

УДК 665.64 : 665.11

DOI: 10.15372/KhUR20170404

Совместные превращения растительных масел с вакуумными газойлями в условиях каталитического крекинга

В. П. ДОРОНИН^{1,2}, П. В. ЛИПИН^{1,2}, О. В. ПОТАПЕНКО¹, Я. Е. ЖУРАВЛЕВ^{1,2}, Т. П. СОРОКИНА¹¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

E-mail: doronin@ihcp.ru

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

(Поступила 15.05.16; после доработки 14.07.17)

Аннотация

Изучен состав продуктов совместных превращений вакуумных газойлей, отличающихся групповым составом, с различными растительными маслами в условиях каталитического крекинга. Определено, что распределение целевых продуктов крекинга зависит не только от состава углеводородной составляющей смесового сырья, но и от жирнокислотного состава растительных масел. Установлено, что чем больше количество двойных связей С=С в составе триглицеридов растительного масла, тем более выраженный промотирующий эффект оно оказывает на крекинг вакуумного газойля. Это связано с протеканием реакций переноса водорода. При термическом крекинге исходных триглицеридов растительных масел образуются олефины, которые выступают в качестве акцептора водорода, а парафины и нафтены вакуумных газойлей – в качестве донора. При этом в составе жидких продуктов растет содержание моно- и полиароматических углеводородов. Кроме того, определено, что чем выше содержание непредельных жирных кислот в составе триглицеридов растительного масла, тем больше выход целевых продуктов крекинга (легких олефинов, бензина). Показано, что при превращении смесового сырья высокое содержание ароматических углеводородов в вакуумном газойле способствует снижению выхода целевых продуктов крекинга и одновременному повышению выхода жидких продуктов и кокса. Это связано с тем, что в условиях крекинга ароматические углеводороды слабо подвергаются превращениям и концентрируются в высококипящих фракциях, в результате чего растут выходы легкого и тяжелого газойлей. Кроме того, судя по усиленному формированию коксовых отложений на катализаторе, тяжелые ароматические углеводороды активно участвуют в реакциях конденсации с образованием полиароматических соединений и кокса.

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, растительное масло, бензин, триглицерид, олефины C₃–C₄, ароматические углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и газ сегодня занимают лидирующие позиции среди мировых энергоносителей. Основные направления использования нефтяного сырья – получение моторных топлив и производство различной нефтехимической продукции. Одним из путей использования возобновляемых видов сырья может стать их вовлечение в процессы нефтепереработки, что

позволит снизить выбросы оксидов углерода, серы и азота. В этой связи большой потенциал имеют растительные масла, которые не содержат соединений азота и серы. Значительные успехи достигнуты в таких технологиях, как трансэтерификация масел со спиртами в присутствии катализаторов [1, 2], а также некаталитическая технология в сверхкритических условиях [3], получение бионефти при пиролизе растительных масел [4–6] и др.

Каталитический крекинг – один из наиболее значимых процессов нефтепереработки, используется главным образом для производства высокооктанового бензина и олефинов C_3-C_4 . Традиционным сырьем для каталитического крекинга служит вакуумный газойль (ВГ). Использование в этом качестве чистых растительных масел экономически необоснованно, так как затраты на их получение превышают стоимость сырой нефти. Также стоит отметить, что первичные продукты термического разложения исходных триглицеридов растительных масел обладают высокой реакционной способностью [7], что может отрицательно сказаться как на качестве, так и на количестве целевых продуктов крекинга. В связи с этим актуальным представляется совместное превращение ВГ и растительных масел в условиях каталитического крекинга.

Каталитическому крекингу растительных масел посвящено большое число работ [7–18]. Авторы [7] установили, что при крекинге смешанного сырья, содержащего 3.0–10.0 мас. % подсолнечного масла, растут степень конверсии сырья и выход бензиновой фракции. Дальнейшее увеличение содержания масла в крекируемом сырье приводит к закоксуыванию катализатора и его дезактивации. В [7] отмечается, что небольшое количество масла в смешанном сырье в условиях крекинга способствует активации парафиновых и нафтеновых углеводородов, содержащихся в нефтяном сырье.

В работах [15, 16] исследован крекинг вакуумного газойля с добавлением 20 мас. % различных видов растительных масел (рапсового, соевого и пальмового). По результатам каталитических испытаний было установлено, что распределение целевых продуктов изменяется незначительно. Содержание растительных масел в смешанном сырье практически не влияет на выход бензиновой фракции с высокими октановыми характеристиками. Однако наличие масла снижает выход углеводородных газов, хотя они содержат в повышенных количествах легкие олефины.

При превращении растительных масел, как и в случае переработки нефтяных фракций, состав и выход целевых продуктов крекинга во многом будет зависеть от характеристик исходного сырья, в частности от группового химического состава.

Цель данной работы – исследование закономерностей совместных превращений в условиях каталитического крекинга растительных масел различного жирнокислотного состава и ВГ, отличающихся групповым составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья нефтяного происхождения в работе использованы три вида ВГ с различным групповым составом (табл. 1). Сырье растительного происхождения представлено

ТАБЛИЦА 1
Основные характеристики вакуумных газойлей

Показатели	Вакуумные газойли		
	ВГ № 1	ВГ № 2	ВГ № 3
Плотность при 15 °С, г/см ³	0.858	0.903	0.9137
Групповой состав, мас. %:			
парафино-нафтеновые углеводороды	93.7	68.1	65.0
легкие ароматические углеводороды	6.3*	15.4	10.9
средние ароматические углеводороды		3.3	5.8
тяжелые ароматические углеводороды		9.7	16.1
смолы		3.5	2.2
Содержание серы, м. д.	13.7	558	8600
Коксуемость, мас. %	0.01	0.07	0.20

* Суммарное содержание легких, средних и тяжелых ароматических углеводородов и смол.

ТАБЛИЦА 2

Основные характеристики растительных масел

Показатели	Растительные масла		
	Пальмовое	Рапсовое	Подсолнечное
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.912	0.911	0.894
Содержание кислорода, мас. %	11.2	10.9	10.8
Жирнокислотный состав, мас. %:			
пальмитиновая (С16:0)	19.3	18.9	6.9
стеариновая (С18:0)	13.2	3.4	1.9
олеиновая (С18:1)	13.5	65.8	19.7
линолевая (С18:2)	6.0	9.2	71.3
линоленовая (С18:3)	–	0.2	–
Индекс непредельности	1.2	4.7	9.0

рядом растительных масел: подсолнечным, рапсовым, пальмовым. Жирнокислотный состав масел определен путем гидролиза исходных триглицеридов и по результатам анализа состава получаемых кислот (табл. 2). Соотношение нефтяного и растительного компонентов в модельных смесях (в мас. %) составляло 90/10 соответственно.

Для характеристики непредельности жирных кислот предлагается использовать индекс непредельности (ИН), который определяется как

$$\text{ИН} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{N_{\text{дв/св},i}}{N_{\text{C},i}}$$

где x_i – молярная доля i -й жирной кислоты в масле; $N_{\text{дв/св},i}$ – количество двойных связей (ДВ) в i -й кислоте; $N_{\text{C},i}$ – количество атомов углерода в i -й кислоте.

Исследования превращений модельных смесей выполняли на катализаторе крекинга, который содержал цеолит Y в катион-декационированной форме и матрицу, в чью композицию входили аморфный алюмосиликат, оксид алюминия и бентонитовая глина [19]. Выбранный микрокристаллический цеолит Y благодаря своим характеристикам (средний размер кристаллов цеолита 0.5 мкм, содержание оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) 5.1 мас. %, оксида натрия 0.33 мас. %, решеточный модуль цеолита, определяемый методом рентгенофазового анализа, равен 19.84) может быть использован в качестве активного компонента катализатора крекинга для превращения сырья растительного происхождения.

Крекинг смесевое модельного сырья проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г при температуре 450 °С и массовой скорости подачи сырья 30 ч⁻¹. Сырье дозировали в течение 30 с. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Погрешность определения степени конверсии составляет 0.7 %, выхода бензиновой фракции – 0.4 %, легких олефинов – 0.2 %.

Состав газообразных продуктов крекинга (СО, СО₂ и С₁–С₅₊) и содержание продувочного газа (N₂) определяли хроматографически на приборе “Кристалл 5000.1”, оборудованном капиллярной колонкой GS-Alumina (50 м × 0.53 мм), стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60 меш), пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе GC-2010 Shimadzu с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0.53 мм × 2.65 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили все жидкие углеводороды с температурой кипения ниже 200 °С. Анализ химического состава жидких продуктов крекинга выполняли на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы Agilent Technologies с использованием хроматографической колонки HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм).

Количество получаемой воды определяли на основании ^1H ЯМР-спектров по соотношению пиков, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводили в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ^1H ЯМР записаны на ЯМР-спектрометре Avance-400 фирмы Bruker с использованием широкополосного многоядерного датчика PARVO VB в стандартных ампулах (диаметр 5 мм), в ходе одноимпульсного эксперимента при следующих параметрах: частота Лармора 400 МГц для ядер ^1H . В качестве эталона использован тетраметоксисилан.

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по потере массы образца после его прокаливании при 550 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растительные масла по химическому составу представляют собой смесь триглицеридов (95–97 %), состоящих из трех остатков жирных кислот, присоединенных к глицериновому основанию [20]. Возможность вовлечения растительных масел в процесс каталитического крекинга в качестве компонента сырья основана на том, что в результате термического разложения исходных триглицеридов образуются тяжелые кислородсодержащие соединения (преимущественно одноосновные

жирные кислоты) [21, 22]. Далее получаемые соединения подвергаются деоксигенации с образованием неорганических (CO , CO_2 и H_2O) и органических (углеводороды C_{15} – C_{17}) продуктов, которые вовлекаются в процесс крекинга. Состав органических продуктов во многом будет зависеть от того, какие жирные кислоты преобладают в составе триглицеридов растительных масел. Чем больше двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в углеводородных фрагментах триглицеридов, тем выше содержание высокомолекулярных олефинов в продуктах крекинга масел. С одной стороны, олефины обладают высокой реакционной способностью в условиях крекинга [23]; легко образуют карбокатионы с участием активного кислотного центра катализатора, что оказывает промотирующее действие на протекание данного процесса. С другой стороны, олефины с двумя и тремя двойными связями $\text{C}=\text{C}$ активно участвуют в реакции ароматизации, которая может конкурировать с реакциями крекинга. Таким образом, при превращении растительных масел особое значение имеет тип выбранного масла, поскольку это существенно влияет на состав и качество конечных продуктов.

Анализ жирнокислотного состава используемых в работе растительных масел (пальмовое, рапсовое и подсолнечное) показывает (см. табл. 2), что исходные триглицериды су-

ТАБЛИЦА 3

Степень конверсии и выходы целевых продуктов крекинга модельных смесей (ВГ + растительное масло)

Модельное смесевое сырье	Степень конверсии, мас. %	Выход, мас. %	
		Олефины C_3 – C_4	Бензин
ВГ № 1	78.8	8.2	57.7
То же + пальмовое масло	75.5	6.8	57.3
« + рапсовое масло	76.5	7.2	57.5
« + подсолнечное масло	77.5	7.5	57.8
ВГ № 2	64.7	6.7	45.3
То же + пальмовое масло	64.3	5.0	46.5
« + рапсовое масло	64.6	5.2	47.1
« + подсолнечное масло	65.4	5.6	47.2
ВГ № 3	60.7	7.0	40.3
То же + пальмовое масло	61.2	5.0	43.2
« + рапсовое масло	61.4	5.1	43.8
« + подсолнечное масло	62.4	5.4	44.2

щественно различаются по количеству двойных связей $C=C$ в углеводородном фрагменте. По этой причине, чтобы охарактеризовать непредельность жирных кислот, предложено использовать индекс непредельности (ИН), который отражает процентное содержание двойных связей $C=C$, приходящихся на атом углерода в молекулах жирных кислот, с учетом их процентного содержания в растительном масле. Наибольший ИН (9.0 %) имеет подсолнечное масло, содержащее большее количество непредельных жирных кислот с одной и двумя двойными связями в составе триглицеридов. Для пальмового масла с максимальным содержанием предельных жирных кислот значение ИН минимальное – 1.2 %.

По результатам каталитических испытаний (табл. 3) установлено, что степень конверсии модельных смесей существенно зависит от типа ВГ. Так, при совместных превращениях ВГ № 1, отличающегося высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов, с растительными маслами наблюдается снижение степени конверсии по сравнению с крекингом чистого ВГ. С ростом содержания ароматических углеводородов в нефтяных газойлях наличие растительных масел способствует повышению степени конверсии. Особенно это заметно для образца самого тяжелого типа – ВГ № 3. Наблюдаемый промотирующий эффект, вероятно, связан с протеканием реакций переноса водорода [24]. Известно, что добавление олефинов в невысоких концентрациях к традиционному сырью крекинга способствует увеличению степени конверсии [25–27]. Так, олефины, образующиеся в результате термического разложения растительных масел, выступают в качестве акцептора водорода, а парафины и нафтены ВГ – в качестве донора. В результате образуются карбокатионы, которые легко и быстро сорбируются на кислотных центрах катализатора. Таким образом, возникает конкуренция в адсорбции на активной поверхности катализатора с ароматическими углеводородами исходного нефтяного сырья, которые отличаются устойчивостью к превращениям в условиях крекинга.

Влияние ИН растительных масел на конверсию модельного смесевое сырья можно охарактеризовать следующей закономерностью. Для всех типов ВГ при их совместных

превращениях с растительными маслами при повышении ИН растет степень конверсии. Это обусловлено тем, что чем выше ИН, тем выше содержание олефинов в органических продуктах термического разложения триглицеридов масла. Следовательно, тем более сильный промотирующий эффект растительное масло оказывает на превращение ВГ.

Из данных табл. 3 также видно, что для всех типов модельного смесевое сырья с повышением ИН растительных масел также образуется больше легких олефинов и бензиновой фракции – целевых продуктов каталитического крекинга. Особенно это характерно для тяжелых ВГ (№ 2 и 3).

Исследование крекинга на примере модельных смесей, содержащих в качестве нефтяной составляющей ВГ № 3, показывает (рис. 1, а), что с увеличением ИН растительного масла растет выход пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций, одновременно повышается содержание в них олефинов. При этом выход ППФ повышается за счет

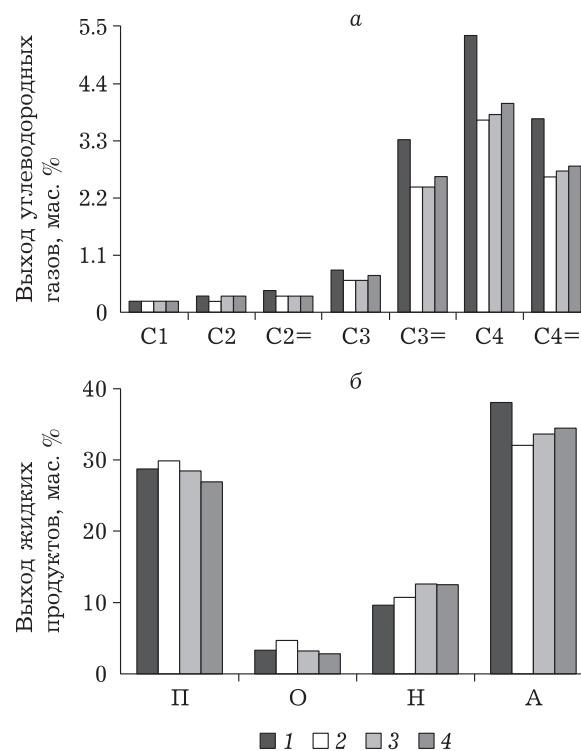


Рис. 1. Состав углеводородных газов (а) и углеводородной части жидких продуктов (б) при крекинге модельных смесей: 1 – ВГ № 3; 2 – ВГ № 3 + пальмовое масло; 3 – ВГ № 3 + рапсовое масло; 4 – ВГ № 3 + подсолнечное масло. П – парафины; О – олефины; Н – нафтены; А – арены.

активного образования пропилена. Выходы углеводородов C_1-C_2 практически не изменяются при повышении ИН. Анализ состава углеводородной части жидких продуктов (см. рис. 1, б) показывает, что с увеличением ИН в них растет содержание моно- и особенно полиароматических углеводородов. Это связано с тем, что масла с высоким содержанием непредельных жирных кислот в составе исходных триглицеридов крекируются с преимущественным образованием высокорационных олефинов. Данные углеводороды легко подвергаются циклизации и последующему дегидрированию, в результате чего образуются различные ароматические углеводороды [9, 28] и одновременно снижается выход парафинов и олефинов. Таким образом, при превращении масел, имеющих в своей структуре преимущественно по две или три двойные связи $C=C$, растет выход углеводородов C_3-C_4 и содержание различных ароматических углеводородов в жидких продуктах.

По результатам каталитических испытаний установлено, что кислород триглицеридов растительных масел в основном превращается в воду и оксиды углерода. При этом выходы данных неорганических продуктов практически не зависят от жирнокислотного состава масел.

Один из основных факторов, влияющих как на качество, так и на выходы целевых про-

дуктов крекинга, – качество углеводородного сырья, в частности, его групповой состав. Основу вакуумных газойлей составляют парафины нормального и изомерного строения. В условиях каталитического крекинга данные углеводороды в соответствии с представлениями карбоний-ионной теории крекинга [29] при разрыве связей $C-C$ цепи превращаются в парафины и олефины с меньшей молекулярной массой. Нафтеновые углеводороды, содержащиеся в сырье крекинга, могут превращаться в двух основных направлениях [30, 31]. Первое направление – раскрытие нафтенового кольца и последующий крекинг углеводородной цепи с образованием парафинов и олефинов. Второе – образование ароматических углеводородов вследствие протекания реакции дегидрирования. Третья составляющая ВГ – ароматические углеводороды. Ароматические кольца устойчивы в условиях каталитического крекинга [9, 23], однако могут участвовать в реакциях конденсации с образованием полиароматических соединений и кокса. При этом боковые цепи, состоящие из более чем трех атомов углерода алкилзамещенных ароматических соединений, могут подвергаться превращениям в различных направлениях. Образующиеся моноароматические соединения (бензол, толуол и ксилолы) содержатся в бензиновой фракции, а ди- и триароматичес-

ТАБЛИЦА 4

Состав продуктов крекинга модельных смесей (ВГ + подсолнечное масло)

Продукты	Выход, мас. %		
	ВГ № 1	ВГ № 2	ВГ № 3
Степень конверсии	77.5	65.4	62.4
Газообразные продукты:	15.7	12.0	11.7
CO + CO ₂	0.6	0.6	0.8
C ₁ -C ₂	0.6	0.8	0.8
ППФ,	4.1	3.4	3.2
в том числе пропилен	3.4	2.7	2.6
ББФ,	10.4	7.2	6.9
в том числе бутилены	4.1	2.9	2.8
Жидкие продукты:	81.1	82.7	82.6
вода	0.8	0.9	0.8
бензин	57.8	47.2	44.2
легкий газойль	20.7	28.3	29.8
тяжелый газойль	1.8	6.3	7.8
Кокс	3.2	5.3	5.7

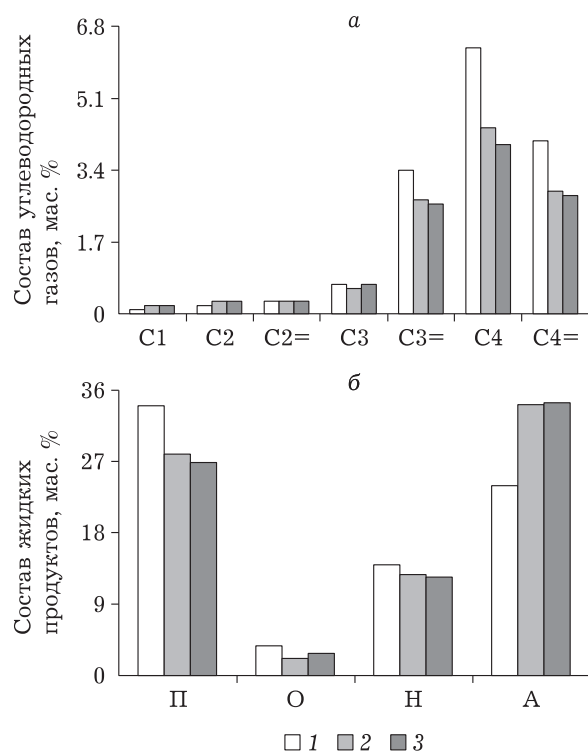


Рис. 2. Состав углеводородных газов (а) и углеводородной части жидких продуктов (б) при крекинге модельных смесей с подсолнечным маслом: 1 – ВГ № 1; 2 – ВГ № 2; 3 – ВГ № 3. П – парафины; О – олефины; Н – нафтены; А – арены.

кие соединения – в легком и тяжелом газойлях, и поэтому не доступны для дальнейшего крекинга [15].

Критерием группового состава ВГ может служить коксуемость – качественная характеристика нефтяных фракций. Этот параметр отражает способность фракции образовывать в условиях нагрева без доступа воздуха остаток в виде кокса, т. е. является косвенным показателем содержания неблагоприятных (с точки зрения крекинга) ароматических фракций.

На примере крекинга модельных смесей, содержащих различные виды вакуумных газойлей и один тип растительного масла (подсолнечное), определено (табл. 4), что с повышением величины коксуемости существенно снижается степень конверсии. При этом отмечается уменьшение выхода газообразных продуктов, преимущественно за счет углеводородов пропан-пропиленовой и особенно бутан-бутиленовой фракций. Выход жидких продуктов, напротив, растет, но наблюдается существенное перераспределение выхода уг-

леводородных фракций. Так, выход бензина резко снижается с 57.8 (смесь с ВГ № 1) до 44.2 мас. % (смесь с ВГ № 3), а выходы легкого и тяжелого газойля увеличиваются на 9.1 и 6.0 мас. % соответственно. Кроме того, с увеличением коксуемости ВГ отмечается рост выхода кокса. Изменение состава продуктов крекинга модельных смесей обусловлено повышением величины коксуемости. Так, чем выше данный показатель, тем выше содержание средних и тяжелых ароматических углеводородов в ВГ (см. табл. 1). Как отмечалось выше, в условиях крекинга данные углеводороды устойчивы к превращениям и концентрируются в высококипящих фракциях. Кроме того, тяжелые ароматические углеводороды могут участвовать в реакциях конденсации с образованием полиароматических соединений и кокса. Это подтверждается увеличением образования коксовых отложений на катализаторе.

Анализ состава углеводородных газов и углеводородной части жидких продуктов (рис. 2) показал, что при использовании ВГ № 1 активно образуются пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции с высоким содержанием олефинов. Это связано с тем, что данный вид ВГ характеризуется большим содержанием парафиново-нафтенной фракции. Также установлено, что при превращении модельных смесей с ВГ № 2 и 3 часть жидких продуктов отличается повышенным содержанием полиароматических углеводородов, кроме того, растет выход кокса. Как отмечалось ранее, эти закономерности обусловлены групповым составом ВГ. Так, в случае высокого содержания тяжелых ароматических углеводородов в сырье крекинга растет содержание тяжелого газойля в жидких продуктах. Увеличение выхода кокса обусловлено и тем, что полиароматические углеводороды и смолистые вещества быстро сорбируются на поверхности катализатора, а это приводит к его дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам каталитических исследований совместного превращения растительных масел и вакуумных газойлей с различным

групповым составом установлено, что с повышением индекса непредельности масел растет степень конверсии модельных смесей. Это обусловлено тем, что в результате термических превращений растительных масел образуются олефины. Далее они легко образуют карбокатионы, которые взаимодействуют с парафинами и нафтенами нефтяного сырья. Таким образом, чем больше количество двойных связей С=С в углеводородном фрагменте триглицеридов, тем больший промотирующий эффект оказывает растительное масло. Однако одновременно с этим образующиеся олефины с двумя и более двойными связями активно участвуют в реакциях ароматизации, в результате чего в жидких продуктах растет содержание моно- и полиароматических углеводородов.

При совместных превращениях различных вакуумных газойлей с одним типом растительного масла установлено, что групповой состав нефтяной составляющей смеси сырья оказывает существенное влияние на состав и выходы продуктов крекинга. Высокое содержание ароматических фракций в ВГ приводит к снижению выхода бензиновой фракции и олефинов C_2-C_4 при одновременном увеличении выхода легкого и тяжелого газойлей и активном формировании коксовых отложений на катализаторе. Это связано с тем, что средние и тяжелые ароматические углеводороды имеют низкую активность в реакциях крекинга, но активно участвуют в реакциях конденсации с образованием полиароматических соединений и кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Demirbas A. // *Energy Convers. Manage.* 2008. Vol. 49, No. 1. P. 125–130.
- Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R. // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 161, No. 3. P. 323–331.
- Demirbas A. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2005. Vol. 31, No. 5–6. P. 466–487.
- Lima D. G., Soares V. C. D., Ribeiro E. B., Carvalho D. A., Cardoso É. C. V., Rassi F. C., Mundim K. C., Rubim J. C., Suarez P. A. Z. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2004. Vol. 71, No. 2. P. 987–996.
- Fortes I. C. P., Baugh P. J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2004. Vol. 72, No. 1. P. 103–111.
- Wiggers V. R., Meier H. F., Wisniewski Jr. A., Chivanga Barros A. A., Wolf Maciel M. R. // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100, No. 24. P. 6570–6577.
- Doronin V. P., Potapenko O. V., Lipin P. V., Sorokina T. P. // *Fuel.* 2013. Vol. 106. P. 757–765.
- Доронин В. П., Потапенко О. В., Липин П. В., Сорокина Т. П. // *Катализ в пром-сти.* 2013. № 6. С. 61–67.
- Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal., B.* 2007. Vol. 72, No. 1–2. P. 44–61.
- Megahed O. A., Abdelmonem N. M., Nabil D. M. // *Energy Sources.* 2004. Vol. 26, No. 11. P. 1033–1042.
- Klopprogge J. T., Duong L. V., Frost R. L. // *Environ. Geol.* 2005. Vol. 47, No. 7. P. 967–981.
- Tamunaidu P., Bhatia S. // *Bioresour. Technol.* 2007. Vol. 98, No. 18. P. 3593–3601.
- Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. // *Energy Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 736–743.
- Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A. R., Bhatia S. // *Appl. Catal., A.* 2004. Vol. 274, No. 1–2. P. 15–23.
- Bielansky P., Weinert A., Schunberger C., Reichhold A. // *Fuel Process. Technol.* 2011. Vol. 92, No. 12. P. 2305–2311.
- Bielansky P., Reichhold A., Schunberger C. // *Chem. Eng. Process.* 2010. Vol. 49, No. 8. P. 873–880.
- Siauw H. Ng, Al-Sabawi M., Wang J., Ling H., Zheng Y., Wei Q., Ding F., Little E. // *Fuel.* 2015. Vol. 156. P. 163–176.
- Abbasov V., Mammadova T., Andrushenko N., Hasan-khanova N., Lvov Y., Abdullayev E. // *Fuel.* 2014. Vol. 117. Part A. P. 552–555.
- Доронин В. П., Сорокина Т. П. // *Росс. хим. журн.* 2007. Т. LI, № 4. С. 23–28.
- Нагорнов С. А., Дворецкий Д. С., Романцева С. В., Таров В. П. *Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учеб. пособие.* Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 96 с.
- Katikaneni S. P. R., Adjaye J. D., Idem R. O., and Bakhshi N. N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35, No. 10. P. 3332–3346.
- Li H., Yu P., Shen B. // *Fuel Process. Technol.* 2009. Vol. 90. P. 1087–1092.
- Raseev S., *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining.* NY: Marcel Dekker, Inc. 2003. 920 p.
- Ситдикова А. В., Павлов М. Л., Рахимов М. Н. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* 2008. № 4–5. С. 115–117.
- Anufriev D. M., Kuznetsov P. N., Ione K. G. // *J. Catal.* 1980. Vol. 65. P. 221–226.
- Abbot J. // *J. Catal.* 1990. Vol. 126. P. 684–688.
- Quintana-Solorzano R., Thybaut J. W., Marin G. B. // *Appl. Catal., A.* 2006. Vol. 314, No. 2. P. 184–199.
- Idem R. O., Katikaneni S. P. R., Bakhshi N. N. // *Fuel Process. Technol.* 1997. Vol. 51, No. 1–2. P. 101–125.
- Haag W. O., Dessau M. R. // *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis.* Berlin, 1984. Vol. 2. P. 305.
- Slagtern E., Dahl I. M., Jens K. J., Myrstad T. // *Appl. Catal., A.* 2010. Vol. 375, No. 2. P. 213–221.
- Mostad H. B., Riis T. U., Ellestad O. H. // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 64. P. 119–141