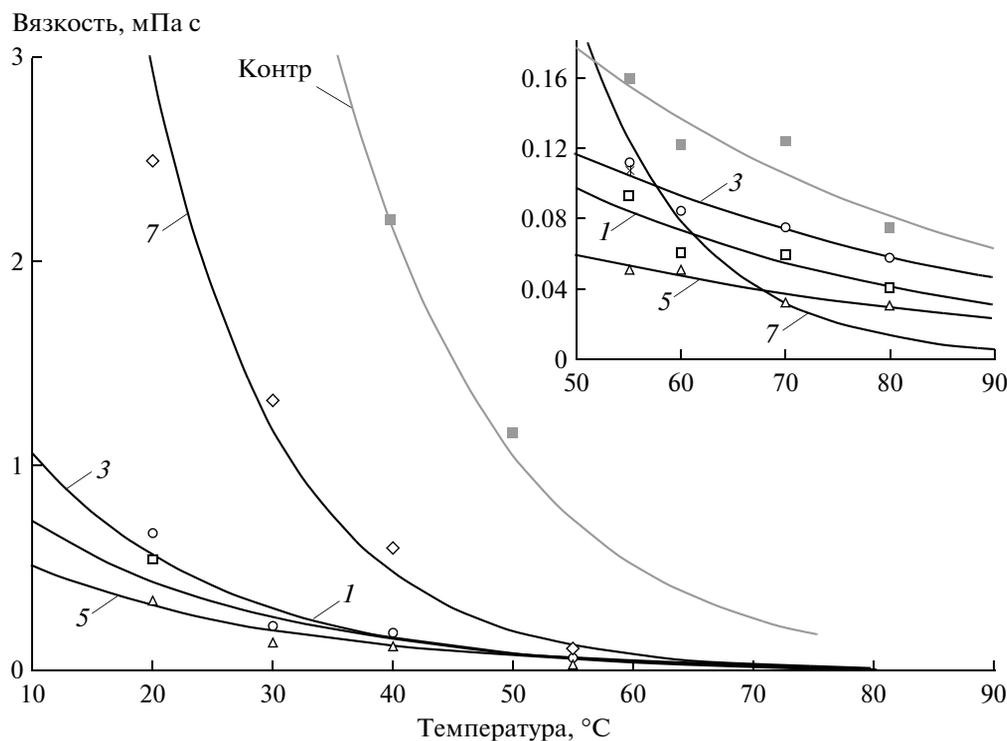


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости исходной и преобразованной нефти от температуры. Контр – кривая зависимости динамической вязкости от температуры для исходной нефти; 1, 3, 5, 7 – кривые зависимости динамической вязкости от температуры для преобразованной нефти соответственно в опытах 1, 3, 5, 7.

кой и каолином при температурах выше 350°C свидетельствуют о преимущественном протекании реакций крекинга смолистых компонентов, алифатических заместителей асфальтенов и разветвленных структур, что приводит к снижению вязкости преобразованных нефтей с перераспределением *n*-алканов в сторону низкомолекулярных гомологов. Проведение процесса в присутствии Al_2O_3 , Ni и поли- α -олефинов приводит к увеличению количества светлых фракций в нефти, а также деструкции асфальтенов с накоплением спиртобензольных смол. Снижение давления в эксперименте с нефтью с каолином в восстановительной среде обеспечивает снижение ароматичности конечного продукта с увеличением выхода углеводородов масел и легкокипящих фракций.

В соответствии с данными (рис. 3) более высокой вязкостью обладает нефть, преобразованная в присутствии каолина и карбоновой кислоты, в ходе 7-го эксперимента; возможно, это связано с содержанием в конечном продукте каолина. Полученные образцы нефтей 1, 3, 5 обладают более низкой вязкостью по сравнению с исходной нефтью и характеризуются более пологими вязкостно-температурными кривыми, что, в свою очередь, может быть связано с количественным перераспределением в их составе *n*-алканов (рис. 2) в сторону накопления более низкомолекулярных гомологов C_{11} – C_{18} . В жидких продуктах экспериментов с Al_2O_3 (опыты 1 и 5) практически от-

сутствуют *n*-алканы состава C_{30} – C_{38} . На малом рисунке (на рис. 3) прослеживаются различия в реологических кривых образцов в интервале температур от 50 до 90°C .

Анализ результатов спектроскопических исследований акватермолиза тяжелой нефти (табл. 2) показал, что для конечных продуктов процесса характерно низкие значения разветвленности, что обусловлено, по-видимому, протеканием реакций с разрывом связей C–C третичных атомов углерода в изопреноидных структурах и отрывом периферийных заместителей в поликонденсированных ароматических структурах. Аналогично снижается и показатель парафинистости, что может свидетельствовать так же о протекании реакций крекинга парафиновых высокомолекулярных углеводородов с накоплением в конечных продуктах их низкомолекулярных гомологов. Снижается показатель осерненности во всех продуктах по сравнению с исходной нефтью, что свидетельствует о разложении сернистых соединений с образованием сероводорода. В процессе опытов наблюдалось образование газообразных углеводородов и сероводорода.

В результате сравнительного анализа спектральных показателей нефтей до и после опытов, следует отметить следующее: при температуре и давлении первого эксперимента, в присутствии карбонатной добавки и Al_2O_3 более полно протекали реакции деструкции и отрыва периферийных парафиновых заместителей, кроме того образец продукта отличается

Таблица 2. Элементный состав преобразованных нефтей

Образец	S	N	C	H	H/C
Нефть (контр.)	2.8	0.4	80.6	12.9	0.160
№ 1, нефть, вода, карбонат, Al ₂ O ₃	2.5	2.6	79.9	12.1	0.15
№ 3, нефть, вода, каолин, NiSO ₄ , CuSO ₄	2.3	2.1	79.6	12.2	0.153
№ 5, нефть, вода, Al ₂ O ₃ , Ni(ПАО)	1.5	1.3	81.2	13.2	0.163
№ 7, нефть, вода, каолин, C ₂ H ₄ O ₂	2.5	0.7	81.7	13.6	0.167

Таблица 3. Элементный состав преобразованных нефтей

Опыт №, состав исходной смеси	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения, λ см ⁻¹						Спектральные показатели*			
	1740	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₃	C ₄	C ₅
Контрольный	0.022	0.214	1.015	1.018	0.133	0.188	1.14	1.00	5.62	0.13
1, нефть, вода, карбонат, Al ₂ O ₃	0.024	0.238	1.300	0.724	0.055	0.191	1.24	0.56	3.84	0.04
3, нефть, вода, каолин, NiCu	0.026	0.227	1.874	0.884	0.175	0.210	1.08	0.47	4.8	0.09
5, нефть, вода, Al ₂ O ₃ , Ni(ПАО)	0.010	0.061	0.493	0.267	0.033	0.038	1.59	0.54	4.97	0.07
7, нефть, вода, каолин, C ₂ H ₄ O ₂	0.034	0.186	1.456	0.785	0.134	0.152	1.22	0.54	5.03	0.09

* C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = (D₇₂₀ + D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (парафинистости); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности).

самыми низкими значениями осерненности и парафинистости; продукты 3 и 5 опытов сравнительно похожи по спектральным показателям, однако в конечном продукте седьмого эксперимента по сравнению с исходной нефтью характерно наименьшее изменение спектральных показателей ароматичности, парафинистости и осерненности.

В результате проведенных исследований установлено, что при паровой конверсии тяжелой нефти в присутствии породообразующих минеральных добавок и солей металлов Ni и Cu, при температурах и давлениях до 375°C и 13 МПа, снижаются плотность, и вязкость полученных нефтей, растет содержание насыщенных углеводородов и выход светлых фракций. Перераспределение n-алканов меняется в направлении образования более низкомолекулярных гомологов. Химизм процесса связан с радикально цепным механизмом и раскрывается реакциями крекинга и уплотнения межмолекулярной структуры асфальтенов.

Результаты проведенных исследований могут найти применение при разработке инновационных технологий освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2054.2014.5 Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы развития // Материалы Всероссийской конференции с международным участием. М.: ГЕОС. 2013. 314 с.
2. GeoConvention 2013: Integration. 2013. Calgary, Alberta.
3. *Антипенко В.Р.* Термические превращения высокоосерненного природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
4. *Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К.* // Известия Томского политехнического университета. 2013. № 3. С. 86.
5. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Нигмедзянова Л.З., Рахманкулов Ш.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 349 [Petrol. Chemistry. 2007. V. 47. № 5. P. 318].
6. *Хисамов Р.С., Абдулмазитов Р.Г., Ибатуллина С.И.* // Нефтяное хозяйство. 2007. № 11. С. 85.
7. *Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Петров С.М., Романов Г.В.* Температурно-вязкостные характеристики сверхтяжелой нефти Ашальчинского месторождения // Нефтяное хозяйство. 2013. № 9. С. 44.
8. *Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2012. № 6. С. 432 / [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 6. P. 401].
9. *Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1].
10. *Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2013. № 5. С. 337 / [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 298].
11. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
12. *Гируц М.В., Гордадзе Г.Н.* Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 243 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 209].
13. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 67 с.