

ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"
Институт геологии и нефтегазовых технологий
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

Анализ Астраханского газоконденсатного месторождения.

Технологии, применяемые на Астраханском газоконденсатном месторождении.

Пути развития.

Хисамутдинов Р.Р., Кемалов Р.А.

Целью данной работы является детальное, поэтапное изучение Астраханского газоконденсатного месторождения с дальнейшей его проработкой, касающихся вопросов проектирования, составления технологической блок-схемы по добыче, подготовке и переработке природных газов и газоконденсатов (ПГ и ГК) данного месторождения.

Для начала проведем подробный экскурс по данному месторождению и подготовке получаемого сырья.

Введение

ООО «Газпром добыча Астрахань» — крупнейший газохимический комплекс, не имеющий аналогов в России. В настоящее время Общество объединяет в технологическую цепь 14 структурных подразделений. Основными видами деятельности ООО «Газпром добыча Астрахань» являются:

- добыча газа и газового конденсата;
- производство и реализация серы, товарного газа, бензина, дизельного и котельного топлива, сжиженных газов;
- капитальный ремонт основных фондов;
- охрана окружающей среды при всех видах деятельности;
- обеспечение производства технологической связью и автоматизированными системами управления;

- осуществление грузовых и пассажирских перевозок;
- профессиональное обучение, повышение квалификации персонала.

По итогам проведенного пересчета запасов левобережной части Астраханского газоконденсатного месторождения (ГКМ) прирост промышленных запасов на лицензионном участке ООО «Газпром добыча Астрахань» составил 510 млрд куб. м газа и 146,8 млн т газового конденсата. С момента освоения месторождения на Астраханском ГКМ добыто 220 млрд куб. м газа. Таким образом, прирастив запасы на 510 млрд куб. м компенсирован объем добытых за три десятилетия ископаемых.

1. Газоконденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения: современное состояние.

Астраханское газоконденсатное месторождение (АГКМ), расположенное в юго-западной прибортовой зоне Прикаспийской впадины, 60 км севернее г. Астрахани, было открыто в 1976 г. и введено в эксплуатацию в 1986 г. Месторождение является крупнейшим в Европейской части России и уникальным по запасам и флюидальному составу [1, 2].

Формирование АГКМ обусловлено палеотектоническими, геохимическими и термодинамическими процессами, проходившими в карбонатных толщах среднего и нижнего карбона. Литологическая и тектоническая обособленность Астраханского свода явилась благоприятным фактором для формирования замкнутой, изолированной газогидродинамической системы с особыми условиями для накопления углеводородов, образования сероводорода и углекислого газа, а также возникновения жестких термобарических условий залегания пластовых флюидов [1–3].

Начальное пластовое давление месторождения составляет 61,2 МПа на глубине 4050 м, пластовая температура – 110 °С. Потенциальное содержание углеводородов C₅⁺ изменяется по площади месторождения от 221 до 320 г/м³ газа сепарации (в среднем – 265 г/м³), давление начала конденсации варьируется от 38 до 42 МПа [4]. В настоящее время разрабатывается только лицензионный

участок ООО « Газпром добыча Астрахань», на котором сосредоточены основные запасы углеводородного сырья (более 65 %) [1].

Авторами статьи проведены анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций.

В табл. 1 приведены значения пластового давления, замеренные на момент отбора образцов конденсатов.

Как видно из данных таблицы, текущее пластовое давление на момент отбора проб конденсатов из скважин равно или выше давления начала конденсации. Минимальное текущее пластовое давление отмечается на скв. А-1 (37,11 МПа) и А-2 (38,40 МПа).

Физико-химические характеристики стабильных конденсатов определялись экспериментально в процессе лабораторного анализа в соответствии с требованиями действующих ГОСТов и методик.

Стабилизация конденсатов проводилась на лабораторной установке дегазации при 50 °С. По величине плотности (797,1–811,1 кг/м³) конденсаты относятся к типу тяжелых.

Об этом свидетельствуют и данные фракционного состава. Температура выкипания 10%-ных отгонов варьируется в интервале 89,5–98,5 °С; 50%-ных отгонов – в интервале 180,3–193,0 °С; 80%-ных отгонов – в интервале 297,1–310,0 °С. Конец кипения конденсатов превышает 360 °С. До 360 °С выкипает 88,7–89,6 % объемов конденсатов. В конденсатах присутствуют твердые парафины в количестве 2,14–3,10 % масс. и смолистые соединения – 0,50–1,01 % масс.

Конденсаты и все их фракции характеризуются резким запахом сернистых соединений, содержание которых в конденсатах варьируется в пределах 1,08–1,23 % масс.

На основании анализа физико-химических характеристик установлено, что конденсаты похожи по всем параметрам, но не идентичны. Наблюдаемые различия в величинах плотностей – до 10 кг/м³, во фракционном составе – до 10 % по точкам выкипания 10, 50, 80 % об.; по содержанию твердых парафинов –

до 0,53 % масс., смол силикагелевых – до 0,2 % масс.; по температурам помутнения – до 9 °С, температурам застывания – до 12 °С.

Плотности конденсатов из скв. А-1, А-2 и А-5 (797,1–799,3 кг/м³) ниже плотностей конденсатов из других скважин (800,7–811,1 / см³). Однако для совместной переработки конденсатов эти различия незначительны.

Таблица 1
Текущее пластовое давление на скважинах
в период отбора проб конденсатов

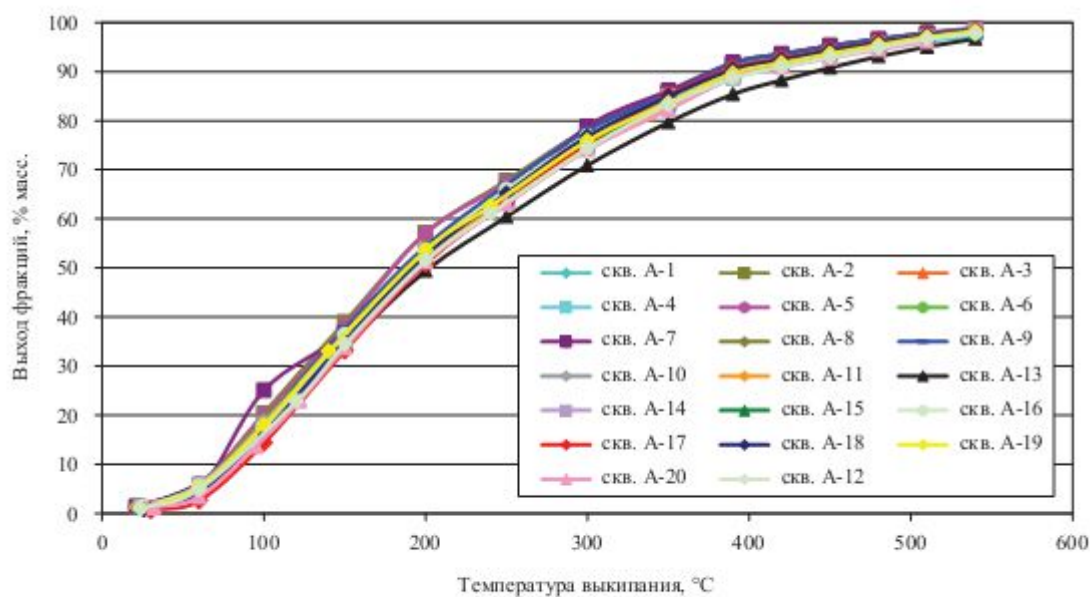
№ скв.	Текущее пластовое давление, МПа
А-1	37,11
А-2	38,40
А-3	49,51
А-4	46,92
А-5	44,32
А-6	47,68
А-7	54,12
А-8	50,20
А-9	48,85
А-10	45,06
А-11	39,54
А-12	40,06
А-13	47,89
А-14	38,93
А-15	46,05
А-16	47,76
А-17	45,83
А-18	46,38
А-19	49,06
А-20	48,57

Разгонка конденсатов для построения кривой истинных температур кипения (ИТК), а также на фракции группового углеводородного состава и топливные фракции проводилась на автоматической установке фракционированной разгонки нефтей фирмы Fisher в соответствии с ASTM 2892 и ASTM 5236.

Поглощение газообразных сернистых соединений осуществлялось с помощью 10%-ного раствора хлористого кадмия в блоке сероочистки установки. Сравнительная характеристика конденсатов, отобранных в период 2012–2013 гг., по фракционному составу приведена на рис. 1.

Можно отметить, что кривые фракционных составов в целом однотипны по виду и расположены близко друг к другу, однако фракционные составы конденсатов не идентичны. Так, конденсаты из скв. А-1 и А-5 содержат в своем составе большее количество легких фракций (верхние кривые на рис.1), чем конденсаты

из других скважин, а конденсат из скв. А-13 – большее количество высококипящих фракций (нижняя кривая). Компонентный состав нормальных и изопреноидных алканов стабильных конденсатов АГКМ исследовался на газовом хроматографе Varian CP-380, снабженном 50- метровой капиллярной колонкой (CP-Sil 5 CB) и пламенно-ионизационным детектором, в режиме программирования температуры. Обработка хроматограмм и их расчет проводились с использованием прикладной программы Galaxie.



**Рис. 1. Фракционный состав конденсатов (кривые ИТК)
(отбор 2012–2013 гг.)**

На рис. 2 представлено молекулярно-концентрационное распределение н-алканов в исследуемых конденсатах. Согласно рис. 2, кривые молекулярно-концентрационного распределения н-алканов конденсатов однотипны и расположены близко друг к другу за исключением конденсата из скв. А-17, доля низкокипящих углеводородов (УВ) С₅–С₈ в котором ниже, чем в других конденсатах. Такое отличие, вероятно, вызвано условиями отбора данной пробы конденсата с сепаратора. Для всех конденсатов отмечается достаточно протяженный ряд н-алканов в 36–40 атомов углерода и один ярко выраженный максимум в области низкокипящих углеводородов С₆–С₇.

Компонентный состав конденсатов АГКМ :

н-алканы – 27,72–30,05 % масс ., ациклические изопреноидные алканы – 2,33–2,75 % масс ., лег-кие ароматические УВ (бензол , толуол , этилбензол и ксилолы) – 5,75–6,42 % масс ., легкие нафеновые УВ (циклопентан, метилциклопентан , циклогексан и метилциклогексан) – 3,79–4,40 % масс . Нормальные алканы более чем в 10 раз преобладают над изопреноидными. Для астраханских конденсатов характерным является то , что при значительной притяженности ряда нормальных алканов в 36–40 атомов углерода в составе конденсатов содержится достаточно высокое количество низко-кипящих УВ C5–C8 (28–31 % масс .), в 1,5 раза превышающее количество высококипящих УВ C16–C32(16,8–21,8 % масс.). Такие особенности компонентного состава свойственны флюидам , находящимся в зоне аномально высоких температур и давлений .

Генетические показатели конденсатов также достаточно близки . Так, коэффициенты нечетности в области УВ C15–C17 изменяются в интервале 1,01–1,07; в области высококипящих УВ C25–C26 наблюдается некоторое преобладание нечетных УВ над четными ($(C25 + C27) / 2 C26 = 1,10–1,20$); в области УВ C28–C30 – противоположная тенденция: четные УВ преобладают над нечетны ми ($(C28+C30) / 2C29 = 1,04–1,24$). Отношение пристан/фитан (0,94–1,06), характеризующее фациально-генетическую обстановку и тип основного органического вещества , как и отношения пристан/н-C17(0,19–0,20) и фитан/н-C18(0,23–0,25), меняются в узком интервале, что указывает на общность источника и условий образования конденсатов АГКМ . Низкие значения отношения пристан/фитан связаны с сапропелево-гумусовым органическим веществом (ОВ) [5].

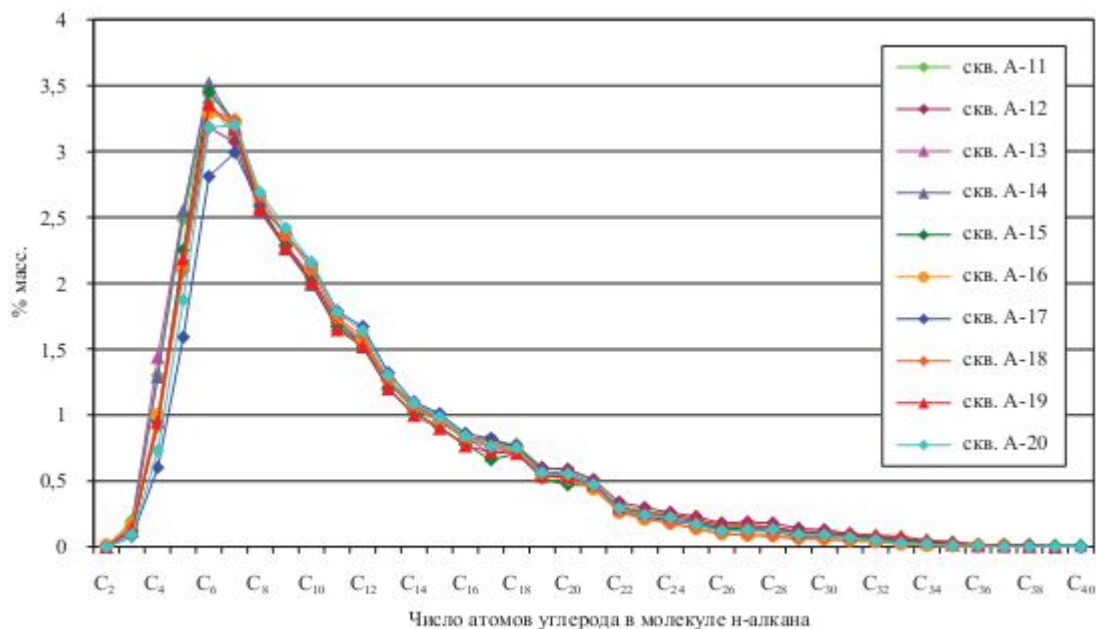


Рис. 2. Молекулярно-концентрационное распределение n-алканов в конденсатах АГКМ

Групповой углеводородный состав был определен для трех конденсатов с разными значениями величин плотностей : из скв. А-1 – с плотностью 799,3 кг /м³, из скв. А-2 – с плотностью 797,2 кг /3 и из скв. А-4 – с плотностью 807,2 кг /м³. Групповой углеводородный состав фракций конденсатов, выкипающих до 300 • С, определяли методом анилиновых точек; фракций , выкипающих выше 300 • С, – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе фирмы Varian (табл . 2).

Таблица 2

Групповой углеводородный состав конденсатов АГКМ

Тип УВ	Содержание, % масс. на конденсат		
	Скв. А-1	Скв. А-2	Скв. А-4
Фракция НК-200 °С			
Метановые	28,95	30,72	28,55
Нафтеновые	12,45	14,18	11,83
Ароматические	10,21	10,78	10,62
Фракция НК-300 °С			
Метановые	40,21	40,59	38,54
Нафтеновые	17,08	18,22	15,98
Ароматические	17,82	18,08	18,55
Фракция НК-540 °С			
Метановые	69,21	70,89	67,93
Нафтеновые			
Ароматические	26,41	26,45	28,50

В групповом углеводородном составе конденсатов преобладают метановые УВ – в бензиновой фракции НК-200 • С их содержание составляет 28,55–30,72 % масс ., в то время как нафтеновых УВ – 11,83–14,18 % масс . и ароматических – 10,21–10,78 % масс . В дистиллятной части НК-300 • С наблюдается такое же

соотношение групп УВ – преобладание метановых (38,54–40,59 % масс.) и примерно одинаковое количество нафтеновых (15,98–18,22 % масс.) и ароматических (17,82–18,55 % масс.), на основании чего конденсаты можно отнести к метановому типу с приблизительно равным содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов.

Во фракциях, выкипающих выше 350 °С, содержание ароматических УВ возрастает и сравнивается с суммой метановых и нафтеновых, однако низкие выходы этих фракций не изменяют общей картины метанового основания конденсатов.

Сравнительный анализ групповых углеводородных составов конденсатов приведен на рис. 4.

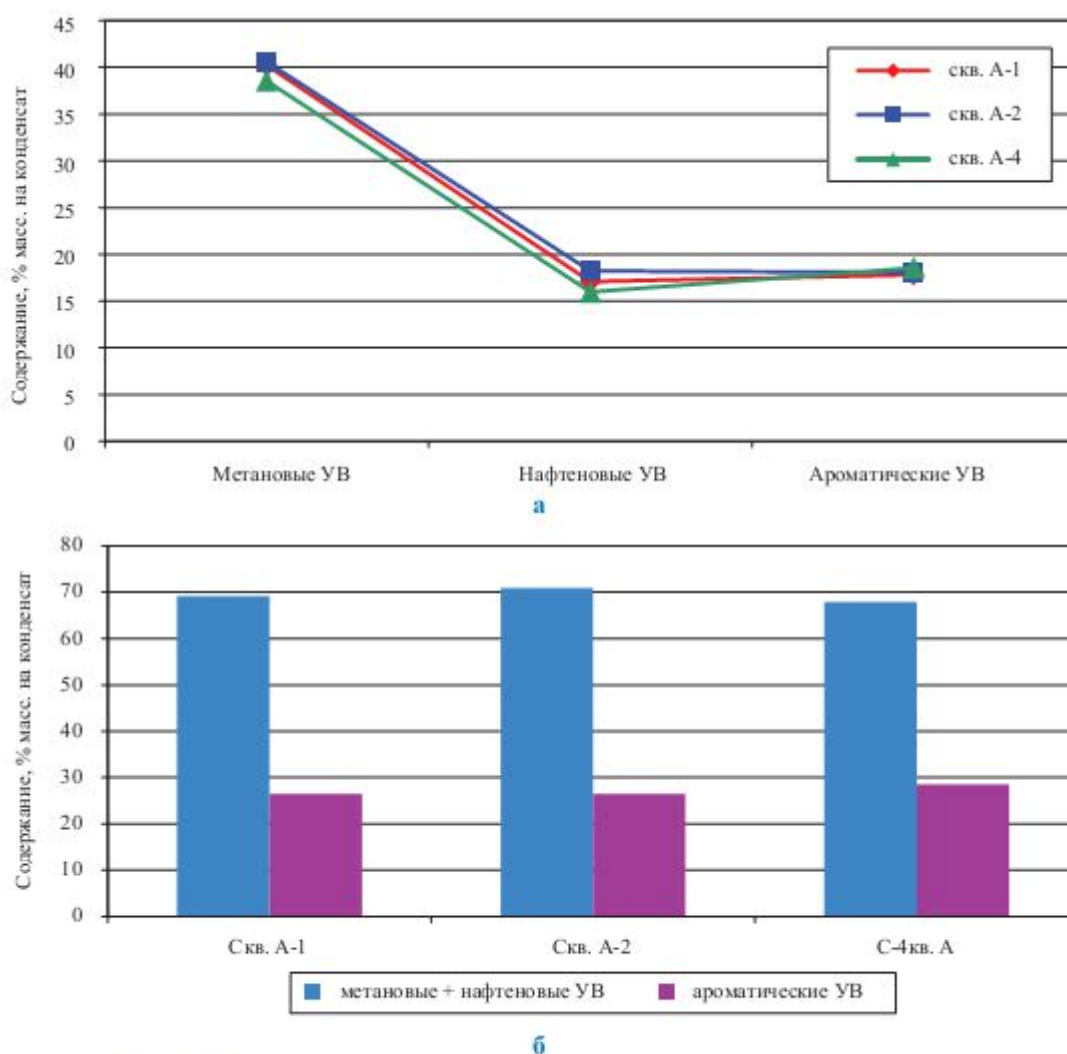


Рис. 4. Сравнение групповых углеводородных составов конденсатов:
а – фракция НК-300 °С; б – фракция НК-540 °С

Кривые группового состава дистиллятной фракции НК-300 °С конденсатов (рис. 4 а) однотипны с примерно равным содержанием в этих конденсатах метановых ,

нафтеновых и ароматических углеводородов. Конденсат из скв. А-4 характеризуется более высокой плотностью, чем конденсаты из скв. А-1 и А-2, содержит в своем составе (во фракции НК-540 °С) меньшее количество метановых и более высокое содержание ароматических углеводородов (рис. 4б). Содержание всех топливных фракций в конденсате высокое. Широкая бензиновая фракция НК-200 • С составляет более половины от массы конденсата – 50,0–52,5 % масс . В более легких конденсатах из скв. А-2 и А-5 выход этой фракции выше (55,7–55,8 % масс .), а в более тяжелом конденсате из скв. А-13 – ниже (48,1 % масс .).

Легкая бензиновая фракция НК-120 • С со -держится в количестве 21,0–24,0 % масс ., на долю бензиновой фракции НК-160 • С приходится 35,7–39,0 % масс ., бензиновой фракции НК-180 • С – 42,1–46,4 % масс . Выход керосиновых дистиллятов составляет 34,6–39,7 % масс .

Содержание фракций дизельного топлива: дистиллят облегченного фракционного состава 140–320 • С – 44,2–48,6 % масс ., более тяжелых фракций 160–340 • С – 42,5–47,5 % масс . и фракций 180–350 • С – 36,3–38,9 % масс . Таким образом , конденсат представляет собой перспективное сырье для получения широкого спектра топливных фракций, требующих , однако , процесса гидроочистки .

Выводы:

Анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, ото-бранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций позволяют сделать следующие выводы:

1) конденсаты АГКМ из исследованных

20 скважин относятся к тяжелым с плотностью

797,1–811,1 кг/м³, парафинистым (содержание твердых парафинов – 2,14–3,10 % масс.), малосмолистым (содержание силикагелевых смол – 0,50–1,01 % масс.), высокосернистым (содержание общей серы – 1,08–1,20 % масс.). По всем физико-химическим характеристикам они схожи между собой, но не идентичны;

2) конденсаты характеризуются достаточно протяженным рядом n-алканов в 36–40 атомов углерода и одним ярко выраженным максимумом в области низкокипящих углеводородов C₆–C₇. В составе конденсатов отмечено высокое содержание низкокипящих УВ C₅–C₈ (около 30 % масс.), что присуще флюидам, находящимся в зоне аномально высоких давлений и температур;

3) конденсаты выкипают в широком температурном интервале до 540 °С и содержат в своем составе все товарные фракции – бензиновые, керосиновые, дизельные, отличающиеся высокими выходами. Это позволяет рассматривать конденсаты как перспективное сырье для топливной промышленности. Однако все топливные фракции имеют недостатки, не позволяющие использовать их по прямому назначению в качестве моторных топлив, основным из которых является повышенное по сравнению с нормами содержание серы. Только после процесса сероочистки и ряда других мероприятий по улучшению качества топливных фракций (повышению вязкости, октанового и цетанового чисел и др.) эти фракции можно использовать в качестве топлив различного назначения. Рекомендуется совместная переработка конденсатов ввиду схожести их свойств и фракционного состава. Однако в случае необходимости получения более высоких выходов бензинов целесообразно использовать продукцию скв. А-2 и А-5, в составе которых отмечено наиболее высокое содержание бензиновых фракций;

4) геохимические коэффициенты всех исследованных конденсатов достаточно близки, что указывает на общую геохимическую историю данных флюидов. Источником их образования послужило ОВ сапропелево-гумусового типа;

5) в процессе разработки месторождения закономерно происходит снижение пластового давления, которое влияет на компонентный и фракционный составы добываемого конденсата. На скважинах, из которых были получены образцы конденсата, текущее пластовое давление равно или превышает давление начала конденсации пластовой системы. Анализ физико-химических характеристик конденсатов пока-зал, что конденсаты имеют близкие значения физико-химических свойств, но не идентичные. Конденсаты из скв. А-1, А-2 (по которым отмечается самое низкое текущее пластовое давление) и скв. А-5 по физико-химическим параметрам и фракционному составу не-сколько легче конденсатов из других скважин.

Учитывая близость текущего пластового давления к давлению начала конденсации пластовой системы, особенно актуальным становится мониторинг изменения составов и свойств добываемых пластовых флюидов.

2. Астраханский Газоперерабатывающий завод

ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ РОССИИ АСТРАХАНСКИЙ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД (ООО «ГАЗПРОМ ДОБЫЧА АСТРАХАНЬ»)

И.А. ГОЛУБЕВА, Е.В. РОДИНА

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

ООО «Газпром добыча Астрахань», один из самых крупных представителей отечественной газовой индустрии, было образовано в результате реорганизации ООО «Астраханьгазпром», созданного в октябре 1981 г. для освоения Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ), открытого в 1976 г. (рис. 1). ГП «Астраханьгазпром» было включено в перечень дочерних предприятий ООО «Газпром» 31 марта 1993 г.

Уникальность Астраханского месторождения — высокое содержание сероводорода в пластовой смеси (до 25%), глубина залегания пластов 4000-4100 м, пластовая температура 110-115°C и давление 60 МПа. Геологические ресурсы месторождения оцениваются на уровне: природного газа — 3,7 трлн м³, конденсата — 900 млн т, нефти — от 1,4 до 10,0 млрд т, серы — 1,5 млрд т.

По технологическим принципам Астраханский газовый комплекс (АГК) можно разделить на следующие объекты:

- промысел, трубопроводы для транспортирования пластовой смеси от установки промышленной подготовки газа (УППГ) до завода;
- газоперерабатывающий завод (рис. 2);
- магистральные трубопроводы и продуктопроводы.

Основные направления деятельности компании:

- добыча газа и газового конденсата и доразведка залежей углеводородного сырья;
- добыча сероводородсодержащего углеводородного сырья;



- переработка газа и конденсата, производство серы, товарного газа, бензина, дизельного и котельного топлива, сжиженных газов;
- научно-исследовательские и проектно-исследовательские работы;
- капитальный ремонт основных фондов;

- охрана окружающей среды при всех видах деятельности;
- обеспечение производства технологической сызью и автоматизированными системами управления;
- осуществление грузовых и пассажирских перевозок.



Рис. 3. Установка подготовки сырья для каталитических процессов [1]

На данный момент ООО «Газпром добыча Астрахань» предстает перед собой комплекс, объединяющий в единую технологическую цепочку 16 структурных подразделений, в том числе Астраханский газоперерабатывающий завод, осуществляющий перера-



Михайленко Сергей Анатольевич

Генеральный директор ООО «Газпром добыча Астрахань»

Михайленко Сергей Анатольевич — депутат Астраханской областной Думы, генеральный директор ООО «Газпром добыча Астрахань».

Родился 2 июня 1958 г. в г. Абдулино Оренбургской области.

В 1980 г. окончил Московский институт нефтяной и газовой промышленности им. И.М. Губкина по специальности «Технология и комплексная эксплуатация разработок газовых и газоконденсатных месторождений».

С 1980 по 1984 г. работал оператором, мастером, старшим технологическим цехом по добыче нефти и газа в производственном объединении «Калининграднефтегазпром».

С 1984 по 1994 г. — заместитель начальника, начальник оперативно-производственной службы, начальник технического отдела в Оренбургском газопромысловом управлении предприятия «Оренбурггазпром».

С 1994 по 2005 гг. — начальник производственного отдела, главный инженер — заместитель генерального директора ООО «Оренбурггазпром».

С 2005 г. и по настоящее время — генеральный директор ООО «Газпром добыча Астрахань».

ботку газа и газового конденсата. Завод выпускает широкий список нефтегазовой продукции: все виды автомобильных бензинов, дизельное топливо, топочный мазут, природный газ для промышленного и коммунально-бытового назначения, техническую серу (жидкую, комковую и гранулированную), сжиженный газ и т.д.

Предприятие расположено в пос. Аксарайский Красноярского района. Завод является самым крупным предприятием своего профиля на юге России, он постоянно расширяется, увеличивает производственные мощности. Использование современных технологий позволяет предприятию производить продукцию высочайшего качества (рис. 3).



Бабин Василий Викторович
Директор Астраханского ППЗ

Бабин Василий Викторович родился 13 августа 1957 г., директор Астраханского газоперерабатывающего завода с 2011 г.

Основные этапы становления и развития Астраханского ППЗ

Астраханское газоконденсатное месторождение расположено в придельтовой части Волги в 50-80 км на север от Астрахани.

Исследования на наличие полезных ископаемых в Астраханской области были начаты в 1946 г. Б.А. Волков — первый геолог области, был инициатором создания геолого-разведочной экспедиции. Первые разведочные работы были проведены на юге (район села Промылолка) и на севере области. В результате, в 1960-х годах в пределах Астраханского свода было обнаружено серогазоконденсатное месторождение.

Астраханское газоконденсатное месторождение открыто в 1976 г. В 1983 г. началось строительство первой заводской установки гидроочистки.

Разработка Астраханского газоконденсатного месторождения началась 31 декабря 1986 г. в соответствии с «Проектом опытно-промышленной эксплуатации», разработанным институтом ВНИИГАЗ в 1985 г., с вводом в эксплуатацию первой очереди Астраханского газового комплекса двумя линиями по 1,5 млрд м³ газовой смеси уникального состава с 24%-м содержанием сероводорода, 15%-м содер-

жанием CO_2 и содержанием газового конденсата 400 г/м^3 (в настоящее время его величина не превышает 200 г/м^3).

10 декабря 1986 г. на Астраханский газоперерабатывающий завод принят газ и зажжён первый факел, 3 января 1987 г. получена первая партия товарной серы.

После пуска завод попал в условия рыночных отношений, к которым не был готов. Так как спрос на серу для агропромышленного комплекса и для промышленности (включая оборонную) внутри страны резко упал из-за распада СССР и, соответственно, структурного кризиса, то завод работал некоторое время на склад.

В августе 1988 г. введены в эксплуатацию установки гидроочистки, каталитического риформинга, 16 августа 1988 г. на заводе получен первый товарный бензин АИ-76 [2].

В 1988-1989 гг. был освоен топливный блок мощностью 3 млн т по стабильному конденсату с получением марочных бензинов, дизельного топлива, мазута и сжиженных углеводородных газов. Именно за счёт нефтепродуктов предприятие выживало в эти годы. Позднее, в первой половине 1990-х были заключены договора с Марокко и Тунисом, где большое количество серы потреблялось на заводах по производству фосфорсодержащих удобрений. Это позво-

лило уменьшить завалы на складах и увеличить добычу серы примерно в два раза. Сейчас на эти страны приходится основной экспорт серы [3, 4].

В июне 1995 г. на заводе выпущен товарный бензин АИ-93.

1987-1996 гг. — строительство второй очереди Астраханского ГПЗ.

25 июня 1997 г. впервые подан кислый газ на установку производства серы 1У251, введены установки I пускового комплекса II очереди завода. С пуском II очереди мощность завода составила 12 млрд м^3 по отсепарированному газу.

1996 г. — ввод в эксплуатацию системы интеллектуальной автоматики нового поколения фирмы «Фоксборо». В следующем году сданы в эксплуатацию резервуары нового поколения ёмкостью 10 и 20 тыс. м^3 .

17 июля 1998 г. введена в эксплуатацию первая в России установка по производству гранулированной серы мокрым способом фирмы Hawaii Interchange согр. производительностью 3500 т в сутки.

В начале 1998 г. впервые была достигнута мощность в 5 млрд м^3 в год по отсепарированному газу. Заработали одновременно установки первой и второй очередей [5].

В мае 1999 г. пущен в эксплуатацию комплекс по грануляции серы «Devco over seas company» производительностью 85 т/ч.

В 2000-2002 гг. проведена реконструкция I очереди завода с подключением к системе «Фоксборо». В 2002 г. произошла сдача в эксплуатацию 8-й нитки пускового комплекса завода установок 4У-251 (про-

изводство и хранение серы), 4У-272 (установки сепарации пластового газа высокого давления).

2003 г. — начало работ по реконструкции завода.

В 2008 г. производство серы перешло в собственность Газпрома и все контракты с зарубежными покупателями серы заключает «Газпром экспорт», а за внутренние продажи отвечает «Газпром сера».

В 2009 г. — пуск в эксплуатацию установки грануляции серы (сухим способом) с комплексом хранения и отгрузки в автомобильный и железнодорожный транспорт фирмы Enersul LP производительностью до 2 млн т в год.

В 2010 г. ООО «Газпром добыча Астрахань» впервые за своё существование отравило покупателям 5800 тыс. т серы.

За счёт инвестиций ОАО «Газпром» в 2010 г. на АГК была введена в строй новая установка по грануляции серы канадской фирмы Enersul LP, что позволило удвоить объём производимой гранулированной серы и добиться 30%-го снижения себестоимости серы.

Для обеспечения эффективной деятельности разработана Генеральная схема развития ООО «Астраханьгазпром» до 2020 г., которая включает инвестирование в проектирование и строительство новых объектов, а также реконструкцию действующих установок [6].

Сырьевая база, производство и основные виды продукции

Астраханский газоперерабатывающий завод перерабатывает газ и высокосернистый конденсат с Астраханского газоконденсатного месторождения.

Завод состоит из двух очередей производительностью по 6 млрд м^3 отсепарированного газа, каждая с давлением на входе 6,7 МПа и температурой 30°C [3].

Потенциальной сырьевой базой АГПЗ являются два месторождения: базовое Астраханское газоконденсатное месторождение с установленными запасами 2,5 трлн м^3 и Алексеевское газоконденсатное месторождение с запасами 21,4 млрд м^3 .

Алексеевское месторождение характеризуется аномально высоким пластовым давлением и повышенным содержанием сероводорода и диоксида углерода (суммарно больше 40% об.).

На балансе завода находится 222 скважины. Добычу газа на проектном уровне можно поддерживать 128-ю скважинами до 2020 г. Для снижения коэффициента эксплуатации фонда скважин пробуриваются новые скважины, ведётся капитальный ремонт и проводится ликвидация от 2 до 7 скважин в год при 5-11 вводимых в эксплуатацию.

Эксплуатация АГПЗ в проектном режиме возможна в течение 100 лет при разведанных запасах сырья [3].

Проектная мощность завода по газу — 12 млрд м^3 /год, по конденсату — 3 млн т/год. Ниже представлена фактическая загрузка основных технологических процессов Астраханского ГПЗ (2010 г.) [7].

Схема Астраханского ГПЗ

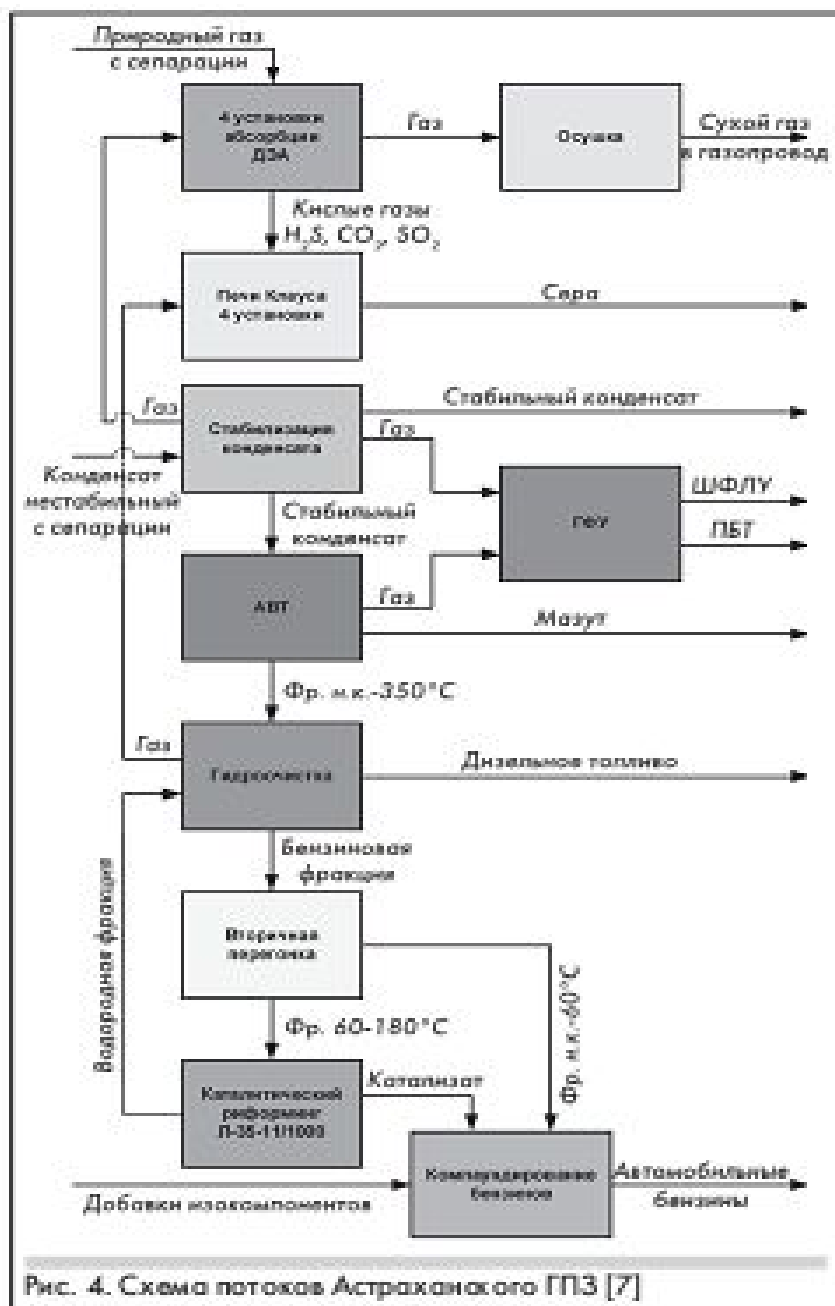


Рис. 4. Схема потоков Астраханского ГПЗ [7]

Астраханский ГПЗ предназначен для подготовки и переработки пластового газа с получением товарных продуктов [8] и имеет следующие установки и другие объекты:

- установки сепарации пластового газа высоко-го давления (1-4 У-171, 1-2 У-271);
- установки сероочистки газа раствором диэтиламина (1-4 У-172, 1-2 У-272);
- установки осушки и отбензинивания очищенного газа (У-174, 274);
- установок по производству и хранению серы и доочистки отходящих газов (1-4 У-151, 1-2 У-251);
- установки очистки и компремирования газов выветривания конденсата (У-141, 241);
- установки стабилизации конденсата и обработки пластовой воды (У-120, 220);

- комбинированная установка, включающая установку атмосферной перегонки (АТ-3) мощностью 3 млн т/год, газофракционирующую установку (1,8 млн т/год) и установку очистки пропан-бутановой фракции по методу «Мерокс» (250 тыс.т);
- установка гидроочистки мощностью 2 млн т/год;
- установка каталитического риформинга мощностью 1 млн т/год;
- установка сжигания производственных отходов (У-165, 265);
- факельное хозяйство;
- объекты складской зоны, включающие: склад светлых нефтепродуктов (16 резервуаров по 10000 м³), склад сжиженных углеводородных газов (40 буллитов, горизонтальных цилиндрических резервуаров, по 200 м³);
- три наливные эстакады светлых нефтепродуктов на 150 стояков;
- установка автоматического налива жидкой серы (производительностью 1200 т/ч);
- установка механизированной погрузки твёрдой серы — 600 т/ч;
- установки грануляции серы;
- подземные хранилища нестабильного конденсата и нефтепродуктов;

Экспорт основных продуктов, выпускаемых на АГПЗ, тыс.т (2010 г.) [7]

Бензин автомобильный	36,3
Казахстан	35,2
Таджикистан	1,1
Дизтопливо:	158,2
Порт Новороссийск	141
Таджикистан	2
Казахстан	15,2
Мазут	194,9
Порт Ильичевск	194,9

Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов наполовину и более состоит из сероводорода, остальная часть — из углекислого газа, небольшого количества серооксида углерода и углеводородов (метан, этан). Эта смесь кислых газов перерабатывается на заводе с целью получения из нее элементарной серы.

Изначальной причиной строительства Астраханского ГПЗ была необходимость производства дефицитного и дорогого продукта — серы.

Основным процессом получения серы из сероводорода уже более 100 лет (с 1883 г.) является процесс Клауса. На АПЗ этот процесс осуществляется на установках У-151 и У-251, предназначенных для получения элементарной серы из кислого газа, выделенного в процессе сероочистки природного газа, газа с установок стабилизации конденсата, а также газа выветривания.

Проект технологической части выполнен фирмой «Текнип» (г. Париж). Проект строительства установки получения серы 2-й очереди Астраханского ГПЗ выполнен Генеральным проектировщиком ЮжНИИГИПРОГаз (г. Донецк). Дата ввода установки 1 У-251 в эксплуатацию — 1996 г.

Установка получения серы состоит из:

- отделения КЛАУС, где путём прямого окисления в реакционных печах сероводорода до элементарной серы и SO_2 (термическая часть) и дальнейших реакций H_2S и SO_2 на слое катализатора (каталитическая часть) получается основной объём серы. В термической части выход достигает 55%, в каталитической части — 40% от общего количества серы;

- отделения Сульфрин, где путём доочистки хвостовых газов на катализаторе (активированный глинозём высокого качества) достигается в целом по установке 99,6% извлечения серы из газа;

- печи дожигания остаточных газов, где все оставшиеся в газе на выходе отделения Сульфрин сернистые соединения окисляются в SO_2 перед сбросом в атмосферу;

- узла дегазации жидкой серы, предназначенного для извлечения сероводорода, абсорбированного в сере, полученной в отделениях КЛАУС и Сульфрин.

Перспективы развития АГПЗ связаны с обеспечением его устойчивой и эффективной деятельности, увеличением отборов углеводородного сырья и применением современных технологий добычи и переработки. Для этого разработана «Комплексная программа развития нефтегазодобывающего комплекса Астраханского региона до 2030 года», предусматривающая инвестиции в проектирование и строительство новых объектов, реконструкцию и техническое перевооружение действующих производств.

Среди основных задач и перспектив развития Астраханского газового комплекса [1, 7]:

- исследование потенциальных возможностей геологических структур Прикаспийской низменности и поиск новых залежей углеводородов;

- развитие эксплуатационного фонда скважин и увеличение объёмов добычи углеводородного сырья путём строительства мини-ГПЗ мощностью 3 млрд м³/год газа на территории АГКМ (что позволит нарастить объём отбора газа и дозагрузить свободные мощности имеющихся установок стабилизации конденсата), или строительство мини-ГПЗ с закачкой избытка сероводорода и балластного диоксида углерода в приконтурную часть залежи для поддержания пластового давления;

поэтапная реконструкция завода с развитием мощностей по выпуску экологически чистой товарной продукции, углубление переработки сырья с получением конкурентоспособных видов продукции;

- внедрение современного энергосберегающего и экологически более эффективного оборудования, техники, технологий.

3. Переработка природного газа и газового конденсата согласно варианта месторождения

Следующими вопросами, затронутыми в данной работе будут переработка и облагораживание ПГ и ГК на Астраханском месторождении, пиролиз с материалами Хипек и Цитек, формирование технологической блок-схемы. Рассмотрим процесс пиролиза.

Пиролиз - это процесс разложения углеводородного сырья, который протекает при высоких температурах. В пиролизных газах преобладают непредельные углеводороды, а жидкие продукты пиролиза (смола) содержит ароматические углеводороды. Количество образующихся при данном процессе газообразных олефинов (главным образом этилена) зависит от характера и качества сырья. Максимальный выход этилена получается в результате пиролизе этана. Наименьшее количество олефинов образуется при пиролизе тяжелых нефтяных фракций.

Основным сырьем, используемым для пиролиза с целью добычи этилена являются этан, бутан и пропан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи. Также в этих целях используются газовые и низкооктановые бензины, полученные прямой перегонки нефти. В странах с недостаточным количеством газообразных и легких жидких углеводородов (например, Япония) с целью получения этилена в качестве сырья для пиролиза применяют любые нефтяные фракции.

Процесс производства этилена путем пиролиза углеводородного сырья включает в себя следующие стадии:

- Компримитирование пиролизного газа
- Удаление тяжелых углеводородов, осушка
- Разделение (газофракционирование)
- Удаление сероводорода, ацетилен и двуокиси углерода
- Концентрирования этилена (в случае, если он предназначается для производства полиэтилена).

Сернистые соединения могут быть удалены из сырья до начала пиролиза, но чаще всего сероводород удаляют после пиролиза. Очистка от ацетилен и тяжелых углеводородов может быть произведена на разных стадиях процесса. А вот влага должна быть удалена еще до стадии газофракционирования, поскольку как при низких температурах разделения начинают образовываться кристаллогидраты, забивающие аппаратуру фракционирующих установок.

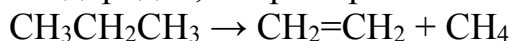
При фракционном разделении пиролизного газа получается 97 – 98 % этилен, который пригоден для производства этанола и окиси этилена. Для производства полиэтилена необходим этилен более высокой чистоты, поэтому он подвергается дополнительной очистке.

Закономерности процесса пиролиза углеводородов.

Для процесса пиролиза характерно глубокое разложение исходного сырья. Причем, наряду с реакциями расщепления, благодаря которым образуются непредельные углеводороды, протекают и вторичные реакции циклизации, изомеризации и уплотнения продуктов полученных в результате первичного расщепления. Протекание

большого количества разнообразных реакций объясняет тот факт, что в процессе пиролиза получается сложная смесь продуктов – от твердых, до газообразных.

Первичные реакции при пиролизе могут идти в двух различных направлениях: разрыв цепи по углеродной связи С-С с образованием предельного и непредельного углеводородов, например:



и реакция дегидрирования (разрыв связей):



Какие реакции будут преобладающими зависит от используемого сырья. При пиролизе этана преимущественной является реакция дегидрирования, а в процессе пиролиза пропана и высших углеводородов преобладают реакции расщепления. Оба типа реакций проходят с увеличением объема и поглощения тепла, а, следовательно, им благоприятствуют низкие давления и высокие температуры.

Протекающие при пиролизе вторичные реакции более многочисленны и разнообразны. Объединяет их то, что в противоположность реакциям расщепления, все эти реакции идут с уменьшением объема и выделением тепла, поэтому их протеканию благоприятствуют невысокие температуры и повышенное давление.

Таким образом, на конечный состав продуктов пиролиза углеводородов влияет состав продуктов пиролиза температура, время контакта и парциальное давление паров исходного сырья. Рассмотрим эти зависимости.

Влияние температуры. С увеличением температуры выход пропилена и этилена повышается, причем выход пропилена своего максимума достигает при более низкой температуре, нежели выход этилена. Таким образом, изменяя температуру, можно регулировать соотношение выхода этилена и пропилена.

Влияние времени контакта. Выход этилена начинает возрастать при увеличении времени контакта, достигает своего максимума, и начинает снижаться. Выход пропилена своего максимума достигает значительно раньше. Таким образом, можно подобрать время контакта для получения требуемого соотношения этилена и пропилена.

Влияние давления. При понижении давления исходного пропана выход этилена растет. Поэтому обычно процесс пиролиза производится при давлении, приближенном к атмосферному, ну а парциальное давление паров исходного сырья снижают, разбавляя его водяным паром. С возрастанием соотношения водяной пар: пропан выход кокса резко снижается, а выход этилена напротив возрастает.

Таким образом, зная все эти закономерности, можно регулировать процесс пиролиза таким образом, чтобы получать из углеводородов максимальное количество необходимого продукта.

Керамический катализатор Хипек

Фазовый брутто-состав и свойства керамического материала “ХИПЕК”

Фазовый брутто-состав, мас. %					Физико-механические свойства			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	плотность, г/см ³	пористость, %	прочность на сжатие, н/см ²	удельная поверхность, м ² /г
18.6	49.9	30.6	0.8	0.1	0.84	75	до 300	80

На первом этапе в импульсном режиме изучены каталитические свойства керамического материала “ХИПЕК” и разработанного на его основе (с целью снижения отложения пироуглерода на поверхности металла) плёночного покрытия толщиной 2-6 мкм (состава, мас. %: 2.9 ZnO, 7.1 P₂O₅) на металлической (марка стали 45Х26НС2Б) стружке из материала промышленного реактора ОАО “Сибур-Нефтехим”. В качестве сравнения представлены данные по выходу целевых продуктов на кварцевой крошке, металлической стружке и пустом кварцевом реакторе (рис. 4).

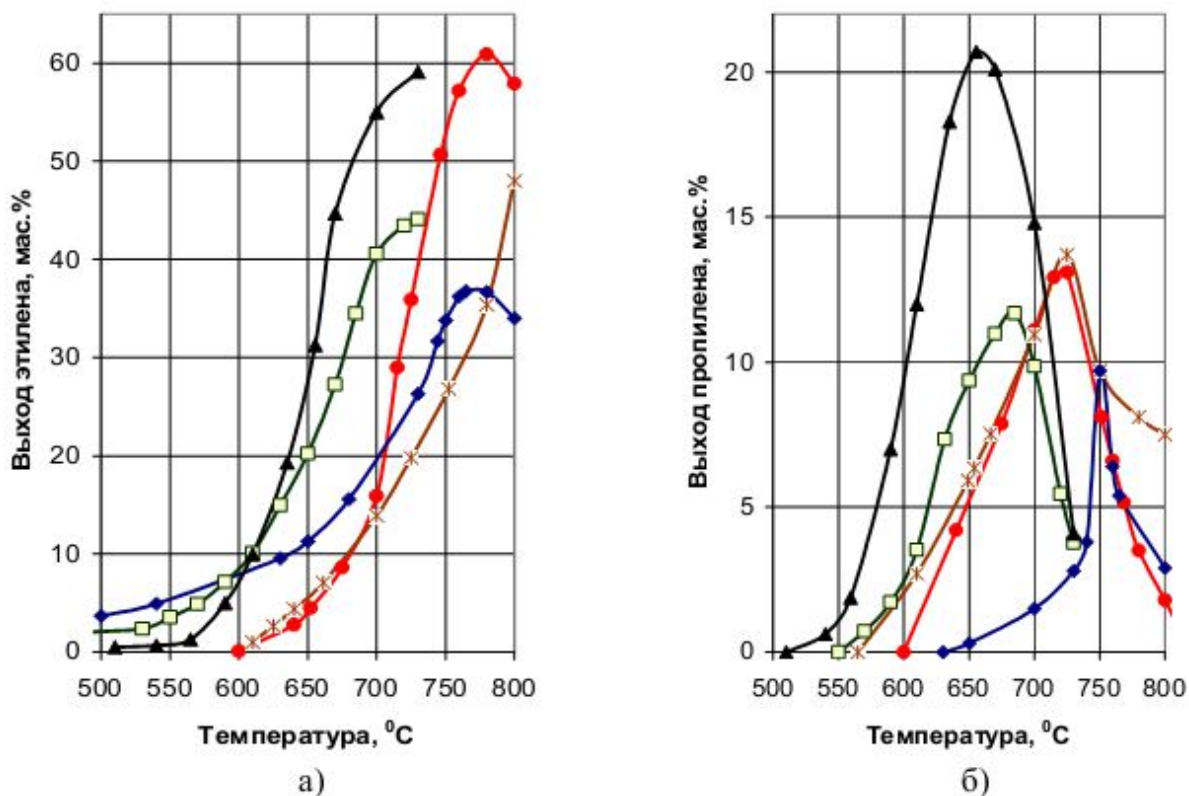


Рис 4. Выход этилена (а) и пропилена (б) при пиролизе ПБУС в импульсном режиме

- пустой кварцевый реактор (время контакта 6.6 с)
- ✱ кварцевая крошка (время контакта 0.75 с)
- ◆ металлическая стружка (время контакта 4.6 с)
- металлическая стружка с покрытием (время контакта 4.6 с)
- ▲ "ХИПЕК" (время контакта 2.3 с)

Повышение температуры процесса способствует увеличению выхода этилена (рис. 4а). Наибольший выход этилена (59 мас.% при 730°C) из приведённых данных наблюдается на "ХИПЕК". Отмечено уменьшение температуры, при которой достигается максимальный выход этилена при термораспаде ПБУС, на 50°C в присутствии "ХИПЕК" по сравнению с его аналогичным выходом в отсутствие катализатора при большем времени контакта (60.9 мас.% при 780°C). Выход пропилена (рис. 4б) достигал максимума, а при дальнейшем повышении температуры наблюдалось его резкое снижение, которое объясняется расходом его во вторичных процессах. Выход пропилена был также выше на "ХИПЕК" (20.7 мас.% при 655°C). В случае проведения процесса пиролиза в отсутствие катализатора образование пропилена происходило при температуре выше 600°C, тогда как при каталитическом превращении ПБУС на "ХИПЕК" пропилен наблюдался при 540°C. Сравнивая выходы этилена и пропилена, полученные на металлической стружке с покрытием и без покрытия при одном времени

контакта (4.6 с) необходимо отметить, что выходы целевых продуктов выше в случае использования стружки с покрытием, причём максимальный выход смещается в область более низких температур на 50°C. Важно отметить отсутствие образования кокса при проведении пиролиза на катализаторе “ХИПЕК” и металлической стружке с покрытием. Вероятно, нанесённое покрытие блокирует активные зоны металлов Fe, Ni, Cr, содержащиеся в стружке и способствующие процессу коксообразования. На основании экспериментальных данных по уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации брутто-процессов разложения исходных алканов и образования продуктов реакции (табл. 7).

Таблица 7

Значения энергии активации брутто-процессов расщепления основных исходных компонентов (пропан, бутаны) и накопления продуктов (метан, этилен) при пиролизе ПБУС на катализаторах в импульсном режиме

Катализатор	τ , с	$E_a^{эф}$, кДж/моль			
		CH_4	C_2H_4	C_3H_8	$\sum C_4H_{10}$
металлическая стружка	4.6	152.9 ± 6.4	50.6 ± 5.6	174.6 ± 9.1	172.9 ± 9.0
металлическая стружка с плёночным покрытием	4.6	72.3 ± 4.8	102.8 ± 8.2	117.9 ± 7.4	119.3 ± 8.1
“ХИПЕК”	2.3	72.3 ± 3.9	117.1 ± 5.8	142.8 ± 8.8	214.2 ± 9.9

По своей каталитической активности в конверсии ПБУС, а также по суммарному выходу алкенов и селективности по этилену испытанные катализаторы располагаются в следующий ряд (сравнение проведено при ~80%-ной конверсии ПБУС): “ХИПЕК” > металлическая стружка с покрытием > металлическая стружка.

По выходу метана – противоположная зависимость.

Таким образом, наиболее эффективным катализатором пиролиза ПБУС в импульсном режиме является катализатор “ХИПЕК”. Данный катализатор является наиболее активным: реакция на нем уже идёт при $T > 500^\circ C$, и полная конверсия достигается при $740^\circ C$. Кроме того, “ХИПЕК” не изменял своей активности при проведении многочасовых испытаний (10 ч).

Проведено систематическое исследование кинетики процесса пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси (ПБУС) на керамическом материале “ХИПЕК”, характеризующегося высокой термостабильностью (до $1000^\circ C$) и

пористостью (75%), прочностью на сжатие (до 300 н/см²), при различных температурах и времени контакта:

- установлено, что увеличение температуры и времени контакта способствует повышению конверсии ПБУС и выхода этилена, при этом образование пропилена проходит через максимум;

- отмечено, что использование керамического материала “ХИПЕК” в качестве катализатора снижает температуру процесса пиролиза ПБУС и количество образовавшегося пироуглерода по сравнению с проведением реакции без катализатора.

4.Очистка и осушка природного газа.

В газовой промышленности ежегодно основная часть затрат идет на предварительную обработку газа до его поступления в транспортный трубопровод.

К качеству природного газа, подаваемого на транспорт и дальнейшую переработку, предъявляются большие требования. С развитием газодобывающей промышленности появилась проблема газовых гидратов, которые осложняют технологию транспорта, добычи, хранения и переработки газов: газы всех известных месторождений углеводородов в определенных термодинамических условиях вступают в соединение с водой и образуют твердые кристаллические вещества – гидраты углеводородных газов, скапливающиеся в различных системах трубопроводов. Они отлагаются в технологических аппаратах, арматуре, контрольно-измерительных при-борах, на стенках газопроводов, сужая живое сечение трубы [1].

Кристаллические соединения, образуемые ассоциированными молекулами углеводородов и воды, называются кристаллогидратами. Гидраты углеводородных газов обычно имеют смешанный состав. Большие полости кристаллической водной решетки заполняются жидким пропаном и изобутаном, а малые полости – метаном, этаном, азотом, углекислым газом и др. Вся эта система образует устойчивую кристаллическую структуру. Основными нормируемыми показателями газа являются: точка росы газа по влаге и углеводородам, предельное содержание механических примесей, сероводорода и кислорода. Присутствие влаги в газе усиливает коррозию, при каталитических процессах вызывает отравление катализаторов, приводит к протеканию побочных реакций. Содержание влаги в углеводородных газах выше, чем

в воздухе, причем с повышением температуры эта разница уменьшается. Влагосодержание зависит от углеводородного состава. Чем больше в газе тяжелых углеводородов, тем выше его влагосодержание. Для обеспечения подачи кондиционного газа в систему магистральных газопроводов требуется строительство установок по обработке газа, в первую очередь по его осушке. Для осушки природного газа используются в основном три способа: низкотемпературная сепарация, абсорбционная осушка с использованием гликолей и адсорбционная осушка. Адсорбционная осушка применяется перед закачкой газа в подземные хранилища [2], на установках сжижения газа, при подготовке к транспортировке газа, на гелиевых заводах, при осушке газа перед криогенными процессами, при осушке пропанобутановой фракции, очистке газа от H_2S , CO_2 , меркаптанов.

Анализ опыта, накопленного в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинаций. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа либо для тонкой очистки газа.

Наиболее широкое практическое применение в качестве абсорбентов получили моно- и диэтаноламин. Использование диэтанолamina особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с моноэтаноломином, вызывая его значительные потери [3].

Вспенивание растворов аминов – одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание приводит к нарушению режима работы установок, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие, к необходимости снижения производительности установок по газу. Основная причина вспенивания – это примеси, поступающие вместе с сырым газом и попадающие в абсорбент. Наиболее эффективное средство – вывод примесей из системы путем непрерывной фильтрации раствора амина. На фильтрацию направляют часть циркулирующего раствора. Как правило, фильтрации подвергается регенерированный раствор амина.

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

На Астраханском газоперерабатывающем заводе для очистки природного газа, содержащего в своем составе H_2S , CO_2 , COS , используются установки очистки от данных компонентов с помощью абсорбции диэтаноломином. Газ после удаления из него сернистых соединений подается на установку осушки и отбензинивания газа, в которой в качестве адсорбента влаги используются молекулярные сита (цеолиты), загруженные в аппараты (адсорберы). Использование молекулярных сит позволяет получить точку росы до -90 °С, что особенно важно при дальнейшей низкотемпературной переработке газа. Для осушки газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежен цеолит.

При нормальном технологическом режиме на установку осушки и отбензинивания вместе с обессеренным газом уносятся амины в виде капельной жидкости. Газ, пройдя теплообменник, поступает в колонну промывки, в которой удаётся при помощи воды, подаваемой на промывку, смыть большую часть амина, унесенного газом. При вспенивании аминов на установках очистки большой объем аминов в виде пены поступает на установку осушки и отбензинивания, в результате чего происходит повышение уровня в колонне промывки выше допустимого. Мгновенное снижение производительности установки может привести к нежелательным последствиям, а аварийное поддержание уровня в колонне промывки не дает желаемых результатов. Часть аминов в виде пены и капельной жидкости с газом уносится дальше и попадает в адсорберы (заливает адсорберы), загруженные молекулярными ситами, что уменьшает их способность поглощать влагу и увеличивает гидратообразование и, следовательно, повышает расход метанола, который используется как ингибитор гидратообразования и для разрушения уже образованных кристаллогидратов на стенках трубок теплообменников, регулирующих клапанов и лопаток колеса детандера. При многократном повторении данного процесса возникает необходимость в замене молекулярных сит в адсорберах на новые, объем которых достигает 20 м³, т. к. снижается их способность поглощать влагу, содержащуюся в углеводородном газе, и происходят «проскоки» влажного газа, что приводит к незапланированным

финансовым убыткам. При ре-генерации цеолитов, при температуре близкой к 300 °С, происходит удаление поглощенной ими влаги, в случае присутствия аминов на их поверхности и в порах происходит спекание цеолитов, образование кокса на их поверхности и быстрый выход их из работы.

При сравнении мер, препятствующих уносу аминов в виде капельной жидкости при нормальном технологическом режиме и, особенно, при вспенивании аминов, выяснилось: наиболее правильным решением данной проблемы является установка на входе обессереного газа в установку осушки и отбензинивания газа перед колонной промывки дополнительного сепаратора с каплеотбойной сеткой, что позволит предотвратить унос аминов в адсорберы и, следовательно-но, предотвратит нарушения технологического режима, продлит срок службы цеолитов, сэкономит значительные финансовые ресурсы.

4. Применение метода ИКС для анализа продуктов Астраханского ГКМ

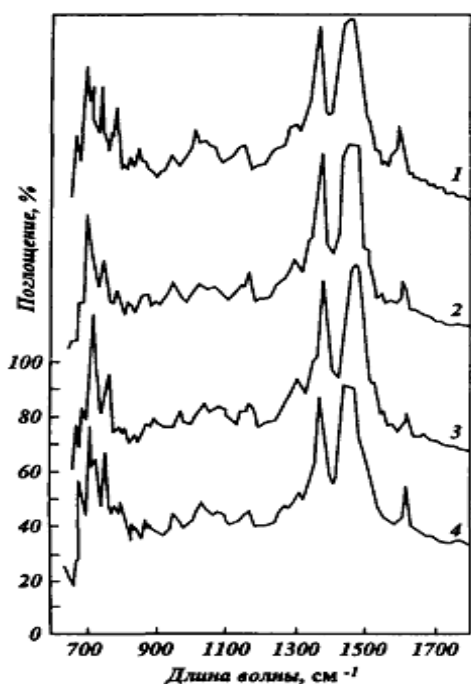


Рис. 1.2. Инфракрасные спектры конденсатов месторождений: 1 – Астраханского; 2 – Тасбулат; 3 – Ракушечного; 4 – Южно-Жетыбайского

На рис. 1.2 представлены ИК-спектры конденсатов из месторождений, находящихся в более жестких термодинамических условиях. В конденсате месторождений Тасбулати и Астраханское пластовые давление и температура соответственно равны 60 МПа и 106 °С, 35 МПа и 130 °С (присутствует сложная ароматика). В конденсатах Ракушечного и Южно-Жетыбайского месторождений при та-ком же диапазоне пластовых температур, но давлении 26 МПа расширения сигнала при полосе поглощения 820 см⁻¹ не наблюдается.

Рис. 1.2 ИК-спектры конденсатов из месторождений, находящихся в более жестких термодинамических условиях

Литература:

1. Фахретдинов, П.С. Исследование свойств нефтей и природных битумов / П.С. Фахретдинов, И.М. Абдрафикова, И.И. Мухаматдинов. - Казань: Казан. ун-т, 2015. - 126 с. [Электронный ресурс]:
http://libweb.kpfu.ru/ebooks/03-IGNG/03_117_001014.pdf
2. Мазгаров, А.М. Технология очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов / А.М. Мазгаров, А.И. Набиев - Казань: Казан. ун-т, 2015. - 38 с. [Электронный ресурс]:
http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/29849/03-IGNG_001163.pdf?sequence=1&isAllowed=y
3. Мазгаров, А.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова - Казань: Казан. ун-т, 2015. - 70 с. [Электронный ресурс]:
http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/27449/03-IGNG_001162.pdf?sequence=1&isAllowed=y
4. Мазгаров, А.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова - Казань: Казан. ун-т, 2015. - 36 с. [Электронный ресурс]:
http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/27447/03-IGNG_001161.pdf?sequence=1&isAllowed=y
5. Кемалов Р.А. Технологии получения и применения метанола: учебное пособие / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов Р. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. - 167 с. [Электронный ресурс]:
http://repository.kpfu.ru/?p_id=131620
6. Гайнуллин В.И. Современные методы испытаний автомобильных бензинов: учебно-методическое пособие / В.И. Гайнуллин, Д.З. Валиев. - Казань: Казан. ун-т, 2016. - 192 с. [Электронный ресурс]:
http://repository.kpfu.ru/?p_id=131823