

УДК 665.64 : 665.3

ПРЕВРАЩЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2013 г. **В.П. Доронин,**
О.В. Потапенко, П.В. Липин,
Т.П. Сорокина

Институт проблем переработки углеводов СО РАН, г. Омск

Введение

В настоящее время активно развивается направление получения моторных топлив и сырья для нефтехимии из различных возобновляемых природных источников, в частности растительных масел. Среди известных способов переработки растительных масел в моторные топлива [1] к числу перспективных, по нашему мнению, относится каталитический крекинг, являющийся одним из основных крупнотоннажных процессов современного нефтеперерабатывающего комплекса. Назначением каталитического крекинга помимо производства высокооктанового бензина является получение олефинов C_2-C_4 — ценного сырья для нефтехимии.

Особое внимание уделяется превращениям растительных масел на цеолитсодержащих катализаторах [2–7]. Выбор цеолитного компонента катализатора во многом определяет состав целевых продуктов крекинга. В работах [7, 8], посвященных исследованию превращения различных видов растительных масел в условиях каталитического крекинга, было показано, что активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов определяется кислотностью, размером и формой пор каналов цеолитов, входящих в состав катализаторов.

При превращении сырья растительного происхождения, как и в случае переработки нефтяного сырья, состав и выход целевых продуктов крекинга будет во многом зависеть от условий осуществления

процесса. Так, основными параметрами каталитического крекинга являются температура и соотношение катализатор : сырье [9]. С увеличением температуры повышается скорость распада углеводородных фрагментов триглицеридов и скорость вторичных реакций, в результате чего растет выход непредельных углеводородов, а выход бензина уменьшается. С увеличением соотношения катализатор : сырье возрастает средняя активность катализатора, что приводит к повышению доли легких олефинов. Таким образом, варьируя данные параметры, можно контролировать такие показатели процесса, как глубина превращения сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Состав продуктов, образующихся в условиях крекинга, в большой степени зависит и от структуры углеводородного остатка жирных кислот исходных триглицеридов растительных масел, т. е. от природы растительных масел, однако в литературе данных об этом немного. Авторами работы [4] на примере превращения жирных кислот было показано, что при крекинге насыщенной стеариновой кислоты выход бензиновой фракции и газообразных продуктов выше, чем при крекинге олеиновой кислоты (кислота с одной двойной связью). Кроме того, содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции, полученной при превращении стеариновой кислоты, значительно ниже, чем при крекинге олеиновой кислоты. Аналогичные результаты получены в работе [10], где было проведено сопоставление результатов крекинга соевого масла, имеющего высокое содержание непредельных жирных кислот в триглицеридах, пальмового масла и животных жиров, отличающихся высоким содержанием предельных жирных кислот.

Целью настоящей работы было исследование влияния состава цеолитного компонента катали-

Доронин В.П. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Тел.: (3812)-67-23-65. E-mail: doronin@ihcr.ru.

Потапенко О.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: potap@ihcr.ru.

Липин П.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: lipin@ihcr.ru.

Сорокина Т.П. – ведущий технолог той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: sorokina@ihcr.ru

затора, реакционных условий и жирнокислотного состава триглицеридов растительных масел на распределение целевых продуктов при их крекинге.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие растительные масла: рафинированные подсолнечное и рапсовое, нерафинированные горчичное и пальмовое. Жирнокислотный состав масел определяли путем анализа кислот, образующихся при гидролизе исходных триглицеридов. В табл. 1 приведены основные характеристики данных видов масел.

Для характеристики неопределенности жирных кислот использовали индекс неопределенности — параметр, вычисляемый по формуле

$$\text{Индекс неопределенности} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{N_{d.b.,i}}{N_{C,i}} \cdot 100 \%,$$

где x_i — мольная доля i -й жирной кислоты в масле; $N_{d.b.,i}$ — число двойных связей в молекуле i -й кислоты; $N_{C,i}$ — число атомов углерода в i -й кислоте. Химический смысл индекса неопределенности — процентное содержание двойных С=С связей, приходящихся на атом углерода в молекулах жирных кислот триглицеридов.

Влияние состава цеолитного компонента катализаторов на превращения растительных масел в условиях крекинга исследовали на образцах, приготовленных по методике, изложенной в работе [11]. Катализаторы содержали в своем составе ультраста-

бильный цеолит Y в декатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме и матрицу. В качестве компонентов матрицы использовали бентонитовую глину — монтмориллонит (ММ, Na₂O — 0,12 мас.%) и аморфный алюмосиликат (Al—Si, Na₂O — 0,09 мас.%, Al₂O₃ — 10,80 мас.%). Компонентный состав образцов катализаторов приведен в табл. 2.

Влияние условий процесса на превращения растительных масел изучали на промышленном равновесном катализаторе крекинга. Катализатор содержал в своем составе цеолит Y в HP3Э-форме и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, переосажденный гидроксид алюминия и бентонитовая глина [12].

Крекинг растительных масел проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 450—510 °С при массовом соотношении катализатор : сырье от 0,8 до 4,0. Каталитические свойства приготовленных образцов катализаторов оценивали после их предварительной гидротермальной обработки при температуре 760 °С в течение 5 ч в среде 100 %-ного водяного пара в соответствии со стандартом ASTM D 4463.

Количество образующейся при крекинге воды определяли методом ¹H-ЯМР по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводился в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на ЯМР-спектрометре Advance-400 фирмы Bruker.

Таблица 1

Основные характеристики растительных масел

Параметр	Растительные масла			
	Пальмовое	Рапсовое	Горчичное	Подсолнечное
Плотность (20 °С), г/см ³	0,912	0,911	0,915	0,894
Содержание кислорода, мас. %	11,2	10,9	11,0	10,8
Содержание жирных кислот*, входящих в состав триглицеридов масел, мас. %:				
пальмитиновая (С16 : 0)	19,3	18,9	22,0	6,9
стеариновая (С18 : 0)	13,2	3,4	9,4	1,9
олеиновая (С18 : 1)	13,5	65,8	34,5	19,7
линолевая (С18 : 2)	6,0	9,2	6,3	71,3
линоленовая (С18 : 3)	—	0,2	22,5	—
Индекс неопределенности	1,2	4,7	6,4	9,0
*В скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты.				

Таблица 2

Компонентный состав образцов катализаторов, мас.%

Номер образца	ММ	Al-Si	Цеолиты	
			H-Y	H-ZSM-5
1	30,0	30,0	40,0	–
2	30,0	30,0	20,0	20,0
3	30,0	30,0	10,0	30,0
4	30,0	30,0	–	40,0

Состав газообразных продуктов крекинга устанавливали хроматографически на приборе «Кристалл 5000.1». Фракционный состав жидких продуктов крекинга анализировали в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе GC-2010 Shimadzu. К бензиновой фракции относили жидкие углеводороды в пределах температуры кипения 35–200 °С. Анализ химического состава жидких продуктов крекинга выполняли на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы Agilent Technologies.

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

Результаты и их обсуждение**Влияние состава цеолитного компонента катализатора на состав продуктов крекинга подсолнечного масла**

Авторами работы [13] был предложен механизм превращения растительных масел в условиях крекинга, согласно которому начальной стадией является их термическое разложение с образованием тяжелых кислородсодержащих соединений, преимущественно одноосновных жирных кислот. Получаемые продукты подвергаются деоксигенации с образованием CO, CO₂, H₂O и углеводородного остатка. В работе [14] нами были получены результаты, согласующиеся с описанным выше механизмом: на начальной стадии крекинга происходит полное превращение триглицеридов масел с образованием неорганических продуктов (CO, CO₂, H₂O) и углеводородных остатков, состав которых зависит от состава исходных триглицеридов.

Основываясь на механизме крекинга растительных масел и полученных ранее данных, можно предположить, что из полупродуктов каталитичес-

ким превращениям подвергаются, в основном, алкильные заместители жирных кислот, т.е. линейные углеводороды с длиной цепи 15–17 атомов углерода. Таким образом, роль каталитической составляющей заключается в дальнейших превращениях продуктов термического крекинга триглицеридов растительных масел.

В состав современных катализаторов крекинга входят цеолиты двух типов: Y и ZSM-5. Структурными особенностями строения данных цеолитов обусловлено различие в распределении продуктов крекинга [8]. На рис. 1 приведены данные выходов продуктов превращения подсолнечного масла на катализаторах крекинга, различающихся составом цеолитного компонента.

Анализ состава углеводородной части газообразных продуктов показывает, что выход углеводородов C₁–C₂ (сухой газ) не превышает 4,0 мас.%; в основном образуются углеводороды пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций.

Доля пропилена в ППФ увеличивается с 72,2 до 84,5 % при введении в состав катализатора 20,0 мас.% цеолита H-ZSM-5 (образец 2) и при дальнейшем повышении меняется незначительно (табл. 3). По сравнению с образцом, содержащим 40,0 мас.% цеолита H-Y (образец 1), выход пропилена на сырье увеличивается в 2,5 раза и достигает 11,8 мас.% для образца, содержащего 40,0 мас.% цеолита H-ZSM-5 (образец 4).

При увеличении содержания цеолита H-ZSM-5 также увеличивается доля бутиленов как нормального, так и изомерного строения и достигает для образца 4 суммарного выхода 11,7 мас.%. Уменьшается содержание изобутана в ББФ, что свидетельствует о снижении скорости реакций перераспределения

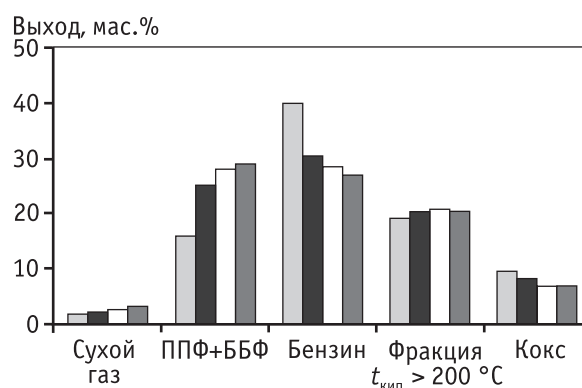


Рис. 1. Распределение продуктов крекинга подсолнечного масла при 450 °С на катализаторах с содержанием цеолита H-ZSM-5, мас.%. □ – 0,0, ■ – 20,0, ◻ – 30,0, ◼ – 40,0

Таблица 3

Выход легких олефинов (мас.%) при крекинге подсолнечного масла на катализаторах с различным составом цеолитного компонента

Продукт	Номер образца катализатора			
	1	2	3	4
Этилен	0,9	1,3	1,9	2,4
Пропилен	4,5	8,5	10,4	11,8
Бутилены	3,1	6,6	9,6	11,7
Суммарный выход олефинов C ₂ -C ₄	8,5	16,4	21,9	25,9

водорода. Это обусловлено низкой каталитической активностью цеолита H-ZSM-5 в осуществлении данных реакций.

Из данных рис. 1 также видно, что с увеличением содержания цеолита ZSM-5 в составе катализатора выход бензина снижается от 40 до 27 мас.%. Это связано с протеканием реакций вторичного крекинга углеводородов бензинового ряда на данном цеолите, в результате чего увеличивается выход легких олефинов. Выход фракции, кипящей при температуре выше 200 °С, практически не зависит от состава цеолитного компонента. Как было показано в работе [14], повышенная кислотность и развитая пористая структура матрицы катализатора обеспечивают протекание первичного крекинга продуктов термического крекинга триглицеридов растительного масла и тем самым способствуют снижению выхода фракции, кипящей при температуре выше 200 °С. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными о влиянии активности матрицы на первичный крекинг полупродуктов (углеводородов C₁₅-C₁₇), образующихся при превращении исходных триглицеридов растительных масел.

Влияние реакционных условий крекинга на состав продуктов

Каталитический крекинг нефтяного сырья обычно осуществляется при температурах 500–530 °С. Однако переработка растительных масел в этих условиях нецелесообразна вследствие высокой реакционной способности непредельных соединений [15]. Высокие температуры процесса приводят к существенному увеличению вклада вторичных превращений. Вследствие высокой реакционной способности олефинов, содержащихся в первичных полупродуктах крекинга растительных масел, уве-

личивается выход газообразных продуктов, кокса и снижается выход жидких продуктов.

Для уменьшения влияния вторичных превращений и повышения выходов целевой бензиновой фракции при крекинге подсолнечного масла температура процесса была снижена до 450 °С. Снижение температуры с 510 до 450 °С привело к увеличению выхода бензина от 31,2 до 43,5 мас.% в расчете на исходное масло (табл. 4). При повышении температуры уменьшается влияние реакций перераспределения водорода, в результате чего растет выход CO и CO₂ при одновременном снижении выхода воды.

Распределение целевых продуктов крекинга подсолнечного масла при изменении соотношения катализатор : сырье приведено в табл. 5. Увеличение жесткости процесса крекинга за счет увеличения соотношения катализатор : сырье, как и при повышении температуры, ведет к росту выхода газообразных продуктов (олефинов, ППФ, ББФ), кокса и снижению выхода жидких продуктов. При изменении соотношения катализатор : сырье выходы неорганических продуктов меняются незначительно.

В целом, закономерности изменения распределения целевых продуктов при ужесточении условий осуществления крекинга соответствуют таковым при превращении вакуумного газойля нефти.

Таблица 4

Распределение продуктов крекинга подсолнечного масла при различных температурах (промышленный катализатор; массовое соотношение катализатор : сырье равно 3,8)

Наименование	Температура процесса, °С			
	450	470	490	510
Конверсия, мас.%	79,2	83,0	86,4	88,8
Газообразные продукты, мас.%	18,0	30,0	34,5	40,1
CO + CO ₂	4,8	5,3	6,7	5,7
C ₁ -C ₂	1,7	3,5	5,7	8,5
ППФ + ББФ	11,5	21,2	22,1	25,9
C ₂ -C ₄ олефины	7,2	11,7	12,9	16,0
Жидкие продукты, мас.%	73,4	59,8	53,6	48,5
Вода	9,1	7,6	6,8	6,1
Бензин	43,5	35,2	33,2	31,2
Легкий газойль	16,2	13,7	11,0	9,3
Тяжелый газойль	4,6	3,3	2,6	1,9
Кокс, мас.%	8,6	10,2	11,9	11,4

Таблица 5

Распределение углеводородных продуктов крекинга подсолнечного масла при различных соотношениях катализатор : сырье (промышленный катализатор; 490 °С)

Наименование	Соотношение катализатор : сырье		
	0,8	2,3	3,8
Конверсия, мас. %	77,5	80,5	86,4
Газообразные продукты, мас. %	24,3	28,2	34,5
C ₁ -C ₂	2,6	3,1	5,7
ППФ + ББФ	13,4	16,9	22,1
C ₂ -C ₄ олефины	9,7	10,5	12,9
Жидкие продукты, мас. %	70,2	62,7	53,6
Бензин	41,3	39,6	33,2
Легкий газойль	19,2	16,3	11,0
Тяжелый газойль	3,3	3,2	2,6
Кокс, мас. %	5,5	9,1	11,9

Влияние жирнокислотного состава триглицеридов на состав продуктов их крекинга

Известно [16], что число двойных связей C=C в молекулах жирных кислот, образующих триглицериды, определяет их химическую активность. Основываясь на карбокатионном механизме крекинга, при превращении растительных масел необходимо учитывать индекс непредельности алкильных заместителей исходных триглицеридов.

Влияние жирнокислотного состава растительных масел на состав целевых продуктов крекинга исследовали на бицеолитном катализаторе (образец 2) на примере четырех видов масел: пальмового,

рапсового, горчичного и подсолнечного (табл. 6). Максимальный индекс непредельности имеет подсолнечное масло — 9,0 %, а минимальный имеет пальмовое масло — 1,2 %, т.е. индексы непредельности исследуемых масел различаются в 7,5 раз.

С увеличением индекса непредельности наблюдается увеличение в составе продуктов содержания моно- и полиароматических углеводородов. Выходы парафинов и олефинов при этом снижаются. Вероятно, это связано с тем, что при крекинге масел, имеющих в своей структуре преимущественно по две или три двойные (C=C) связи, образующиеся олефины легко вовлекаются в реакции ароматизации. Наибольший выход олефинов C₂-C₄ (23,6 мас.%) получен при крекинге пальмового масла. Выход бензиновой фракции с повышением индекса непредельности снижается: от 36,5 для пальмового масла до 30,6 мас.% для подсолнечного; одновременно увеличивается выход фракции, кипящей при температуре выше 200 °С.

Совместные превращения вакуумного газойля и растительного масла в условиях каталитического крекинга

Переработка растительных масел в условиях крекинга нецелесообразна вследствие высокой реакционной способности первичных продуктов термического разложения исходных триглицеридов масел — олефинов C₁₅-C₁₇. В связи с этим особый интерес представляет совместный крекинг сырья растительного и нефтяного происхождения. Авторы работ [17, 18] при исследовании превращения смеси олефинов с парафинами и нафтенами отмечали увеличение степени превращения, т.е. эффект синергизма при их совместных превращениях. Можно предполагать существование оптимального соотношения растительного масла (источника

Таблица 6

Групповой состав продуктов (мас.%) каталитического крекинга различных растительных масел на образце 2

Продукты	Растительное масло (индекс непредельности, %)			
	Пальмовое (1,2)	Рапсовое (4,7)	Горчичное (6,4)	Подсолнечное (9,0)
Парафины	31,7	27,9	26,6	23,0
Олефины	19,7	16,9	16,5	14,8
Моноарены	9,9	12,4	14,7	15,7
Полиарены	12,6	17,4	18,6	23,0

олефинов) и вакуумного газойля (парафинов, нафтенов), при котором будет максимально выражен эффект синергизма при превращении смесового сырья.

На рис. 2 представлены данные конверсии и выхода бензиновой фракции, наблюдаемые при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля и подсолнечного масла при их различных массовых соотношениях.

При крекинге смесового сырья, содержащего 3,0–10,0 мас.% подсолнечного масла, наблюдается значительный рост конверсии сырья, достигается наиболее высокое значение выхода бензиновой фракции. Прирост выхода бензина относительно значений, рассчитанных исходя из аддитивности, составляет около 10,0 мас.%. Дальнейшее увеличе-

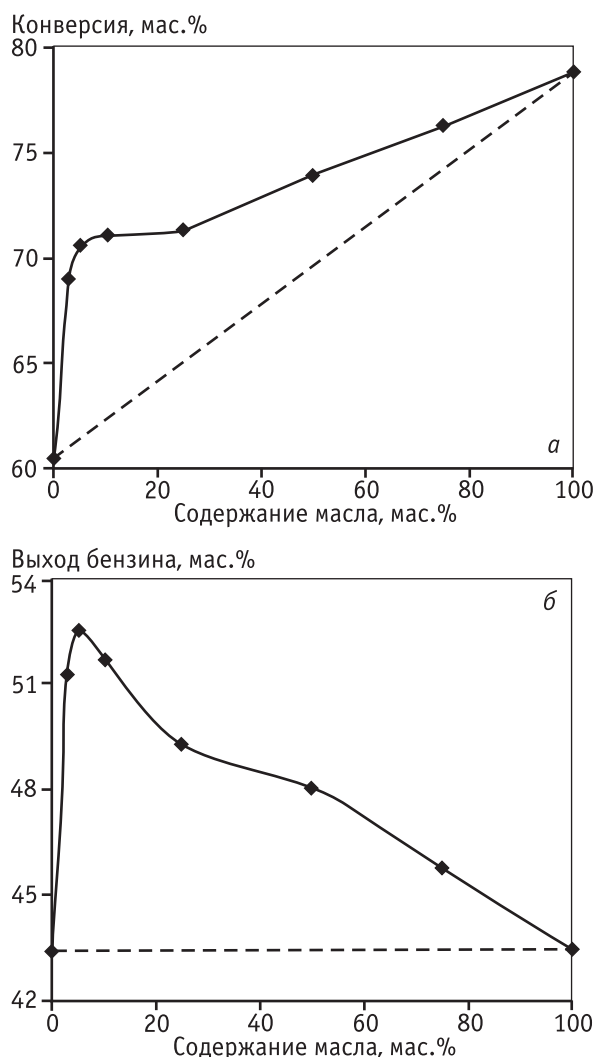


Рис. 2. Влияние состава смесового сырья на конверсию (а) и выход бензина (б). Пунктирные линии соответствуют значениям, рассчитанным исходя из аддитивности

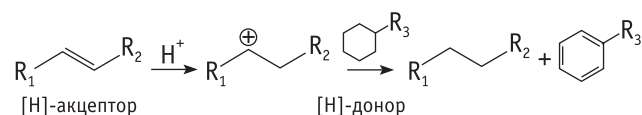


Рис. 3. Схема совместных превращений растительного и нефтяного сырья

ние содержания масла в крекируемом сырье приводит к закоксовыванию катализатора и его дезактивации. При содержании масла в сырье более 50,0 мас.% выход кокса остается на постоянном уровне, что можно объяснить блокированием основной части активных центров катализатора. Подобную закономерность наблюдали авторы работы [19] при исследовании крекинга с добавлением олефинов в сырье.

Небольшое количество масла (до 25,0 мас.%) в смесовом сырье в условиях крекинга способствует активации парафиновых и нафтеновых углеводородов, содержащихся в нефтяном сырье. Активирующий эффект связан с протеканием реакций перераспределения водорода [19]. В качестве донора водорода выступают углеводороды нефтяного сырья, в качестве акцептора — первичные полупродукты термического крекинга растительного масла, т.е. олефины C₁₅—C₁₇.

Промотирующий эффект олефинов может быть описан следующей схемой (рис. 3): 1) олефин легко образует карбокатион с участием активного кислотного центра катализатора [9]; 2) образующийся карбокатион взаимодействует с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами (реакции перераспределения водорода), содержащимися в большом количестве в нефтяном сырье. Основными продуктами приведенных реакций являются ароматические углеводороды и изо-парафины.

При высокой концентрации олефинов (25—75 мас.% растительного масла в смесовом сырье) вследствие их высокой реакционной способности становится значительным вклад вторичных превращений [20]. Наряду с бимолекулярными реакциями перераспределения водорода протекают мономолекулярные реакции ароматизации олефинов. Это приводит к образованию большого количества моно- и полиароматических углеводородов. Прочная адсорбция данных соединений на сильных кислотных центрах катализатора ведет к их дезактивации и снижению активности катализатора.

Таким образом, наблюдаемый уровень конверсии при крекинге смесового сырья определяется

протеканием реакций перераспределения водорода, способствующих увеличению степени превращения вакуумного газойля, и реакций ароматизации, снижающих конверсию за счет дезактивации катализатора.

Заключение

При изучении превращения подсолнечного масла в условиях каталитического крекинга установлено, что введение цеолита ZSM-5 в состав катализатора способствует образованию олефинов C_2-C_4 за счет вторичного крекинга углеводородов бензинового ряда и вследствие низкой активности катализатора в реакциях перераспределения водорода.

Ужесточение условий осуществления каталитического крекинга (повышение температуры и соотношения катализатор : сырье) приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и кокса с одновременным снижением выхода бензиновой фракции. Эти данные свидетельствуют о наличии режима «перекрекинга», поэтому для снижения влияния вторичных превращений при крекинге растительных масел процесс целесообразно вести при сравнительно низких значениях температуры и соотношения катализатор : сырье.

Исследовано влияние состава различных растительных масел на распределение и состав продуктов каталитического крекинга. Показано, что с ростом индекса непредельности масла в продуктах его крекинга растет выход различных ароматических углеводородов, одновременно снижается выход парафинов и олефинов. Из этого следует, что для получения максимального выхода олефинов C_2-C_4 и бензина необходимо использовать растительные масла с повышенным содержанием насыщенных жирных кислот.

Совместное превращение вакуумного газойля и подсолнечного масла в условиях каталитического крекинга позволяет увеличить общую конверсию смесового сырья и выход бензиновой фракции. Показано, что максимальный промотирующий эффект обеспечивается при добавлении 3,0–10,0 мас.% подсолнечного масла. Добавление к вакуумному газойлю 5,0 мас.% масла при крекинге увеличивает выход

бензина на 10,0 мас.% относительно значения, рассчитанного исходя из аддитивности.

Литература

1. Ong Y.K., Bhatia S. // *Energy*. 2010. Vol. 35. № 1. P. 111.
2. Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S. // *Appl. Catal., A*. 2004. Vol. 274. № 1–2. P. 15.
3. Twaiq F.A., Mohamad A.R., Bhatia S. // *Fuel Process. Technol.* 2004. Vol. 85. № 11. P. 1283.
4. Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A. // *Appl. Catal., B*. 2007. Vol. 72. № 1–2. P. 44.
5. Maher K.D., Bressler D.C. // *Bioresour. Technol.* 2007. Vol. 98. № 12. P. 2351.
6. Benson T.J., Hernandez R., French W.T., Alley E.G., Holmes W.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009. Vol. 303. № 1–2. P. 117.
7. Chew T.L., Bhatia S. // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. № 9. P. 2540.
8. Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38. № 9. P. 3230.
9. Raseev S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining* New York: Marcel Dekker, Inc. 2003. 920 p.
10. Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G., Garcia A., Miravalles R., Galindo T. // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. № 1. P. 707.
11. Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 5. С. 372.
12. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // *Российский химический журнал*. 2007. Т. LI. № 4. С. 23.
13. Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. № 10. P. 3332.
14. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булучевская Л.А. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 6. С. 422.
15. Buchanan J.S., Santiesteban J.G., Haag W.O. // *J. Catal.* 1996. Vol. 158. № 1. P. 279.
16. Тютюников Б.Н. *Химия жиров* М.: Колос, 1992. 448 с.
17. Abbot J. // *J. Catal.* 1990. Vol. 126. № 2. P. 684.
18. Quintana-Solorzano R., Thybaut J.W., Marin G.B. // *Appl. Catal., A*. 2006. Vol. 314. № 2. P. 184.
19. Ситдикова А.В., Павлов М.Л., Рахимов М.Н. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2008. № 4–5. С. 115.
20. Kissin Y.V. // *Cat. Rev. — Sci. Eng.* 2001. Vol. 43. № 1–2. P. 85.