

反应温度对大豆油流化催化裂化产物分布的影响

汪圣祥¹, 崔文龙¹, 周永生¹, 黄泽恩¹, 王车礼^{2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164;

2.常州大学制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以小型固定流化床为实验装置, LDO-75 为催化剂, 研究了不同温度下大豆油催化裂化产物分布情况, 对产物汽油馏分进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析, 采用 FT-IR 测试方法对液体产物中含氧基团进行分析, 通过气相色谱对 C₅ 以下的气体产物进行分析。结果表明, 当温度为 550℃ 时, 液收率和总收率最高, 轻油收率随着温度升高先增加后降低, 500℃ 时达到最高。汽油馏分中芳烃的质量分数较高, 达 60% 以上。气体产物中丙烯、乙烯等低碳烯烃质量分数较高。

关键词:催化裂化; 固定流化床; 大豆油; 芳烃; 气相色谱-质谱

中图分类号: TQ517.4; TQ517.5; TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0132-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.029

Reaction temperature's impact on product distribution from FCC of soybean oil

WANG Sheng-xiang¹, CUI Wen-long¹, ZHOU Yong-sheng¹, HUANG Ze-en¹, WANG Che-li^{2*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.School of Pharmaceutical Engineering and Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using a small fixed fluidized bed (FFB) as experimental device and LDO-75 as catalyst, the products distribution of soybean oil catalytic cracking is studied at different temperatures. GC-MS is used to analyze the composition of gasoline fraction and FT-IR is used to analyze the oxygen groups in liquid products. GC is used to analyze the gas products. It is shown that the liquid yield and total yield both reach the maximum at 550℃. Light oil yield increases first and decreases then with the increasing temperature. The content of aromatics among gasoline fraction is higher than 60%. The gas product has a relatively high content of light olefins such as propylene and ethylene.

Key words: fluid catalytic cracking; fixed fluidized bed; soybean oil; aromatic hydrocarbon; GC-MS

近年来,随着环境法规的日趋严格和石油资源的日趋短缺,研究者正在积极寻找一种新的资源代替石油来生产燃料^[1]。植物油作为一种可再生资源几乎不含 S、N 及金属物质,是用来生产生物质燃料的重要来源之一^[2]。

目前利用植物油制备生物质燃料的方法主要有酯交换法、催化加氢和催化裂化等。酯交换法工艺相对较为成熟,但是产品质量不高^[3-4];催化加氢技术产品的质量较高,但是其投资和运行成本较高,工艺较为复杂,对原料的要求较高^[5],因此,利用植物油代替传统原料进行催化裂化成为研究的新方向^[6]。早期用于植物油催化裂化多为碱性催化剂,

如 CaO、Na₂CO₃^[7],虽然成本低且有较高的转化率,但生物燃料产品中盐的质量分数增加,会导致设备腐蚀。随着研究的深入,活性氧化铝 γ-Al₂O₃^[8]等无定型催化剂和 HZSM-5^[9]、β^[10]、USY^[11]等分子筛催化剂被用于植物油催化裂化。除此之外,也有学者将工业上重油催化裂化的工业 FCC 催化剂用来对植物油进行催化裂化研究,取得不错的效果^[12-13]。但大部分研究采用的是固定床微反装置^[14-17],很少有人采用固定流化床作为反应仪器,相较于前者来说,固定流化床更具有工业参考价值。

采用的 LDO-75 属于工业催化剂,在工业重油催化裂化中运用较为成熟,具有较高的液收率^[18]。

收稿日期:2018-04-02;修回日期:2018-10-07

基金项目:江苏前瞻性联合研究项目(BY2012091)

作者简介:汪圣祥(1992-),男,硕士研究生,研究方向为生物质绿色转化,770837529@qq.com;王车礼(1963-),男,博士,教授,研究方向为生物质绿色转化,通讯联系人,clwang@cczu.edu.cn。

笔者以大豆油为原料,选择固定流化床装置进行催化裂化研究,考察了温度对产物馏分分布的影响。通过气相色谱和气相色谱-质谱(GC-MS)对气体产物和汽油馏分进行分析,以获得其组成随温度的变化关系;利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对液体产物进行分析,考察温度对产物含氧基团的影响。

1 实验部分

1.1 原料和催化剂

实验所用原料为大豆油,购自嘉里粮油(深圳)有限公司;LDO-75催化剂,中国石油兰州石化公司催化剂厂生产。具体性质如表1所示。

表1 催化剂的性质

项目	数值	项目	数值
$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	0.13	孔体积/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.38
$w(\text{RE}_2\text{O}_3)/\%$	3.10	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	267
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	50.60	平均孔径/nm	3.8223

1.2 实验操作

固定流化床装置如图1所示。由水泵抽取水进入预热器加热至 350°C 形成水蒸气进入反应器,与反应器内高温下的催化剂接触形成流化态。原料油经油泵抽取进入预热器预热,随后进入反应器,与处于流化态的催化剂接触进行反应。反应后的产物油气从反应器中出来经冷凝冷却,重质油进入重质油接收瓶,轻质油进入轻质油接收瓶,剩余油气经装有工业乙醇的液化气吸收瓶吸收液化气,最后进入湿

式流量计计量干气量。沉积在催化剂表面的焦炭采用烧焦差量法计算。将收集到的液体产品去除水后进行恩氏蒸馏实验,按馏程大小分为汽油($<205^\circ\text{C}$)、柴油($205\sim 350^\circ\text{C}$)、重油($>350^\circ\text{C}$),得到不同馏分的液体收率。

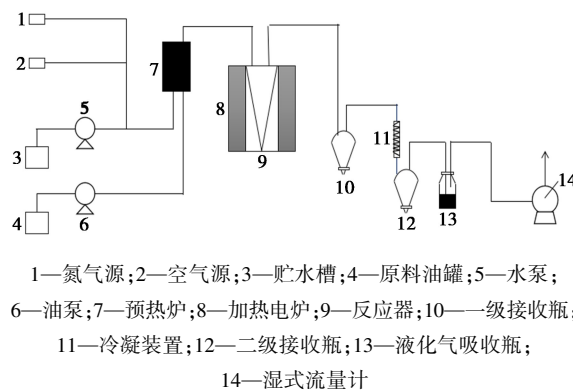


图1 小型固定流化床装置流程

1.3 分析方法

1.3.1 气体分析

气体产品中烃类采用GC-950气相色谱仪进行定性定量分析,该色谱仪配备氢焰离子检测器FID、毛细管系统进样器和毛细管柱(长30 m,内径0.3 mm),采用三段程序升温的方法分析烃类的体积分数。 H_2 、 CO 和 CO_2 采用TCD检测器分析,色谱柱用TDX-01碳分析筛,均采用外标法。

1.3.2 液体分析

汽油馏分使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱进行定性定量分析,色谱柱为SE-30

(上接第131页)

[2] 王协琴.回收边远油田放空天然气的撬装设计[J].天然气工业,2007,1(2):72-75.

[3] Yaghi O M, Ockwig N W O, Keefe M, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6941):705-714.

[4] Yang Q Y, Liu D H, Zhong C L, et al. Development of computational methodologies for metal-organic frameworks and their application in gas separations[J]. Chem Rev, 2013, 113(10):8261-8323.

[5] Shen J M, Dailly A, Beckner M. Natural gas sorption evaluation on microporous materials[J]. Micro Meso Mater, 2016, 235:170-177.

[6] Li H, Lin Z D, Zhou X, et al. Ultrafast room temperature synthesis of novel composites Imi@Cu-BTC with improved stability against moisture[J]. Chem Eng J, 2017, 307:537-543.

[7] Tate K L, Li Shiguang, Yu Miao, et al. Zeolite adsorbent-MOF layered nanovalves for CH_4 storage[J]. Adsorption, 2017, 23(1):19-24.

[8] Plaza M G, Ribeiro A M, Ferreira A, et al. Propylene/propane sepa-

ration by vacuum swing adsorption using Cu-BTC spheres[J]. Sep Purif Technol, 2012, 90(5):109-119.

[9] Lü Y Q, Tan X Y, Svec F. Preparation and applications of monolithic structures containing metal-organic frameworks[J]. J Sep Sci, 2017, 40(1):1-16.

[10] Hesse M, Müller U, Yaghi O M. Shaped bodies containing metal-organic frameworks; Germany: WO, 2006/050898 A1[P]. 2006-05-18.

[11] 赵亮, 高伟, 张瑛, 等. 成型方式对铜基金属有机骨架材料甲烷吸附性能的影响[J]. 2017, 46(10):1278-1282.

[12] 宋佳, 王刚, 赵亮, 等. 程序升温处理对HKUST-1吸附甲烷性能的影响[J]. 石油化工, 2015, 44(5):586-589.

[13] 张英, 马蕊英, 赵亮, 等. 金属有机骨架材料HKUST-1的制备及其甲烷吸附性能[J]. 石油化工, 2017, 46(7):884-887.

[14] 陈进富, 姜世松, 陆绍信. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 27(5):399-402.

[15] Mason J A, Veenstra M, Long J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. Chem Sci, 2014, 5(1):32-51. ■

(30 m×0.25 mm×0.33 μm)毛细管色谱柱。色谱条件:初温 50℃,维持 10 min,然后以 20℃/min 升温速率升至 230℃,维持 15 min,气化温度为 250℃,检测温度为 250℃。汽油、柴油和重油馏分采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)进行分析,KBr 压片,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同温度大豆油催化裂化产物馏分分布

固定剂油比为 3.16~3.25,重时空速为 18.23~18.75 h⁻¹,大豆油催化裂化产物分布随温度变化情况如表 2 所示。

表 2 不同温度下大豆油催化裂化产物分布 %

产品分布	反应温度/℃			
	400	450	500	550
干气	3.93	5.84	7.23	9.38
液化气	20.38	24.76	27.26	29.31
汽油	19.73	21.69	24.51	24.30
柴油	21.50	19.91	18.56	17.67
重油	8.57	6.32	4.43	1.93
结焦量	11.62	8.59	6.84	4.65
轻油收率	41.23	41.60	43.07	41.97
液收率	61.61	66.36	70.33	71.28
总收率	77.16	80.79	84.40	85.31

由表 2 可以看出,随着温度的升高,干气和液化气的收率逐渐增加。汽油的收率从 400℃ 时的 19.73% 增加到 550℃ 时的 24.30%,收率逐渐增大。柴油收率随着温度的升高逐渐降低。温度越高,结焦量越低,因为焦炭中含有焦油,温度越高引起焦油汽化导致结焦量降低^[19]。液收率和总收率随着温度升高逐步变大,轻油收率随着温度的升高先增加后降低,当温度为 500℃ 时达到最大,为 43.07%。刘熠兵等^[20]利用固定流化床装置研究了渣油的催化裂化性能,结果表明,温度为 510℃ 时,转化率为 92.13%,汽油收率为 47.63%,液化气收率为 14.44%。Dandik 等^[21]经过研究认为,脂肪酸酯分子先是在催化剂表面发生初始裂化和脱氧,含氧衍生物大部分会以 H₂O 的形式脱除,因此导致总收率略低。Katikaneni 等^[16]以菜籽油为原料,得到的轻油收率最高为 35%,与之相比,笔者得到的轻油收率更高,主要是因为前者是以气体为载体使催化剂床层形成流化态,而笔者是以水蒸气为

载体,这样导致前者轻油收率较低而具有较高的气体收率。

2.2 不同温度催化裂化汽油馏分组成成分分析

结合 GC-MS 对大豆油催化裂化汽油产品进行定性定量分析。500℃ 下汽油馏分的 GC-MS 图如图 2 所示,不同温度汽油馏分的主要成分(质量分数大于 1% 的部分)如表 3 所示。汽油馏分按照族组成分类可分为烷烃、环烷烃、烯烃、芳烃以及含氧衍生物,将其中质量分数大于 0.1% 的成分按照族组成进行归一化划分,结果如表 4 所示。

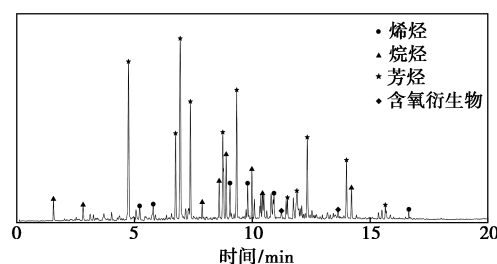


图 2 汽油馏分的 GC-MS 谱

表 3 不同温度下大豆油催化裂化汽油成分

成分	质量分数/%			
	400℃	450℃	500℃	550℃
3-甲基戊烷	1.42±0.03	1.22±0.02	1.29±0.04	1.27±0.01
甲基环戊烷	1.37±0.06	1.41±0.05	2.18±0.05	2.28±0.04
甲基环己烷	1.49±0.06	1.25±0.03	1.32±0.07	1.15±0.01
甲苯	12.30±0.58	17.32±0.27	21.22±0.36	22.53±0.38
1-甲基环己烯	1.24±0.03	1.22±0.04	1.26±0.07	1.18±0.03
2-辛烯	1.48±0.11	1.37±0.07	1.30±0.06	1.21±0.05
2,5-二甲基庚烷	1.59±0.19	1.46±0.09	1.36±0.09	1.27±0.06
乙苯	3.65±0.38	3.34±0.34	3.62±0.49	3.58±0.19
对二甲苯	16.48±0.43	15.72±0.36	15.58±0.32	14.94±0.28
邻二甲苯	5.91±0.22	5.70±0.24	5.46±0.34	5.22±0.26
丙基苯	1.67±0.11	1.18±0.02	1.22±0.13	1.15±0.07
十一烷	1.45±0.06	1.48±0.05	1.66±0.05	1.83±0.06
3-甲基壬烷	1.30±0.10	1.14±0.05	0.96±0.09	0.57±0.09
蒈满	2.32±0.12	1.79±0.12	1.89±0.15	1.50±0.13
1-丙炔基苯	7.07±0.13	7.23±0.28	6.47±0.19	5.46±0.27
戊基苯	1.37±0.11	1.38±0.10	1.14±0.07	0.85±0.10
萘	6.56±0.17	5.20±0.23	4.87±0.12	4.51±0.13
十二烷	1.34±0.04	1.28±0.05	1.26±0.04	1.22±0.06
1-甲基萘	2.63±0.20	2.48±0.31	2.29±0.18	2.38±0.17
十三烷	1.38±0.07	1.30±0.02	1.33±0.05	1.28±0.02
十五烷	1.57±0.05	1.46±0.06	1.45±0.03	1.31±0.05

表 4 不同温度汽油馏分的族组成

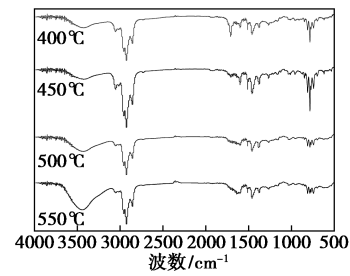
组成	质量分数/%			
	400℃	450℃	500℃	550℃
烷烃	11.28	13.86	12.42	11.63
环烷烃	14.24	12.53	11.75	10.61
烯烃	12.62	9.32	7.45	6.23
芳烃	60.14	62.71	66.92	70.26
含氧物质	1.72	1.58	1.46	1.27

从图 2、表 3、表 4 中可以看出,大豆油催化裂化汽油产物中包括烷烃、烯烃、芳烃以及少量的含氧衍生物。其中质量分数最多的是芳烃物质,主要以甲苯、乙苯、二甲苯等单环芳烃居多,还含有少量的双环芳烃萘等。随着温度的升高,芳烃的质量分数逐渐升高,烯烃的质量分数逐渐降低。Li 等^[22]通过固定流化床装置对棉籽油进行催化裂化研究,结果表明,汽油馏分中芳烃质量分数较高。大豆油中主要成分是亚油酸,属于不饱和脂肪酸,裂化反应时会形成较多烯烃,支链烯烃可以和环烷烃发生氢转移反应,通过聚合缩合反应形成芳烃分子。有学者^[23-24]研究表明,共轭二烯烃通过 Diels-Alder 加成反应转化为环烯烃,随后环烯烃经过脱氢形成芳烃。因此,随着温度的升高,汽油馏分中芳构化程度越深,芳烃的质量分数也越高。

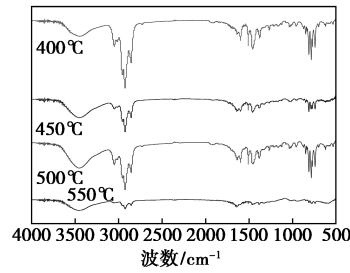
2.3 不同温度液体馏分红外谱图分析

利用红外光谱 (FT-IR) 对大豆油催化裂化的汽油馏分、柴油馏分和重油馏分进行分析,结果如图 3 所示。

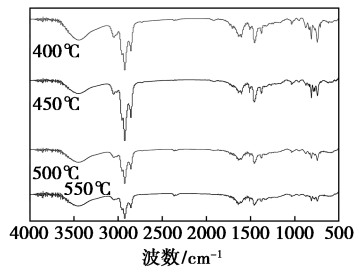
Melero^[26]通过研究发现,甘油三酸酯分子主要分解为大分子氧化烃,如脂肪酸、酮类和酯类。然后 C—O 键和 C—C 键的断裂生成小分子烃和小分子的含氧化合物如 H₂O。温度越高,二次裂化的裂化程度越深,大分子的氧化烃会发生分解。从图 3(a)中可以看出,温度在 400℃ 时,红外谱图中 1750 cm⁻¹ 处存在酯基峰^[25],随着温度的升高,峰逐渐变小直至消失。田华等^[26]对棕榈油催化裂化的液体产物进行红外分析,结果表明,其中基本不存在酯类基团,存在少量醇、酚等含氧衍生物。随着温度的升高各个馏分中的峰强度有所降低,说明升高温度有利于二次裂化,大分子的含氧衍生物逐渐裂化生成更小分子的含氧物质。



(a) 汽油馏分



(b) 柴油馏分



(c) 重油馏分

1—400℃; 2—450℃; 3—500℃; 4—550℃

图 3 不同温度下各馏分油的 FT-IR 图

2.4 不同温度气体组成

不同温度气体产品的具体组成如表 5 所示。

表 5 不同温度气体产品组成

组成	质量分数/%			
	400℃	450℃	500℃	550℃
H ₂	0.10±0.10	0.14±0.16	0.25±0.11	0.32±0.08
CO	6.28±0.09	6.42±0.17	6.65±0.12	6.92±0.15
CO ₂	4.36±0.11	4.49±0.12	4.61±0.16	4.68±0.13
甲烷	1.24±0.17	1.32±0.14	1.57±0.20	1.98±0.22
乙烷	2.35±0.10	2.68±0.16	3.01±0.14	3.49±0.11
乙烯	11.71±0.20	12.42±0.27	13.12±0.20	13.58±0.17
丙烷	14.12±0.32	13.18±0.51	15.36±0.25	16.24±0.19
丙烯	21.46±0.45	23.22±0.61	24.74±0.33	26.68±0.27
异丁烷	17.21±0.26	16.54±0.40	13.08±0.25	11.35±0.30
正丁烷	11.86±0.18	10.29±0.24	9.61±0.14	7.58±0.12
正丁烯	2.74±0.22	3.28±0.29	3.56±0.16	3.21±0.13
异丁烯	2.41±0.06	2.38±0.03	2.32±0.06	2.28±0.04
正戊烷	4.16±0.16	3.64±0.25	2.12±0.17	1.69±0.09

从表 5 中可以看出,在大豆油催化裂化 C_5 以下的气体中包括烷烃和烯烃,其中质量分数最多的是丙烯,并且随着温度的升高,乙烯和丙烯的质量分数逐渐变大。温度升高,总气体和 $C_2 \sim C_4$ 的烯烃收率增加,裂化程度加深,会加深二次裂化,导致产物向更小分子方向移动。因此,温度越高,促进二次裂化,加快了大分子烃的分解,导致小分子 $C_2 \sim C_4$ 烯烃质量分数的增加。其中丙烯的质量分数最高,这也对应了液化气的产率要高于干气的产率。

3 结论

(1)大豆油等植物油可以用作催化裂化原料。当温度为 550°C 时,液收率和总收率分别达到 71.28% 和 85.31%。轻油收率随着温度升高先增加后降低,温度为 500°C 时达到最高,为 43.07%。

(2)汽油馏分中含有芳烃、烷烃、烯烃等物质。其中芳烃质量分数较高。随着温度的升高,芳烃质量分数逐渐增加,达到 60% 以上。

(3)液体产物 FT-IR 分析结果表明,其中几乎不含酯类的 C—O 键,存在醇、酮、醚等含氧衍生物,随着温度升高,大分子氧化烃逐渐发生裂解。

(4)气体产物主要是 C_5 以下的小分子烃类,其中乙烯、丙烯和丁烯的质量分数较多,同时还含有 CO、 CO_2 。随着温度升高,CO、 CO_2 的质量分数增加,同时甲烷、乙烷、丙烯等低碳烃类的质量分数也增加。

参考文献

- [1] Lovás P, Hudec P, Hadvinová M, *et al.* Use of ZSM-5 catalyst in deoxygenation of waste cooking oil [J]. *Chemical Papers*, 2015, 69 (11): 1454-1464.
- [2] 田华,李春义,杨朝合,等.棕榈油的催化转化研究[J].*石油学报(石油加工)*, 2008, 24(3): 256-262.
- [3] DemiRbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey [J]. *Energy Conversion & Management*, 2003, 44 (13): 2093-2109.
- [4] Zhou C H, Beltrami J N, Fan Y X, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals [J]. *Cheminform*, 2008, 37(3): 527-49.
- [5] Herskowitz M. Reaction system for production of diesel fuel from vegetable and animals oils; US, 20080066374 [P]. 2008-03-20.
- [6] 丁传芹,陈胜利,杨朝合.废弃油脂替代石油资源研究进展[J].*中国油脂*, 2012, 37(8): 53-56.
- [7] Dandik L, Aksoy H A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 57(2): 81-92.
- [8] Kuchonthara P, Puttasawat B, Piumsomboon P, *et al.* Catalytic steam reforming of biomass-derived tar for hydrogen production with $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, catalyst [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, 29(11): 1525-1530.
- [9] Yong S C, Elkasabi Y, Tarves P C, *et al.* Catalytic cracking of fast and tail gas reactive pyrolysis bio-oils over HZSM-5 [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 161: 132-138.
- [10] Ishihara A, Kawaraya D, Sonthisawate T, *et al.* Catalytic cracking of soybean oil by hierarchical zeolite containing mesoporous silica-aluminas using a Curie point pyrolyzer [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 396(1): 310-318.
- [11] Lu L, Quan K, Xu J, *et al.* Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst [J]. *Fuel*, 2014, 123(123): 189-193.
- [12] 山红红,刘熠斌,陈小博,等.废弃油脂与减压蜡油共催化裂化技术开发及工业试验[J].*石油学报(石油加工)*, 2015, 31(2): 460-467.
- [13] Sági D, Baladincz P, Varga Z, *et al.* Co-processing of FCC light cycle oil and waste animal fats with straight run gas oil fraction [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 111: 34-41.
- [14] 何蕾,杨朝合.植物油催化裂化生成烃的研究进展[J].*炼油技术与工程*, 2007, 37(1): 21-24.
- [15] 王彦,曹阳,李进.废餐油催化裂化制备生物燃料的工艺研究[J].*现代化工*, 2015, (5): 151-154.
- [16] Spr K, Adjaye J D, Idem R O, *et al.* Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1998, 75(3): 381-391.
- [17] Ngo T A, Kim J, Sun K K, *et al.* Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil#5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No.41) catalysts in a fixed-bed reactor [J]. *Energy*, 2010, 35(6): 2723-2728.
- [18] 谢霖,尤兴华,况军虎,等.催化剂 LDO-75 在催化裂化装置上的工业应用[J].*石化技术与应用*, 2013, 31(2): 139-142.
- [19] 田华.脂肪酸酯的催化裂化研究[D].山东:中国石油大学(华东), 2008.
- [20] 刘熠斌,丁雪,岳鹏,等.长庆原油不同馏分的催化裂化性能研究[J].*化学工程*, 2016, 44(3): 56-60.
- [21] Dandik L, And H A A, Erdemsenatalar A. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6): 1148-1152.
- [22] Li H, Shen B X, Kabalu J C, *et al.* Catalytic cracking of cottonseed oil on fixed-fluidized bed reactor: Product distribution and analysis of the gasoline fraction [J]. *Energy Sources*, 2010, 32(5): 426-433.
- [23] 王新.催化裂化化学反应原理及催化剂的选用[J].*化学工程与装备*, 2016, (5): 231-232.
- [24] Melero J A, Clavero M M, Calleja G, *et al.* Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 28(6): 1149-1158.
- [25] 李梦龙.分析化学数据速查手册[M].北京:化学工业出版社, 2009.
- [26] 田华,李春义,杨朝合,等.棕榈油的催化转化研究[J].*石油学报(石油加工)*, 2008, 24(3): 256-262. ■