



ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ПОЗИЦИИ ЭКОНОМИКИ

В.Е. Ковалев, А.Л. Гусев, Ю.Н. Шалимов

ФГУП НКТБ «Феррит»
394066 Воронеж, Московский пр., д. 179
Тел: (4732) 43-77-81; e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 22.04.10 Заключение совета экспертов: 05.05.10 Принято к публикации: 15.05.10

Обеспеченность энергоресурсами является обязательным условием развития экономики любой страны. В настоящее время в результате интенсивного увеличения численности потребителей нефтегазовых ресурсов и увеличения объемов их добычи поднимается вопрос о поиске альтернативных видов топлива, которые бы смогли в будущем прийти на место нефти и природного газа.

Одной из самых распространенных технологий получения синтез-газа является синтез Фишера – Тропша. Его можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода в результате сложной комбинации реакций, при этом состав конечных продуктов зависит от катализатора, температуры и соотношения CO и H₂. Отличительным признаком наших технологий является использование электрохимических генераторов разложения воды, продукты которых: водород используется в системах гидрирования, а кислород – для увеличения эффективности систем нагрева.

В настоящее время в различных странах мира началась реализация нескольких крупных инвестиционных проектов по строительству заводов по производству синтетических топлив. Инвестиции в проекты окупятся в течение 10 лет.

Ключевые слова: синтез, углеводороды, катализ, альтернативная энергетика, искусственное топливо.

OPTIMIZATION OF PRODUCING SYNTHESIS GAS WITH POSITION OF ECONOMICS

V.E. Kovalev, A.L. Gusev, Yu.N. Shalimov

The federal state unitary enterprise a scientific design technical bureau "Ferrite"
179 Moskovskaya av., Voronezh, 394066, Russia
Тел: (4732) 43-77-81; e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Referred: 22.04.10 Expertise: 05.05.10 Accepted: 15.05.10

Availability of energy resources is a prerequisite for the development of any economy. At present, the result of intense increase in the number of consumers of oil and gas resources and increase their production, raises the issue of finding alternative fuels that would have been able in the future to come to the place of oil and natural gas.

One of the most common technologies for producing synthesis gas is the Fischer – Tropsch synthesis. It can be seen as a replacement oligomerization of carbon monoxide as a result of a complex set of reactions, with the composition of the final products depends on the catalyst, temperature and ratio of CO and H₂. The distinguishing feature of our technology is the use of the electrochemical generators decomposition of water, whose products are: hydrogen is used in hydrogenation, and oxygen – to increase the efficiency of heating systems.

At the present time in various countries around the world launched several large investment projects on construction of factories for the production of synthetic fuels. Investment projects will be paid back over 10 years.

Keywords: synthesis, hydrocarbons, catalysis, alternative energy, synthetic fuel.



В.Е. Ковалев

Инженер ФГУП НКТБ «Феррит».

Непосредственно принимает участие в экономическом обосновании разрабатываемых технологий по энергоресурсосбережению, разработке схем и систем утилизации отходов сельскохозяйственного производства через их преобразование в синтез-топливо, техническом сопровождении работы вычислительной техники, проектировании лабораторных установок для проведения экспериментов и исследований процессов наводороживания.

Так ли хорошо мы обеспечены нефтяными ресурсами

Обеспеченность энергоресурсами является обязательным условием развития экономики любой страны. На круговой диаграмме приведено примерное соотношение мирового потребления различных энергоресурсов.

Из диаграммы (рис. 1) видно, что именно нефть является в настоящее время основным и наиболее востребованным энергоресурсом. Наиболее ярко выражена нефтяная зависимость транспортного комплекса.



Рис. 1. Соотношение мирового потребления ресурсов
Fig. 1. Value of world consumption of resources

В настоящее время мировой автопарк составляет порядка 900 млн ед. и приблизительно на 30% состоит из грузовых автомобилей, а на 70% – из легковых и автобусов. Каждый год в мире производится 40–45 млн автомобилей, причем порядка 25 млн заменяют выводимые из эксплуатации транспортные средства, а 20 млн составляют ежегодный прирост мирового автопарка. Подсчитано, что в среднем один автомобиль потребляет 2,2 т бензина (дизтоплива) в год. Таким образом, весь мировой автопарк потребляет порядка 2 млрд т топлива, на изготовление которого в зависимости от глубины переработки требуется от 6 до 8 млрд т нефти.

С другой стороны, доказанные мировые запасы нефти составляют около 140 млрд т: 78% приходится на страны ОПЕК (Организация стран-экспортеров нефти – Organization of Petroleum Exporting Countries), 6 – на страны СНГ, включая Россию, 3 – США, 1 – Норвегию. Согласно исследованиям, проведенным компанией “British Petroleum”, мировых запасов нефти хватит менее чем на 40 лет, причем прогнозы по полной выборке российской нефти колеблются в пределах 15–25 лет. Безусловно, фактическое потребление «черного золота» будет зависеть от темпов роста мировой экономики, и прежде всего экономик США, Китая, Японии и Европы, внедрения энергосберегающих технологий и технологий, повышающих глубину переработки нефти.

Уже сейчас абсолютно ясно, что XXI век станет закатом нефтяной эры. Снижение темпов нефтедобычи в ряде стран, включая Россию, и снижение ее

рентабельности наблюдается уже сегодня. Все это является первопричиной увеличения стоимости нефтепродуктов и, как следствие, накладывает определенные ограничения на развитие экономик отдельных стран и мировой экономики в целом. Данное обстоятельство, с учетом того, что 80% механической энергии, которую использует в своей деятельности человек, вырабатывается двигателями внутреннего сгорания, заставляет уже сегодня серьезно задуматься об альтернативном источнике энергии, не нефтяного происхождения.

В последнее время большое количество зарубежных научно-исследовательских центров моторостроительных фирм проводят исследования, направленные на экономию топлива и замену традиционных жидких углеводородных топлив новыми видами.

Альтернативные виды топлива можно классифицировать следующим образом:

- по составу: углеводородно-кислотные (спирты), эфиры, эстеры, водородные топлива с добавками;
- по агрегатному состоянию: жидкие, газообразные, твердые;
- по объемам использования: целиком, в качестве добавок;
- по источникам сырья: из угля, торфа, сланцев, биомассы, горючего газа, электроэнергии и др.

Все новое – это забытое старое

Процесс освоения производства альтернативных видов топлива начался в предвоенной Германии. Она была лишена доступа к нефтяным источникам, вследствие чего назревал жесткий дефицит топлива, необходимого для функционирования мощной военной техники. Располагая значительными запасами ископаемого угля, Германия была вынуждена искать пути его превращения в жидкое топливо. Эта проблема была успешно решена усилиями превосходных химиков, из которых прежде всего следует упомянуть Франца Фишера, директора Института кайзера Вильгельма по изучению угля.

В 1926 г. была опубликована работа Ф. Фишера и Г. Тропша «О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении», в которой сообщалось, что при восстановлении водородом монооксида углерода при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов (железо – оксид цинка или кобальт – оксид хрома) при 270 °С получаются жидкие и даже твердые гомологи метана.

Так возник знаменитый синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода, называемый с тех пор синтезом Фишера – Тропша. Смесь CO и H₂ в различных соотношениях, называемая синтез-газом, легко может быть получена как из угля, так и из любого другого углеродсодержащего сырья.

Следует отметить, что к моменту разработки синтеза Фишера – Тропша существовал другой способ

получения жидкого топлива – не из синтез-газа, а непосредственно из угля прямой гидрогенизацией. В этой области значительных успехов добился также немецкий химик Ф. Бергиус, который в 1911 г. получил из угля бензин. Справедливости ради необходимо отметить, что синтез Фишера – Тропша возник не на пустом месте – к тому времени существовали научные предпосылки, которые базировались на достижениях органической химии и гетерогенного катализа. Еще в 1902 г. П. Сабатье и Ж. Сандеран впервые получили метан из CO и H₂. В 1908 г. Е. Орлов открыл, что при пропускании монооксида углерода и водорода над катализатором, состоящим из никеля и палладия, нанесенных на уголь, образуется этилен.

Промышленность искусственного жидкого топлива достигла наибольшего подъема в годы второй мировой войны. Достаточно сказать, что синтетическое топливо почти полностью покрывало потребности Германии в авиационном бензине. После 1945 г. в связи с бурным развитием нефтедобычи и падением цен на нефть отпала необходимость синтеза жидких топлив из CO и H₂. Наступил нефтехимический бум. Однако в 1973 г. разразился нефтяной кризис – нефтедобывающие страны ОПЕК резко повысили цены на сырую нефть, и мировое сообщество вынуждено было осознать реальную угрозу истощения в обозримые сроки дешевых и доступных нефтяных ресурсов. Энергетический шок 70-х годов возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья.

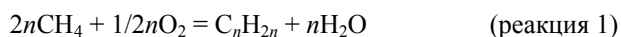
Получение синтез-газа

Сегодня конверсия природного газа в жидкие продукты (моторное топливо и более ценные продукты тонкого органического синтеза) – одна из наиболее динамично развивающихся областей химической и газохимической промышленности.

При получении жидкого топлива на основе синтеза Фишера – Тропша разнообразны соединения углерода (природный газ, каменный и бурый уголь), тяжелые фракции нефти, отходы деревообработки) конвертируют в синтез-газ (смесь CO и H₂), а затем он превращается в синтетическую «сырую нефть» – синтнефть. Это смесь углеводородов, которая при последующей переработке разделяется на различные виды практически экологически чистого топлива, свободного от примесей соединений серы и азота. Достаточно добавить 10% искусственного топлива в обычное дизельное, чтобы продукты сгорания дизтоплива стали соответствовать экологическим нормам.

Еще более эффективной представляется конверсия газа в дорогостоящие продукты тонкого органического синтеза.

Конверсию газа в моторное топливо можно в целом представить как превращение метана в более тяжелые углеводороды:



Из материального баланса brutto-реакции следует, что массовый выход конечного продукта не может превышать 89%.

Реакция 1 напрямую неосуществима. Конверсия газа в жидкое топливо (КГЖ) проходит через ряд технологических стадий (рис. 2). При этом в зависимости от того, какой конечный продукт необходимо получить, выбирается тот или иной вариант процесса.

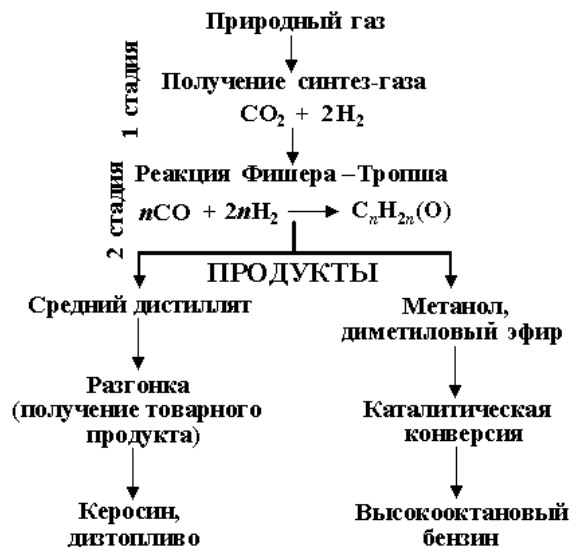
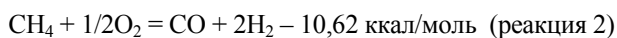


Рис. 2. Схема конверсии синтез-газа в жидкие продукты
Fig. 2. The scheme of conversion of synthesis gas into liquid products

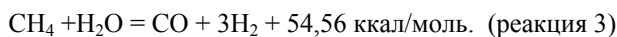
Все технологически реализованные процессы КГЖ объединяет первая стадия – стадия получения синтез-газа. Критерием качества синтез-газа являются объемное (мольное) соотношение CO и H₂ и наличие примесей (азота, уголекислоты, сернистых соединений и др.).

Синтез-газ из природного газа получают с помощью технологических процессов, которые можно разделить на две большие группы:

парциальное окисление метана

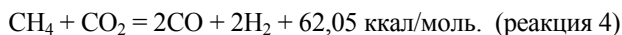


и паровой риформинг



Реакции (2) и (3) могут протекать в термическом и термодокаталитическом режимах. Как правило, термодокаталитические процессы дают более качественный конечный продукт с меньшим числом таких побочных продуктов, как вода и диоксид углерода.

В каждой из этих реакций образуется CO₂, который вступает в реакцию с метаном:



Этот процесс, с одной стороны, позволяет использовать избыток CO₂, образующийся в других технологических процессах, и, с другой стороны,

служит рычагом управления составом синтез-газа, получаемого при реакциях 2 и 3.

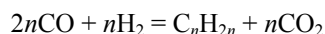
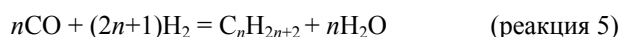
Для производства ценных продуктов на следующих стадиях необходим синтез-газ с соотношением оксида углерода и водорода, равным приблизительно 1:2, и минимальным количеством балластных газов (CO₂, азота и др.).

Стоимость установки для конверсии природного газа в синтез-газ составляет около 60% суммарной стоимости завода КГЖ.

Приблизительно половина мирового рынка синтез-газа принадлежит американской фирме «Эйр Продактс». За последние 11 лет объемы синтез-газа, производимого этой компанией, выросли в 10 раз и составляют сегодня 36,5 млн м³ в год при общем объеме рынка в 76,6 млн м³ в год (указанные цифры соответствуют объемам газа, приведенного к нормальным условиям).

Синтез Фишера – Тропша

Синтез Фишера – Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода в результате сложной комбинации реакций, которая в брутто-форме имеет следующий вид:



Состав конечных продуктов зависит от катализатора, температуры и соотношения CO и H₂.

На металлоокисном катализаторе получают метанол с примесью этанола и диметилового эфира – это основной процесс получения метанола в мире. Обычная мощность метанольных заводов составляет около 0,5 млн т в год (Новомосковское ПО «АЗОТ»; кобальтовый катализатор). Для производства моторных топлив метанол перерабатывается в диметиловый эфир и далее в смесь разветвленных предельных углеводородов (процесс Mobil GTG в Мауи, Новая Зеландия; кобальтовый катализатор).

На кобальтово-цинковых катализаторах, обладающих гидрирующей активностью, получают смесь линейных алканов (процесс AGC-211 в Бинтулу, Малайзия).

На железном катализаторе получают смесь линейных и разветвленных алканов и алкенов (перспективный процесс Рентех).

На кобальтовых или родиевых катализаторах при давлении выше 10 МПа и температуре в диапазоне 140–180 °С алкены взаимодействуют с синтез-газом и превращаются в альдегиды – важнейшие полупродукты в производстве спиртов, карбоновых кислот, аминов, многоатомных спиртов и др. Мировое производство альдегидов по такой технологии (оксо-синтез) достигает 7 млн т в год.

Одно из важных современных направлений научного поиска в области синтеза Фишера – Тропша

состоит в получении кислородсодержащих продуктов. Введение таких соединений в количестве 1% в дизельное топливо снижает содержание сажи в продуктах сгорания на 4–10%.

Особенности реализации технологии КГЖ

1. Как упоминалось выше, стоимость установки для получения синтез-газа составляет около 60% суммарной стоимости завода КГЖ. Поэтому во всем мире главной целью технологов, занимающихся конверсией газа в жидкое топливо, было и остается снижение себестоимости этих установок и повышение эффективности конверсии природного газа в синтез-газ заданного состава.

Однопроходные установки для получения синтез-газа позволяют иметь степень конверсии природного газа до 65–70%. Повысить это значение можно путем добавления в сырьевой газ углекислоты, выделяемой из отходящих газов других технологических процессов. В этом случае удается добиться 90%-й конверсии. Риформеры, утилизирующие диоксид углерода, метан и водяной пар, производятся, например, фирмами «Мидрекс Текнолоджиз» (США), «Лурги и Линде АГ» (Германия), «Эр Ликид» (Франция). Имеется ряд отечественных разработок таких установок, доведенных до лабораторных образцов.

2. Суммарный выход конечных продуктов на заводах КГЖ сегодня достигает 76–77%. Это – ключевой параметр экономичности производства. На рис. 3 показана зависимость срока окупаемости типичного завода КГЖ от выхода конечных продуктов из 1 т природного газа. При выходе конечных продуктов менее 62–64% заводы КГЖ практически не окупаются, но при значениях этого параметра более 70% фактически единственным средством сокращения сроков окупаемости проекта является снижение капитальных затрат.

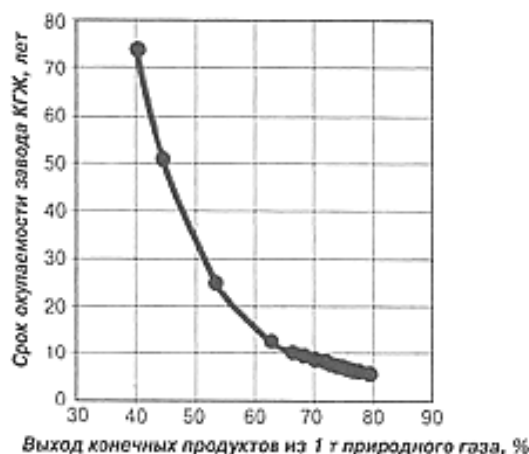


Рис. 3. Зависимость срока окупаемости от выхода конечного продукта
Fig. 3. The dependence of the payback period from the exit of the final product

Инвестиции в альтернативную энергетику – инвестиции в будущее

В настоящее время в различных странах мира началась реализация нескольких крупных инвестиционных проектов по строительству заводов по производству синтетических топлив из природного газа. Так, Shell заключила с Qatar Petroleum соглашение о строительстве завода в Катаре производительностью 140 000 баррелей в день. Первая очередь вступила в строй в 2009 г. с производительностью 70 000 баррелей в день. Размер инвестиций Shell составит \$5 млрд. Разработка проекта поручена японской компании JGC, которая будет работать во взаимодействии с британской Kellogg Brown and Root. Проект Shell в Катаре тесно связан с совместным проектом Shell и Toyota по созданию автомобилей со сверхмалой эмиссией вредных веществ в выхлопных газах. Синтетическое топливо по технологии Shell является топливом с низким содержанием соединений серы. На исследования в области синтетических топлив в течение последнего десятилетия компания Shell потратила несколько сотен миллионов долларов.

Согласно соглашению между Qatar Petroleum и Sasol International (Южно-Африканская Республика) в 2005 г. вступил в действие завод производительностью 24 000 баррелей в день. Инвестиции в проект составили \$800 млн, разработка проекта стоимостью \$30 млн была осуществлена британской компанией Foster Wheeler. К концу текущего десятилетия планируется увеличить производительность этого завода до 120 000 баррелей в день. Природный газ для завода будет поставляться в рамках North Field ExxonMobil's Enhanced Gas Utilization project.

Фирма Canada's Ivanhoe Energy закончила исследования проекта строительства завода мощностью 156 000 баррелей в день. Фирма имеет лицензию на использование технологии компании Syntroleum. Qatar Petroleum в настоящее время увеличивает свои усилия в направлении этого проекта. Цена синтетического топлива составляет \$20 за баррель. При выходе на запланированные уровни мощностей инвестиции в проекты окупятся в течение 10 лет.

Sasol Synfuels совместно с Chevron планируют строительство завода в Нигерии. Начальная мощность 34 000 баррелей в день, начальный объем инвестиций составит \$1300 млн. В течение первых десяти лет планируется увеличить мощность до 120 000 баррелей в день. Следует отметить, что компания Техасо, принадлежащая ныне Chevron, является патентодержателем технологии автокаталитического риформинга природного газа в синтез-газ. Данная технология (наряду с каталитическим преобразованием синтез-газа в жидкие топлива) является одной из двух важнейших составных частей процесса.

Chevron и Sasol проводят в настоящее время исследования проекта строительства завода в северной Австралии с предполагаемой начальной мощностью 30 000 баррелей в день. Проект запущен в 2006 г. В

течение первых десяти лет эксплуатации планирует увеличить производительность до 200 000 баррелей в день.

Синтетические топлива будут поступать на рынки Европы, Индии и стран Азиатского региона. По сообщениям информационных агентств, Китай ведет переговоры с правительством Катара о заключении долгосрочных соглашений на поставку синтетических топлив в эту страну.

Японские финансовые компании, например, Industrial Bank of Japan, проявляют крайний интерес к финансированию таких проектов. Этот интерес поддерживается правительством Японии в рамках программы по снижению вредных выбросов автомобильного транспорта, поскольку синтетические топлива, полученные из синтез-газа, отличаются низким содержанием соединений серы и ароматических углеводородов.

В Южной Америке правительство Боливии планирует строительство двух заводов. В 2003 г. компании Ivanhoe Energy, Syntroleum и Repsol-YPF начали подготовку проекта завода в Санта-Круз мощностью 90 000 баррелей в день. Ориентировочная стоимость проекта составит \$3 млрд. Планируются поставки синтетических топлив в Мексику, Бразилию и США. В сентябре 2003 г. GTL Bolivia и Rentech (США) объявили о совместном финансировании строительства завода мощностью 10 000 баррелей в день.

Неофициальные источники сообщают о работах British Petroleum по созданию производства с улучшенными технологическими параметрами теплообмена и максимально эффективным использованием тепловой энергии с целью снижения себестоимости синтетического топлива. Стоимость проекта составляет до \$1 млрд.

Инвестиционные проекты, связанные с получением синтетических жидких топлив из угля, имеют масштабы на пару порядков меньше, чем проекты на основе природного газа. Так, с 2002 г. Marathon Oil и Syntroleum (США) осуществляют коммерческий проект по производству синтетических топлив из угля. Начальная стоимость проекта \$36 млн. Цель проекта – демонстрация коммерческой эффективности полного цикла технологий получения жидких синтетических топлив из угля.

Группа технологий газификации Gas Technology Institute (США, штат Иллинойс) в 2002-2003 гг. осуществила строительство газифера промышленного масштаба, предназначенного, в частности, для комплексного испытания различных технологий и оборудования для получения технологически применимого (очищенного от примесей) синтез-газа. Стоимость проекта \$50 млн.

Что касается ближайших соседей России, то Беларусь на модернизацию энергетической отрасли планирует инвестировать около \$5 млрд. Китай также собирается инвестировать в технологии по переработке бурых углей \$120 млн. Основным приоритетом энергетической стратегии должно стать повы-

шение уровня энергетической безопасности государства. Для этого необходимо модернизировать и реконструировать мощности на существующих ТЭЦ и ГРЭС, а также внедрить новые производства и технологии. Предполагается, что в результате указанных мероприятий степень износа основных производственных фондов по энергосистеме республики к концу 2010 г. снизится до 45%, а экономия условного топлива составит более 900 тысяч тонн.

Необходимо отметить, что до 2012 года в республике планируется возвести 50 мини-ТЭЦ, работающих на местных видах топлива (дрова, торф, бурый уголь и др.), из которых и будет производиться синтетическое топливо. Это позволит увеличить до 25% использование местных видов топлива в общем объеме потребления энергоресурсов.

Рентабельность производства искусственного топлива в России

В настоящий момент развитие технологии получения искусственного топлива приблизилось к такому моменту, когда экономически оправдан резкий переход от единичных пилотных установок к массовой реализации коммерческих проектов КГЖ. Если обратиться к отечественным системам переработки, то в данной области рентабельность получения моторных топлив малыми и средними предприятиями составит от 60% при переработке мазута до порядка 1000% при переработке льяльных вод. Далее приведена рентабельность переработки в России некоторых видов сырья:

- Бурый уголь – рентабельность переработки от 740% до 3260%.
- Нефтешлам – рентабельность переработки 662%.
- Древесные отходы (опилки, щепа) – рентабельность переработки 1718%.
- ТБО (твердые бытовые отходы) – рентабельность переработки 1112%.
- Битумозный торф (30%-я естественная влажность) – рентабельность переработки от 345% до 2325%.
- Отходы предприятий (бытовой мусор) – рентабельность переработки 575%.

В России также развивается газогенераторная технология. Наиболее распространены газогенераторы, работающие на дровах, древесном угле, каменном угле, буром угле, коксе и топливных пеллетах, также в качестве топлива может быть использован мазут и другие виды жидкого топлива. Принципом работы газогенератора является преобразование твердого или жидкого топлива в газообразную форму. Полученный газ сжигается для получения тепловой энергии, а затем она может быть преобразована в электрическую.

Технологии по переработке подобного сырья подходят как для крупного, так и для среднего и ма-

лого бизнеса, а их повсеместное внедрение экономически обоснованно. Это говорит о том, что при создании соответствующих условий для образования новой энергетической отрасли Россия имеет огромные перспективы, чтобы занять лидирующее место по производству и реализации альтернативных синтетических видов топлива.

В области производства синтетических топлив и новых энергетических технологий по-прежнему остается много проблем научно-технического плана, эффективное решение которых приведет к снижению себестоимости синтетических топлив и электроэнергии. Уже сегодня совокупный объем официально объявленных инвестиций в эти сферы составляет до \$15 млрд, что сравнимо со стоимостью крупных российских компаний нефтегазовой отрасли. Для сравнения необходимо отметить, что инициированная РАО «Норильский никель» программа исследований в области водородной энергетики составляет всего лишь \$40 млн. В условиях столь существенного потенциального финансирования в указанных областях следует ожидать, что западные компании смогут добиться существенного технологического прорыва, улучшить существующие технологии и добиться низкой себестоимости синтетических топлив.

Ключом к завоеванию лидирующих позиций в этой сфере в России и в мире являются разработка собственной оптимизированной технологии КГЖ, освоение высокоэффективных и высокоселективных катализаторов конверсии синтез-газа в конечные продукты с привлечением нереализованных отечественных научных разработок в этой области.

Список литературы

1. Proceedings of the Fifth International conference «Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials». Vol. 2, Donetsk, 2007.
2. Сборник трудов «Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства». Т. 1. Иваново, 2004 г.
3. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Проблемы развития химических технологий и энергетики в работах В.А. Легасова // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2006. № 5. С. 28–41.
4. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение // Справочник. Изд. центр «ТЕХИНФОРМ» Международной Академии Информатизации, 1999.
5. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: ИЛ, 1963.
6. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Т. 1. М.: Госхимиздат, 1954.
7. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии. Л.: Химия, 1989.

