

УДК 628.512

DOI: 10.15372/KhUR20170601

Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода для очистки попутных нефтяных газов

З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, С. Р. ХАЙРУЛИН^{1,2}, А. Г. ФИЛИППОВ³, А. М. МАЗГАРОВ⁴, А. Ф. ВИЛЬДАНОВ⁴¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: zinfer1@mail.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия³ПАО “Газпром”,
Санкт-Петербург, Россия⁴АО “ВНИИУС”,
Казань, Россия

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Проведен краткий анализ существующих технических решений по очистке попутных нефтяных газов (ПНГ). В Российской Федерации на факелах ежегодно сжигается до 1 млрд нм^3 сероводородсодержащих ПНГ, что сопровождается выбросом в атмосферу до 60 тыс. т H_2S , SO_2 , SO_3 , сажи, угарного газа и до 3 млн т углекислого газа, а главное – потерей сотен миллионов кубометров углеводородного сырья. Это определяет актуальность разработки экологически надежных, эффективных и компактных технологий для решения этой проблемы. Приведены основные результаты испытаний технологий, разработанных в Институте катализа СО РАН (Новосибирск).

Ключевые слова: сероводород, катализаторы окисления, попутный нефтяной газ

ВВЕДЕНИЕ

В 2016 г. в Российской Федерации, по данным Министерства энергетики, добыто 83.3 млрд м^3 попутного нефтяного газа (ПНГ), что на 6 % больше по сравнению с аналогичным показателем 2015 г. Основной прирост обеспечивается за счет вовлечения в топливно-энергетический баланс месторождений сернистых нефтей, при добыче которых выделяются ПНГ с высоким содержанием сероводорода (от 0.5 до 6 об. %). Последнее обстоятельство исключает рассеивание этих газов в атмосфере (ПДК сероводорода в атмосфере со-

ставляет 0.008 $\text{мг}/\text{м}^3$) или использование ПНГ в качестве углеводородного топлива, реализуемого населению, промышленным предприятиям или используемого для промысловых нужд (технологический нагрев).

В РФ на факелах ежегодно сжигается до 1 млрд нм^3 сероводородсодержащих ПНГ, что приводит к выбросу в атмосферу до 60 тыс. т H_2S , SO_2 , SO_3 , сажи, угарного газа и до 3 млн т углекислого газа, но самое главное – к потере сотен миллионов кубометров углеводородного сырья.

Утилизация ПНГ жестко регламентируется постановлением Правительства РФ от

08.11.2012 N 1148 (ред. от 17.12.2016) “Об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа” (вместе с “Положением об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа”).

Приемлемым выходом была бы транспортировка ПНГ по трубопроводам к специализированным установкам сероочистки (НПЗ, ГПЗ). Однако ПНГ характеризуется исключительно малым дебитом ($100\text{--}1000\text{ м}^3/\text{ч}$) и низким избыточным давлением (до 0.5 МПа), что требует создания цепи мощных компрессорных станций, использования специализированных легированных материалов для трубопроводов и предопределяет безальтернативность создания установок очистки ПНГ в местах добычи.

С другой стороны, из-за отсутствия надежной, апробированной технологии очистки ПНГ десятки разведанных средне- и малodeбитных месторождений Волго-Уральской нефтегазодобывающей провинции (Республики Татарстан, Башкортостан, Коми, Самарская обл., Пермский край и т. д.) в настоящее время законсервированы.

Типичный пример – Высоковское нефтегазовое месторождение, открытое в 1990 г. и локализованное в Березовском районе Пермского края. При испытании скважин дебит по нефти колеблется от 1.66 до 43.9 т/сут, составляя в среднем 17.6 т/сут, по газу – от 34.3 до 224 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$, в среднем 60 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$. Коэффициент продуктивности равен 8.28 т/(сут · МПа). Ввод углеводородных запасов месторождения в эксплуатацию сдерживается наличием в ПНГ сероводорода в количестве до 0.3 %, что исключает сжигание газа на факеле, сжижение и его использование в коммунально-бытовых нуждах.

Рентабельными вариантами являются производство электроэнергии на газотурбинных электростанциях (ГТЭС) или использование газа как сырья для получения синтетического топлива по технологии GTL. Каждый из предложенных вариантов требует глубокой

очистки газа до предельно допустимой нормы по содержанию сероводорода ($0.02\text{ г}/\text{м}^3$). Однако до сих пор месторождение находится в так называемой пробной эксплуатации, а углеводородные ресурсы не используются из-за отсутствия приемлемого с технико-экономической точки зрения технологического решения [1].

ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИМИ СОРБЕНТАМИ (АМИНОВАЯ ОЧИСТКА, ЩЕЛОЧНАЯ ОЧИСТКА)

Абсорбционная очистка газов от сероводорода реализуется следующим образом. На первой стадии сероводород в абсорбере отмыивают при контакте с раствором поглотительного агента, после чего насыщенный поглотительный раствор направляется на стадию термической регенерации. Несомненными преимуществами методов является широкий диапазон операционных параметров (давление, температура, дебит очищаемых потоков), гарантированная степень извлечения сероводорода, с достижением регламентируемого ГОСТ 5542–2014 и ОСТ ПАО “Газпром” 51.40–93 остаточного содержания сероводорода. Однако в соответствии с требованиями современного законодательства действующие или создаваемые установки аминовой очистки должны быть укомплектованы блоком утилизации сероводорода, а факельное сжигание H_2S запрещено [2].

Технология Sulfurex® компании DMT Environmental Technology (Нидерланды) представляет собой хемосорбционный метод очистки ПНГ от сероводорода и меркаптанов щелочью [3].

Принцип работы установки по очистке углеводородных потоков, содержащих кислые компоненты (сероводород, диоксид углерода), заключается в следующем:

1. Газ, содержащий сероводород и требующий очистки, поступает в нижнюю часть скруббера.

2. Циркулирующий раствор щелочи подается в верхнюю часть скруббера и противотоком орошает восходящий газ. В процессе орошения щелочь вступает в реакцию с H_2S и CO_2 . Образовавшиеся продукты реакции накапливаются в нижней части скрубберов и затем выводятся из системы.

3. Подпитка циркулирующего раствора для поддержания заданной концентрации щелочи в нем осуществляется из резервуара хранения раствора NaOH. Из него с помощью дозирующего насоса раствор щелочи подается в систему контроля дозирования.

4. Раствор, содержащий сульфиды и карбонаты, направляется на утилизацию методом закачки в пласт или специально предназначенный для этого резервуар.

При кажущейся простоте и высоких показателях эффективности процессу присущи характерные недостатки. Основной из них, высокие операционные затраты, связан, прежде всего, с безвозвратными потерями щелочи, которая, помимо целевого расходования (связывание сероводорода), уходит на образование карбонатов.

При стандартном коэффициенте соотношения $M_{\text{NaOH}}/M_{(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})} = 1.2$ расход щелочи при очистке потока ПНГ с расходом 8 млн м³ в год составит порядка 200 т, или в финансовом эквиваленте порядка 10 млн руб.

ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДЫХ СОРБЕНТОВ (ЦЕОЛИТОВ)

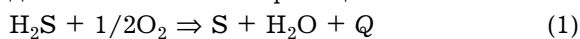
Адсорбционные процессы очистки природного газа с применением цеолитов реализованы на Оренбургском, Миннибаевском, Сосногорском, Московском, Нижневартовском газоперерабатывающих заводах и, кроме того, на месторождениях Мессояха, Медвежье для осушки газа. Наиболее крупные установки очистки газа от сероводорода и тиолов с помощью процесса адсорбции эксплуатируются на Оренбургском ГПЗ. Одновременно с очисткой производится и осушка газа до точки росы (–70 °С). Несмотря на активное использование адсорбционных процессов с применением синтетических цеолитов, имеется ряд существенных ограничений, основные из которых – низкая сорбционная емкость, что предопределяет частоту циклов адсорбция/регенерация, а также высокая стоимость, что негативно сказывается на стоимостных характеристиках конечного продукта – топливного газа. Кроме того, адсорбционная (цеолитная) очистка должна сопровождаться дорогостоящей процедурой регенерации, в процессе которой теряется до 10 % очищенного сырья. [4]

Хемосорбционные процессы активно используются в современной практике сероочистки природных газов при суммарном извлечении сероводорода не более 400 кг/сут. Типичным примером является процесс SULFURTRAP®, разработанный компанией Chemical Products (США). В качестве активного компонента адсорбента используются наноразмерные частицы оксида железа (II) с размером 5–10 нм. Оксид железа синтезируется из природного материала сидерита, состоящего преимущественно из карбоната железа (II) [5, 6]. Как следует из опубликованных материалов компании, сорбционная емкость по сероводороду достигает 35 %. Относительная дешевизна сорбента позволяет отправлять его на переработку без регенерации.

В Институте катализа СО РАН совместно с АО “ВНИИУС” разработаны рецептура и способы приготовления гранулированных образцов на основе железно-марганцевых конкреций шельфовых месторождений Финского залива с различными типами связующих, таких как оксид алюминия, метилцеллюлоза, азотная кислота, оксид магния. Исследованы адсорбционные свойства разработанных материалов в процессе удаления сернистых соединений из газовых потоков, моделирующих реальные углеводородсодержащие газы, и процедура регенерации адсорбентов. Показано, что эффективная емкость сорбентов составляет 12–15 г H₂S/SO₂ на 100 г адсорбента [7, 8].

ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ (RED-OX ПРОЦЕССЫ)

Одним из направлений переработки сероводорода в составе различных газов является его окисление до элементарной серы кислородом в растворах комплексных соединений металлов при широкой вариации pH среды в соответствии с реакцией



В процессе SulFerox®, разработанном фирмой Шелл, используется реагент фирмы The Dow Chemical Company, отличающийся повышенной стабильностью, низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Последние только на реагенты составляют 80–100 долл. США на 1 т сероводорода. По-

казано, что в процессе очистки газа наряду с сероводородом удаляется до 80 % метилмеркаптана и до 60 % серооксида углерода. Процесс SulFerox[®] отличается применением нового состава комплексона, который аналогичен EDTA (этилендиамин-тетраацетат), однако концентрация соединений железа существенно выше (до 3 мас. %), чем в конкурентном однотипном процессе Lo-Cat (до 0.5 мас. %) [9]. На более мощная установка запущена в 1992 г. в Denver City (Техас). На этой установке очищается поток углекислоты, содержащий 1500 м. д. сероводорода при давлении 2.0 МПа, очищенный газ на выходе из установки содержит не более 20 м. д. H₂S. В настоящее время процесс SulFerox[®] развивается особенно динамично. С 1990 по 2010 г. фирмой Shell запроектировано и построено свыше 50 установок для очистки различных технологических газов.

Волюжским НИИ углеводородного сырья (АО «ВНИИУС», Казань) разработан процесс «Серокс-Газ-2» для очистки газовых потоков от сероводорода растворами комплексоната железа с получением элементарной серы. Он является аналогом процесса Lo-Cat, а главная его отличительная особенность – состав абсорбента, обладающего низкой коррозионной активностью по отношению к углеродистой стали и высокой стабильностью в условиях очистки газов. Процесс реализуется по стандартной двухстадийной схеме, с фильтрацией серной пены и обеспечивает очистку углеводородного газа до остаточного содержания H₂S не более 20 мг/м³ (ГОСТ 5542–87) [10–12].

Как показывает более чем 30-летний опыт АО «ВНИИУС», процесс очистки газов от сероводорода хелатными комплексами (соли железа с ЭДТА) имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение для газов с содержанием сероводорода более 1–2 г/м³ (0.07–0.15 об. %):

1. Из-за необходимости применять рабочий раствор с pH ≤ 9.0, емкость этого раствора по сероводороду невысока, что требует увеличивать скорость его циркуляции через абсорбер (т. е. возрастают энергозатраты на перекачку).

2. Неизбежно образование побочного продукта окисления сероводорода – тиосульфата, что приводит к необратимому расходу реагентов, в том числе ЭДТА.

3. Существенную технологическую проблему представляет отделение серы из образующейся пульпы. Хотя к настоящему времени разработаны автоматические фильтровальные машины типа ФПАК (фильтр-пресс автоматический камерный, барабанный вакуум-фильтр), сложность их эксплуатации и высокие затраты делают процесс очистки экономически затратным.

4. Невысокое качество элементарной серы затрудняет ее реализацию в качестве химического продукта.

ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Как следует из приведенного анализа литературных источников, все перечисленные способы характеризуются существенными недостатками, в частности недостаточной гибкостью и, как следствие, низкой экологической надежностью. Во многом свободны от этих недостатков методы, основанные на процессе прямого гетерогенного окисления H₂S, когда реакция (1) проводится в слое специального твердого катализатора, обеспечивающего конверсию сероводорода в элементарную серу с высокой селективностью.

Этот процесс обладает рядом существенных преимуществ, и основные из них следующие:

- одностадийность и непрерывность процесса;
- «мягкие» условия реализации процесса ($T = 220\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$) благодаря использованию высокоактивных катализаторов, что позволяет окислять сероводород непосредственно в составе углеводородных газов.

Предпринимались попытки создания технологий селективной очистки углеводородных газовых потоков на базе процесса прямого окисления сероводорода. Так, в [11] приводятся результаты пилотных испытаний катализаторов на основе природных бокситов Тургайского месторождения в процессе очистки природного газа месторождения Мубарек (Республика Узбекистан). Показана принципиальная возможность одностадийной очистки исходного газа от сероводорода до норм, определяемых ГОСТ 5542–87 (20 мг/м³ H₂S).

Компанией M-I Swaco разработан процесс SulfaTreat[®] DO [13, 14] для очистки ПНГ от

сероводорода путем прямого окисления. Процесс осуществляется при температуре 175 °С, давлении до 65 бар и позволяет проводить очистку газов, содержащих до 3 % сероводорода. Катализатор представляет собой смесь оксидов металлов переходной валентности, промотированных оксидами щелочных металлов. Результаты испытаний пилотной установки показали, что концентрация H_2S в очищенном газе не превышает 950 м. д. Степень извлечения серы в данном случае превысила 88 % при незначительной степени конверсии углеводородной части.

Лидирующие позиции в области исследования процесса прямого гетерогенно-каталитического окисления сероводорода с получением элементарной серы и создания законченных технологий для промышленного применения занимает Институт катализа СО РАН. Разработаны две модификации технологии.

Первая модификация технологии – проведение (процесса) прямого окисления сероводорода в реакторе с псевдоожиженным слоем сферических гранул катализатора с одновременным отводом тепла из зоны реакции.

Объектами очистки в данном случае являются “кислые” газы, газы гидроочистки (концентрация сероводорода в исходном газе 5–95 об. %), образующиеся в результате аминной очистки исходного углеводородного газа, высокосернистые природные газы [15–33].

Также существуют проблемы очистки низкоконцентрированных по сероводороду и очистки энергоносителей, таких как ПНГ с низким избыточным давлением, хвостовых и вентиляционных газов различных химических производств.

Для решения этих задач предложено проводить прямое окисление в реакторе с блочным катализатором или гранулированным катализатором или сотовой структуры – вторая модификация технологии [32–40].

Впервые натурные испытания технологии проведены на Астраханском газоконденсатном месторождении (АГКМ), природный газ которого содержит до 28 об. % сероводорода.

Технологическая схема пилотной установки, основным элементом которой является реактор с кипящим слоем катализатора, приведена на рис. 1. Результаты испытания показали, что степень очистки на протяжении

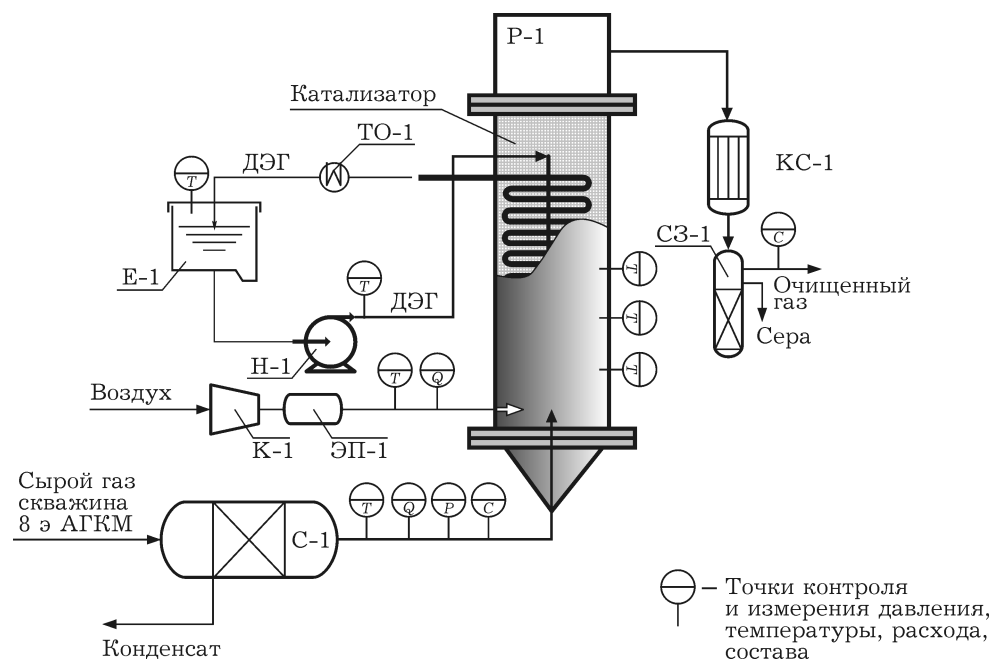


Рис. 1. Функциональная схема пилотной установки очистки газа от сероводорода на Астраханском газоконденсатном месторождении. Реактор с кипящим слоем катализатора. Производительность до 50 $nm^3/ч$. Содержание сероводорода в исходном газе до 27 об. %. Состав углеводородной части: метан – 95 об. %, углеводороды C_{2+} – остальное.

всего времени эксплуатации составила не менее 96,6 %, причем, как установлено с помощью хроматографического анализа, состав углеводородной части сохраняется количественно.

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ПНГ
ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН**

*Прямое окисление сероводорода
на Бавлинской установке сероочистки
Управления Татнефтегазпереработка ПАО “Татнефть”*

Установка сероочистки создана в 1975 г. для очистки ПНГ Ромашкинского месторождения и включает в качестве основного узла аминовую очистку для выделения сероводорода, который сжигался на факеле. В период эксплуатации в атмосферу было выброшено до 200 000 т сероводорода, диоксида серы и серной кислоты, до 1000 т угарного газа и до 1000 т канцерогенных сажистых соединений. В 2011 г. для утилизации сероводорода Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами ПАО “Татнефть” и АО “ВНИИУС” была создана и пущена в эксплуатацию промышленная установка с кипящим слоем катализатора. Основные параметры и внешний вид установки приведены в табл. 1 и на рис. 2.

ТАБЛИЦА 1

Основные параметры блока прямого окисления H_2S Бавлинской установки сероочистки Управления Татнефтегазпереработка ПАО “Татнефть”

Параметры	Значение
Дебит попутного нефтяного газа, поступающего на аминовую очистку, $nm^3/ч$	До 8000
Дебит кислого газа после установки аминовой очистки на блок прямого окисления, $nm^3/ч$	До 250
Концентрация H_2S в кислом газе, об. %	25–65
Диаметр реактора с кипящим слоем, м	0,55
Загрузка катализатора, кг	200
Выход серы, т/ч	До 0,1

ТАБЛИЦА 2

Основные параметры блока прямого окисления H_2S на установке подготовки нефти при дожимной насосной станции 3010 АО “СМП-Нефтегаз”

Параметры	Значение
Дебит попутного нефтяного газа, $nm^3/ч$	до 600
Концентрация H_2S в ПНГ, об. %	1–3
Диаметр реактора с неподвижным слоем, м	0,9
Загрузка катализатора, т	0,9
Выход серы, т/год	180
Ожидаемая степень очистки газа от H_2S , %	>95

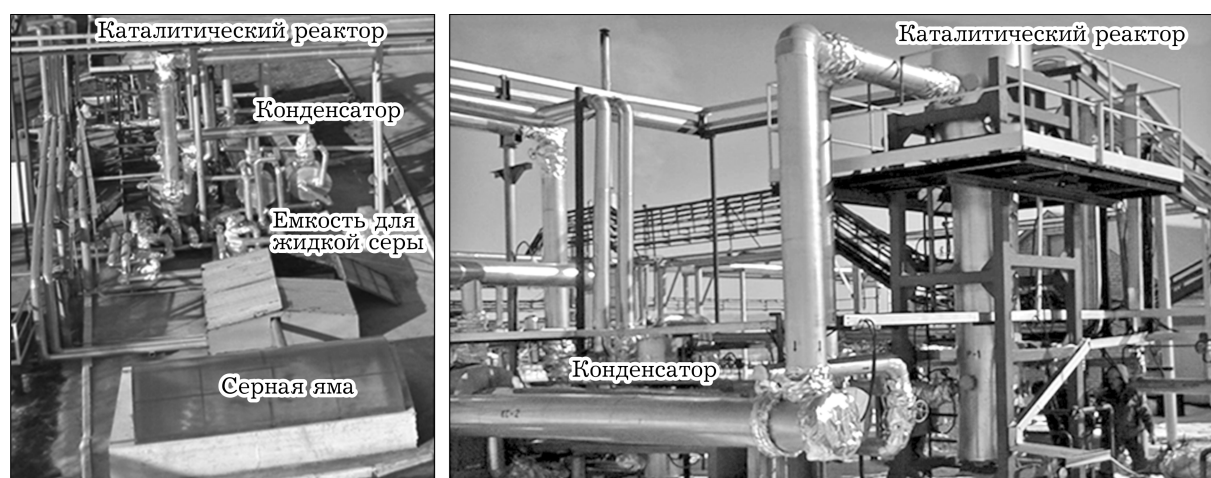


Рис. 2. Внешний вид промышленной установки утилизации сероводорода на Бавлинской установке сероочистки Управления Татнефтегазпереработка ПАО “Татнефть”. Реактор с кипящим слоем катализатора. Производительность по кислому газу аминовой очистки до 250 $nm^3/ч$. Содержание сероводорода – 25–65 об. %.

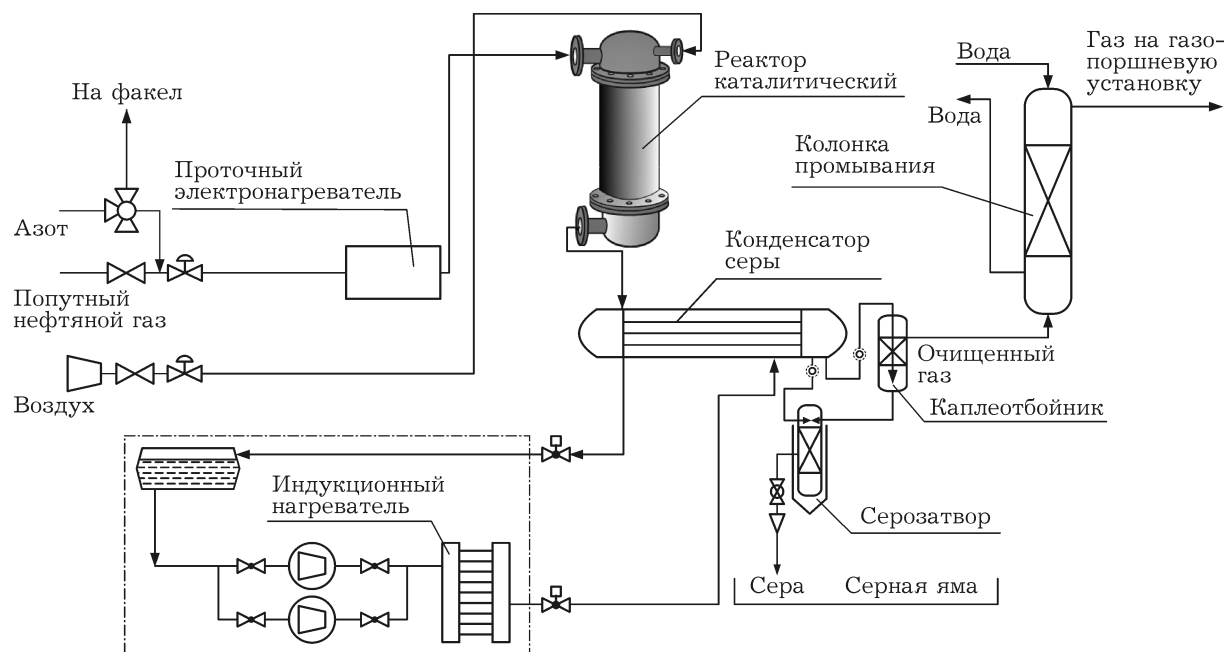


Рис. 3. Функциональная схема промышленной установки очистки ПНГ с использованием процесса прямого каталитического окисления. Реактор с неподвижным слоем катализатора. Производительность по ПНГ до $600 \text{ м}^3/\text{ч}$. Содержание сероводорода до 3 об. %.

Основные итоги работы установки в Бавлинском газовом цехе с мая 2011 г. по настоящее время:

- произведено 650 млн м^3 очищенного газа для поставки потребителям;
- 3500 тонн сероводорода переработано в элементарную серу;
- предотвращен выброс в атмосферу 7000 т диоксида серы и серной кислоты, тем самым

предотвращен экологический ущерб на сумму около 2 млрд руб.

Прямое окисление сероводорода на установке подготовки нефти при дожимной насосной станции 3010 АО "СМП-Нефтегаз"

На дожимной насосной станции (ДНС) при сепарации нефти выделяются сернистые ПНГ



Рис. 4. Внешний вид промышленной установки очистки ПНГ с использованием процесса прямого каталитического окисления.

ТАБЛИЦА 3

Состав исходного сырьевого и очищенного по технологии прямого каталитического окисления сероводорода ПНГ

Компоненты	Концентрация, об. %	
	Исходный газ	Очищенный газ
Сероводород	1.50	<50 м. д.
Вода	0.69	2.03
Гелий	0.05	0.04
Водород	0.006	0.004
Кислород	0.04	0.92
Диоксид углерода	4.70	4.56
Азот	39.82	41.00
Этан	9.60	9.60
Метан	25.60	24.22
Пропан	9.96	9.8
изо-Бутан	2.02	1.96
n-Бутан	3.45	3.34
изо-Пентан	1.23	1.19
n-Пентан	0.85	0.81
Гексаны	0.32	0.31
Гептаны	0.07	0.065
Октаны	0.10	0.09

с содержанием сероводорода 1–3 об. % в количестве до 600 нм³/ч. Ранее такие газы сжигались на факеле, что приводило к безвозвратным ежегодным потерям до 10 000 т углеводородного сырья и выбросу в атмосферу до 500 т сернистых соединений.

В 2016 г. на установке подготовки нефти при ДНС 3010 компании АО “СМП-Нефтегаз” Институтом катализа СО РАН (Новосибирск) совместно со специалистами АО “ТатНИИ-нефтемаш” и АО “ВНИИУС” создана промышленная установка для селективного удаления сероводорода непосредственно в составе ПНГ в соответствии с реакцией прямого окисления (1) [41, 42]. Основные параметры и внешний вид установки приведены в табл. 2 и на рис. 3, 4.

Важнейшим показателем процесса является избирательность в отношении углеводородной части очищаемого газа. В связи с этим разработана методика и проведены исследования состава углеводородной части газа с прецизионной идентификацией индивидуальных компонентов.

Результаты исследований приведены в табл. 3. Видно, что углеводородные компоненты сохраняются количественно, а очищенный газ может быть использован для генерации тепловой и электрической энергии при минимальном воздействии на окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На базе фундаментальных исследований разработаны одностадийные технологии очистки ПНГ от сероводорода, получившие промышленное воплощение.

2. Создана и эксплуатируется установка очистки ПНГ Бавлинский газовый цех Управления Татнефтегазпереработка ПАО “Татнефть”.

3. Создана установка для селективной каталитической очистки от сероводорода в составе ПНГ. (Установка подготовки нефти при ДНС 3010. Заинский район. Республика Татарстан.)

4. Технология прямого каталитического окисления сероводорода в комбинации с аминовой очисткой обеспечивает:

- производство топливного газа и серы в соответствии с требованиями ГОСТ (газ топливный ГОСТ 5542–87, сера техническая – ГОСТ 127.1–93);
- расширение диапазона эксплуатации по сравнению с процессом Клауса;
- уменьшение капитальных и операционных затрат по сравнению с процессом Клауса;
- существенное улучшение экологических показателей;
- период окупаемости установок – 1–2 года.

5. На промышленном уровне показана возможность использования предложенных технических решений для прямого эффективного удаления сероводорода из углеводородных газовых потоков.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мулявин С. Ф. Научно-методическое обоснование разработки малых залежей нефти и газа. СПб: Недра, 2012.
- 2 Правила устройства и безопасной эксплуатации факельных систем (утв. постановлением Госгортехнадзора РФ от 10 июня 2003 г. N 83).
- 3 [Электронный ресурс]: URL/http://sulfurex.ru/method_description (дата обращения 18.09.2017)

- 4 Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Батуев Р. А., Теряева Т. Н., Трясунов Б. Г., Гарифуллин Р. Г., Филимонов С. Н., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 3 (143). С. 60–80.
- 5 [Электронный ресурс]: URL: <http://www.chemicalproductsokc.com/h2s-scrubber> (дата обращения 18.09.2017)
- 6 Canad. Pat. No. 2908712, 2013.
- 7 Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Керженцев М. А., Андриевская И. П., Сазонов В. А., Коптенармусов В. Б., Смыслов А. А., Полоник А. В. // *Матер. Всерос. конф. с междунар. участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта"*, 11–14 декабря 2007, С.-Петербург. С. 211–213.
- 8 Пат. 25350341 РФ, 2014.
- 9 Pandey R. A., Malhotra S. // *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 29 (3). P. 229–268.
- 10 Мазгаров А. М. Жидкофазное окисление меркаптанов и сероводорода с металлофталацианиновыми катализаторами и процессов обесперивания углеводородного сырья: Дис. ... д-ра техн. наук: Казань, 1983. 252 с.
- 11 А. с. 1063444 СССР, 1983.
- 12 Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Батуев Р. А., Теряева Т. Н., Трясунов Б. Г., Гарифуллин Р. Г., Филимонов С. Н., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // *Альтерн. энергетика и экология*. 2014. № 4 (144). С. 56–76.
- 13 Прокопенко В. С., Землянский Н. Н., Василенко В. А., Артюшенко Г. В. // *Газовая пром-сть*. 1976. № 9. С. 44–46.
- 14 Jategaonkar S., Kay B., Braga T., Srinivas G., Gebhard S. // *84th Annual GPA Convention*. March, 13–15, 2005. San-Antonio, Texas.
- 15 Int. Pat. No. WO2013002791 A1, 2011.
- 16 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Ismagilov F. R., Dobrynkin N. M. // *Oil & Gas J.* 1994. Vol. 92, No. 10. P. 81–82.
- 17 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Ismagilov F. R., Karakuz V. N. // *Int. Hydrocarbon*. 1994. Vol. 431–432. P. 59–64.
- 18 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А. // *Хим. пром-сть*. 1996. Т. 73, № 4. С. 265–268.
- 19 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 375–396.
- 20 Ismagilov Z. R., Khairulin S. R., Kerzhentsev M. A., Mazgarov A. M., Vildanov A. F. // *Euro-Asian J. Chem. Technol.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 49–56.
- 21 А. с. 1608109 СССР, 1988.
- 22 Пат. 1627507 РФ, 1988.
- 23 Пат. 1695612 РФ, 1988.
- 24 Пат. 2035210 РФ, 1995.
- 25 US Pat. No. 4886649, 1989.
- 26 DE Pat. No. 3903294A1, 1989.
- 27 FR Pat. No. 2626784, 1992.
- 28 CA Pat. No. 1307906C, 1992.
- 29 JP Pat. No. 2598508B2, 1997.
- 30 Пат. 2035221 РФ, 1995.
- 31 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Пармон В. Н., Садыков А. Ф., Голованов А. А., Яруллин Р. С., Гибадуков М. М., Мазгаров А. М., Тахаутдинов Ш. Ф., Закиев Ф. А., Гарифуллин Р. Г. // *Газохимия*. 2011. № 3–4. С. 57–60.
- 32 Хайрулин С. Р., Филиппов А. Г., Красильникова О. В., Исмагилов З. Р. // *Газовая пром-сть*. 2016. № 10(744). С. 38–46.
- 33 Хайрулин С. Р., Пармон В. Н., Кузнецов В. В., Батуев Р. А., Трясунов Б. Г., Теряева Т. Н., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Голованов А. Н., Гараев А. М., Берсеев А. И., Исмагилов З. Р. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 19 (159). С. 86–106.
- 34 Пат. 1829182 РФ, 1988.
- 35 Пат. 1723761 РФ, 1990.
- 36 Пат. 1823940 РФ, 1990.
- 37 Пат. 2144495 РФ, 2000.
- 38 Пат. 2069586 РФ, 1996.
- 39 Khairulin S. R., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *2nd World Congr. on Environ. Catal.* Florida, USA. Extended Abstracts, 1998. P. 92–93.
- 40 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 443–449.
- 41 Хайрулин С. Р., Исмагилов З. Р., Шабалин О. Н., Комаров Ф. Ф. // *III Рос. конгр. по катализу "РОСКА-ТАЛИЗ"*. Нижний Новгород, 2017.
- 42 Заявка на пат. 2016140010 РФ, 2016.

