

**СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
ДЛЯ ОЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

*Рафикова Х.С.,
Университет им. Сулеймана Демиреля,
Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан,
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
Зазыбин А.Г.,
Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан,
Керимкулова А.Ж.,
Турсынбекова М.М.,
Ислам Ш.С.,
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева*

***Аннотация:** имидазолиевые цинкосодержащие ионные жидкости (ИЖ), [1-R-3-R'-имидазолий] алкил-сульфат-ZnCl₂ (R и R' = H или алкил), были очень эффективны для удаления азота из модельного топлива, содержащего хинолин, индол, или акридин в н-гептане. Теоретически исследовано взаимодействие EtSO₄-и ZnCl₂ (EtSO₄) – с гетероциклическим N-соединением. Zn-содержащие ИЖ, [EMIm] ZnCl₂ (EtSO₄), используемые для извлечения хинолина. Они также были успешно регенерированы с использованием диэтилового эфира в качестве обратного экстрагента.*

***Ключевые слова:** ионные жидкости, денитрогенизация, топливо, экстракция, десульфуризация*

SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING IONIC LIQUIDS FOR CLEANING PETROLEUM PRODUCTS

*Rafikova Kh.S.,
University named after Suleiman Demirel,
Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,
Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev,
Zazybin A.G.,
Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
Kerimkulova A.Zh.,
Tursynbekova M.M.,
Islam Sh.S.,
Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev*

Abstract: imidazolium zinc-containing ionic liquids (IL), [1-R-3-R'-imidazolium] alkyl sulfate-ZnCl₂ (R and R' = H or alkyl), were very effective for removing nitrogen from a model fuel containing quinoline, indole, or acridine in n-heptane. The interaction of EtSO₄ and ZnCl₂ (EtSO₄) with a heterocyclic N compound was studied theoretically. Zn-containing IL, [EMIm] ZnCl₂ (EtSO₄) used to recover quinoline were successfully regenerated using diethyl ether as the back extractant.

Keywords: ionic liquids, denitrogenation, fuel, extraction, desulfurization

Введение

На сегодняшний день ионные жидкости представляют научный интерес для десульфурации и денитрогенирования транспортного топлива, что связано с повышением требований к выхлопным газам, таких как SO_x и NO_x, загрязняющих атмосферу и которые являются причиной кислотных дождей [1-2]. Применяемые в промышленности традиционные методы очистки от азот- и серосодержащих соединений с использованием катализаторов на основе CoMo или NiMo не очень эффективны для удаления ароматических соединений серы, таких как бензотиофены (БТ) и дибензотиофены (ДБТ), и ароматические соединения азота [3-4] и в этой связи ученые изучают новые экологически чистые и энергосберегающие процессы [5].

Одним из таких процессов является жидкостно-жидкостная экстракция. Главным преимуществом такого процесса извлечения является его мягкие рабочие условия (низкие температуры и давления - окружающие условия) и, следовательно, сохранение значительного количества энергии. Тем не менее, жидкостно-жидкостная экстракция вырабатывает органические отходы, которые необходимо удалить [6]. Чтобы свести к минимуму эти отходы, растворитель должен быть перерабатываемым, многократным и регенерируемым [7].

Растворителями, обычно используемыми в промышленности, являются летучие органические соединения, которым характерно высокое давле-

ние пара, легковоспламеняемость и имеют различную токсичность в зависимости от их природы, поэтому основной задачей многих исследователей является поиск способа замены ЛВС на экологически чистые, так называемые зеленые растворители [8]. Как одним из возможных решений является замена органических растворителей ионными жидкостями. Ионные жидкости являются очень хорошими растворителями для большого числа органических, неорганических и полимерных соединений. Кроме того ИЖ имеют ряд преимуществ что привлекает все больший интерес ученых, таких как широкий интервал жидкого состояния (> 300°C) и низкие температуры плавления (T_{пл} < 100°C), высокая удельная электропроводность, каталитическая активность, обуславливающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта, нелетучесть, возможность многократного использования, негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду, а также безграничные возможности в направленном синтезе ионных жидкостей с заданными свойствами [9, 18, 19].

В течение последнего десятилетия можно наблюдать растущую тенденцию исследований, касающихся возможностей замены существующих процессов десульфурации на извлечение топлива экологически приемлемыми ионными жидкостями. Авторы в основном используют модельные решения разных композиций вместо настоящего

дизеля и бензина [10-12], а также реальные образцы нефтеперерабатывающих заводов [13-15]. Наиболее часто используются ионные жидкости на основе имидазолия с катионами 1-алкил-3-метилимидазолия и различными анионами. Было также исследовано использование ионных жидкостей на основе пиридиния для обессеривания дизеля и бензина [7, 14]. Было показано, что в последнее время кислотные ИЖ-кислоты Льюиса, содержащие анионы галогенидов металлов на основе $AlCl_3$, $FeCl_3$, и $CuCl$, демонстрируют многообещающие характеристики при селективном удалении ароматических соединений серы. Будучи мотивированным этими результатами, мы проверили металлсодержащие кислотные лиины Льюиса как экстрагенты для селективного удаления ароматических соединений азота из углеводородных смесей. В ходе нашего исследования по денитрогенению мазута мы обнаружили, что Zn-содержащие имидазолиевые ИЖ имеют сильное сродство к ароматическим соединениям азота. Имидазолиевые цинкосодержащие ионные жидкости (ИЖ), [1-R-3-R'-имидазолий] алкилсульфат- $ZnCl_2$ (R и R' = H или алкил), были очень эффективны для азота из модельного масла, содержащего хинолин, индол или акридин в н-гептане. Бомбардировка быстрых атомов (FAB): спектры и массовые вычислительная исследования предполагают, что взаимодействие 1-этил-3-метилимидазолия этилсульфата ([EMIM] $EtSO_4$) с $ZnCl_2$ производит Zn-содержащие ИЖ, предположительно, [EMIM] $ZnCl_2$ ($EtSO_4$) и [EMIm] $ZnCl$ ($EtSO_4$) в качестве основных ионных частиц.

Теоретически исследовано взаимодействие $EtSO_4$ –и $ZnCl_2$ ($EtSO_4$) –с гетероциклическими N-соединением, используется для извлечения хино-

лина был успешно регенерированы с использованием диэтилового эфира в качестве экстрагента обратно [16].

Экспериментальная часть

Синтез хлорангидрида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил) пропан-2-ола [C₇H₁₅N₂OCl] Cl. К перемешиваемому раствору 1-метилимидазола (20,733 г, 250 ммоль) в этаноле (40мл) при комнатной температуре осторожно добавляли концентрированную соляную кислоту (20,95мл, 255 ммоль). После добавления кислоты реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и энихлоргидрин (24,057 г, 260 ммоль) добавляли по каплям перемешивая при поддержании температуры при 25° С. Затем реакционный сосуд герметизировали и перемешивали при комнатной температуре в течение 24-48 часов. Растворитель удаляли под пониженным давлением при нагревании при 70°С с последующим нагреванием в высоком вакууме до жидкости, которая стала более вязкой при обширной сушке, который был перекристаллизован из этилацетата при 0°С. Осажденный продукт фильтруют и сушат в вакууме, получая в виде не совсем желтого вязкого вещества.

Синтез ионных жидкостей комнатной температуры. ИЖКТ, 1-этил-3-метилимидазолия этилсульфат, был получен с использованием метода, описанного в литературе. ИЖКТ, содержащие $ZnCl_2$, получали путем растворения безводного $ZnCl_2$ в ИЖКТ при 60°С при постоянном перемешивании. Массовое соотношение ИЖКТ/ $ZnCl_2$ варьировало от 1 до 20. Все полученные Zn-содержащие ИЖ были жидкостями при комнатной температуре с умеренной вязкостью.

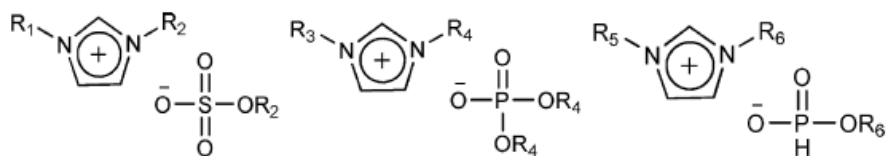
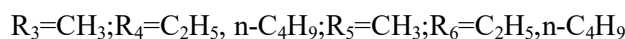
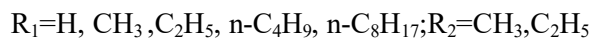


Рис. 1. Структуры ИЖ, испытанные для денитрогенизации модельного топлива



Эксперименты по денитрогенизации. 1г ИЖ в 50 мл пробирке Шленка, смешали с 5 г модельного топлива, содержащего 5000 ч/млн хинолина, акридина или индола, и 20000 ч/млн *n*-октана. Полученную смесь перемешивали в течение 20 минут и затем оставили на 10 минут при комнатной температуре. После завершения экстракции верхний и нижний слой гептана анализировали GC.

Обратная экстракция и регенерация ИЖКТ. Эксперименты с рециклом проводили с использованием [EMIm] EtSO₄– ZnCl₂ (1 г, [EMIm – EtSO₄/ZnCl₂]) как экстрагента и в качестве диэтилового эфира обратного экстрагента. В 25 мл трубке Шленка 5 г модельного топлива содержащего 5000 ч/млн хинолина и 20000 ч/млн *n*-октана, смешивают с 1г ИЖ при интенсивном перемешивании в течение 10 мин, и затем оставляют на 5 мин. После экстракции верхний слой удаляли путем разделения слоев, а оставшийся слой ИЖ промывают 3 г диэтилового эфира энергичным встряхиванием в течение 5 мин с последующим выдерживанием в течение 5 минут. Затем верхний слой

диэтилового эфира отделяют, выпаривают и анализируют с помощью газовой хроматографии. Нижний слой ИЖ выпарили под вакуумом для удаления диэтилового эфира и использовали для дальнейшей экстракции свежим зарядом модельного топлива [17].

Результаты и обсуждение

Денитрогенировании модельного масла, содержащего 5000 частей на миллион хинолина и 20 000 м.д. *n*-октана в качестве внутреннего стандарта в *n*-гептане проводили при комнатной температуре с использованием ИЖКТ, показанных на схеме 1. Коэффициент распределения Нернста K_N , определяемый как отношение массы содержания азота в ИЖКТ к содержанию азота в модельном масле [$\text{мг (N) г (ИЖ)}^{-1} / \text{мг (N) г (масло)}^{-1}$] для каждой экстракции. Как указано в таблице 1, все ИЖКТ показали значения K_N в диапазоне 2,8-6,7, что эквивалентно извлечению хинолина 36-58%. Способность экстракции хинолон ИЖ или значение K_N возрастает с увеличением длины цепи алкильной группы на катион и анион.

Таблица 1

**Денитрогенизация модельного топлива, содержащего хинолин,
с использованием различных типов ИЖ^a**

ИЖ	DE ^b (%)	K_N^c
[DMIm]MeSO ₄	36.2	2.84
[EMIm]MeSO ₄	47.9	4.60
[BMIm]MeSO ₄	52.7	5.57
[OMIm]MeSO ₄	57.3	6.71
[HEIm]EtSO ₄	40.8	3.45
[EMIm]EtSO ₄	40.6	3.42
[BEIm]EtSO ₄	55.3	6.19
[EMIm]EtPHO ₃	40.7	3.43
[BMIm]BuPHO ₃	45.7	4.21
[EMIm]Et ₂ P ₀ ₄	54.0	5.89
[BMIm]Bu ₂ P ₀ ₄	52.7	5.57
[EMIm]Cl	29.0	2.04
[EMIm] ₂ ZnCl ₂ Br ₂	49.3	4.86

^a Извлечение хинолина проводили при комнатной температуре с модельным топливом, содержащим 5000 ppm хинолина и 20000 ppm н-октана в качестве внутреннего стандарта в н-гептане. Массовое отношение модельного топлива / ИЖ было установлено равным 5. DE^b = степень извлечения (%).

^c Коэффициент распределения Нернста = [мг (N) г (ИЖ)⁻¹ / мг (N) г (топлива)⁻¹]

Для производных метилсульфата, значение K_N было найдено в следующем порядке: 1, 3-диметил имидазол метилсульфата ([DMIm] MeSO₄) < 1-этил-3-метилимидазол метилсульфат ([EMIm] MeSO₄) < 1-бутил-3-метилимидазол метилсульфат ([BMIm] MeSO₄) < 1-октил-3-метилимидазолий метилсульфат ([OMIm] MeSO₄). Причина этого в настоящее время не ясна, но экстракционная способность ИЖ, по-видимому, связана с свободным

объемом в ИЖ, поскольку молярный объем увеличивается от [DMIm] MeSO₄ до [OMIm] – MeSO₄. Напротив, экстракционная способность ИЖКТ не была подвержена влиянию типа аниона. Степень экстракции с помощью [EMIm] EtSO₄ и 1-этил-3-метилимидазолия этилфосфит ([EMIm] EtPHO₃) была установлена равной 40,6 (K_N 3,42) и 40,7% (K_N 3,43) соответственно. Однако, когда сравнивали фосфатные и производные фосфита ИЖ, пер-

вые показали лучшую экстракционную способность, чем последние. Например, экстракционные способности 1-этил-3-метилимидазолия диэтилфосфат ([EMIm] Et₂PO₄) и [EMIm] EtPНО₃ определяли как 54,0 (K_N 5,89) и 40,7% (K_N 3,43), соответственно. Наличие еще одной этильной группы в [EMIm] Et₂PO₄, чем в [EMIm] EtPНО₃, способствует более высокой экстракционной способности. С другой стороны, более сильная основность

фосфит аниона, вероятно, приведет к более сильному взаимодействию между имитазолиевым катионом и фосфитным анионом. Как и ожидалось из физического состояния [EMIm] Cl, существующего как твердое вещество при комнатной температуре, показало значительно уменьшенную экстракцию по сравнению с сульфатными, фосфитными и фосфатными рядами ИЖКТ.

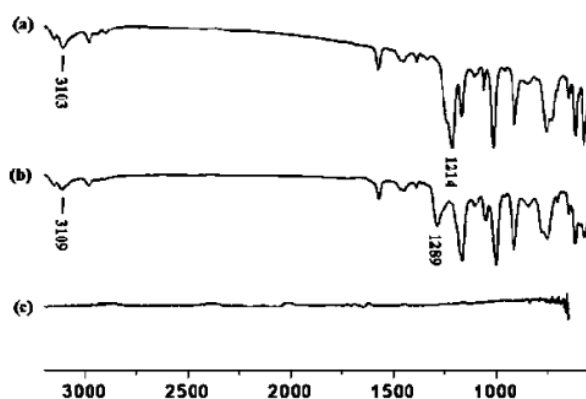


Рис. 2. ИК-Фурье спектроскопия (a) [EMIm]EtSO₄, (b) [EMIm]EtSO₄-ZnCl₂ (молярное отношение ИЖ/ ZnCl₂=2) и (c) ZnCl₂

Выводы

Zn-содержащие ИЖ, полученные из взаимодействия ZnCl₂ с ИЖ-имидазолием, несущим анион алкилсульфата, были оказались эффективными экстрагентами для удаления азота из модельного топлива, содержащее хинолин, акридин и/или индол. В частности, эффективность алкилсульфата диалкилимидазолия для извлечения основных соединений азота, таких как хинолина и акридина, было значительно улучшено до более чем в 2 раза благодаря совместному присутствию кислотного ZnCl₂. Было установлено, что диэтиловый эфир является эффективным обратным экстрагентом для регенерации [EMIm] EtSO₄-ZnCl₂, используе-

мого для денитрогенирования хинолина из модельного топлива и восстановить захваченный хинолин в ИЖ. Вычислительные исследования показывают, что активные Zn-содержащие анионные виды, такие как [EMIm] ZnCl₂ (EtSO₄) и [EMIm] ZnCl (EtSO₄)₂, могут быть получены при взаимодействии ZnCl₂ с [EMIm] EtSO₄ и, таким образом, экстракцию хинолина можно облегчить путем координации хинолина с Zn-центр. Способ связывания этилсульфатного лиганда в ZnCl₂ (EtSO₄) – изменяется от бидентата до монодентата для координации хинолина, тем самым сохраняя тетраэдрическую окружающую среду вокруг Zn.

Литература

1. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catalysis Today*. 2003. №86 (1-4). P. 211 – 263.
2. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C. // *Wasserscheid P Chem Commun (Camb)*. 2001, Dec. №7 (23). P. 2494-5.
3. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – a potential solvent for extractive desulfurization of fuel // *Fuel*. 2008. №87 (1). P. 79–84.
4. Francisco M., Arce A., Soto A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils // *Fluid Phase Equilibria*. 2010. №294 (1-2). P. 39 – 48.
5. Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2012. №93 (1). P. 85–89.
6. Meindersma G.W., Podt A., De Haan A.B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures // *Fuel Processing Technology*. 2005. №87 (1). P. 59 – 70.
7. Anugwom I., Maki-Arvela P., Salmi T., Mikkola J.P. Ionic liquid assisted extraction of nitrogen and sulfur-containing air pollutants from model oil and regeneration of the spent ionic liquid // *Journal of Environmental Protection*. 2011. №2 (6). P. 796 – 802.
8. Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids. Green solvents for the future // *Pure and Applied Chemistry*. 2000. №72 (7). P. 1391 – 1398.
9. Габдрахманова А.Р., Ягфарова А.Ф., Минибаева Л.Р., Клинов А.В. // *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2012. №15, 13. С. 63 – 66.
10. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*. 2008. №270 (1-2). P. 97 – 102.
11. Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2012. №93 (1). P. 85 – 89.
12. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C7, C12, and C16) using the ionic liquid [C8mim][BF4] // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2008. №40 (6). P. 966 – 972.
13. Chu X., Hu Y., Li J. et al. Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF4]-based ionic liquids // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. №16 (6). P. 81 – 884.
14. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – a potential solvent for extractive desulfurization of fuel // *Fuel*. 2008. №87 (1). P. 79 – 84.
15. Meindersma G.W., Podt A., De Haan A.B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures // *Fuel Processing Technology*. 2005;87(1): P. 59–70
16. Wilkes, John S.; Zaworotko, Michael J. «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids» // *Chemical Communications*. 1992. №13. P. 965 – 967.
17. Chauvin, Yves; Gilbert, Bernard; Guibard, Isabelle. «Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts» // *Chemical Communications*. 1990. №23. P. 1715 – 1716.

18. Некрасова Л.П., Нурмухаметов Р.Н., Шапиро И.О. Константы ионизации и электронные спектры кислотно-основных форм аминопроизводных фенилбензимидазола // Журнал физической химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 88 – 93.

19. Некрасова Л.П., Михайлова Р.И., Рыжова И.Н. Определение антиоксидантной активности электрохимически активированной воды потенциометрическим и спектрофотометрическим методами // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 5-4. С. 559 – 563.

References

1. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. 2003. №86 (1-4). P. 211 – 263.

2. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C. // *Wasserscheid P Chem Commun (Camb)*. 2001, Dec. №7 (23). P. 2494-5.

3. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – a potential solvent for extractive desulfurization of fuel // *Fuel*. 2008. №87 (1). P. 79–84.

4. Francisco M., Arce A., Soto A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils // *Fluid Phase Equilibria*. 2010. №294 (1-2). P. 39 – 48.

5. Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2012. №93 (1). P. 85–89.

6. Meindersma G.W., Podt A., De Haan A.B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures // *Fuel Processing Technology*. 2005. №87 (1). P. 59 – 70.

7. Anugwom I., Maki-Arvela P., Salmi T., Mikkola J.P. Ionic liquid assisted extraction of nitrogen and sulfur-containing air pollutants from model oil and regeneration of the spent ionic liquid // *Journal of Environmental Protection*. 2011. №2 (6). P. 796 – 802.

8. Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids. Green solvents for the future // *Pure and Applied Chemistry*. 2000. №72 (7). P. 1391 – 1398.

9. Gabdrahmanova A.R., YAgfarova A.F., Minibaeva L.R., Klinov A.V. // *Vestnik Kazan. tekhnol. un-ta*. 2012. №15, 13. S. 63 – 66.

10. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*. 2008. №270 (1-2). P. 97 – 102.

11. Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2012. №93 (1). P. 85 – 89.

12. Alonso L., Arce A., Francisco M., Soto A. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C7, C12, and C16) using the ionic liquid [C8mim][BF4] // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2008. №40 (6). P. 966 – 972.

13. Chu X., Hu Y., Li J. et al. Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF4]-based ionic liquids // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. №16 (6). P. 81 – 884.

14. Jiang X., Nie Y., Li C., Wang Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – a potential solvent for extractive desulfurization of fuel // *Fuel*. 2008. №87 (1). P. 79 – 84.
15. Meindersma G.W., Podt A., De Haan A.B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures // *Fuel Processing Technology*. 2005;87(1): P. 59–70
16. Wilkes, John S.; Zaworotko, Michael J. «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids» // *Chemical Communications*. 1992. №13. P. 965 – 967.
17. Chauvin, Yves; Gilbert, Bernard; Guibard, Isabelle. «Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts» // *Chemical Communications*. 1990. №23. P. 1715 – 1716.
18. Nekrasova L.P., Nurmuhametov R.N., SHapiro I.O. Konstanty ionizacii i elektronnye spektry kislotno-osnovnyh form aminoproizvodnyh fenilbenzimidazola // *ZHurnal fizicheskoy himii*. 1988. T. 62. № 1. S. 88 – 93.
19. Nekrasova L.P., Mihajlova R.I., Ryzhova I.N. Opređenje antioksidantnoj aktivnosti elektrohimičeski aktivirovannoj vody potenciometričeskim i spektrofotometričeskim metodami // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij*. 2016. № 5-4. S. 559 – 563.