

# 废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油研究

王允圃<sup>1,2</sup> 黄燕燕<sup>1,2</sup> 戴磊磊<sup>1,2</sup> Ruan Roger<sup>3</sup> 刘玉环<sup>1,2</sup> 王小亮<sup>1,2</sup>

(1. 南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 南昌 330047; 2. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047; 3. 明尼苏达大学生物产品与生物系统中心, 圣保罗 55108)

**摘要:** 研究在高压反应釜中, 利用  $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$  多晶泡沫陶瓷催化剂, 催化废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油。考察了温度、时间、催化剂添加比例、物料质量比等因素对废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油的影响。得到适宜的制备条件为反应温度  $430^\circ C$ 、反应时间 40 min、催化剂质量分数 15%、物料质量比 1:1, 在此条件下, 液体产物产率为 65.9%。GC-MS 分析表明, 裂解液体中饱和烃类产物峰面积比例接近 100%, 其中 97.85% 为直链烷烃, 并初步推断了废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解机理。产物的部分燃油性能测定结果表明, 裂解燃油热值明显高于生物柴油与 0 号柴油, 密度和运动黏度符合 0 号柴油的标准, 凝固点和冷滤点均优于生物柴油, 低温流动性好。

**关键词:** 废植物油脂; 废聚乙烯塑料; 共裂解; 燃油; 多晶泡沫陶瓷催化剂

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2016)01-0177-05

## Preparation of Fuel from Co-pyrolysis of Waste Vegetable Oil and Waste Polyethylene Plastics

Wang Yunpu<sup>1,2</sup> Huang Yanyan<sup>1,2</sup> Dai Leilei<sup>1,2</sup> Ruan Roger<sup>3</sup> Liu Yuhuan<sup>1,2</sup> Wang Xiaoliang<sup>1,2</sup>

(1. Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China

2. State Key Laboratory of Food Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China

3. Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul MN 55108, USA)

**Abstract:** The production of high quality renewable hydrocarbon fuels through catalytic pyrolysis of waste vegetable oil and polyethylene with the  $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$  polycrystalline ceramic foam as catalyst in the high-pressure reaction kettle was carried out. The effects of reaction temperature, time, catalyst amount and material feeding ratio were investigated on the production of renewable hydrocarbon fuels through catalytic pyrolysis of waste vegetable oil and polyethylene. The optimal condition was achieved that the reaction temperature was  $430^\circ C$ , the reaction time was 40 min, the dosage of the catalyst was 15%, the quality ratio of waste vegetable oil and waste polyethylene plastic was 1:1, and liquid product yield was 65.9%. The GC-MS analysis indicated saturated hydrocarbon percentage of TIC peak areas in pyrolysis liquid product was close to 100%, 97.85% of which were straight-chain alkanes. The pyrolysis gas and liquid products were precisely analyzed to deduce co-pyrolysis with  $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$  polycrystalline ceramic foam catalyst mechanism. Pyrolysis oil properties were determined. Compared with biodiesel and 0<sup>#</sup> diesel, pyrolysis oil heat value was higher, and the density and viscosity were similar to 0<sup>#</sup> diesel. Freezing point and cold filter plugging point were better than those of biodiesel. The low temperature fluidity was good. It proved the feasibility to derive renewable hydrocarbon fuel from co-pyrolysis of waste vegetable oil and waste polyethylene plastics with  $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$  polycrystalline ceramic foam catalyst.

**Key words:** waste vegetable oil; waste polyethylene plastics; co-pyrolysis; fuel; polycrystalline ceramic foam catalyst

收稿日期: 2015-07-13 修回日期: 2015-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21266022、21466022)、国家国际科技合作专项(2015DFA60170)、国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA101800-03、2012AA021205-6、2014AA022002)和江西省科技重大专项(2012ABG04103)

作者简介: 王允圃(1985—), 男, 实验师, 主要从事生物质微波裂解研究, E-mail: wangyunpu@ncu.edu.cn

通信作者: 刘玉环(1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质转化研究, E-mail: liuyuhuan@ncu.edu.cn

## 引言

生物燃料相对于化石燃料最大的优点是具有可再生性和零排放性,目前,植物油脂是获得生物燃料的主要原料,油脂通过热裂解等热化学手段得到可再生燃油<sup>[1-2]</sup>。与此同时在市政固体垃圾、农业生产中存在大量废弃塑料,因其在自然条件下难以生物分解而形成白色污染。塑料的主要成分是聚合烯烃,已经开展的废弃塑料热高温裂解或催化裂解制备不饱和烃的研究较多,很多情况下只侧重于制备可燃气。聚合烯烃结构致密,其裂解属于随机的自由基反应,裂解反应往往以碳氢键的断裂为优先顺序,产生大量焦炭,液态产物得率低下,且裂解油中含有大量烯烃、芳烃等不饱和烃,性质不稳定,抗氧化稳定性差<sup>[3-5]</sup>。

废植物油脂与废聚乙烯塑料都是具有很高利用价值的生物质资源,资源化利用后能够解决环境污染问题,同时缓解当前能源紧缺。许多学者对两类资源的利用方式进行了探讨,但由于各种原因,难以扩大应用,单独植物油源甘油三酯催化裂解能得到高质量的生物燃油,具有黏度小、低温流动性好、十六烷值高等特点<sup>[6-8]</sup>,但由于甘油三酯富含不饱和键,同时裂解过程中酯键脱氧,因此需要贵金属催化加压加氢,存在催化剂昂贵、工艺复杂、设备要求高等缺陷<sup>[9-13]</sup>。单独裂解聚乙烯塑料,裂解油存在多环芳烃含量较高、重质馏分和轻质馏分比例偏高等问题<sup>[14-18]</sup>。废植物油脂可以增加废塑料的热导性,从而避免废塑料裂解结焦过多和裂解效率低的问题,废聚乙烯塑料中氢碳比较高,裂解时能够为废植物油的脱氧和不饱和烃链加氢提供氢源,从而达到提高裂解液体品质的目的,为此,本文将废植物油脂与废聚乙烯塑料进行共热裂解,考察温度、时间、催化剂用量、物料质量比等因素对废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油成分分布的影响,为推动新能源的发展及废弃物的有效利用提供依据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

废植物油脂购于南昌市昌明环能科技有限公司,该原料主要由餐饮废油组成,其物理性质见表1,废聚乙烯塑料粉碎后备用。 $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$ 多晶泡沫陶瓷催化剂由本实验室前期制备而成<sup>[19]</sup>,高压反应釜购于威海市鑫泰化工机械有限公司。

### 1.2 实验方法

称取一定质量的废植物油脂、废聚乙烯塑料(粉碎后)及催化剂置于高压反应釜中,打开排气

表1 废油脂(WEO)基本物性

Tab.1 Properties of waste edible oil(WEO)

参数	数值	
密度/( $g \cdot cm^{-3}$ )	0.916 9	
酸值/( $mg \cdot g^{-1}$ )	1.593	
皂化值/( $mg \cdot g^{-1}$ )	192.44	
含水率/%	0.16	
元素质量分数/%	C	78.14
	H	9.27
	S	0.13
	N	0.10
	O	12.36
脂肪酸质量分数/%	$C_{16:0}$	7.9
	$C_{18:0}$	4.2
	$C_{18:1}$	38.7
	$C_{18:2}$	51.3

阀,通  $N_2$  2 min 排除釜内空气,关闭排气阀,开启加热阀,设定温度和时间,调节转速 80 r/min,反应结束后,收集裂解液体并称量,固体残渣取出经石油醚洗涤并在  $60^\circ C$  干燥 1 h,将干燥残渣称量,采用差量法计算不可冷凝气体产物的总量,上述实验重复 3 次。将得到的裂解液体通过 GC-MS 分析组成。通过改变影响因素如温度、时间、催化剂用量、物料质量比等研究其对废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油成分分布的影响。

### 1.3 裂解燃油及气体分析

采用 GC-MS(Agilent 6890N/5973)分析裂解液体组分,色谱柱为 HP-5ms,柱温  $60^\circ C$  (2 min),升温速率  $10^\circ C/min$  升至  $280^\circ C$ ,气化室温度  $250^\circ C$ ,氦气为载气 ( $1.0 mL/min$ ),进样量  $0.2 \mu L$ ,分流比 20:1,质谱条件:EM 电压 941 V,离子源温度  $230^\circ C$ ,接口温度  $280^\circ C$ 。

由于裂解液体成分的多样性,仅仅依靠某些内标物(如金刚烷)的保留时间几乎不可能辨别裂解产物的成分,因此要利用裂解产物的质谱图来分析,并且要求质量配比度在 90% 以上。

裂解气体采用 GC9310 型气相色谱仪测定,裂解燃油的运动黏度采用 SYD-265B 型石油产品运动黏度测定仪测定,密度采用 DM-100 型数字式密度计测定,凝固点和冷滤点采用 SYD-510G-I 型石油产品凝固点、冷滤点实验仪器测定,热值采用德国 IKA-C200 型氧弹测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同影响因素对废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解的影响

在不同的因素如温度、时间、催化剂用量、物料

质量比等影响下废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油产物得率分布如表 2 所示。

表 2 不同条件下废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解产物得率分布

Tab.2 Solid, liquid and gas proportions produced from catalytic pyrolysis of waste vegetable oil and polyethylene under different conditions

反应条件				固体质	液体质	气体质
温度	时间	催化剂	物料质量比	量分数	量分数	量分数
/°C	/min	量分数/%	/(g·g <sup>-1</sup> )	/%	/%	/%
340	40	5	10:10	28.4	48.3	23.3
370	40	5	10:10	18.6	54.4	27.0
400	40	5	10:10	7.7	59.3	33.0
430	40	5	10:10	2.4	63.1	34.5
460	40	5	10:10	2.3	62.4	35.3
430	20	5	10:10	14.3	55.9	29.8
430	30	5	10:10	9.6	59.7	30.7
430	40	5	10:10	2.4	63.1	34.5
430	50	5	10:10	2.5	62.3	35.2
430	60	5	10:10	2.7	57.6	39.7
430	40	0	10:10	6.6	61.2	32.2
430	40	5	10:10	2.4	63.1	34.5
430	40	10	10:10	2.2	64.6	33.2
430	40	15	10:10	1.9	65.9	32.2
430	40	20	10:10	2.1	65.2	32.7
430	40	15	0:20	1.5	69.2	29.3
430	40	15	5:15	1.6	67.3	31.1
430	40	15	10:10	1.9	65.9	32.2
430	40	15	15:5	2.7	61.7	35.6
430	40	15	20:0	4.1	57.5	38.4

随着温度、时间、催化剂添加量增加,液体得率呈现先增加后降低的趋势,较优的条件为 430°C、40 min、15%,相反,随着废植物油脂和废聚乙烯塑料质量比的增加,液体得率呈现逐渐降低的趋势,较优条件为 10:10。

### 2.1.1 反应温度

液体产物烃类主要为直链烷烃、芳香烃、环烷烃和烯烃。直链烷烃碳链长度主要分布在 C<sub>9</sub> - C<sub>21</sub>,峰面积比例最高的为十五烷,达到了 8.95%。不同温度下废油脂与聚乙烯共裂解液体产物中不同种类化合物的峰面积比例列于图 1 中。

废植物油脂与聚乙烯共裂解发生了复杂的断键过程,生成的主要产物有直链烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃以及含氧化合物等。烷烃峰面积比例随温度升高呈现曲线变化,先升高后降低,然后继续升高,最高达到 86.27%,芳香烃随温度先降低后升高并趋于平衡,最高达到 19.85%,环烷烃、烯烃、含氧化合物曲线变化与芳香烃走势规律相似,而与直链烷烃的曲线变化相反。

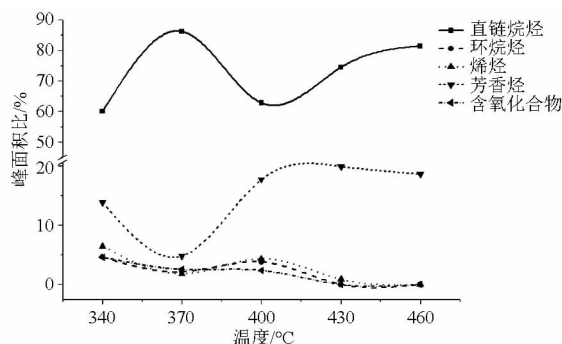


图 1 不同温度下废油脂与聚乙烯共裂解液体产物中不同种类化合物的 GC-MS 峰面积比例

Fig.1 Percentage of TIC peak areas of different compounds in liquid products from catalytic pyrolysis of waste oil and polyethylene at different temperatures

### 2.1.2 反应时间

不同反应时间下裂解液体产物分布主要为烷烃,其次为芳香烃,其它成分峰面积比例较小,见图 2,随着反应时间的增加,烷烃峰面积比例变化规律总体呈现降低的趋势,而芳香烃变化规律与烷烃恰恰相反,其中烷烃峰面积比例最高可以达到 95.15%。随着反应时间的增加,废油脂与聚乙烯共裂解的长链烃类产物发生二次裂解,形成短链烯烃,并通过 Diels-Alder 成环反应形成环烷烃,环烷烃脱氢生成芳香烃。

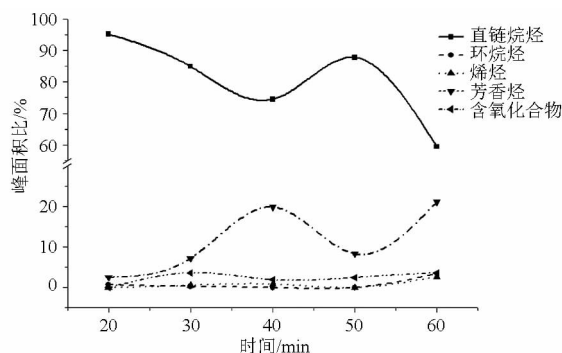


图 2 不同时间下废油脂与聚乙烯共裂解液体产物中不同种类化合物的 GC-MS 峰面积比例

Fig.2 Percentage of TIC peak areas of different compounds in liquid products from catalytic pyrolysis of waste oil and polyethylene at different time

### 2.1.3 催化剂添加比例

如图 3, ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂添加比例对裂解液体产物烃类分布影响较大,当不添加催化剂时,直链烷烃的峰面积比例仅为 58.02%,随着催化剂比例的增加,直链烷烃的峰面积比例总体呈现先升高后降低的趋势,最高达到 97.85%;芳香烃在催化剂添加量 10%~15% 时急剧下降,变化范围为 0~20.32%。随着催化剂比例增加,其加氢活性位点增多,因此烷烃的峰面积比例增加,但是催化剂添加量

过大可能导致直链烷烃进一步发生自由基的碳链断裂反应使得直链烷烃裂解形成烯烃,烯烃进一步催化反应生成芳香烃,因此催化剂添加比例从15%增加到20%,芳香烃峰面积比例少量增加。提高催化剂添加比例,含氧类化合物逐渐下降,有利于甘油三酯裂解脱氧。

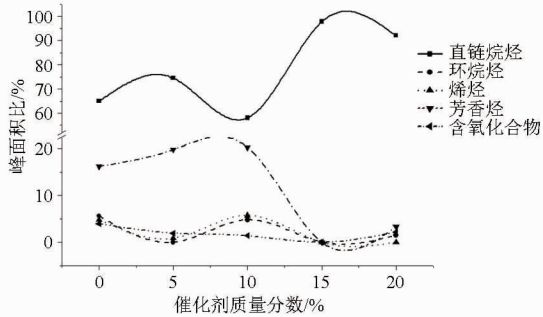


图3 不同催化剂质量分数下废植物油脂与聚乙烯共裂解液体产物中不同种类化合物的GC-MS峰面积比例

Fig. 3 Percentage of TIC peak areas of different compounds in liquid products from catalytic pyrolysis of waste oil and polyethylene at different catalyst amounts

### 2.1.4 物料质量比

单独裂解废植物油脂与废聚乙烯裂解液体产物中不同种类化合物的峰面积比例相差巨大(图4),单独裂解废植物油脂直链烷烃的峰面积比例仅为28.14%,芳香烃为21.5%,含氧化合物高达40.81%,但当废植物油脂与废聚乙烯塑料质量比为10:10时,直链烷烃峰面积比例高达97.85%,聚乙烯对油脂裂解的改性作用非常明显,烷烃增加显著,两种聚合物在反应中不是独立的裂解体系,二者之间必定存在某种良好的协同作用,在催化剂的作用下能有效促进不饱和烃转化为烷烃。

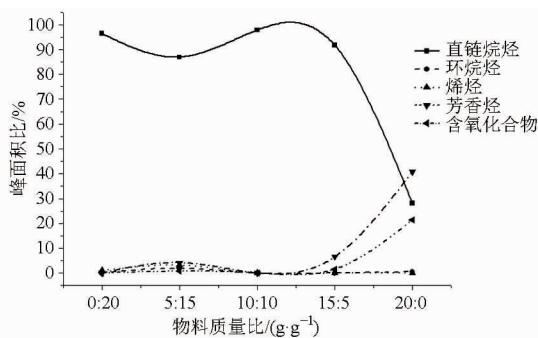


图4 不同物料质量比下废油脂与聚乙烯共裂解液体产物中不同种类化合物的GC-MS峰面积比例

Fig. 4 Percentage of TIC peak areas of different compounds in liquid products from catalytic pyrolysis of waste oil and polyethylene at different material feeding ratio

## 2.2 废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解机理推断

不同裂解条件下生成气体产物组成相似,主要包括H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>。在较优制备条件(反应温

度430℃、反应时间40 min、催化剂质量分数15%、废植物油脂与废聚乙烯塑料质量比为1:1)时裂解气体产物中H<sub>2</sub>为25.40%,CO为6.78%,CH<sub>4</sub>为25.18%,CO<sub>2</sub>为9.39%。

裂解气体中H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>含量较高,CO和CO<sub>2</sub>含量相对较少,推断其中CO和CO<sub>2</sub>主要来源于油脂中脂肪酸酯的脱羧,H<sub>2</sub>主要来源于聚乙烯热解无规则断裂的自由基反应,CH<sub>4</sub>主要来源于CO和CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>甲烷化反应<sup>[20]</sup>。结合裂解液体成分分析,聚乙烯分子链中有较多的氢原子,容易发生链转移,因此链传播难以进行,产物中出现一些不同链长的低聚体(烯烃或烷烃)。聚乙烯裂解容易形成自由基和末端烯烃等中间体,自由基可以通过链的终止反应形成完整的烃链,但是共裂解液体产物中烯烃和芳香烃的含量极少,因此推断废植物油脂与废聚乙烯塑料在ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化作用下发生协同加氢反应,提高了裂解液体的饱和度。目前相关的机理研究甚少,还有待进一步探讨。

### 2.3 裂解液体成分分析及性能测定

选取适宜的制备条件,反应温度430℃、反应时间40 min、催化剂质量分数15%,废植物油脂与废聚乙烯塑料质量比为1:1时,液体产物产率为65.9%。经GC-MS分析,主要烃类停留时间及峰面积比列于表3。裂解液体饱和烃类产物峰面积比

表3 废植物油脂与废聚乙烯共裂解液体产物停留时间和峰面积比

Tab. 3 Residence time and percentage of TIC peak areas of liquid products from catalytic pyrolysis of waste oil and polyethylene

烃类	停留时间/min	峰面积比/%
癸烷	5.08	2.26
十一烷	6.76	3.74
十二烷	8.35	4.91
十三烷	9.84	6.92
十四烷	11.24	7.89
十五烷	12.57	8.93
十六烷	13.81	7.16
十七烷	15.00	9.05
十八烷	16.12	5.50
十九烷	17.19	6.63
二十烷	18.21	5.46
二十一烷	19.19	6.14
二十二烷	20.12	4.38
二十三烷	21.02	4.82
二十四烷	21.89	3.85
二十五烷	22.72	3.02
二十六烷	23.52	3.16
二十七烷	24.29	2.19
二十八烷	25.04	1.84
二十九烷	18.21	5.46

例接近 100%, 其中 97.85% 为直链烷烃, 是制备高品质燃油的重要原料。测定了裂解燃油的密度、运动黏度、热值、冷凝点及冷滤点等性能, 并将裂解燃油与生物柴油<sup>[21]</sup>及 0 号柴油对比, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 废植物油脂与废聚乙烯塑料裂解燃油热值明显高于生物柴油与 0 号柴油, 密度和运动黏度符合 0 号柴油的标准, 冷凝点和冷滤点均优于生物柴油, 低温流动性好, 进一步改善能直接使用。从燃油性能分析可知废植物油脂与废聚乙烯塑料催化裂解是制备高质量可再生燃油的有效途径。

表 4 裂解燃油、生物柴油及 0 号柴油性能比较

Tab. 4 Property of product obtained in microwave pyrolysis oil compare with biodiesel and 0<sup>#</sup> diesel

性能	裂解燃油	生物柴油	0 号柴油
密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	848	885	820 ~ 860
运动黏度/( $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	3.31	4.50	3.00 ~ 8.00
热值/( $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )	46.2	38.0	43.0
冷凝点/ $^{\circ}\text{C}$	-18	-5	0
冷滤点/ $^{\circ}\text{C}$	-12	-5 ~ -10	4

### 3 结论

(1) 利用  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  多晶泡沫陶瓷催化剂, 催化废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油研究。考察温度、时间、催化剂用量、物料质量比等因素对废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解制备燃油的影响。得到适宜的制备条件, 反应温度  $430^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 40 min、催化剂质量分数 15%、物料质量比为 1:1, 在此条件下, 液体产物产率为 65.9%。GC-MS 分析表明, 裂解液体饱和烃类产物峰面积比例接近 100%, 其中 97.85% 为直链烷烃, 并初步推断了废植物油脂与废聚乙烯塑料共裂解机理。

(2) 测定了裂解燃油的密度、运动黏度、热值、冷凝点及冷滤点等性能, 并将裂解燃油与生物柴油及 0 号柴油对比, 裂解燃油热值明显高于生物柴油与 0 号柴油, 密度和运动黏度符合 0 号柴油的标准, 冷凝点和冷滤点均优于生物柴油, 低温流动性好, 进一步改善能直接使用。从燃油性能分析可知废植物油脂与废聚乙烯塑料催化裂解是制备高质量可再生燃油的有效途径。

### 参 考 文 献

- 刘玉环, 王允圃, 王应宽, 等. 微波裂解光皮树油皂化物脱羧制备烃类燃料研究[J]. 农业机械学报, 2012, 43(2): 106 - 111.  
Liu Yuhuan, Wang Yunpu, Wang Yingkuan, et al. Microwave-assisted pyrolysis of swida wilsoniana fruit oil soap for preparing renewable hydrocarbon fuel via selective decarboxylation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(2): 106 - 111. (in Chinese)
- 陈洁, 蒋剑春, 聂小安, 等. 催化裂解与催化酯化工工艺耦合制备桐油基类石化柴油燃料[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(2): 25 - 29.  
Chen Jie, Jiang Jianchun, Nie Xiaohan, et al. Diesel-like fuel obtained from tung oil using pyrolysis and esterification coupling[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2012, 32(2): 25 - 29. (in Chinese)
- Conesa J A, Font R, Marcilla A, et al. Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor[J]. Energy & fuels, 1994, 8(6): 1238 - 1246.
- Walendziewski J, Steining M. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines[J]. Catalysis Today, 2001, 65(2): 323 - 330.
- Artetxe M, Lopez G, Elordi G, et al. Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(43): 13915 - 13923.
- Wang Weicheng, Thapaliya Nirajan, Campos Andrew, et al. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermocatalytic decarboxylation[J]. Fuel, 2012, 95(1): 622 - 629.
- Almeida Tarciana M, Bispo Mozart D, Cardoso Anne R T, et al. Preliminary studies of bio-oil from fast pyrolysis of coconut fibers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(28): 6812 - 6821.
- Abnisa Faisal, Arami-Niya Arash, Daud WMA Wan, et al. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes[J]. Bioenergy Research, 2013, 6(2): 830 - 840.
- Wang Congxin, Liu Qianhe, Song Jie, et al. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst[J]. Catalysis Today, 2014, 234: 153 - 160.
- Congxin W, Qianhe L, Xuebin L, et al. Influence of reaction conditions on one-step hydrotreatment of lipids in the production of iso-alkanes over Pt/SAPO-11[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(6): 1128 - 1138.
- Zhang Haiping, Lin Hongfei, Zheng Ying. The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160 - 161: 415 - 422.

- 5 Montazar A, Sadeghi M. Effects of applied water and sprinkler irrigation uniformity on alfalfa growth and hay yield [J]. *Agricultural Water Management*, 2008, 95(11): 1279 – 1287.
- 6 Al-Gaadi K A, Patil V C, Madugundu R, et al. Response of alfalfa to precision fertigation in Saudi Arabia [C] // 9th European Conference on Precision Agriculture, The Netherlands; Wageningen Academic Publishers, 2013; 737 – 743.
- 7 Lamm F R, Harmoney K R, Aboukheira H A, et al. Alfalfa production with subsurface drip irrigation in the central great plains [J]. *Transactions of the ASABE*, 2012, 55(4): 1203 – 1212.
- 8 于亚军, 李军, 贾志宽, 等. 旱作农田水肥耦合研究进展 [J]. *干旱地区农业研究*, 2005, 22(3): 220 – 224.  
Yu Yajun, Li Jun, Jia Zhikuan, et al. Research progress of water and fertilizer coupling on dry land [J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2005, 22(3): 220 – 224. (in Chinese)
- 9 肖自添, 蒋卫杰, 余宏军. 作物水肥耦合效应研究进展 [J]. *作物杂志*, 2007(6): 18 – 22.
- 10 曾庆飞, 贾志宽, 韩清芳, 等. 施肥对苜蓿生产性能及品质影响的研究综述 [J]. *草业科学*, 2005, 22(7): 8 – 15.  
Zeng Qingfei, Jia Zhikuan, Han Qingfang, et al. Review on the effect of fertilization on the production and quality [J]. *Pratacultural Science*, 2005, 22(7): 8 – 15. (in Chinese)
- 11 谢勇, 孙洪仁, 张新全, 等. 坝上地区紫花苜蓿氮、磷、钾肥料效应与推荐施肥量 [J]. *中国草地学报*, 2012, 34(2): 52 – 57.  
Xie Yong, Sun Hongren, Zhang Xinquan, et al. Effects of N, P and K fertilizer on alfalfa and recommend fertilizer rate in Bashang Area [J]. *Chinese Journal of Grassland*, 2012, 34(2): 52 – 57. (in Chinese)
- 12 de Oliveira W S, Oliveira P P A, Corsi M, et al. Alfalfa yield and quality as function of nitrogen fertilization and symbiosis with *Sinorhizobium meliloti* [J]. *Scientia Agricola*, 2004, 61(4): 433 – 438.
- 13 GB/T 19797—2012 农业灌溉设备 中心支轴式和平移式喷灌机水量分布均匀度的测定 [S]. 2012.
- 14 Allen R G, Pereira L S, Raes D, et al. Crop evapotranspiration guidelines for computing crop water requirements—FAO irrigation and drainage paper 56 [C] // FAO, 1998.
- 15 孙启忠, 玉柱, 赵淑芬. 紫花苜蓿栽培关键技术 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2008: 2 – 33.
- 16 蔡国军, 张仁陟, 柴春山. 半干旱黄土丘陵区施肥对退耕地紫花苜蓿生物量的影响 [J]. *草业学报*, 2012, 21(5): 204 – 212.  
Cai Guojun, Zhang Rendou, Chai Chunshan. Effect of fertilization on biomass of alfalfa in returned farmland in semiarid loess hilly area [J]. *Acta Prataculture Sinica*, 2012, 21(5): 204 – 212. (in Chinese)
- 17 Silva L L. The effect of spray head sprinklers with different deflector plates on irrigation uniformity, runoff and sediment yield in a Mediterranean soil [J]. *Agricultural Water Management*, 2006, 85(3): 243 – 252.
- 18 郑和祥, 李和平, 白巴特尔, 等. 紫花苜蓿中心支轴式喷灌综合节水技术集成模式 [J]. *内蒙古水利*, 2014(3): 11 – 12.
- 19 万素梅, 胡守林, 张波, 等. 不同紫花苜蓿品种产草量及营养成分研究 [J]. *西北农业学报*, 2004, 13(1): 14 – 17.  
Wan Sumei, Hu Shoulin, Zhang Bo, et al. The study on hay yield and nutrition of alfalfa cultivars [J]. *Acta Agricultural Boreali-occidentails Sinica*, 2004, 13(1): 14 – 17. (in Chinese)
- 20 郑子英, 卢利坤, 玛丽亚. 苜蓿施肥试验 [J]. *新疆畜牧业*, 1994(1): 16 – 19.

(上接第 181 页)

- 12 Ječzmionek L, Porzycka-Semczuk K. Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over NiMo hydrotreatment catalyst. Part II: thermal effects—experimental results [J]. *Fuel*, 2014, 128: 296 – 301.
- 13 Kimura T, Imai H, Li Xiaohong, et al. Hydroconversion of triglycerides to hydrocarbons over Mo-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under low hydrogen pressure [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(11): 1175 – 1181.
- 14 Sharma B K, Moser B R, Vermillion K E, et al. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 122: 79 – 90.
- 15 Bagri R, Williams P T. Catalytic pyrolysis of polyethylene [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 63(1): 29 – 41.
- 16 Zhang Xuesong, Lei Hanwu, Yadavalli G, et al. Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5 [J]. *Fuel*, 2015, 144: 33 – 42.
- 17 Abbas-Abadi M S, Haghghi M N, Yeganeh H. Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 109: 90 – 95.
- 18 Liu Mi, Zhuo Jiankun, Xiong Sijian, et al. Catalytic degradation of high-density polyethylene over a clay catalyst compared with other catalysts [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(9): 6038 – 6045.
- 19 王允圃, 刘玉环, 刘仕涛, 等. 一种用于生产生物柴油的氧化钴催化剂及制备方法和应用: 中国, CN201410002106.5 [P]. 2014-4-30.
- 20 Sergeev G B. *Nanochemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2006.
- 21 Herskowitz Mordechay. Reaction system for production of diesel fuel from vegetable and animals oils; USA, US 2008/0066374 A1 [P]. 2008-04-20.