

Современные технологии демеркаптанизации сжиженных газов, керосина и обезвреживания сернисто-щелочных стоков

А.Г. Ахмадулина
к.х.н., генеральный директор¹

Р.М. Ахмадуллин
главный инженер¹

Г.Г. Васильев
начальник технологического управления
Департамента совершенствования
операционной деятельности НПЗ²
vasilev.gg@gazprom-neft.ru

С.А.Усов
заместитель начальника производства моторных
топлив³

¹НТЦ «АхмадуллинS-Наука и технологии», Казань, Россия

²ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

³ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», Нижний Новгород, Россия

С введением требований стандарта Евро-5 к содержанию серы в автомобильных бензинах — до нормы не более 10ppm, резко возросли требования и к содержанию общей серы в сжиженных углеводородных газах (СУГ), используемых в качестве топлива для автотранспорта или в качестве сырья при синтезе высокооктановых добавок к автобензинам (МТБЭ или алкилата).

Технология очистки сжиженного углеводородного газа

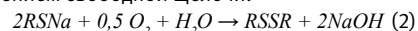
Сернистые соединения в СУГ представлены сероводородом и меркаптанами. Если очистка СУГ от сероводорода осуществляется регенерируемыми водными растворами алкалоламинов, то для очистки СУГ от меркаптанов используется метод их щелочной экстракции с окислительно-каталитической регенерацией насыщенного меркаптидами щелочного раствора по схеме, представленной на рис. 1.

При взаимодействии СУГ с щелочным раствором в экстракторе происходит хемосорбция содержащихся в нем метил- и этилмеркаптанов с образованием нерастворимых в углеводородах меркаптидов натрия по реакции:



Очищенный от меркаптанов СУГ с верха экстрактора T-101 выводится с установки, а насыщенный меркаптидами щелочной раствор с куба экстрактора поступает в регенератор R-101, где в присутствии катализатора

идет окисление меркаптидов воздухом с образованием нерастворимых в щелочном растворе органических дисульфидов и выделением свободной щелочи:



Смесь отработанного воздуха с регенерированным щелочным раствором и дисульфидами с верха регенератора поступает в дегазатор D-102, откуда воздух направляется в топку ближайшей печи на прокаливание, а регенерированный щелочной раствор с дисульфидами выводится с низа дегазатора D-102, смешивается с бензиновой фракцией и насосом P-101 направляется через холодильник E-102 в сепаратор дисульфидов D-103. Бензиновый экстракт дисульфидов с верха сепаратора отводится на гидроочистку или в сырье установки каткрекинга, а регенерированный раствор щелочи с низа сепаратора D-103 возвращается в экстрактор на очистку СУГ от меркаптанов.

При использовании **гомогенных** фталоцианиновых катализаторов для регенерации

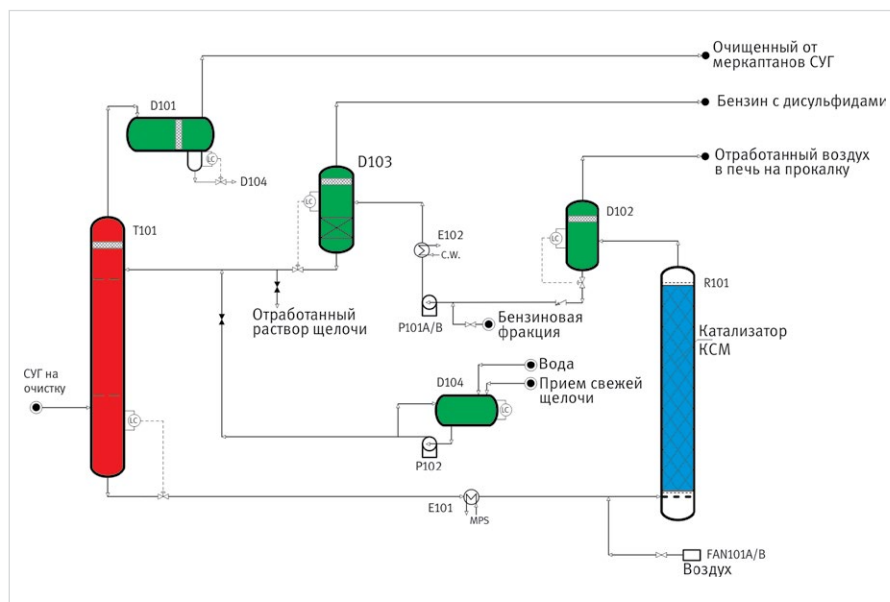


Рис. 1 — Технология очистки сжиженного углеводородного газа

Наименование предприятия	Технология очистки СУГ	Катализатор регенерации щелочи	Очищаемый продукт	[S _{RSn}], ppm	[S _{общ.}], ppm
Рязанский НПЗ	ДМД-2	ИВКАЗ — гомог.	ББФ	2	20 [2]
«ХАРГ Петрокемикал», Иран	ДМД-2	ИВКАЗ — гомог.	ПФ и БФ	5	50 [3]
ЛУКОЙЛ-НГНОС	DEMERUS LPG	КСМ — гетероген.	БФ	5	10 [4]
ЛУКОЙЛ-НГНОС	Merox	УОР Merox WS	ППББФ	5	20
ОАО ТАИФ-НК	DEMERUS LPG	КСМ-Х — гетерог.	ППФ+ББФ	5	10 [5]

Таб. 1. — Остаточное содержание сернистых соединений в СУГ после демеркаптанизации на гомогенных и гетерогенных катализаторах



Рис. 2 — Структура катализаторов КСМ и КСМ-Х

С углублением процессов переработки нефти, внедрением процессов пиролиза и коксования тяжелых высокосернистых фракций нефти резко возросло содержание серы в выделяемых СУГ и бензиновых фракциях и привело к увеличению объема образующихся СЦС на НПЗ. В этой связи возросла актуальность оснащения установок пиролиза и коксования блоками локального обезвреживания СЦС до их сброса в общезаводскую канализацию.

Материалы и методы

Катализаторы КСМ и КСМ-Х на полимерной основе. Метод щелочной экстракции.

Ключевые слова

катализатор, меркаптан, демеркаптанализация, сжиженный газ, СУГ, технология DEMERUS LPG, технология DEMERUS JET, технология LOCOS

щелочи (по технологиям UOP, Merichem и ВНИИУС [1–3]), процесс окисления меркаптидов продолжается и вне регенератора — в трубопроводах и в экстракторе — из-за присутствия растворенных катализатора и кислорода в циркулирующем щелочном растворе. Образующиеся при этом дисульфиды переходят в экстракторе из щелочи в очищаемый продукт, приводя к увеличению содержания общей серы в СУГ до 20–50 ppm (таб. 1).

При использовании закрепленных в регенераторе гетерогенных катализаторов, нерастворимых в щелочи, этого не происходит и содержание общей серы в СУГ составляет не более 10 ppm.

НТЦ разработал и запатентовал отечественные гетерогенные катализаторы КСМ и КСМ-Х на полимерной основе [6, 7], которые используются для демеркаптанализации СУГ — процесс «**DEMERUS LPG**» [4, 8, 9]); авиационного керосина — процесс «**DEMERUS JET**» [10, 11] и обезвреживания сернисто-щелочных стоков (СЦС) — процесс «**LOCOS**» [12, 13].

Активные компоненты этих катализаторов прочно закреплены на полимерном носителе. Они устойчивы к воздействию кислот и щелочей, алифатических и ароматических углеводородов при температурах до 100°C, что обеспечивает длительный срок их эксплуатации без замены и подпитки — не менее 8 лет.

Катализаторы КСМ и КСМ-Х (рис. 2) изготовлены в виде блочной стереорегулярной насадки, удобной в эксплуатации и при транспортировке. Они представляют собой сборные блоки размером по 0,3×0,3×0,3 м с развитой геометрической поверхностью, улучшающие массообменные процессы в регенераторе между щелочным экстрагентом, газом-окислителем и поверхностью катализатора. Они обладают высокой активностью при окислении низкомолекулярных меркаптанов в водно-щелочной среде, при окислении высокомолекулярных меркаптанов в двухфазной системе щелочь — углеводороды, а также при окислительном обезвреживании сернисто-щелочных стоков.

Технология демеркаптанализации СУГ — **DEMERUS LPG** на КСМ и КСМ-Х обладает существенными преимуществами перед известными гомогенно-каталитическими отечественными и зарубежными процессами, а именно:

- 1) Достигается более низкое содержание общей серы в очищенном СУГ за счет исключения его загрязнения дисульфидами — **не более 10 ppm**;

2) Значительно возрастает срок службы щелочного раствора (с 3÷4 месяцев до 1 года) и катализатора (с 3÷4 месяцев до **8÷10 лет**);

3) В 3÷4 раза снижается расход щелочи на очистку, а также объем и токсичность стоков за счет исключения попадания в них солей тяжелых металлов.

4) Катализаторы КСМ и КСМ-Х удобны и безопасны в эксплуатации по сравнению с гомогенными катализаторами за счет исключения ручной операции по приготовлению и дозированию токсичных растворов гомогенно-каталитических процессов [1].

5) Отсутствует стадия предварительного защелачивания СУГ от остаточного сероводорода с образованием токсичных сернистых стоков.

6) Капитальные затраты (срех) на строительство в среднем ниже на 30%, а операционные затраты (орех) ниже на 25%.

Процессы демеркаптанализации СУГ «**DEMERUS LPG**» внедрены на 7 НПЗ России и Ближнего Зарубежья: ПАО АНК «Башнефть»; ОАО «Газпромнефть-МНПЗ»; ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»; ОАО «Славнефть-ЯНОС»; ОАО «ТАИФ-НК»; НК «Роснефть» — Лисичанский НПЗ; ORLEN Lietuva — Мажейкский НПЗ.

Идет строительство новых установок «**DEMERUS LPG**» в ООО Роснефть-Сызранский НПЗ, ООО Роснефть-Туапсинский НПЗ, в ПАО АНК Башнефть и в АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Технология очистки керосина от меркаптанов и кислых примесей

Зарубежные процессы щелочной демеркаптанализации керосина проводятся с применением фталоцианиновых катализаторов на угольной основе: (процессы UOP и Merichem). Из-за непрочности адсорбционного взаимодействия пористого угля с щелочным раствором катализаторного комплекса (КТК) происходит постоянное вымывание КТК керосином из пор угля [14]. Это вызывает необходимость постоянной подпитки угля катализатором и щелочным раствором, отмывки очищаемого топлива от унесенного КТК, обуславливая многостадийность и неэкологичность такого процесса из-за образования отходов на всех стадиях очистки керосина (рис. 3).

Применение катализатора КСМ-Х позволило разработать малоотходный отечественный процесс очистки керосина — «**DEMERUS JET**», обеспечивающий требования к авиационному топливу по содержанию меркаптанов, кислых примесей и влаги в две стадии вместо шести по схеме. Это позволяет:

- 1) Существенно **снизить капитальные** и расход реагентов на очистку керосина от меркаптанов, кислых примесей и влаги;
- 2) **Исключить из типовой схемы** очистки керосина на угольных катализаторах 4 узла, являющиеся основными источниками образования отходов:
 1. форочистки от кислых примесей 18л СЦС/т;
 2. водной промывки керосина от КТК и щелочи 18 л воды/т;
 3. солевой осушки керосина от влаги 0.26 кг соли/т;
 4. адсорбционной очистки глиной от КТК 95 т шлама/год, а также блок подготовки КТК и подпитки катализатора щелочью.

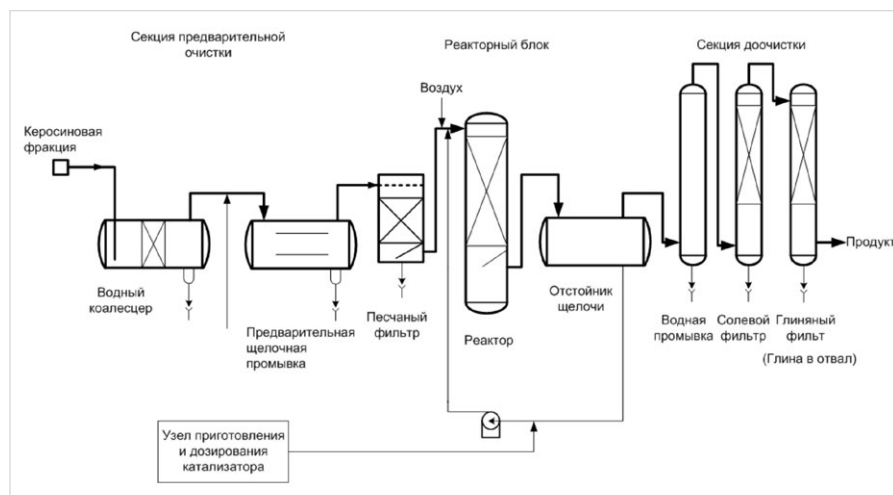


Рис. 3 — Технология очистки керосина от меркаптанов и кислых примесей

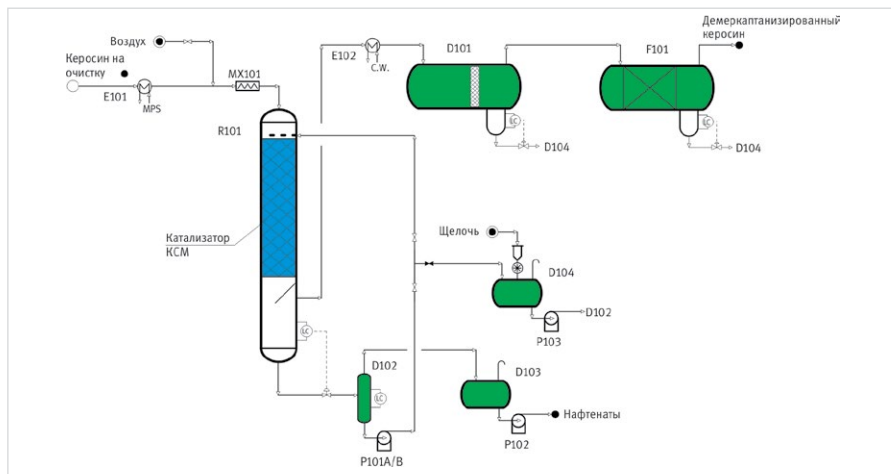


Рис. 4 — Схема процесса очистки керосина на KCM-X — «DEMERUS JET»

Процесс очистки керосина на KCM-X — «DEMERUS JET»

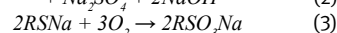
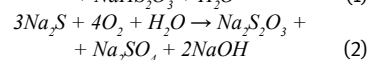
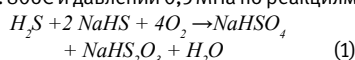
Данный процесс (рис. 4) успешно прошел пилотные испытания на Московском НПЗ в 1998 и 2008 гг., и квалификационные испытания во ВНИИП [10]. В январе 2015 г. внедрен в Бахрейне, где построена и запущена в эксплуатацию опытно-промышленная установка мощностью 40 м³/сутки.

Технология локальной окислительно-каталитической очистки стоков (процесс «LOCOS»)

Отличительной особенностью процесса «LOCOS» по сравнению с известными отечественными и зарубежными аналогами является использование вышеописанного катализатора KCM-X на полимерной основе, состав и технология приготовления которого, в отличие от катализаторов на угольной основе, обеспечивает прочное удерживание его каталитически активных компонентов на полимерном носителе, что исключает их унос с очищаемыми стоками и необходимость подпитки катализатора солями тяжелых металлов.

Суть процесса «LOCOS» заключается в окислении кислородом воздуха токсичных

сульфидов и гидросульфидов в менее вредные кислородсодержащие соединения — тиосульфат, гидросульфат и сульфат натрия, не имеющие дурного запаха. Процесс обезвреживания протекает в присутствии катализатора KCM-X при 60÷80°C и давлении 0,5 МПа по реакциям:



Процесс «LOCOS» на катализаторе KCM был впервые внедрен в 1985 г. на Новокуйбышевском НКХ для обезвреживания СЩС, образующихся при регенеративной щелочной очистке сырья ЦГФУ от сероводорода и меркаптанов [12]. В конце того же года процесс «LOCOS» был внедрен на Московском НПЗ для обезвреживания СЩС в смеси с водным технологическим конденсатом (ТК) с установки каткрекинга Г-43-107 [15]. Результаты успешной эксплуатации катализатора KCM на Московском НПЗ были использованы Грозгипропетнефхимом для проектирования и включения процесса ЛОКОС для очистки водных сульфидсодержащих ТК на всех последующих установках каткрекинга типа КТ-1

катализаторе KCM // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С.10–16.

Список литературы

1. Вильданов А.Ф., Бажирова Н.Г., Мазгаров А.М., Дмитриченко О.И., Шаяхметова В.Ш., Перин В.Н. Опыт эксплуатации установок очистки ББФ и сточных вод от сернистых соединений на Омском НПЗ с использованием гомогенного и гетерогенного катализаторов // Химия и технология топлив и масел. 2013. Т.49. С. 204–210.
2. Фомин В.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М., Луговской А.И. Внедрение процесса демеркаптанализации ББФ на ГФУ Рязанского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. №12. С. 14–15.
3. Копылов А.Ю. Автореферат докторской диссертации. Казань, 2010.
4. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И., Васильев Г.Г., Гаврилов Н.В. Демеркаптанализация бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-ННОС» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. №3. С. 12–13.
5. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И., Зарипова А.Р. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном

6. Патент РФ № 2110324 Катализатор для окисления сернистых соединений. Заявл. 16.07.1996. Оpubл. 10.05.1998.
7. Патент РФ № 2529500 Катализатор для окисления сернистых соединений. Заявл. 07.08.2012. Оpubл. 27.09.2014.
8. Ахмадуллина А.Г., Кижаяев Б.В., Нургуалиева Г.М., Шабаева А.С., Тугуши С.О., Харитонов Н.В. Гетерогенно-каталитическая демеркаптанализация ЛУВС // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. №2. С. 39–41.
9. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И. Демеркаптанализация сжиженных углеводородных газов на новом гетерогенном катализаторе KCM-X, устойчивом к примесям аминов // Газовая промышленность. 2016. №1. С. 79–82.
10. Самохвалов А.И., Шабалина Л.Н., Булгаков В.А., Ахмадуллина А.Г., Нургуалиева Г.М. Демеркаптанализация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе // Химия и технология топлив и масел. 1998. №2. С.43–45.
11. Патент РФ №2145972. Способ очистки

и Г-43-107, построенных в СССР на Павлодарском, Мажейкском, Уфимском, Омском и Личанском НПЗ [12].

В 2014 году процесс «LOCOS» с применением гетерогенного катализатора KCM-X успешно апробирован в пилотных испытаниях (350 дм³/ч) по обезвреживанию сульфидсодержащей пластовой воды, образующейся при добыче высоковязких битуминозных нефтей на объекте УПСВН «Ашальчи» ПАО «Татнефть».

Итоги

Обобщая вышеизложенное можно заключить, что актуальность решения экологических проблем, вопросов энерго- и ресурсосбережения, а также проблемы снижения зависимости России от зарубежных технологий в нефтепереработке и нефтехимии требуют более широкого использования эффективных отечественных технологий сероочистки, к которым можно отнести предлагаемые нами процессы сероочистки на катализаторах KCM и KCM-X.

- НТЦ «AhmadullinS-Наука и технологии»**, возглавляемый ИП Ахмадуллиной А.Г., — Лицензиар следующих процессов на KCM и KCM-X:
- «DEMERUS LPG» — для демеркаптанализации СУГ;
 - «DEMERUS JET» — для демеркаптанализации керосина;
 - «ЛОКОС» — для обезвреживания СЩС.

НТЦ осуществляет следующие виды работ:

1. Разработка исходных данных для проектирования (Базовый проект);
2. Нароботка, поставка и загрузка катализаторов KCM и KCM-X;
3. Авторский надзор за проведением пуско-наладочных работ указанных процессов и участие в гарантированном пробеге.

AhmadullinS
НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ

Казань, ул. Сибирский тракт, дом 34,
корп.10, помещение № 1013
+7 (843)269-25-28
ahmadullins@gmail.com
ahmadullins.com

высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов и кислых примесей (ДЕМЕР-КСП). Заявл. 25.05.1998. Оpubл. 27.02.2000.

12. Ахмадуллина А.Г., Кижаяев Б.В., Хрущева И.К., Абрамова Н.М., Нургуалиева Г.М., Бекбулатова А.Т., Шабаева А.С. Опыт промышленной эксплуатации гетерогенных катализаторов в процессах окислительно-щелочной демеркаптанализации сернисто-щелочных стоков и водных технологических конденсатов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. №2. С. 19.
13. Шарипов А.Х., Кириченко Ю.Е. Демеркаптанализация керосиновых фракций с помощью полифталоцианина кобальта // Химия и технология топлив и масел. 1998. №1. С. 15–18.
14. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Санкт-Петербург: Профессия, 2012. 944 с.
15. Ахмадуллина А.Г., Кижаяев Б.В., Абрамова Н.М., Куницын Б.М., Гульдин Г.Л., Самохвалов А.И. Локальная окислительно-каталитическая очистка сточных вод // Химия и технология топлив и масел. 1988. №3. С. 42.

Modern mercaptan removal technologies of liquefied petroleum gases, kerosene and sulfur-alkaline waste treatment

UDC 66+665.62

Authors:

Al'fia G. Akhmadullina — Ph.D., general director¹

Renat M. Akhmadullin — chief engineer¹

German G. Vasil'ev — head of technology management department of improving refinery operations²; vasilev.gg@gazprom-neft.ru

Sergey A. Usov — chief deputy of motor fuels production³

¹AhmadullinS-Science & Technologies, Research and development centre, Kazan, Russian Federation

²Gazprom neft, OJSC, St-Petersburg, Russian Federation

³LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Abstract

With the introduction of Euro-5 emission standard requirements applying to sulfur content in automobile gasolines with the norm being no more than 10ppm, the requirements relating to total sulfur content in liquefied petroleum gases used as fuel for motor vehicles or as raw materials for high octane additive synthesis for automobile gasolines (MTBE or alkylate) have become dramatically more stringent. With processes of oil conversion becoming deeper and introduction of the pyrolysis process and the coking process for heavy high sulfur petroleum cuts, the sulfur content in the hydrocarbon gases released and gasoline cuts has drastically

increased and resulted in increased volume of generated sulfuric alkaline discharges in the refinery. In this context, it has now become more topical to equip pyrolysis and coking facilities with units for local decontamination of sulfuric alkaline discharges before they are dumped into the all-plant sewerage system.

Materials and methods

Polymer based Catalysts KSM and KSM-X. Alkaline extraction method.

Results

Summarizing what has been set out above, it can be concluded that topical solutions of

environmental problems, energy and resources conservation as well as the issues relating to reducing Russia's dependence on Western technologies in oil refining and petro-chemistry require broader use of effective Russian technologies of desulfurization to which we can refer the desulfurization processes based on KSM and KSM-X catalysts proposed by us.

Keywords

catalyst, mercaptan, mercaptan removal, liquefied petroleum gas, LPG, DEMERSUS LPG technology, DEMERUS JET technology, LOCOS technology

References

- Vil'danov A.F., Bazhirova N.G., Mazgarov A.M., Dmitrichenko O.I., Shayakhmetova V.Sh., Perin V.N. *Opyt ekspluatatsii ustanovok ochistki BBF i stochnykh vod ot sernistykh soedineniy na Omskom NPZ s ispol'zovaniem gomogenogo i geterogenogo katalizatorov* [Experience with the operation of units at the Omsk Oil Refinery for removing sulfur compounds from the butane-butylene fraction and waste water with the use of homogeneous and heterogeneous catalysts]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, Vol.49, pp. 204–210.
- Fomin V.A., Vil'danov A.F., Mazgarov A.M., Lugovskoy A.I. *Vnedrenie protsessa demerkaptanizatsii BBF na GFU Ryazanskogo NPZ* [Implementation demercaptanization process of butane-butylene fraction in the gas fractionation plant in Ryazan Oil Refinery]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 1987, issue 12, pp. 14–15.
- Kopylov A.Yu. *Avtoreferat doktorskoy dissertatsii* [Author's thesis of dissertation]. Kazan, 2010.
- Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Agadzhanian S.I., Vasil'ev G.G., Gavrilov N.V. *Demerkaptanizatsiya butanovoy fraktsii v OOO «LUKOIL-NNOS»* [Demercaptanization butane-butylene fraction in "LUKOIL-NNOS"]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2012, issue 3, pp. 12–13.
- Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Agadzhanian S.I., Zaripova A.R. *Seroochistka nefteproduktov i obezvrezhivanie stokov na polimernom katalizatore KSM* [Desulfurization of oil and disposal of sewage by the polymeric catalyst KSM]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2012, issue 6, pp. 10–16.
- Patent Russian Federation №2110324 *Katalizator dlya okisleniya sernistykh soedineniy* [A catalyst for the oxidation of sulfur compounds]. Declared 16.07.1996. Published. 10.05.1998.
- Patent Russian Federation № 2529500 *Katalizator dlya okisleniya sernistykh soedineniy* [A catalyst for the oxidation of sulfur compounds]. Declared 07.08.2012. Published. 27.09.2014.
- Akhmadullina A.G., Kizhaev B.V., Nurgalieva G.M., Shabaeva A.S., Tugushi S.O., Kharitonov N.V. *Geterogenno-kataliticheskaya demerkaptanizatsiya LUVS* [Heterogeneous catalyzation demercaptanization the light hydrocarbons]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 1994, issue 2, pp. 39–41.
- Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Agadzhanian S.I. *Demerkaptanizatsiya szhizhennykh uglevodorodnykh gazov na novom geterogenom katalizatore KSM-Kh, ustoychivom k primesyam aminov* [Demercaptanization of liquefied petroleum gases on the new heterogeneous catalyst KSM-X stable to impurities amines]. *GAS Industry of Russia*, 2016, issue 1, pp. 79–82.
- Samokhvalov A.I., Shabalina L.N., Bulgakov V.A., Akhmadullina A.G., Nurgalieva G.M. *Demerkaptanizatsiya kerosinovoy fraktsii na polifthalotsianinovom katalizatore* [Demercaptanization of kerosine fraction on polyphthalocyanin catalyst]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1998, issue 2, pp.43–45.
- Patent Russian Federation №2145972. *Sposob ochistki vysokokipyashchikh uglevodorodnykh fraktsiy ot merkaptanov i kislykh primesey (DEMER-KSP)* [A method of purifying high boiling hydrocarbon fractions from mercaptans and acid impurities (Demer-KSP)]. Declared. 25.05.1998. Published. 27.02.2000.
- Akhmadullina A.G., Kizhaev B.V., Khrushcheva I.K., Abramova N.M., Nurgalieva G.M., Bekbulatova A.T., Shabaeva A.S. *Opyt promyshlennoy ekspluatatsii geterogennykh katalizatorov v protsessakh okislitel'nogo obezvrezhivaniya sernisto-shchelochnykh stokov i vodnykh tekhnologicheskikh kondensatov* [Experience on commercial operation of heterogeneous catalysts in the processes of oxidative neutralization sulfur-alkaline waste water and process condensate]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 1993, issue 2, p. 19.
- Sharipov A.Kh., Kirichenko Yu.E. *Demerkaptanizatsiya kerosinovykh fraktsiy s pomoshch'yu polifthalotsianina kobal'ta* [Demercaptanization of kerosene fractions using poly cobalt phthalocyanine]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1998, issue 1, pp. 15–18.
- Meyers R.A. *Osnovnye protsessy neftepererabotki* [Petroleum refining processes]. St-Petersburg: *Professiya*, 2012, 944 p.
- Akhmadullina A.G., Kizhaev B.V., Abramova N.M., Kunitsyn B.M., Gul'din G.L., Samokhvalov A.I. *Lokal'naya okislitel'no-kataliticheskaya ochistka stochnykh vod* [Local oxidation and catalytic purification of waste water]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1988, issue 3, p. 42.