

# 生物油精制工艺的研究进展

郭姝君, 鲁俊祥, 常杰\*, 付严

(华南理工大学化学与化工学院传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**针对粗生物油高黏度, 高腐蚀性, 高含水量, 高含氧量等缺点, 必须经过精制才能作为潜在的液体燃料。因此综述了生物油催化加氢、催化酯化、催化裂解3种精制工艺的基本原理, 精制工艺和近期的发展方向, 特别是对催化加氢和酯化工艺近期的发展进行阐述。

**关键词:**生物油; 催化酯化; 催化加氢; 催化裂解; 精制工艺

**中图分类号:** TQ517

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)07-0037-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.010

## Research progress of the upgrading of bio-oil

GUO Shu-jun, LU Jun-xiang, CHANG Jie\*, FU Yan

(Key Laboratory of Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation of Education Ministry, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Due to the defects of crude bio-oil, such as high viscosity, high corrosion resistance and high moisture content, it is necessary to upgrade the bio-oil for its potential application in liquid fuels. The basic principles and upgrading process of three kinds of upgrading techniques, including catalytic hydrogenation, catalytic esterification and catalytic cracking, are reviewed. The recent developments of catalytic hydrogenation and esterification process are especially highlighted.

**Key words:** bio-oil; catalytic esterification; catalytic hydrogenation; catalytic cracking; upgrading

目前全球消耗的能源主要是化石能源, 但是随着石油等化石能源的日益枯竭以及对环境造成不可恢复的破坏, 各国加快对能源结构的转变, 希望以可再生资源逐渐取代化石燃料以至达到能源消费的大部分占比, 因此研究和开发新型可再生资源对于可持续发展具有重要战略意义。

## 1 生物油的现状

生物质是唯一可以转化为液体燃料并且提供化学品的可再生能源, 具有广阔的应用前景, 其中快速热裂解是一种较为经济并广泛应用的生物质转化技术<sup>[1-2]</sup>。通过快速加热的方式在隔绝氧气的条件下使生物质的高分子聚合物裂解成低分子有机物蒸气, 并采用骤冷的方法, 将其凝结成液体, 热解的主要产物为生物油<sup>[3-4]</sup>, 热解精制反应流程如图1。生物油是一种潜在的液体燃料和化工原料, 然而生物油是化学未达到平衡的产物, 因此具有一定的不稳定性, 而且生物油含氧量极高, 主要来源于纤维

素、半纤维素以及木质素热解产生的酚类和聚酚类化合物的各种含氧官能团<sup>[5]</sup>, 特别是醛酮类化合物易与酚类化合物缩醛反应, 导致生物油在空气中黏结变硬。不仅如此, 生物油还具有高含水量、高黏度、低热值、强酸性等缺点<sup>[6]</sup>, 阻碍了其作为高品位液体燃料的应用。因此必须对生物油进行精制, 提高其理化性质, 使其能够混掺于汽、柴油甚至直接作为车用液体燃料使用。本文中对精制生物油的催化加氢、催化酯化、催化裂解的工艺从催化剂和工艺2方面的发展研究为出发点进行综述, 特别是最新的加氢和酯化的工艺进展见表1。

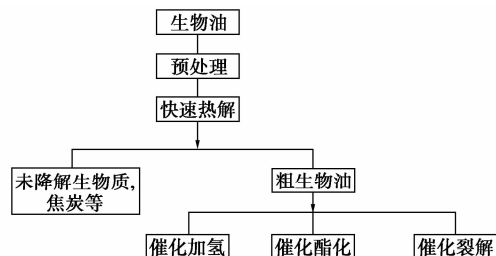


图1 生物油热解精制反应流程

收稿日期: 2015-11-13; 修回日期: 2016-04-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(2013CB228104); 国家自然科学基金项目(21476090); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介: 郭姝君(1991-), 女, 硕士生; 常杰(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事能源化工方面的研究, 通讯联系人, 020-22236040, fuyan@scut.edu.cn。

表 1 生物油精制方法的汇总

精制类型	精制方法	催化剂	油的类型	温度	优缺点
催化加氢	直接加氢	Pt、Ru/C、NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Si、Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 等	全油	250 ~ 400℃	操作简单,但耗能,催化剂要求高
	两步加氢	Ru/C、NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 等	全油或轻组分	300 ~ 400℃	
催化酯化	酯化	固体酸,碱、NaHSO <sub>4</sub> 等	模型化合物或全油	140℃以下	操作简单,设备要求不高,经济但提质效果一般
		离子交换树脂	模型化合物或全油	50℃	
		Ru/C、Ru/HZSM-5 等	全油	200 ~ 300℃	
催化裂解	高温热裂解	HZSM-5 分子筛	模型化合物	550℃	常压,设备简单但催化剂易失活
		复合催化剂	全油	550℃左右	

## 2 生物油精制方法

### 2.1 催化加氢

生物油的催化加氢是在供氢溶剂、催化剂以及 10 ~ 20 MPa 的高氢压环境下,使反应性较强的不饱和键变为饱和键,同时通过氢气打断碳氧键,以生成 H<sub>2</sub>O 或 CO<sub>2</sub> 形式脱氧,以此提高生物油的稳定性<sup>[7]</sup>。

催化加氢工艺起源于石油工业,石油工业中催化加氢主要目的是为了加氢脱硫以及加氢脱氮以去除其中的硫和氮,但生物油催化加氢主要是为了脱氧,改变生物油的理化特性<sup>[8]</sup>。早期,采用商业化的硫化的 CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等催化剂,此类催化剂对加氢催化活性高,但是生物油本身含硫量很少,因此会对生物油造成污染,同时具有催化剂易结焦失活、金属不易回收利用、污染环境等缺点。

因此研究者把目光投向了贵金属催化剂,主要有 2 个方面研究,一个是负载物的选择,另一个是载体的选择。Soltes 等<sup>[9]</sup>在间歇反应器中试验了 20 种不同金属负载催化剂的加氢效果,结果表明,使用掺杂 5% Pd 与 5% Pt 催化剂的加氢效果最佳,生物油转化率达到 60% 到 70%。Shinyoung 等<sup>[10]</sup>考察了 Ru/C、Pt/C 催化剂对生物油加氢脱氧的影响,反应后不稳定的化合物转化为稳定的酯类、酮类或者苯酚,如图 2<sup>[10]</sup>,产物主要为重油、轻油、焦炭和气体,且组成受温度和催化剂影响。以 Pt/C 为催化剂,随温度上升主要分解为气体和轻油,而换为 Ru/C,重油组分会增加。另外 Ru/C 比 Pt/C 更易受时间和温度的影响,同时 Pt/C 耐热性好,因此 Pt/C 较 Ru/C 更适合作为加氢脱氧催化剂。贵金属催化剂没有硫化性催化剂的缺点,而且使用活性炭作为载体有益于金属的回收,但是回收成本依然很高且回

收率低。张超等<sup>[11]</sup>以棕榈油为原料,考察了载体表面性质对催化剂活性及加氢直接脱氧、加氢脱羧基和加氢脱羰基路径选择性的影响。结果表明,硅改性氧化铝、未改性氧化铝、钾改性氧化铝载体表面总酸量和强酸量依次降低。如果适当提高催化剂酸性,增加反应温度和压力,有利于加氢脱羧基路径,适当降低催化剂酸性和减小活性相晶片,降低反应温度和和提高压力,加氢直接脱氧路径选择性最高,以酸性最强的硅改性氧化铝作为催化剂对加氢脱氧有利。

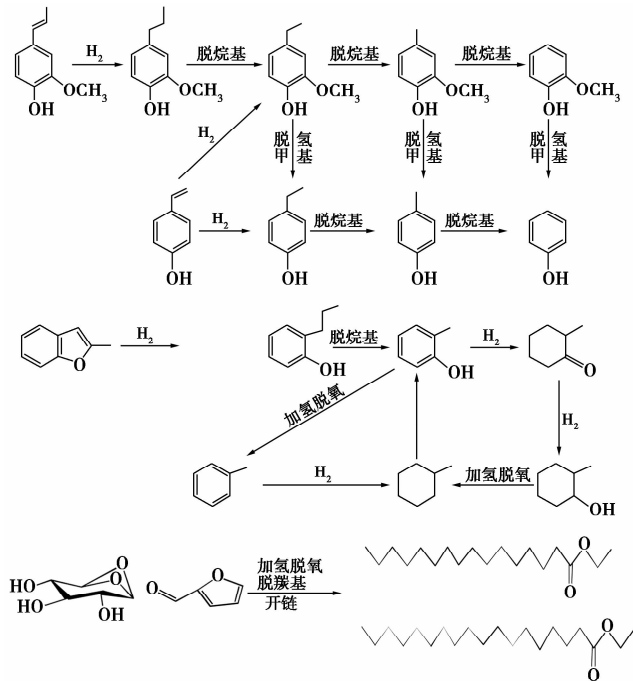


图 2 生物油中小分子加氢脱氧的路线

随着催化剂的开发取得相应成果,研究者们也希望在精制工艺上取得突破性进展。Xu 等<sup>[12]</sup>利用两步加氢采用不同的催化剂对生物油精制,首先在 300℃、10 MPa 下,利用催化剂 Ru/C 进行加氢,酸、醛、酮类明显减少并且有效抑制了焦炭的生成。然

后在 400℃、13 MPa 下,利用 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化加氢脱氧,氧质量分数从 48% 降到 0.5%,生物油成功转变为碳氢化合物液体燃料。Zheng 等<sup>[13]</sup> 在两步加氢的基础上进行两步加氢的动力学研究,得出第二段加氢精制符合 2 级反应动力学。Zhang 等<sup>[14]</sup> 联立催化加氢和催化酯化,在超临界乙醇状态下把不同负载量的 Ni 负载到 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 和 HZSM-5 中进行加氢反应,得到最高活性的催化剂 20Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>,同时在超临界状态下生物油有较大的溶解性,大分子能更好地分解不易结焦,而小分子聚合物有更高的反应活性,同时酸类几乎全部转化为酯类,水质量分数从 51.5% 降低至 15.6%,热值从 13.1 MJ/kg 到 24.4 MJ/kg,生物油的理化特性有效提高。

不同于以往的工艺方式,Tanneru 等<sup>[15]</sup> 利用氧化剂 KHSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化生物油后再对其进行两步加氢。结果表明,两步加氢之前,氧化醛酮类变成酸,能有效地减少苯酚与醛酮类之间的加成反应,醛酮之间的缩醛反应等产生的积碳使催化剂失活,从而降低加氢效率。最终产物分为水相和有机相,有机相产品酸值、水含量和氧含量接近于零,可以直接掺混于汽油或柴油以提高辛烷值,作为燃料使用。

## 2.2 催化酯化

催化酯化是以固体酸或碱为催化剂,将生物油中不稳定羧酸类物质转化为高热值、高沸点的长碳链酯类、醚类物质,降低生物油的酸性并提高其稳定性。Hu 等<sup>[16]</sup> 在加热过程中研究生物油模型化合物糖及其衍生物、芳香族化合物对聚合作用的影响。结果表明,在升温过程中,酸类不直接参加聚合反应,而是作为催化剂把糖类分解成小分子物质后参加聚合反应,而苯酚不仅作为一种比较弱的酸性催化剂,同时参加聚合反应,因此酸类是导致生物油焦黏聚合不稳定的主要因素,催化酯化是消除这一影响的有效手段。

张琦等<sup>[17]</sup> 利用乙酸和乙醇生成乙酸乙酯的酯化反应为模型反应,筛选得到催化活性最好的固体酸催化剂 40% SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,用此催化剂提高生物油品质。热值提高了 50.7%,运动黏度降低到原来的 10%,密度降低了 22.6%。由 GC-MS 分析表明,固体酸可以将生物油中含有的有机羧酸转化为酯类,如甲酸酯、乙酸酯等,而使用 3A 分子筛对生物油进行脱水作用不显著并且对酸性、密度、黏度等方面影响较小。徐莹等<sup>[18]</sup> 筛选出生物油催化酯化

反应活性较高的固体碱催化剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 研究表明,其对生物油催化酯化有良好的改质作用,生物油的 pH 由 2.60 升到 5.35,运动黏度降低了 86.2%,热值提高了 45.8%,酸类物质含量减少,酯类物质含量增加,挥发性和难挥发性的有机羧酸转化为酯。

酸性催化剂一般是矿物酸和 Lewis 酸,但是这类催化剂后续处理比较麻烦并且腐蚀设备,废酸的排放也会造成严重的污染,但是高分子催化剂的研发解决了这些问题<sup>[19]</sup>。随着在酯化反应中离子交换树脂型催化剂的研究,研究者们把离子交换树脂应用于生物油的领域。Wang 等<sup>[20]</sup> 就是利用 732 和 NKC-9 型离子交换树脂为催化剂,研究生物油模型化合物和甲醇反应,酯化后得到的生物油酸值下降、水含量减少、热值提高,而且催化剂经过简单处理后仍具有接近新鲜催化剂的活性,最后采用加速陈化实验和铝片腐蚀实验,结果表明,生物油改质后稳定性和腐蚀性得到改善。

在酯化过程中,水分对反应具有明显的抑制作用,但在超临界醇状态下对酯化反应表现出很好的耐水性,同时有更加快速的传质作用、强溶解性和扩散性。Zhang 等<sup>[21]</sup> 在超临界乙醇状态下进行无催化剂酯化反应。结果显示,乙酸几乎全部转化成乙酸乙酯,但在加入强酸后,乙酸乙酯减少,乙酸、醛和酮转化为 D-阿洛糖,这是因为强酸的加入不利于乙酸乙酯的生成。但是超临界状态也有其缺点,不仅需要大量的溶剂,而且需要较高的能量,不符合环保和经济的概念。但是 Chen 等<sup>[22]</sup> 在超临界乙醇体系下,同时充氮气和氢气进行加氢和酯化反应,对不同的催化剂进行测试。结果表明,筛选出加氢活性最高的催化剂 Ru/C,但焦炭的产生使 Ru/C 催化剂不能再次利用,相比之前超临界乙醇状态下只进行酯化反应,本次试验有效降低了反应醇油比,减少了溶剂的使用,降低了能耗。

工艺的优化并没有满足人们的探索,近年研究者针对生物油的机理进行了探究,特别是对不稳定的重要因素醛酮类的研究,图 3<sup>[23]</sup> 所示为生物油中主要成分及其来源。Lohitharn 等<sup>[24]</sup> 对生物油模型化合物乙酸在酯化过程中乙醛和丙醛存在的影响进行试验。结果表明,反应温度 100℃ 时,醛类对乙酸的转化没有影响,但 50℃ 和 70℃ 时,乙酸转化率明显分别降低了 28% 和 6%,因此醛类的存在阻碍催化酯化反应。通过醛类有机物的预处理再进行酯

化,可以提高产率,作为初级稳定含氧燃料。Xu等<sup>[25]</sup>利用臭氧预氧化生物油,酸值45.4~118.4,酯化反应后酸值降到14.5 mg/g,水质量分数从44.75%降到2.38%,这也表明臭氧成功氧化醛类或者酮类转化为酸,提高了生物油的稳定性后有利于酯化的进行。在此基础上 Tanneru等<sup>[26]</sup>使用 $O_3/H_2O_2$ 对生物油的氧化性进行对比试验。结果表明,酸值分别从90.3上升到161.8、118.3、107.7 mg/g,可以得出 $O_3/H_2O_2$ 氧化效果最好,用 $O_3/H_2O_2$ 氧化后,进行酯化反应产率达到48%,比直接酯化产率高25%。而Ye等<sup>[27]</sup>在2-甲基咪唑的作用下对生物油模型化合物乙酸和乙醛进行酯化烷基化反应。结果表明,2-甲基咪唑与乙醛反应能增加碳链的长度,消除醛类的影响来提高酯化效率,增加生物油稳定性,同时生物油本身也存在着2-甲基咪唑,因此酯化烷基化也是一种高效的精制工艺。

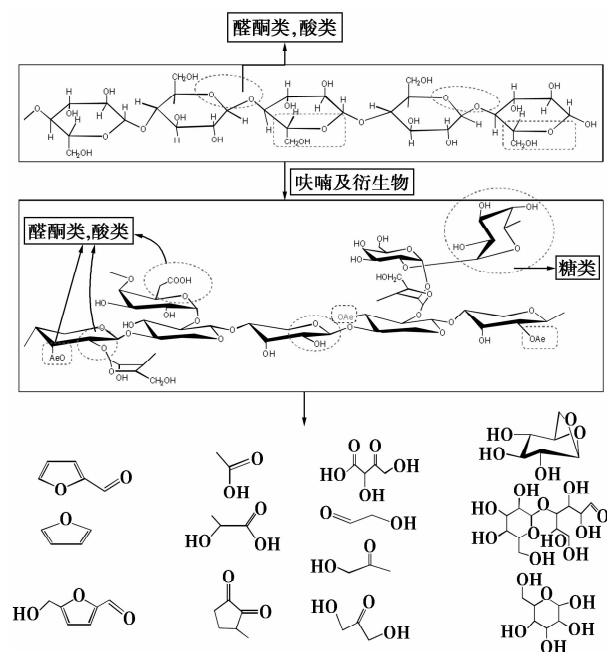


图3 热裂解的生物油中来自于纤维素,半纤维素释放的主要官能团

### 2.3 催化裂解

催化裂解是在催化剂作用下生物油分子裂解为小分子烃类,氧以 $H_2O$ 、 $CO_2$ 和 $CO$ 形式脱除,获得以烃类为主的生物油。马文超等<sup>[28]</sup>采用HZSM-5分子筛催化剂在 $550^\circ C$ 对生物油模型化合物(羟基丙酮、乙酸乙酯、愈创木酚)进行了催化裂解反应,研究模型化合物催化裂解特性和反应机理以及催化剂失活性质。结果表明,不含苯环的模型化合物催

化裂解液体产物以芳烃为主,含氧化合物含量较低;羟基丙酮和乙酸乙酯的裂化气体产物分别以 $CO$ 和烯烃为主。酚类模型化合物催化裂解液体产物仍以酚类为主,芳烃次之,说明苯酚类物质结构相对稳定,气体产物中烯烃体积分数约30%。根据气液产物分布,推测生物油催化裂解过程主要发生脱氧和环化反应,并对芳烃和烯烃有较好的选择性。本次试验为探索生物油催化裂解机理研究提供了理论依据。Juan等<sup>[29]</sup>采用热解法生产的木屑生物油,不经过冷凝,直接利用复合催化剂在下游床上进行生物油精制。结果表明,在气相中,烯烃有超过质量分数35%的选择性,但是芳香族化合物的选择性低于60%。如果中孔空隙高,气相烯烃的选择性升高,焦炭减少,这些现象都是因为生物油中大分子裂化为烯烃造成的。从以上来看,脱硅分子筛有效地对生物油催化裂解脱除氧,产生碳氢化合物。因此选择合适的催化剂依然是裂解精制高品质油和减少焦炭的关键。同时直接对热解产物进行精制,不仅节约能耗,而且处理后生物油更容易存放,这也就解决在存储过程中不稳定的生物油黏结变硬的问题。

### 3 结论与展望

开发可再生生物质能源是一个全球共同努力的方向,而生物质裂解产生的生物油是唯一可以被转化的绿色环保的液体燃料,不但可以直接作为锅炉燃料,同时可以生产很多附加值化学品,但生物油的理化特性决定了它并不能直接作为高品质的燃料,因此需要对其精制。生物油不同的精制手段各有其优缺点:对于催化加氢来说精制后的产品能直接掺混于汽油或柴油或者作为高品位的液体燃料,但是能耗高、设备复杂、催化剂易失活等问题阻碍了其代替化石燃料;催化酯化是一种有效的能耗较低的改性手段,能得到初级的含氧燃料;催化裂解不需要添加氢气,常压进行,得率比催化加氢低,设备要求简单,裂解产物氧含量低但催化剂易失活。目前所有的精制产品的性能达不到汽油等化石燃料的标准,同时现有的发动机设备不适合生物油的使用,因此开发适合于生物油精制后的高品位液体燃料燃烧的发动机也是生物油成为新能源燃油的关键。

当前对于生物油精制工艺最重要的研究应侧重以下几方面。

(1)针对不同的精制工艺,研究其对应的高效催化剂的应用。

(2)把热裂解后的油不需要冷却保存直接进行精制过程,利用余热进行提质,既能防止生物油变质,又能够节约能耗。

(3)对不同的精制工艺进行联合使用,并对其过程进行优化以提高生物油的品质,降低生产成本。

(4)从生物油的机理研究出发,剖析生物油组成的化学性质,进行目标性的分离提纯改质,生产高附加值化学品。

### 参考文献

- [1] Yang Z, Kumar A, Huhnke R L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 859 – 870.
- [2] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30 (12): 1479 – 1493.
- [3] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review [J]. *Energy Fuels*, 2006, 20 (3): 848 – 889.
- [4] Asadieraghi M, Wan M A W D, Abbas H F. Model compound approach to design process and select catalysts for in-situ bio-oil upgrading [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 286 – 303.
- [5] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18 (2): 590 – 598.
- [6] Martínez J D, Veses A, Mastral A M, *et al.* Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 119 (1): 263 – 271.
- [7] 魏宏鹤, 仲兆平. 生物油催化加氢提质的研究进展 [J]. *能源研究与利用*, 2009, (3): 1 – 4.
- [8] 李雁斌, 徐莹, 马隆龙, 等. 生物油加氢精制工艺研究进展 [J]. *农业工程学报*, 2014, 30 (9): 183 – 191.
- [9] Soltes E J, Lin S C K, Sheu Y H E. Catalyst specificities in high pressure hydroprocessing of pyrolysis and gasification tars [J]. *Prepr Pap, Am Chem Soc, Div Fuel Chem*, 1987, 32: 229 – 239.
- [10] Shinyoung Oh, Hyewon Hwang, Hang Seok Choi, *et al.* The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process [J]. *Fuel*, 2015, 153: 535 – 543.
- [11] 张超, 聂红, 高晓冬, 等. 载体表面性质对活性相形貌结构及植物油加氢脱氧选择性的影响 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2015, 31 (4): 845 – 852.
- [12] Xu X, Zhang C, Liu Y, *et al.* Two-step catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil to hydrocarbon liquid fuels [J]. *Chemosphere*, 2013, 93 (4): 652 – 660.
- [13] Zheng XianWei, Chang Jie, Fu Yan. Catalytic hydrotreatment of light distillate obtained from bio-oil for use in oxygenated liquid fuels [J]. *Bioresources*, 2015, 10 (3): 4854 – 4866.
- [14] Zhang Xinghua, Chen Lungang, Kong Wei, *et al.* Upgrading of bio-oil to boiler fuel by catalytic hydrotreatment and esterification in an efficient process [J]. *Energy*, 2015, 84: 83 – 90.
- [15] Tanneru S K, Steele P H. Pretreating bio-oil to increase yield and reduce char during hydrodeoxygenation to produce hydrocarbons [J]. *Fuel*, 2014, 133 (5): 326 – 331.
- [16] Hu Xun, Wang Yi, Mourant Daniel, *et al.* Polymerization on heating up of bio-oil: A model compound study [J]. *Aiche Journal*, 2013, 59 (3): 888 – 900.
- [17] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 固体酸改质生物油的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34 (6): 680 – 684.
- [18] 徐莹, 常杰, 张琦, 等. 固体碱催化剂上生物油催化酯化改质 [J]. *石油化工*, 2006, 35 (7): 615 – 618.
- [19] 刘浩, 刘雷, 曾哲灵, 等. 离子交换树脂型催化剂在酯化反应中的应用 [J]. *江西科学*, 2008, 26 (4): 658 – 661.
- [20] Wang J J, Chang J, Fan J. Catalytic esterification of bio-oil by ion exchange resins [J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2010, 38 (5): 560 – 564.
- [21] Zhang Q, Xu Y, Li Y, *et al.* Investigation on the esterification by using supercritical ethanol for bio-oil upgrading [J]. *Applied Energy*, 2015, 160: 633 – 640.
- [22] Wen C, Luo Z, Yu C, *et al.* Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol: Catalysts screening, solvent recovery and catalyst stability study [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 95: 387 – 393.
- [23] Nguyen T S, Zabeti M, Lefferts L, *et al.* Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2013, 48 (1): 100 – 110.
- [24] Lohitham N, Shanks B H. Upgrading of bio-oil: Effect of light aldehydes on acetic acid removal via esterification [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11: 96 – 99.
- [25] Xu J, Jiang J, Dai W, *et al.* Bio-oil upgrading by means of ozone oxidation and esterification to remove water and to improve fuel characteristics [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (4): 1798 – 1801.
- [26] Tanneru S K, Parapati D R, Steele P H. Pretreatment of bio-oil followed by upgrading via esterification to boiler fuel [J]. *Energy*, 2014, 73 (7): 214 – 220.
- [27] Ye J, Liu C, Fu Y, *et al.* Upgrading bio-oil: simultaneous catalytic esterification of acetic acid and alkylation of acetaldehyde [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28 (7): 4267 – 4272.
- [28] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理 [J]. *农业工程学报*, 2013, (9): 207 – 213.
- [29] Juan Rafael García, Bertero M, Falco M, *et al.* Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication [J]. *Applied Catalysis A General*, 2014, 503: 1 – 8. ■