

混合废塑料和餐厨废油添加甲醇共催化裂解制备生物基烃类的研究

何向阳, 苏有勇, 宗正玲, 莫畏难

(昆明理工大学 现代农业工程学院, 昆明 650500)

摘要:为了将农业生产中的废塑料和餐厨废油更好地进行资源化利用,以农业混合废塑料和餐厨废油为原料,NaY 分子筛为催化剂,探究在不同的反应温度下甲醇添加量对混合废塑料和餐厨废油共催化裂解制备生物基烃类的影响。以液体产物产率、可燃气体产量、液体产物酸值、催化剂结焦率为指标,确定了混合废塑料和餐厨废油共催化裂解的最佳反应条件,同时对最佳反应条件下所得液体产物的组成进行了分析,对比了液体产物和生物柴油的理化指标,并对混合废塑料和餐厨废油共裂解反应机制进行了分析。结果表明:添加甲醇总体上有利于提高液体产物产率,降低液体产物的酸值、可燃气体产量和催化剂结焦率;混合废塑料和餐厨废油共催化裂解的最佳反应条件为反应温度 440 ℃、甲醇添加量 5%,在此条件下液体产物产率为 78.52%,液体产物酸值(KOH)为 0.59 mg/g,催化剂结焦率为 6.06%;与未添加甲醇相比,添加 5% 的甲醇后,液体产物的组成成分中芳香烃和烯烃相对含量均降低,而烷烃相对含量显著增加;液体产物(烃类燃油)性能优于生物柴油;在添加 5% 甲醇条件下,混合废塑料和餐厨废油在 NaY 分子筛催化剂作用下可能发生协同加氢反应,促进了烷烃的生成。综上,混合废塑料和餐厨废油添加甲醇共催化裂解是制备烃类燃油的有效途径。

关键词:混合废塑料;餐厨废油;共催化裂解;生物基烃类

中图分类号:X792;X712

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2023)12-0115-06

Preparation of bio-based hydrocarbons by co-catalytic pyrolysis of waste plastics and kitchen waste oil with methanol

HE Xiangyang, SU Youyong, ZONG Zhengling, MO Weinan

(Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to make better use of waste plastics in agricultural production, and kitchen waste oil the effects of methanol additions on the co-catalytic pyrolysis of mixed waste plastics and kitchen waste oil to prepare bio-based hydrocarbons at different reaction temperatures were investigated by using agricultural mixed waste plastics and kitchen waste oil as raw materials and NaY zeolite as catalyst. The optimum reaction conditions of co-catalytic pyrolysis of mixed waste plastics and kitchen waste oil were determined by the yield of liquid products, the yield of combustible gas, the acid value of liquid products and the coking rate of catalyst. The composition of the liquid products obtained under the optimum reaction conditions was analyzed, and the physicochemical indexes of the liquid products were compared with biodiesel. At the same time, the co-catalytic pyrolysis reaction mechanism of mixed waste plastics

and kitchen waste oil was analyzed. The results showed that the addition of methanol might generally beneficial to improve the yield of liquid products, reduce the acid value of liquid products, the yield of combustible gas and the coking rate of catalyst. The optimum reaction

收稿日期:2022-08-05;修回日期:2023-07-27

基金项目:国家自然科学基金(51466004)

作者简介:何向阳(1995),男,硕士研究生,主要从事生物质能转换与利用方面的研究工作(E-mail)simpsonhxy@163.com。

通信作者:苏有勇,教授,博士(E-mail)497611561@qq.com。

conditions of co-catalytic pyrolysis were determined as follows: reaction temperature 440 °C, methanol dosage 5%. Under the optimum conditions, the yield of liquid products reached 78.52%, the acid value of liquid product was reduced to 0.59 mgKOH/g, and the coking rate of catalyst was reduced to 6.06%. Compared with the absence of methanol, the relative contents of aromatic hydrocarbons and olefins in the composition of the liquid product decreased after adding 5% methanol, while the relative content of alkanes increased significantly. The performance of the liquid products (hydrocarbon fuel) was better than that of biodiesel. Adding 5% methanol might promote the generation of alkanes due to a synergistic hydrogenation reaction occurring between the mixed waste plastic and kitchen waste oil under the action of NaY zeolite catalyst. In summary, co-catalytic pyrolysis of mixed waste plastics and kitchen waste oil with methanol is an effective way to prepare hydrocarbon fuel.

Key words: mixed waste plastics; kitchen waste oil; co-catalytic pyrolysis; bio-based hydrocarbons

农业生产中的废塑料(温室大棚膜、农用地膜、遮阳网、编织袋、泡沫板)一般通过填埋、焚烧等手段进行处理,填埋占用土地,焚烧会产生大量有毒有害气体和焚烧残渣,从而造成环境污染和资源浪费^[1-2]。另外,我国大中城市餐饮业每年产生约5亿t废油,这些废油部分被直接排入下水道,不仅污染环境,且由于监管不当,部分会回流至餐桌^[3],危害消费者健康。废塑料和餐厨废油都是具有高价值的生物质资源,对这两类原料的资源化利用不仅可解决环境污染问题,同时一定程度上也可缓解能源紧缺。

现实生活中的废塑料往往是不同成分类型的混合物,另外,塑料与其他物质共裂解对液体烃类的产物和品质均有一定的影响^[4]。例如:Agullo等^[5]研究发现,40%低密度聚乙烯(LDPE)、30%高密度聚乙烯(HDPE)和30%聚丙烯(PP)混合物在650 °C流化床反应器中热解获得的液体烃类产率为48%;且原料中氢碳元素的含量比值越高,越有利于液体烃类的生成^[6];Wan Mahari等^[7]将废塑料(主要由HDPE组成)和煎炸废油进行共热解,发现当废塑料与煎炸废油质量比1:1、反应温度550 °C时液体烃类产率高达81%,且液体产物中不含硫元素等杂质,燃烧热值可达42 MJ/kg以上;王允圃等^[8]将废植物油与废聚乙烯塑料在反应温度430 °C、反应时间40 min、催化剂质量分数15%、物料质量比1:1条件下进行共裂解,得到的液体产物中饱和烃类峰面积比例接近100%,其中直链烷烃的达97.85%。沸石分子筛是催化共裂解中应用广泛的催化剂^[9-10]。NaY(Y型沸石)分子筛具有高稳定性、高催化活性、高抗金属污染性以及抗结焦性,且因其微孔孔径较大,有助于芳香烃的生成,可促进大分子烃类物质的生成^[11-16]。Mentzel等^[17]在模型化合物的催化裂

解过程中发现,甲醇的引入可以延长催化剂的使用寿命,提高反应活性,说明添加甲醇有利于反应原料的转化。

本研究在NaY分子筛为催化剂的条件下,通过添加甲醇与混合废塑料和餐厨废油进行共裂解反应,测定液体产物的相关理化性质并对液体产物组成进行分析,以期对添加甲醇的农业混合废塑料和餐厨废油共裂解提供理论基础,为其原料的定向催化以及资源化利用提供有效依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

混合废塑料:自制,将在农田和大棚中收集的废弃农用地膜(主要成分为LDPE)、编织袋(成分为PP)分别剪碎至1~2 cm的长条状,清洗、去除杂质后,在80 °C下干燥24 h,粉碎为500 μm粒径的粉末,将两种废塑料粉末按照各50%的比例混合。餐厨废油:取自昆明理工大学学生食堂,经过滤、水洗、干燥后获得,其酸值(KOH)、密度(25 °C)分别为6.15 mg/g和0.874 9 g/cm³。混合废塑料和餐厨废油的元素组成见表1。

表1 原料的元素组成

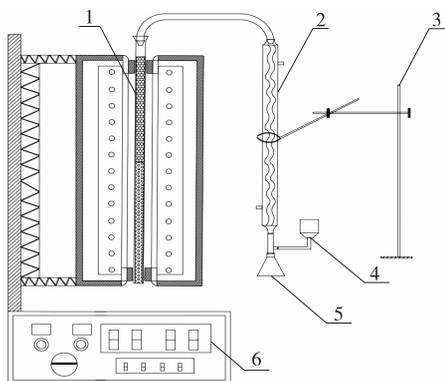
原料	C	H	O	N	S
混合废塑料	85.35	14.54	0	0	0.11
餐厨废油	78.25	9.11	12.4	0.1	0.14

NaY分子筛催化剂(硅铝物质的量比值为5),南开催化剂厂;甲醇、无水乙醇、酚酞、氢氧化钾、氢氧化钠、稀硝酸、盐酸等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

MXG1200-60高温管式炉,北京市永光明医疗仪器公司;AL204电子分析天平,梅特勒-托利多仪

器有限公司;101-1AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;TGA4000 热重分析仪,Perkinelmer 公司;5-12 马弗炉,沪南电炉烘箱厂;毛细管黏度计(20℃,0.036 29 mm²/s),上海宝山启航玻璃厂;TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国菲尼根质谱公司;SYD-510G-1 石油产品冷凝点试验仪;IKA-C200 型氧弹式量热仪;催化共裂解试验装置,如图 1 所示,其包括反应系统、冷凝系统、液体产物收集系统、不可冷凝气体收集系统 4 个部分,其中:反应系统包含高温管式炉和石英管(长度为 500 mm,内径为 80 mm),高温管式炉采用电加热方式;冷凝系统包括制冷器和冷凝管;液体产物收集系统为锥形瓶;不可冷凝气体收集系统为标准气体采样袋。



注:1. 石英管;2. 冷凝管;3. 铁架台;4. 标准气体采样袋;5. 锥形瓶;6. 高温管式炉

图 1 催化共裂解试验装置

1.2 试验方法

1.2.1 原料热重分析(TG)

采用热重分析仪分析原料在氮气气氛下热解反应特征温度、热失重区间及催化剂积炭的热稳定性和失重行为。热重分析条件:氮气气氛,初始温度 50℃,升温速率 10℃/min,终止温度 600℃。

1.2.2 催化共裂解反应工艺及方案

将石英管在高温管式炉中预热,先通 2 min 氮气以排出管内空气及水蒸气。接着称取混合废塑料和餐厨废油各 25 g,然后添加一定量的甲醇(以总原料质量计),搅拌均匀后加入到石英管的下部,石英管的上部加入 50 g NaY 分子筛催化剂。装料完毕后,以 30℃/min 的升温速率升至设定的反应温度反应至无液体产物流出,分别收集液体产物和气体产物。

1.2.3 液体产物产率和气体产物(可燃气体)产量的计算

将液体产物在分液漏斗中静置分层后,测定下

层清液的质量即为液体产物中水的质量。液体产物产率和气体产物产量分别按式(1)和式(2)计算。

$$\eta = (m_1 - m_2) / m \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为液体产物产率; m 为混合废塑料和餐厨废油的总质量,g; m_1 为液体产物的质量,g; m_2 为液体产物中水的质量,g。

$$\mu = G - g \quad (2)$$

式中: μ 为气体产物产量,L; G 为反应后排水集气管的读数,L; g 为反应前排水集气管的读数,L。

1.2.4 催化剂结焦率的计算

按式(3)计算催化剂结焦率。

$$Z = (m_4 - m_3) / m \times 100\% \quad (3)$$

式中: Z 为催化剂结焦率; m_3 为反应前催化剂质量,g; m_4 为反应后催化剂质量,g; m 为反应原料的质量,g。

1.2.5 液体产物理化指标测定

酸值根据 GB 5009.229—2016 测定,密度采用密度瓶法测定,运动黏度采用毛细管黏度计测定,冷凝点采用石油产品冷凝点试验仪测定,热值采用氧弹式量热仪测定。

1.2.6 液体产物组成成分分析

采用 GC-MS 分析液体产物组成成分。GC 分析条件:DB-17 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气;进样口温度 230℃;流速 1.0 mL/min;升温程序为柱温箱起始温度 50℃,保持 1 min,以 10℃/min 升温到 180℃,保持 5 min,再以 20℃/min 升温到 280℃,保持 5 min。MS 分析条件:EI 离子源,70 eV 电离能,离子源温度 200℃。

2 结果与讨论

2.1 原料的热分解特性

原料的热分解特性如图 2 所示。

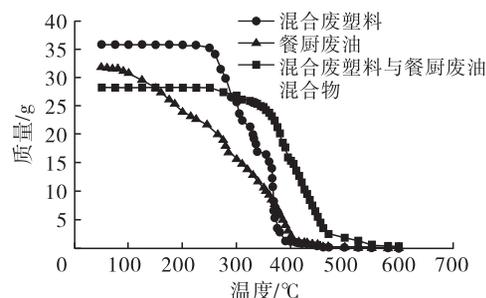


图 2 原料的热分解特性

由图 2 可知:混合废塑料的热失重区间为 280 ~ 420℃;餐厨废油的热分解区间较宽,热失重区间为 90 ~ 410℃;混合废塑料与餐厨废油混合物的热分解温度区间为 260 ~ 580℃,其热分解区间存在三个

显著阶段,第一阶段(260~350℃)和第三阶段(500~580℃)失重速率较低,第二阶段(350~500℃)失重速率较高,在420℃失重速率最大。综合考虑,选取360~480℃的温度区间探究原料共裂解的最佳反应温度。

2.2 不同反应温度下甲醇添加量的影响

2.2.1 液体产物产率与可燃气体产量

不同反应温度下添加甲醇对液体产物产率的影响如图3所示。

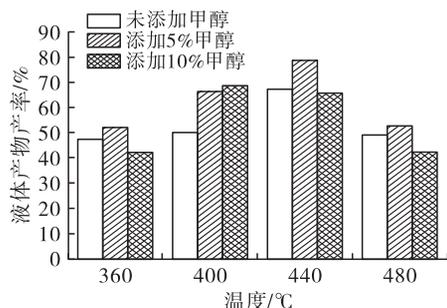


图3 甲醇添加量对液体产物产率的影响

由图3可知,与未添加甲醇相比,添加5%甲醇液体产物产率均有所提高,且在440℃时液体产物产率达到最高值(78.52%),较相同温度下未添加甲醇的液体产物产率提高了9.34个百分点,推测甲醇的加入降低了催化剂的孔隙堵塞,提高了共裂解反应活性,使得液体产物产率提高。Madeira等^[18]研究表明,甲醇和乙醇等在催化裂化过程中表现出优越的反应活性,因此二者可用于共裂解过程,本文研究结果与其一致。本研究中,随着甲醇添加量增加到10%,液体产物产率反而降低,表明添加5%甲醇效果更优。

不同反应温度下甲醇添加量对可燃气体产量的影响如图4所示。在本文反应体系下,可燃气体主要由氢气和甲烷组成,其中氢气由LDPE、PP在高温催化并且自由基反应下聚合物键的断裂产生,甲烷由油脂中的脂肪酸脱羧分解之后产生的CO和CO₂再与氢气发生甲烷化反应所产生。

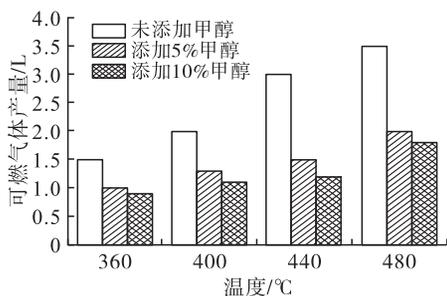


图4 甲醇添加量对可燃气体产量的影响

由图4可知:随着甲醇的添加,可燃气体产量降低,且可燃气体产量与甲醇添加量呈负相关;随着反

应温度的升高,可燃气体产量提高,说明反应温度越高,越有利于低碳烃类物质的生成。另外,由图3可知,在大部分反应温度下,添加10%甲醇时液体产物产率低于添加5%甲醇的,而液体产物为主要目标产物,因此后续研究添加5%甲醇的相关指标。

2.2.2 液体产物酸值

不同反应温度下添加甲醇对液体产物酸值的影响如图5所示。

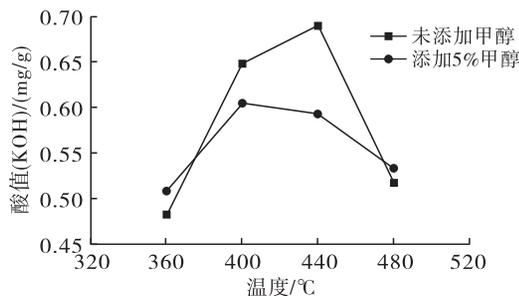


图5 添加甲醇对液体产物酸值的影响

由图5可知:液体产物的酸值随反应温度升高呈先升高后降低的趋势;未添加甲醇时,液体产物的酸值(KOH)范围比较大,在0.48~0.69 mg/g之间,添加5%甲醇后,液体产物的酸值范围缩小。在440℃时,添加5%甲醇后液体产物酸值(KOH)降低显著,由未添加时的0.69 mg/g降低为0.59 mg/g。这是因为随着甲醇的加入,催化剂活性增强,碳正离子活性增高,使油脂中脂肪酸脱羧基的效果更加明显,从而使液体产物酸值下降。

2.2.3 催化剂结焦率

催化共裂解反应后的结焦率体现反应后催化剂表面、孔径的结焦情况,一般结焦率在10%以下为理想效果^[9]。不同反应温度下添加甲醇对催化剂结焦率的影响如图6所示。

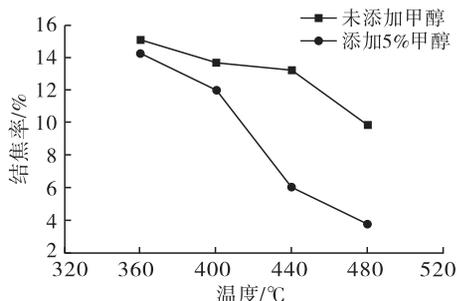


图6 添加甲醇对催化剂结焦率的影响

由图6可知:添加5%甲醇后,催化剂结焦率呈降低趋势,且反应温度越高,催化剂结焦率越低,在440℃时结焦率降为6.06%,在480℃时结焦率仅为3.80%。这可能是因为添加甲醇后,原料更多地被转化为烷烃类物质,有利于阻止反应中的某些分

子脱氢聚合成高分子聚合物,一定程度上增加了催化剂比表面积,增加了反应活性,且甲醇为低沸点物质,在高温下反应极易挥发成蒸气,蒸气携带气态原料进入催化剂内部,起到润滑和疏通孔隙的作用,从而使催化剂结焦率降低。

综上,通过考察添加甲醇对液体产物产率、可燃气体产量、液体产物酸值、催化剂结焦率的影响,确定催化混合废塑料和餐厨废油共裂解反应的最佳条件为反应温度 440 °C、甲醇添加量 5%。

2.3 液体产物组成成分

混合废塑料和餐厨废油在最佳条件下进行共裂解反应,对所得液体产物进行 GC-MS 分析,并对其组成成分进行定量,结果分别如图 7 和表 2 所示。

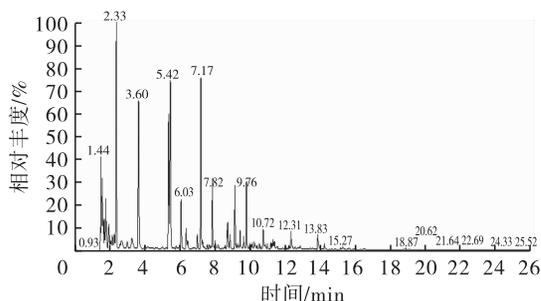


图 7 添加 5% 甲醇的液体产物 GC-MS 图

表 2 液体产物组成成分及相对含量 %

成分	未添加甲醇	添加 5% 甲醇
芳香烃	72.80	60.60
烷烃	10.01	23.73
烯烃	10.62	8.64
醇	0.67	0.16
酮	0.39	1.40
醛	1.61	-
含氧化合物	2.08	4.31
其他	1.82	1.16

由表 2 可知,当未添加甲醇时,液体产物的组成成分中烃类物质相对含量为 93.43%,还含有少量的醇、酮、醛、含氧化合物等。未添加甲醇的液体产物中芳香烃的相对含量最高,为 72.80%,其中含量最高的成分是间二甲苯,相对含量为 13.21%;烷烃相对含量为 10.01%,其中含量最高的成分是己烷,相对含量为 4.84%;烯烃相对含量为 10.62%,其中含量最高的成分是壬烯,相对含量为 2.87%。添加 5% 甲醇时,液体产物的组成成分中烃类物质相对含量为 92.97%。其中:芳香烃和烯烃的相对含量显著降低,分别减少至 60.60% 和 8.64%;烷烃相对含量明显增加,达到 23.73%,烷烃中含量最高的成分

是十六烷,相对含量为 8.96%。上述结果说明添加甲醇促进了烷烃的生成,降低了液体产物中芳香烃和烯烃的含量,即对烷烃类产物有较强的选择性。

测定了添加 5% 甲醇时催化共裂解液体产物的密度、运动黏度、热值、凝固点等性能,并将其与生物柴油^[19]进行对比,结果如表 3 所示。

表 3 液体产物与生物柴油性能比较

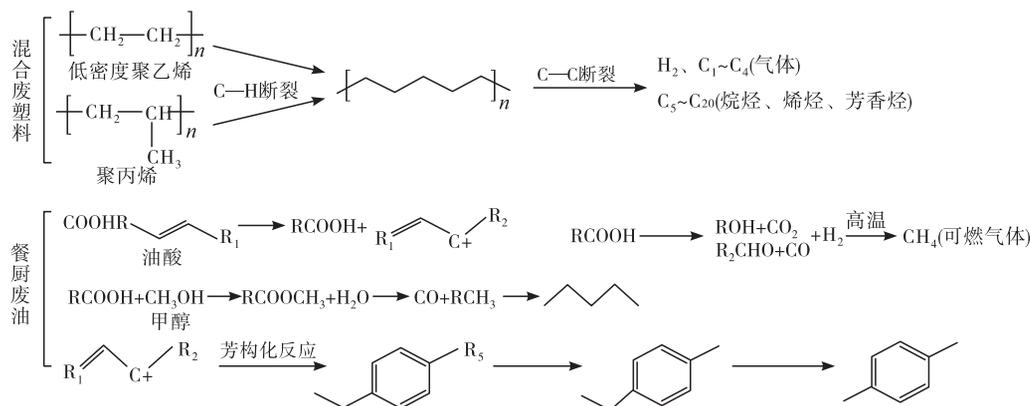
性能	液体产物	生物柴油
密度/(g/cm ³)	0.860 4	0.885
运动黏度/(mm ² /s)	2.1	4.5
热值/(kJ/g)	45.9	38.0
凝固点/°C	-15	-5

由表 3 可知:液体产物(烃类燃油)的密度为 0.860 4 g/cm³,接近生物柴油的密度;烃类燃油的运动黏度和凝固点分别为 2.1 mm²/s 和 -15 °C,低于生物柴油的,说明在室温与低温下,烃类燃油都具有良好的流动性;烃类燃油的热值为 45.9 kJ/g,高于生物柴油的,表明烃类燃油燃烧性能良好。因此,混合废塑料和餐厨废油添加甲醇共催化裂解是制备烃类燃油的有效途径。

2.4 反应机制分析

甲醇(CH₃OH)含有一个羟基(-OH),羟基是典型的极性基团,在化学反应中容易发生取代反应,即脱去羟基这个含氧官能团,进而形成饱和烃类,而在添加了甲醇的共裂解反应中,液体产物中的芳香烃和烯烃的相对含量降低,烷烃的相对含量增加,因此推测混合废塑料和餐厨废油在 NaY 分子筛催化剂作用下发生协同加氢反应,提高了液体产物的饱和度。

混合废塑料 LDPE 和 PP 均为碳、氢元素组成的聚烯烃类高分子化合物,在催化和加热的条件下,C-H 先断裂,然后 C-C 断裂,裂解还原成小分子物质。这些聚烯烃类高分子含有较多的氢原子,比较容易发生链转移,因此产物中出现了不同链长的短分子链的烷烃、烯烃等低聚体。LDPE 和 PP 裂解容易形成自由基和末端烯烃等中间体,自由基一般通过链的终止反应形成完整的烃链。餐厨废油的油脂中主要含有油酸(经分析确定),油酸是不饱和脂肪酸,由于添加甲醇后,脂肪酸大分子的碳碳双键充分打开,大量碳碳双键的断裂导致烯烃含量的降低,碳正离子与氢离子形成了更稳定的单键,因此产物中形成了更多的烷烃^[20]。混合废塑料和餐厨废油共裂解的反应机制如图 8 所示。原料发生了氢转移、二次裂化、芳构化等化学反应。



3 结论

混合废塑料和餐厨废油以 NaY 分子筛为催化剂发生共裂解反应的最佳条件为反应温度 440 °C、甲醇添加量 5%，在最佳条件下液体产物产率为 78.52%，可燃气体产量较低，液体产物酸值 (KOH) 为 0.59 mg/g，催化剂结焦率为 6.06%。对液体产物的组成成分分析表明，添加 5% 的甲醇促进了烷烃的生成，降低了芳香烃和烯烃的生成，对生物基烃类产物有较强的选择性。从烃类燃料油与生物柴油的性能分析可知，混合废塑料和餐厨废油添加甲醇共催化裂解是制备烃类燃料油的有效途径。

参考文献:

- [1] 姚刚. 农业固废污染物分析与资源化利用的研究[J]. 现代农业研究, 2022, 28(5): 133-135.
- [2] 孙亨博. 废旧塑料的回收处理[J]. 当代化工研究, 2017(11): 59-60.
- [3] ZHANG H, WANG Q, MORTIMER S R. Waste cooking oil as an energy resource: review of Chinese policies [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16(7): 5225-5231.
- [4] 李佳颖, 周瑞, 张宏喜. PVC 与生物质共热解研究进展[J]. 塑料科技, 2021, 49(2): 121-130.
- [5] AGULLO J, KUMAR N, BERENQUER D, et al. Catalytic pyrolysis of low density polyethylene over H- β , H-Y, H-Mordenite, and H-Ferrierite zeolite catalysts: influence of acidity and structures[J]. *Kinet Catal*, 2007, 48(4): 535-540.
- [6] SINGH M, SALAUDEEN S A, GILROYED B H, et al. A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential[J]. *Biomass Convers Bioref*, 2023, 13:8747-8771.
- [7] WAN MAHARI W A, CHONG C T, CHENG CK, et al. Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste[J]. *Energy*, 2018, 162: 309-317.
- [8] 王允圃, 黄燕燕, 戴磊磊, 等. 废植物油与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油研究[J]. 农业机械学报, 2016, 47(1): 177-181, 140.
- [9] 刘博洋, 周华兰, 夏峰峰, 等. 废塑料制油技术研究及产业化进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 416-427.
- [10] MASJUKI H H, RUHUL A M, MUSTAFI N N, et al. Study of production optimization and effect of hydroxyl gas on a CI engine performance and emission fueled with biodiesel blends [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2016, 41(33): 14519-14528.
- [11] 徐天宇, 崔君君, 孙浩伟, 等. HZSM-5/Y 复合分子筛的制备、表征及催化裂化性能研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(1): 76-81.
- [12] NOLTE M W, SHANKS B H. A perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis [J]. *Energ Technol*, 2017, 5(1): 7-18.
- [13] 闫红心, 苏有勇, 徐惠媛, 等. 乙醇胺改性 NaY 催化裂化油脂性能研究[J]. 化学工程, 2022, 50(4): 6-12.
- [14] 徐俊明, 肖国民, 周永红, 等. 油脂热化学转化制备可再生液体燃料油研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(7): 1456-1460.
- [15] 杨浩, 王建红, 乔聪震, 等. 生物油模型化合物催化裂解精制机理[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 876-889.
- [16] 黄明, 朱亮, 丁紫霞, 等. 生物质三组分与低密度聚乙烯共催化热解制取轻质芳烃的协同作用机理[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 699-711, 475.
- [17] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass: conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 396(1/2): 59-67.
- [18] MADEIRA F F, VEZIN H, GNEP N S, et al. Radical species detection and their nature evolution with catalyst deactivation in the ethanol-to-hydrocarbon reaction over HZSM-5 zeolite[J]. *ACS Catal*, 2011, 1(4): 417-424.
- [19] HERSKOWITZ M. Reaction system for production of diesel fuel from vegetable and animals oils; US 2008/0066374. A1[P]. 2008-04-20.
- [20] YUAN B, LI J, DU W, et al. Study on co-cracking performance of different hydrocarbon mixture in a steam pyrolysis furnace [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2016, 24(9): 1252-1262.