



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17004

Пиролиз пластиковых отходов. Обзор***Н. Ю. Ковалева***[✉], ***Е. Г. Раевская***, ***А. В. Рошин***

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: nkova@bk.ru

Поступила в редакцию: 01.04.2020 г., после доработки: 08.05.2020 г., принята в печать: 14.05.2020 г.

Аннотация – Проблема утилизации пластиковых отходов чрезвычайно актуальна и имеет глобальное значение, поскольку мировое производство пластмасс имеет устойчивую тенденцию к росту. В настоящее время в мире производится порядка 400 млн т различных видов пластмасс, и, по прогнозам, к 2050 г. всего около 12000 млн т накопленных пластиковых отходов будет выброшено на свалки или в окружающую среду. При этом полимеры практически не разлагаются и не гниют, что значительно усугубляет сложившуюся ситуацию. Перспективным методом утилизации этих отходов является пиролиз, выгодно отличающийся от известных способов утилизации и имеющий дополнительное преимущество с точки зрения возможности преобразования пластиковых отходов в различные виды топлива (кокс, жидкое углеводородное и газообразное топливо). В обзоре обобщены сведения о видах пиролиза полимеров, механизме процесса, образующихся продуктах, их составе и наиболее используемых катализаторах. Сделан акцент на сравнительный анализ двух основных типов пиролиза термического (некаталитического) и каталитического. Приведены характеристики, пути и перспективы использования продуктов пиролиза пластиковых отходов. Представлено краткое изложение существующих проблем и препятствий, влияющих на развитие различных способов получения топлива при пиролизе.

Ключевые слова: пластиковые отходы, термический пиролиз, каталитический пиролиз, катализаторы, продукты пиролиза, углеводороды, топливо.

Plastic waste pyrolysis – a review***Natalia Yu. Kovaleva***[✉], ***Elena G. Raevskaya***, and ***Alexander V. Roshchin***

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: nkova@bk.ru

Received: April 1, 2020, Revised: May 8, 2020, Accepted: May 14, 2020

Abstract – The problem of utilization of plastic waste is extremely urgent at a global scale, since the world production of plastics demonstrates a trend of steady growth. Currently, about 400 million tons of various types of plastics are produced in the world, and, according to the expert forecasts, by 2050, about 12,000 million tons of accumulated plastic waste will be dumped in landfills or in the environment. It is noteworthy that the polymers are hardly decomposed and practically do not rot, which significantly aggravates the environmental situation. A promising

method for the disposal of plastic wastes is pyrolysis, which compares favorably with the known methods of plastic waste utilization and has an additional advantage in terms of the possibility of converting plastic waste into various types of fuel (coke, liquid hydrocarbon and gaseous fuels). The review summarizes literature data related to polymer pyrolysis types, main underlying mechanisms, resulting products, their composition and the most frequently used catalysts. A special emphasis is placed on the comparative analysis of the two main types of pyrolysis, i.e. thermal (non-catalytic) and catalytic pyrolysis. The key characteristics, ways and future prospects of using the products of pyrolysis of plastic waste are presented. A summary of the existing problems and barriers affecting the development of various methods of obtaining pyrolysis fuel is given.

Keywords: plastic waste, thermal pyrolysis, catalytic pyrolysis, catalysts, pyrolysis products, hydrocarbons, fuel.

ВВЕДЕНИЕ

Серьезной проблемой глобального уровня являются отходы из пластмасс ввиду постоянного роста производства и широкого использования синтетических полимеров (пластиков) во всем мире (рис. 1). Изделия из полимеров практически не разлагаются и не гниют, в связи, с чем утилизация пластиковых отходов приобретает первостепенное значение.

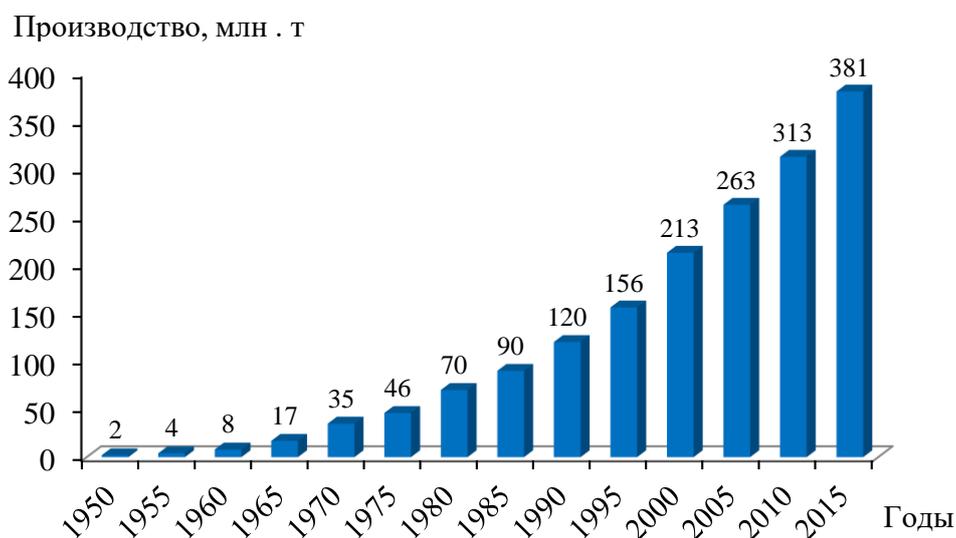


Рис. 1. Годовое производство полимерных материалов и волокон в мире 1950 – 2015 гг.

Fig. 1. Annual global polymer resin and fiber production in million metric tons [1–4].

Мировое производство полимерных материалов увеличилось от 2 млн т в 1950 году до 380 млн т в 2015 году, при этом совокупный годовой темп роста составил 8,4% (рис. 1), что примерно в 2,5 раза выше, чем среднегодовой объем мирового валового внутреннего продукта за этот период [1, 2]. Общее количество полимерных материалов и волокон, изготовленных с 1950 по 2015 годы, составляет 7800 млн т. Половина этого объема – 3900 т – была произведена всего за последние 13 лет. Сегодня на долю одного Китая приходится 28% мирового производства полимеров и 68% мирового производства полипропиленового и акрилового волокна [2–4].

Биопластики или биоразлагаемые пластики в настоящее время имеют общую производственную мощность всего 4 млн т [5] и в этом обзоре не рассматриваются.

Производство пластмасс имеет устойчивую динамику к росту на всем протяжении их существования, и, если рост объема производства продолжится в таком же темпе, то к концу 2050 года будет произведено 26000 млн т полимеров, 6000 млн т полипропиленовых и акриловых волокон. Прогноз глобальных тенденций в области переработки, сжигания и утилизации пластиковых отходов до 2050 года предполагает, что 9000 млн т пластиковых отходов будет переработано, 12000 млн т сожжено, а еще 12000 млн т выброшено на свалку или в природную среду [6].

На рисунке 2 представлено распределение по типам полимеров и областям их применения в различных отраслях промышленности, рассчитанное на основе данных по Европе, США, Китаю и Индии с 2002 по 2014 гг. [1, 2, 7–12]. Характер этого распределения в разных странах и регионах примерно одинаковый. Как видно из рисунка, полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) в основном используются для производства упаковки, а поливинилхлорид (ПВХ) – в строительстве. Более 50% полистирола (ПС) используется примерно в равных долях для производства упаковочных и строительных материалов.

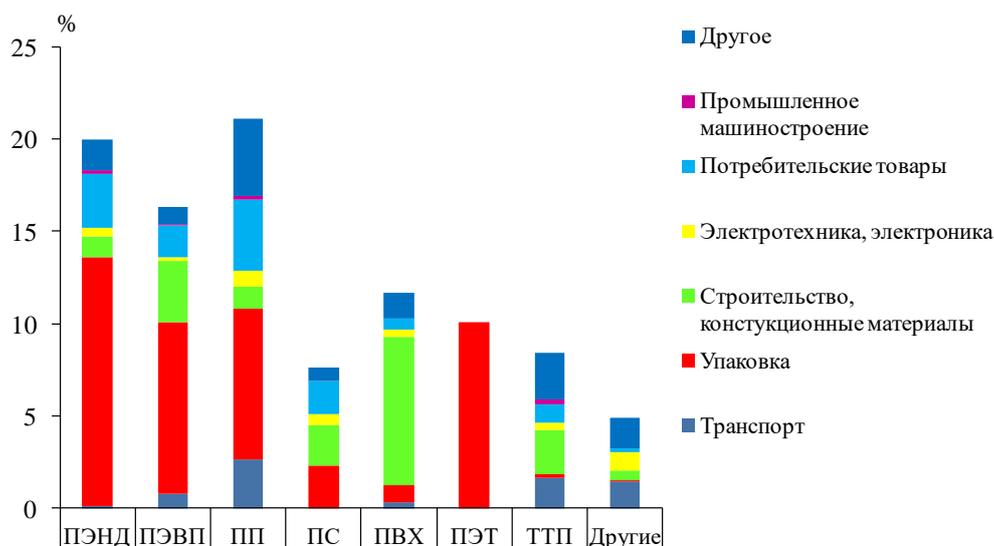


Рис. 2. Доля общего производства полимерных материалов в зависимости от типа полимера и области промышленного использования, ТПП – термореактивные полимеры, термопласты, полиуретаны.

Fig. 2. Share of total polymer resin production according to polymer type and industrial use sector.

На рисунке 3 представлены данные 2015 года по производству различных видов полимеров и количеству образующихся отходов [6]. Общий годовой объем производства всех видов полимеров в 2015 году составил 382 млн т, а общий годовой объем образовавшихся пластиковых отходов в этом же году составил 285 млн т.

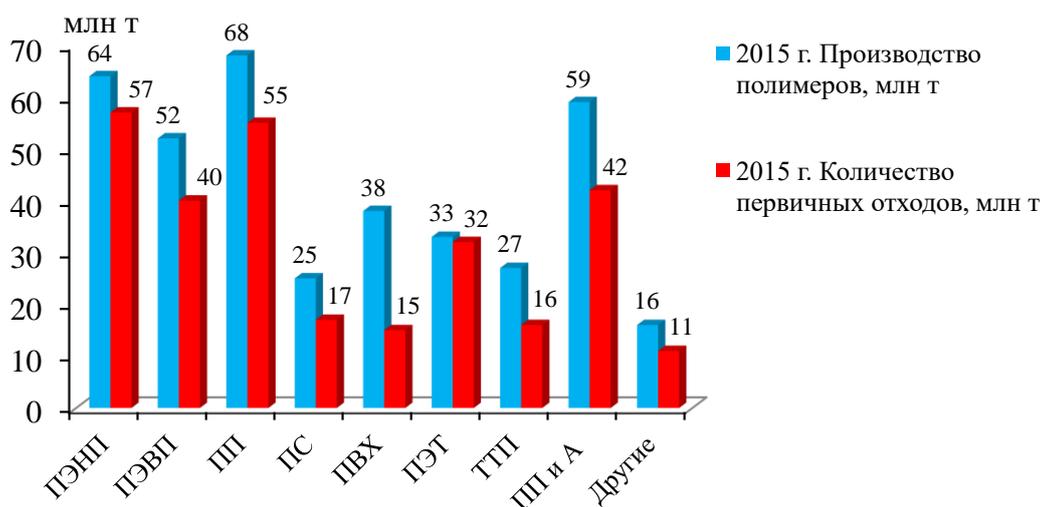


Рис. 3. Мировое первичное производство пластиков и образование первичных отходов по типам полимеров в 2015 г. ПП и А – полипропиленовые и акриловые волокна.

Fig. 3. Global primary plastics production and primary waste generation in 2015 according to polymer type.

Многие исследователи разрабатывали различные способы переработки пластиковых отходов с получением из них энергии. К ним относятся, прежде всего, методы термохимической переработки: сжигание [13, 14], газификация [15–17], плазменная газификация [18, 19], пиролиз [20–22], гликолиз [23, 24], гидролиз [25, 26], аминализ [27] и гидрирование [28]. Конечным результатом применения этих способов является получение топливных продуктов, которые могут быть использованы для производства тепла и электроэнергии.

В настоящее время одним из наиболее надежных решений проблемы переработки пластиковых отходов с получением топливных продуктов среди способов термохимического разложения является пиролиз. Дополнительное преимущество пиролиза состоит в том, что присутствующая во вторичном полимерном сырье неорганическая часть, не подвергается разрушению и ее можно отделить от органических веществ, оставляя в твердой фракции, что делает возможным ее извлечение для дальнейшего применения. Пиролиз пластиков, как правило, проводится при высокой температуре в диапазоне 500–800°C, в результате образуется продукт в виде широкого спектра углеводородов практически без выделения токсичных или вредных газов, как это бывает при сжигании отходов. Кроме того не производятся сточные воды из системы газоочистки. Все это делает процесс пиролиза одной из основных альтернатив традиционной переработке отходов [29, 30].

При помощи пиролиза можно перерабатывать такие не поддающиеся утилизации материалы, как отходы резины, шины, медицинские отходы и др.

Целью этой статьи является обзор литературы, относящейся к утилизации пластиковых отходов методом пиролиза и возможному использованию образующихся продуктов пиролиза для получения топлива. В статье представлены сведения о видах пиролиза, механизме разложения полимерных материалов в процессе пиролиза, образующихся продуктах, их составе и наиболее часто используемых катализаторах. Сделан акцент на сравнительный

анализ двух основных типов пиролиза термического (некаталитического) и каталитического.

Также в этом исследовании обсуждаются последние тенденции в получении топлива в процессе пиролиза пластиковых отходов и модификации используемых катализаторов. Приведены характеристики, пути и перспективы использования продуктов пиролиза. Представлено краткое изложение текущих проблем и препятствий, влияющих на различные пути производства топлива при пиролизе.

ПИРОЛИЗ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

В этой статье под пиролизом подразумевается термохимическая конверсия сырья на основе отходов без участия кислорода или воздуха при повышенных температурах (450–800°C). Основными продуктами процесса пиролиза являются кокс, пиролизное масло и газ. В данном случае горючая составляющая значительно превышает по содержанию негорючую. Выход продуктов и их соотношение зависит от качественного состава сырья, температуры, давления, времени пребывания в реакторе, типа реактора.

На рисунке 4 представлена принципиальная схема процесса каталитического пиролиза пластиковых отходов. Процесс можно разделить на три основные стадии: подготовка отходов, процесс пиролиза и разделение полученных продуктов.

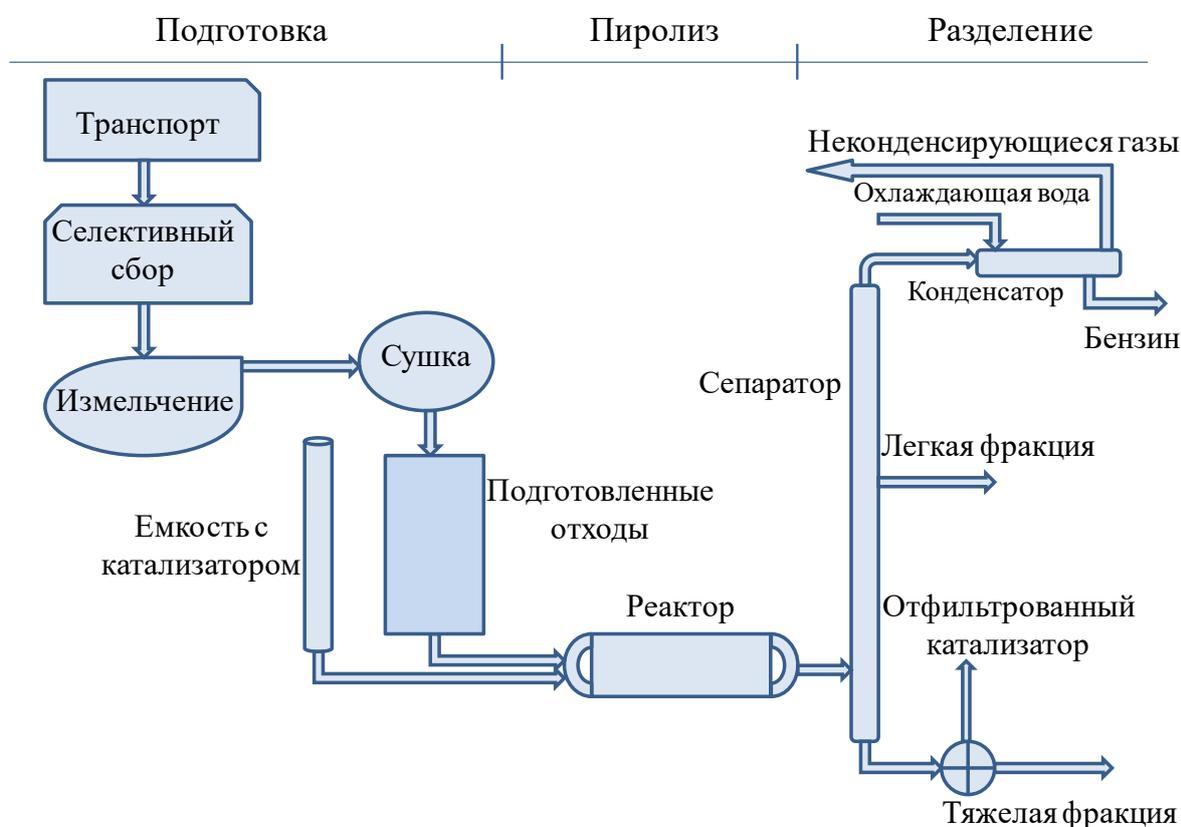


Рис. 4. Принципиальная схема процесса каталитического пиролиза пластиковых отходов.

Fig. 4. Principal scheme of plastic waste catalytic pyrolysis.

Механизмы распада углеводородных макромолекул

Пиролиз определяется как реакция химического разложения, вызванная тепловой энергией в отсутствие воздуха (кислорода). Дegrадация пластика достигается в результате нагревания при высокой температуре (500–800°C), при этом макромолекулы распадаются на более мелкие фрагменты, состоящие из ценных смесей углеводородов (в виде газа, жидкости и твердого вещества). Таким образом, в процессе пиролиза, когда подводимое количество тепла превышает энергию диссоциации различных связей, происходит их разрыв.

Статистический разрыв связей макроцепи

Поскольку все связи С – С имеют одинаковую прочность, то основная цепь полимера разрывается случайным образом (рис. 5а). Этот тип разрыва типичен для полиэтилена (ПЭ). При этом по свободнорадикальному механизму образуются более короткие цепочки алканов, алкенов и алкадиенов.

Структура полипропилена (ПП) аналогична структуре ПЭ, за исключением того, что первый имеет разветвленные метильные группы вдоль своей основной цепи, что превращает каждый второй атом углерода в третичный, поскольку он содержит метильную группу. Это приводит к расщеплению углеродной цепи, преимущественно между вторичными и третичными атомами углерода.

Отрыв боковых групп в макроцепи

При отрыве боковых групп от основной цепи основная цепь становится полиненасыщенной. Так, при пиролизе поливинилхлорида разложение ПВХ начинается при температуре около 250°C с удаления HCl, что приводит к образованию цепи сопряженных двойных связей (рис. 5б). Сопряженная цепь случайным образом разрывается на связи С – С, что приводит к образованию ароматических соединений, таких как бензол, толуол, стирол и т.д. Полимеры, имеющие сходную структуру, такие как поливинилацетат, подвергаются этому же типу расщепления, что приводит к образованию полиненасыщенной основной цепи.

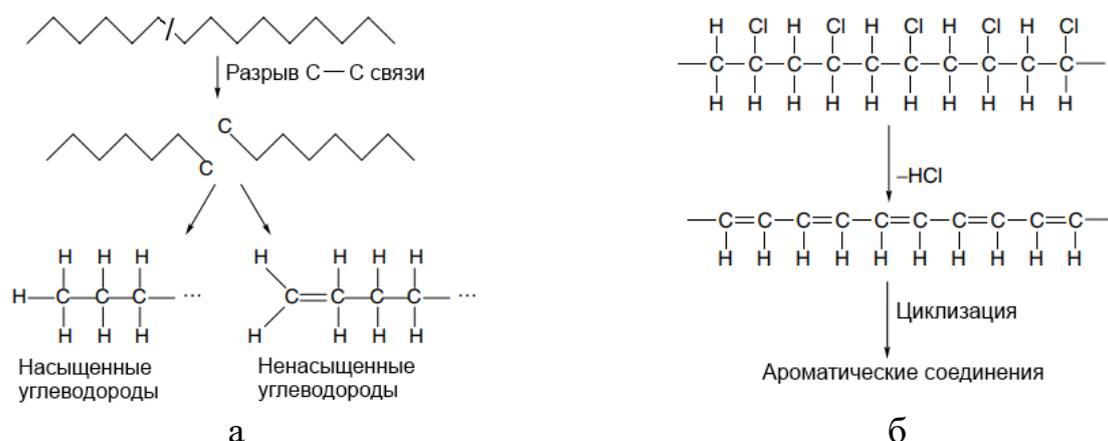


Рис. 5. Механизм пиролиза полимеров: а – статистическая деструкция; б – отрыв боковых групп.

Fig. 5. Polymer pyrolysis mechanism: random destruction (a); side group elimination (b).

Разрыв макроцепи по концевым группам

Разрыв макроцепи по концевым группам протекает по свободнорадикальному механизму, при этом полимер разлагается до мономера (рис. 6). В ПММА существуют различные виды связей. Связи С – Н и С = О обладают высокими значениями энергии диссоциации, тогда как энергии диссоциации связей С – О и С – С сопоставимы, поэтому сначала расщепляется связь С – С на четвертичном углероде, что приводит к образованию мономера.

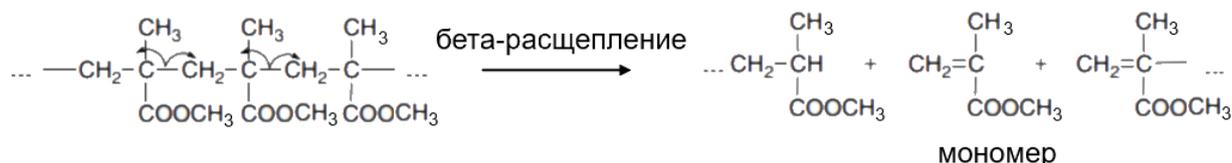


Рис. 6. Разрыв макроцепи (деполимеризация) полиметилметакрилата (ПММА) по концевым группам.

Fig. 6. Chain end depolymerization of polymethylmethacrylate (PMMA).

Распад макромолекул может одновременно происходить по нескольким механизмам. Тип реакции распада полностью определяется энергией связей в молекулах.

ВИДЫ ПИРОЛИЗА

Термический пиролиз (некаталитический)

Как правило, процесс термического пиролиза проводится при высокой температуре в диапазоне 500–800°C, что приводит к образованию летучей фракции, которая может быть далее разделена на конденсируемое жидкое топливо и неконденсирующиеся углеводородные газы, твердый кокс или другие твердые остатки. Точный состав топливной фракции, извлеченной в результате пиролиза, зависит от свойств сырья [31, 32] и условий, при которых осуществляется процесс: температура [32–38], давление и время пребывания в реакторе [39–42], конструкция реактора [43–55].

В таблице 1 приведены результаты исследований характеристик различных пластмасс, полученных методом термогравиметрического анализа. Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что пластмассы имеют высокий потенциал для получения из них достаточно большого количества жидкого топлива путем термического пиролиза.

Термический пиролиз - это эндотермический процесс, в котором катализаторы не используются. Процесс протекает по трем основным механизмам, описанным выше. Ранее интенсивно использовался пиролиз различных типов полимеров, таких как ПП, ПЭ и полистирол ПС [57]. Однако исследования термического пиролиза таких материалов, как полиэтилентерефталат (ПЭТ), ПВХ, полиуретан и ПММА, были немногочисленными [66].

Таблица 1. Термогравиметрический анализ некоторых типов пластиков

Table 1. Proximate thermogravimetric analysis of various plastics

Тип пластика	Влажность, % вес.	Зола, % вес.	Летучие вещества, % вес.	Связанный углерод, % вес.	Источник
ПЭНП	0,30	0,00	99,70	0,00	[56]
	-	0,40	99,60	-	[57]
	0,03	0,12	99,85	0	[58]
ПЭВП	0,00	0,18	99,81	0,01	[59]
	0,00	1,40	98,57	0,03	[60]
	0,01	0,22	99,77	0	[58]
ПП	0,15	3,55	95,08	1,22	[61]
	0	0,36	99,64	0	[58]
	0,18	1,99	97,85	0,16	[60]
ПЭТ	0,46	0,02	91,75	7,77	[62]
	0,22	6,83	86,75	6,2	[58]
	0,61	0,00	86,83	13,17	[60]
ПВХ	0,80	0,00	93,70	6,30	[63]
	0,74	0,00	94,82	5,19	[60]
	0	9,11	85,77	5,12	[58]
ПС	0,25	0,00	99,63	0,12	[64]
	0,30	0,00	99,50	0,20	[56]
	0	0,22	99,78	0	[58]
Полиамид	0,00	0,00	99,78	0,69	[65]

Термический пиролиз полистирола происходит легче, чем пиролиз ПП, ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и высокой плотности ПЭВП, поскольку эти полимеры разлагаются при более высокой температуре, т.е. имеют более высокую энергию активации разложения (табл. 2). Кроме того, термический пиролиз ПЭНП и ПЭВП без использования катализатора приводит к образованию воска, а не жидкого масла [67].

Таблица 2. Энергия активации разложения индивидуальных полимеров и смешанных пластиковых отходов при изо- и неизотермических режимах [37]

Table 2. Energy activation of various forms of polymers and mixed plastic waste under iso- and non-isothermal conditions [37]

Полимеры	Энергия активации, кДж/моль		Скорость нагрева при неизотермическом режиме, °С/мин
	При изотермическом режиме	При неизотермическом режиме	
ПС	136	168	25
ПЭНП	285	220	37
ПЭВП [68]	-	422	20
	-	470	50
ПП	169	154	30
ПЭТ	161	118	40
Смешанные пластиковые отходы	250	187	30

При термическом пиролизе пластмасс образуется пиролизное масло, содержащее соединения с довольно длинными углеводородными цепями [69], с

низким октановым числом и с высоким содержанием твердых остатков [70]. Также сообщалось, что это масло содержит различные примеси, такие как азот, сера, фосфор и хлор [71].

При термическом пиролизе ПП конечный продукт содержит ненасыщенный углеводород, что указывает на то, что основными реакциями пиролиза являются реакции межмолекулярного переноса водорода и β -диспропорционирования. Поскольку при пиролизе ПЭНП также происходят β -диспропорционирование и реакции межмолекулярного переноса водорода, то повышенное содержание бензиновой и дизельной фракций в жидких продуктах, образующихся в результате термического крекинга, явно свидетельствует о том, что это один из лучших способов превращения отходов пластмасс в продукты для получения энергии [72]. Термический пиролиз ПЭВП дает жидкий продукт при температуре выше 450°C [73].

Таким образом, при термическом пиролизе на конечный результат процесса по-разному влияют состав сырья, выбранная температура, давление, время пребывания и конструкция реактора. Однако основной тенденцией является получение жидкого продукта, который содержит соединения с более длинной углеродной цепью, чем при пиролизе в присутствии катализатора, имеет невысокое качество и более низкое октановое число. Термический пиролиз для завершения процесса требует более высокой рабочей температуры и большей продолжительности и приводит к более высокому выходу жидкой фракции 58–79,3%, на втором месте газ 17,7–34% и затем кокс 0,8–14% (табл. 3). В случае термического пиролиза, конечный продукт требует дополнительной обработки для повышения его качества.

Каталитический пиролиз пластиковых отходов

Проведенные научные исследования показали хорошую перспективу использования каталитического процесса пиролиза для превращения отходов пластмасс в жидкое топливо. Получаемое топливо имеет улучшенное качество, при этом процесс пиролиза происходит при более низкой температуре и более коротком времени реакции по сравнению с термическим пиролизом (таблица 3). Кроме того, в случае каталитического процесса правильный выбор подходящего катализатора дает возможность не только значительно снизить температуру реакции, но также управлять выходом и соотношением компонентов продукта [74].

Катализатор снижает энергию активации и, следовательно, увеличивает скорость реакции разложения пластиков. Катализатор также влияет на состав продукта и имеет более высокую селективность в отношении желаемых химических веществ [75]. Использование катализатора снижает затраты энергии из-за низкотемпературных реакций при пиролизе и дает возможность коммерческого применения процесса пиролиза.

Типы катализаторов

Катализаторы бывают двух видов - гомогенные и гетерогенные. Основным недостатком гомогенных катализаторов является сложное отделение

от реакционной смеси после реакции, тогда как гетерогенные катализаторы легко отделяются, поскольку они находятся в твердом состоянии.

Часто применяемые $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $TiCl_3$ являются сильными кислотами Льюиса и действуют как акцепторы электронных пар. Они могут растворяться в расплавленном полимере и изменять распределение заряда полимерной цепи с образованием карбокатиона [76, 77]. Использование $AlCl_3$ в качестве гомогенного катализатора привело к более низкой температуре процесса и более высокому выходу газообразного продукта, но к более низкой селективности по мономеру по сравнению с некаталитическим процессом [78].

В настоящее время основным направлением исследований в области каталитического пиролиза остается разработка гетерогенных катализаторов. В литературе приводятся исследования достаточно большого количества гетерогенных катализаторов, таких как цеолиты, нанокристаллический цеолит (HUSY, n-HZSM-5, H β , HMOR), кремнезем-глинозем, глинозем, катализаторы псевдооживленного крекинга (FCC), MCM-41, цементный порошок [44], глина/песок, каолин [79], SBA-16, оксиды металлов, молекулярные сита и т.д. Наибольшее влияние на процесс пиролиза оказывают кислотные свойства, размер пор и площадь поверхности катализатора. Все перечисленные выше катализаторы имеют разные свойства и по-разному влияют на скорость реакции, состав продукта и другие параметры [75]. Механизм крекинга, который определяется кислотностью и плотностью кислотных центров на поверхности катализатора, включает образование карбокатиона с изомеризацией, β -расщеплением, случайным разрывом связей, олигомеризацией/алкилированием, переносом водорода и образованием ароматических соединений [80]. Кислотность гетерогенных кристаллических катализаторов определяется центрами кислот Льюиса и Бренстеда, которые, как полагают, находятся внутри пор материала [81], поэтому размер пор катализатора должен быть достаточно большим. Центры с высокой кислотностью на поверхности катализатора приводят к образованию изомеризованного продукта посредством передачи иона водорода на полиолефин.

Несмотря на то, что аморфный ZSM-5, Y цеолиты, кремнезем-глинозем и другие различные кислотные катализаторы, широко используются в промышленности, они нежелательны из-за высокой стоимости их производства, невозможности их регенерации, вследствие чего требуется их утилизация. В последние годы много внимания уделяется глинистым катализаторам, которые являются более экологичными, легко регенерируются практически без потери активности и снижают стоимость процесса.

Для повышения качества и выхода продуктов пиролиза были использованы различные катализаторы, такие как FCC [82], HZSM-5 [66], природный цеолит [83], красный шлам (Red Mud) [84], ZSM-5 [84] $Cu-Al_2O_3$ [85], $Co-Mo/Z$ [86], цеолит- β [87], $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ [88] и Fe_2O_3 [89].

Модификация катализаторов

В последнее время исследователи проявляют большой интерес к модификации катализаторов для достижения лучшего качества продуктов пиролиза.

1. Модификация мезопористых молекулярных сит MCM-41

Катализатор MCM-41 имеет очень большую площадь поверхности и четко определенный размер пор, обладает термической и химической стабильностью, но имеет довольно низкую кислотность, что является основным недостатком. Для улучшения свойств MCM-41 как катализатора, вводят кремний, алюминий, ванадий и др. Очень хорошие результаты были получены для Al-MCM-41. Введение таких металлов, как Ni, Al, Co, Mo, Fe и Cu, также улучшает каталитические свойства этих материалов [90].

2. Модификация цеолитов

а). Введение никеля в цеолит HZSM-5 увеличивает выход ароматических соединений и гидротермальную стабильность катализатора [91].

б). Путем десицикации и ионного обмена с La^{+3} при микроволновом облучении был получен новый тип цеолита ZSM-5, названный DeLaZSM-5. В этом катализаторе отношение Si/Al уменьшено, а площадь поверхности БЭТ и объем пор значительно увеличены. В результате процентное содержание пиролизного масла удалось увеличить, а процентное содержание газа и твердого остатка уменьшить по сравнению с исходным катализатором. При этом содержание олефина в жидкой фазе увеличилось, а доля ароматических продуктов уменьшилась, что объясняется большим количеством слабых кислотных центров [92].

в). При использовании для пиролиза полиолефинов катализатора ZSM-5, модифицированного Ga [93], жидкая фракция в продукте составила более 50%, при этом 80% из них составляли ароматические соединения в основном бензол, толуол, *o*-ксилол, *m*-ксилол и *p*-ксилол.

г). Щелочные и редкоземельные металлы увеличивают основность поверхности катализатора, что приводит к реакциям дегидрирования, тогда как переходные металлы изменяют распределение кислотных центров, что также приводит к реакциям дегидрирования. Эти реакции дегидрирования являются основной причиной образования легких олефинов [94].

д). При пиролизе бромированного полистирола с использованием катализаторов HZSM-5 и MCM-41, модифицированных Fe и Ni, выход масла уменьшился до 63,2 мас.% и 61,2 мас.%, соответственно, а выход газа до 20 мас.% увеличился. Эти катализаторы значительно повышают выходы ароматических соединений с двойными и одинарными кольцами [95].

3. Нанокристаллические цеолиты

Была изучена возможность применения нанокристаллических цеолитов для каталитического пиролиза пластмасс. В работе [96] были достигнуты более высокие выходы газообразных продуктов и более высокая селективность продуктов с нанокристаллическим катализатором HZSM-5 по сравнению с термическим крекингом. Высокий выход газообразных продуктов обусловлен ограничением размера пор наноцеолитов. Нанокристаллические цеолиты с

высокой активностью и селективностью по отношению к газообразным олефинам являются многообещающей альтернативой для химической переработки пластиковых отходов [97].

4. Модификация глин

Улучшение каталитических свойств глины осуществляют в основном путем введения металлов. Авторы работы [98] исследовали сшитые глины с нанесенным алюминием для переработки полиэтилена в углеводородное топливо. Общая конверсия была более 95%, выход жидкости составил более 70 мас.%. Даже регенерированные катализаторы давали 96% от общей конверсии и 67 мас.% выхода жидкости. Высокая способность к регенерации и сохранение почти такой же активности, как у свежего катализатора, является очень хорошим преимуществом для промышленного применения.

СРАВНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПЛАСТМАСС

В таблице 3 обобщены данные по выходу разных видов продуктов при термическом и каталитическом пиролизе пластмасс. Из таблицы видно, что при каталитическом пиролизе для всех катализаторов в разной степени является характерным увеличение выхода газообразных продуктов и снижение выхода жидких продуктов, а также снижение температуры пиролиза до 440–450°C по сравнению с некаталитическим пиролизом.

Таблица 3. Сравнение выхода продуктов при термическом и каталитическом пиролизе пластиковых отходов

Table 3. Product yield comparison of thermal versus catalytic pyrolysis of waste plastics

Сырье	Т, °С	Термический пиролиз, (Выход, %)			Катализатор	Количество катализатора % вес.	Каталитический пиролиз (Выход, %)			Ссылки
		жидк.	газ	кокс			жидк.	газ	кокс	
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	ZSM-5	10	56,9	40,4	3,2	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	Красный шлам	10	76,2	21,6	2,2	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	Красный шлам	10	57,0	41,3	1,7	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	ZSM-5	10	39,8	58,4	1,8	[84]
Бытовые пластиков. отходы	450	58	28	14	У-цеолит	50	52	36	12	[83]
Бытовые пластиков. отходы	450	58	28	14	природный цеолит	50	50	34	16	[83]
Промышл. пластиков. отходы	500	-	-	-	ZSM-5	10	41,5	8,6	49,9	[31]

На рисунке 7 показан состав образующихся в результате пиролиза газов, не конденсирующихся при 20°C. Газы, полученные как при каталитическом, так и некаталитическом пиролизе полипропилена состояли в основном из C3 углеводородов (55,9% и 54,6%).

Углеродная цепь полипропилена с наибольшей вероятностью разрывается на участке разветвления цепи, что приводит к образованию большого количества пропилена (30,0% и 30,1%) и пропана (25,9% и 24,5%). Также из рисунка видно, что количество образующихся алкенов немного выше, чем количество алканов с тем же числом атомов углерода. Образование изобутана (10,7% и 11,9%) происходит только в случае использования катализатора, что согласуется с данными других исследователей, сообщавших об эффекте изомеризации катализатора ZSM-5 [99–101]. Рассчитанные значения теплотворной способности газов составляли 45,9–46,6 МДж / кг, что достаточно для выработки энергии для потребления тепла при пиролизе [71].

В работе [102] приводится корреляция между теплотворной способностью (ННВ) выходами продуктов пиролиза в определенном интервале:

$$\text{ННВ} = 0.3536\text{FC} + 0.1559\text{VM} - 0.0078\text{ASH} \text{ (МДж/кг)},$$

где FC (связанный углерод) находится в интервале 1,0–91,5%, VM (летучие вещества) в интервале 0,92–90,6% и ASH (содержание золы в мас.% в пересчете на сухое вещество) в интервале 0,12–77,7%.

Основным преимуществом этой формулы является ее способность вычислять ННВ любого топлива просто из данных его термогравиметрического анализа. Это также может быть использовано при проверке данных на предмет возможных ошибок, когда полученные результаты значительно выходят за пределы прогнозируемых.

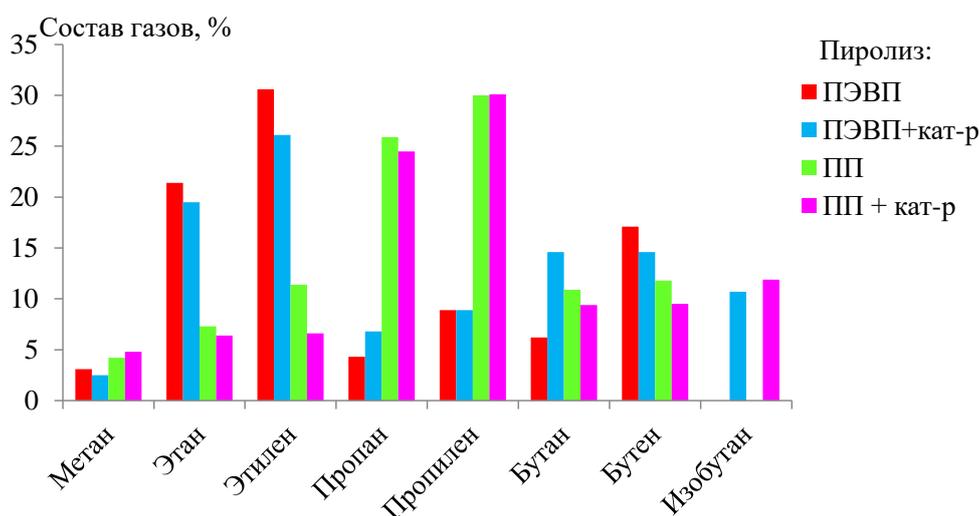


Рис. 7. Состав газов, полученных при термическом и каталитическом пиролизе ПЭВП и ПП [84]. Катализатор ZSM-5.

Fig. 7. Composition of gases obtained by thermal and catalytic pyrolysis of HDPE and PP [84]. Catalyst ZSM-5.

На рис. 8 представлены данные по составу тяжелых и легких фракций, образующихся при пиролизе ПЭВП и ПП. Хорошо видно, что изомеризация

углеродной цепи в основном происходит в присутствии катализаторов, при этом в случае полиэтилена количество разветвленных углеводородов ниже, чем в случае полипропилена.

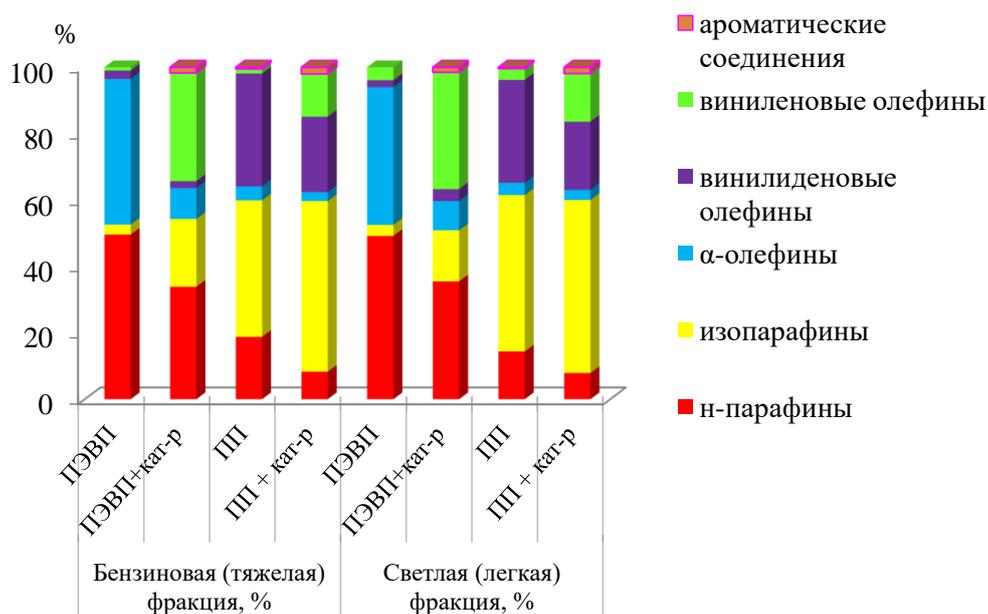


Рис. 8. Состав бензиновых и светлых (легких) фракций, образующихся при пиролизе ПЭВП и ПП [71].

Fig. 8. Composition of gasoline and light (oil) fractions formed during the pyrolysis of HDPE and PP [71].

Как было показано ранее другими исследователями, при термическом пиролизе полиолефинов примерно половина жидкого продукта приходится на олефины [103–110]. На рис. 8 общее содержание олефинов в бензиновой фракции находится примерно в одном диапазоне 38,1–47,6% в присутствии и отсутствии катализатора. Аналогичный результат был получен в случае легкой фракции, что указывает на то, что катализатор ZSM-5 не влияет на общее содержание олефинов. Важно отметить, что катализатор изменяет состав, как олефинов, так и парафинов. Без катализатора разложение полиэтилена приводит к образованию большого количества α-олефинов в обоих случаях (92,6% и 87,4% относительно общего содержания олефинов), в то время как винилиденевые олефины являются основным видом ненасыщенных углеводородов (85,9% и 81,3%) при пиролизе отходов полипропилена [82].

Катализатор ZSM-5 может модифицировать положение двойных связей C=C, поскольку концевые двойные связи C=C, смещаются во внутреннее положение цепи в присутствии такого катализатора. Этот результат объясняется эффективной способностью катализатора к изомеризации двойной связи.

Высокое содержание α-олефинов объясняется реакцией β-расщепления, которая является основной реакцией при термическом (некаталитическом) пиролизе. В присутствии катализатора ионы изомеризуются, что приводит к образованию разветвленных углеводородов и α-олефинов. Эффект изомеризации углеводородной цепи более заметен в бензиновой, чем в легкой фракции. При каталитическом пиролизе, концентрация разветвленных

соединений в бензиновой фракции в 6,8 раза (полиэтилен) и в 1,3 раза (полипропилен) больше, чем в случае термического пиролиза, тогда как в легком масле увеличение составило лишь 4,6 раза (полиэтилен) и 1,1 (полипропилен), т.е. каталитический эффект был более значительным для более коротких молекул ПЭ.

Изомеризация двойной связи и углеводородной цепи происходит в порах катализатора. По стерическим причинам в поры катализатора могут проникать только углеводородные цепочки определенной длины. Более длинные или более разветвленные молекулы сверх критического размера не могут достигать внутренней поверхности пор. Хорошо известно, что термическое разложение пластмасс происходит по радикальному механизму. Эта реакция инициируется термически генерируемыми радикалами, тогда как каталитический крекинг инициируется образованием ионов карбения (особенно на кислотных катализаторах). После карбонизации полимера происходит его постепенное превращение в углеводороды с более низкой молекулярной массой. Это является причиной того, что обычно изомеризация углеродной цепи и двойной связи происходит только в присутствии катализаторов. Это свойство катализаторов является очень важным для дальнейшего применения полученных при пиролизе продуктов, поскольку разветвленные углеводороды способствуют получению бензина с высоким октановым числом, низкой точкой застывания и более высокой летучестью.

На рисунке 9 представлено краткое сравнение основных показателей термического и каталитического процессов пиролиза пластиковых отходов.



Рис. 9. Сравнение основных показателей термического (некаталитического) и каталитического процессов пиролиза пластиковых отходов.

Fig. 9. Comparison of the main indicators of thermal (non-catalytic) and catalytic processes of pyrolysis of plastic waste.

В ряде работ также сообщалось, что углеводородные продукты, полученные в результате каталитического пиролиза отходов пластмасс, таких как ПЭНП, ПЭВП [111], ПП [112] и ПС [113] состоят из соединений с более короткими углеводородными цепочками, в том числе из углеводородов бензинового ряда, по сравнению с термическим пиролизом [114].

Таким образом, присутствие катализатора оказывает значительное влияние на процесс, приводя к снижению выхода жидкого топлива и увеличению газообразной фракции по сравнению с результатами, полученным при термическом пиролизе [114]. Кроме увеличения скорости конверсии, особенно при более низкой температуре, по сравнению с термическим процессом пиролиза [115], присутствие катализатора в процессе пиролиза может привести к получению более качественных продуктов в результате многочисленных реакций, происходящих в процессе катализа [116]. Добавление катализатора в процесс пиролиза также снижает содержание воды в жидком продукте, тем самым повышая его качество, и увеличивает концентрацию ароматических соединений. Однако использование катализатора требует дополнительных затрат на его синтез, регенерацию, если она возможна, или утилизацию, а также стадию фильтрации от продуктов пиролиза.

Катализатор может быть подобран в зависимости от типа используемого сырья и требований конкретного целевого результата от процесса пиролиза [117, 118].

ПИРОЛИЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Хлор, присутствующий в составе некоторых типов пластмасс, является одним из наиболее агрессивных и нежелательных компонентов при пиролизе [119]. Присутствие хлорированных соединений вызывает значительную коррозию во время хранения, транспортировки, сжигания и т. д. Кроме того хлорированные компоненты могут отравлять катализаторы во время пиролиза, а также в дальнейшем вызывать старение пиролизного масла [120–124].

Поскольку ПВХ играет ключевую роль в индустрии пластмасс, его наличие в бытовых пластиковых отходах очень распространено. Примерно 12% от объема производимого пластика – это ПВХ, используемый для строительства, упаковки, в быту и др. [125]. При термическом разложении ПВХ образуются токсичные и едкие соединения. В газообразном продукте присутствует большое количество хлористого водорода, а в пиролизном масле появляются хлорированные органические соединения [120–123].

Дехлорирование соединений в продуктах пиролиза, полученных из ПВХ-содержащего сырья, является предметом интенсивных исследований. С этой целью многие авторы изучали кинетику пиролиза как первичного, так и отработанного ПВХ, отдельно или в смеси с другими пластиками [122, 123, 126]. Наличие других пластиков и концентрация ПВХ могут существенно влиять на реакции дехлорирования [126].

Методы снижения концентрации хлорированных соединений *in-situ* можно разделить на следующие группы: ступенчатый пиролиз, каталитический пиролиз, пиролиз с добавлением адсорбентов [127–136].

При ступенчатом пиролизе используется предварительная низкотемпературная стадия (до 350°C, как правило, в отдельном реакторе), для удаления хлора из исходного сырья в форме HCl, затем температура повышается и образец подвергается пиролизу в обычном режиме между 400 и 800°C [124, 128, 131–133]. При этом более 95% реакций дегидрохлорирования протекают в первом реакторе при низкой температуре (300–350°C), в результате содержание хлора в продуктах из следующих реакторов значительно уменьшается (< 0,025%) [133].

При каталитическом пиролизе используемые катализаторы представляют собой металлы на неорганических носителях, таких как синтетические цеолиты, поэтому они играют двойную роль в качестве катализаторов пиролиза и ингибиторов образования HCl [127, 132–135, 137–139]. Могут применяться также каталитические смеси. Например, смеси катализаторов жидкостного каталитического крекинга, гидрокрекинга или ZSM-5 и композитный катализатор из оксида железа эффективно снижают содержание хлора в продуктах вакуумного газойля и пиролиза ПВХ [130].

Применение адсорбентов может снизить эмиссию HCl и соответственно содержание хлорированных соединений в пиролизных маслах. В качестве адсорбентов HCl используются различные материалы, такие как компоненты биомассы (например, гемицеллюлоза [145]), нефтехимические остатки и щелочные адсорбенты (NaHCO₃, CaO, CaCO₃, Na₂CO₃, Ca(OH)₂) [128, 130, 140].

Авторы работы [140] сообщили, что использование красного шлама способствует реакциям крекинга и дехлорирования пиролизного масла, полученного из отходов пластиков. В работе [141] предложен каталитический сорбент на основе CaCO₃, содержащий 5% NiO, для использования во время высокотемпературного процесса пиролиза (700°C) для разложения и дехлорирования.

Следует отметить, что согласно схеме реакций разложения в составе продуктов пиролиза наблюдается высокое содержание олефинов, которое изменяется в широких пределах. Обычно пиролизные масла содержат 30–70% ненасыщенных углеводородов, в зависимости от параметров реакции [142–148]. Не только вышеупомянутые хлорированные соединения в пиролизном масле, но и ненасыщенные углеводороды могут создавать проблемы при длительном использовании. Как известно, реакционная способность ненасыщенных соединений выше, чем у насыщенных углеводородов. Следствием этого факта является то, что связи C=C могут легко реагировать с другими связями C=C, что приводит к олигомеризации и полимеризации, например, во время длительного хранения. Эти реакции могут индуцироваться высокой температурой или солнечным излучением [142–148]. Опубликовано лишь несколько работ, касающихся старения пиролизного масла, полученного из загрязненных или содержащих ПВХ пластиковых отходов [149–151].

В работе [152] представлены результаты исследований состава продуктов пиролиза реальных бытовых отходов следующего состава: 35% ПЭНП, 32% ПЭВП, 24% ПП, 4% ПВХ, 3% этиленпропиленового сополимера и 2% полистирола. Приводятся возможные механизмы процесса пиролиза и влияние

состава катализаторов, изучен процесс старения пиролизного масла. Показано, что в зависимости от используемых катализаторов, газообразные продукты пиролиза содержат водород и предельные и непредельные, разветвленные и неразветвленные углеводороды C_1 – C_5 , преимущественно C_2 , C_3 и C_4 . Без катализатора в основном образуются неразветвленные олефины (38,5%) и неразветвленные парафины (41,2%).

Таким образом, авторы работы [152] делают вывод, что при использовании катализатора и одностадийного, а не ступенчатого процесса, ПВХ-содержащее сырье можно превратить в основном в пиролизное масло. Однако соотношение газ : пиролизное масло может значительно меняться в зависимости от состава катализаторов. Так, каталитические смеси, содержащие синтетический цеолит, могут значительно увеличить выход газа. При этом хлор можно трансформировать в основном в газообразные продукты, а концентрация хлора в пиролизных маслах может быть дополнительно уменьшена с помощью катализаторов. Присутствие в катализаторе красного шлама и $Ca(OH)_2$ было особенно эффективно для уменьшения содержания хлора в пиролизном масле.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Жидкие продукты, полученные в процессе пиролиза, в большинстве случаев анализировались и были охарактеризованы такими методами анализа, как 1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК-Фурье, ГХ-МС и ГПХ и т. д. Изучение структурных параметров пиролизного масла способствует лучшему пониманию как химических, так и физических характеристик жидкости. Посредством ЯМР-анализа было обнаружено, что характеристики углеводородов, присутствующих в жидком топливе, полученном в результате пиролиза пластика, в основном аналогичны характеристикам бензина и дизельного топлива, независимо от метода, используемого для получения конечного продукта [153].

Анализ с использованием метода ГХ и 1H -ЯМР показывает, что 80–90% состава жидкого продукта, полученного каталитическим пиролизом ПЭ, состоит из неразветвленных 1-алкенов и n-алканов [154]. Жидкий продукт совместного пиролиза ПП и ПЭВП содержал олефины и парафины с прямой и разветвленной цепью от метана до C_{27} . Основными соединениями являлись [155, 156]:

- | | | |
|----------------------|-------------------------|-------------------|
| – α -олефины, | – 2,6-диметилгептадиен, | – 2-метил-1-октен |
| – n-парафины, | – 2,4-диметил-1-гептен, | – 2-метил-2-октен |

Кроме того, совместный крекинг ПЭВП вместе с ПП повышал содержание C_{16} n-парафинов с увеличением содержания ПЭВП в смеси.

Одним из путей использования пиролизного масла является его смешение с традиционным топливом. Для поиска оптимального соотношения были проведены многочисленные исследования [157–161]. Было показано, что наилучшим соотношением является 20 : 80 мас.% [159, 161], так как с увеличением коэффициента смешивания увеличивается расход топлива,

поскольку теплотворная способность пиролитического масла несколько ниже, чем у дизельного топлива [162]. Кроме того, с увеличением степени смешения до 50 : 50 мас.% наблюдалось и увеличение выбросов выхлопных газов. В то же время было обнаружено, что при соотношении 20 : 80 мас.% выбросы CO_x и NO_x были аналогичны выбросам обычного дизельного топлива [160, 163].

Из приведенных в таблице 4 топливных характеристик жидкого продукта, полученного в результате пиролиза отходов пластмасс и совместной переработки с другими тяжелыми отработанными маслами видно, что теплотворные способности, плотность, вязкость и другие свойства топлива очень похожи на характеристики традиционных видов топлива.

Таблица 4. Топливные характеристики пиролизного масла

Table 4. Fuel properties of pyrolytic oil

Материал	Теплотворная способность, Мдж/кг	Вязкость, мм ² /с	Плотность, 15°C, г/см ³	Точка застывания, °C	Температура вспышки, °C	Источник
Пластиковые отходы	46,19	2,49 (40°C, сП)	0,814 (30°C)	-	100	[167]
Шины	43,22	2,69 (40°C, сП)	0,924 (30°C)	-	68	[167]
ПЭВП	44,19	2 (сП)	0,910	24	59	[168]
ПЭВП	40,50	5,08 (40°C)	0,89	-5	48	[169]
ПЭНП	20,5	5,08	0,89	-	41	[169]
Смесь*	42,3	-	-	-9	42	[170]
ПЭВП	41,12	1,98 (40°C, сСт)	0,747 (40°C)	< -15	15	[171]
ПЭНП	44,121	2,0 (сП)	0,905	21	57	[168]
ПЭНП	39,5	5,56	0,89	5	48	[172]
ПП	40,8	4,09	0,86	9	30	[169]
ПП	47,1	1,79 (40°C, сСт)	-	-	< 30	[134]
ПЭ/ОСМ**	46,7	2,56	-	-	< 30	[134]
ПП/ОСМ	46,6	2,16	-	-	< 30	[134]
ПЭ/ПП/ОСМ	46,8	1,66	-	-	< 30	[134]
ПП	45,99	-	-	-	26	[173]
ПП	44,65	2 (сП)	0,90	15	44	[168]
ПС	44,54	1,8 (сП)	0,84	17	51	[168]
ОСМ+ПЭВП +ПП+ПС	-	1,76 (сСт)	-	-	29	[174]
Дизельное топливо	46,95	0,87	2,5	3	63	[168]
Бензин	45,94	0,80	1,5	41		[168]
Бензин	42,5	1,17	0,78	-	42	[169]
Дизельное топливо	43	1,9-4,1	0,80	6	52	[169]

* ПЭ + ПП + ПЭТ + ПС + ПВХ + терморезистивный пластик; **ОСМ - отработанное моторное масло; ***ОСМ - отработанное смазочное масло

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературы показывает, что пиролиз является эффективным методом получения ценных углеводородов из отходов полимеров. Продуктами процесса пиролиза являются газ, пиролизное масло и кокс. Образующееся масло можно использовать в качестве печного топлива или после дальнейшей модернизации в качестве топлива в транспортных средствах. Однако различные типы пластмасс имеют различную химическую структуру и физическую природу, поэтому выход и состав продуктов пиролиза может значительно различаться. Как показано выше, из отходов полиолефинов: ПЭВП, ПЭНП, ПП и ПС пиролизом могут быть получены высококачественные углеводороды.

С другой стороны, загрязнения и присутствие других полимеров, таких как поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиамид, бумага, биомасса или даже добавки для пластмасс, например, пластификаторы, термостабилизаторы, наполнители, красители и др., содержащие различные элементы, помимо углерода и водорода, которые могут значительно ухудшить качество продуктов пиролиза. Так, например, наличие в молекуле ПЭТ атомов кислорода приводит к образованию в составе неконденсирующихся газов нежелательных СО и СО₂. Эту проблему можно устранить за счет эффективного селективного сбора отходов, но это требует относительно высоких дополнительных расходов.

Таким образом, процесс пиролиза может быть применим для преобразования пластиковых отходов в полезное углеводородное топливо. При пиролизе всех перерабатываемых пластмассовых отходов образуются кокс, жидкость и газ, которые имеют большой потенциал для использования в качестве топлива.

При термическом пиролизе образуются длинные углеводородные цепочки из-за статистического разрыва связей в полимерах при высоких температурах до 900°C и их разделение является довольно сложной задачей. Было обнаружено, что энергия активации смешанных пластиковых отходов составляет 250 кДж/моль в изотермическом режиме и 150 кДж/моль в неизотермическом режиме.

Каталитический пиролиз обеспечивает приблизительно такой же состав конечных продуктов, как некаталитический процесс, но при более низких температурах и лучшей селективности в отношении выхода продукта. При использовании различных типов цеолитных, FCC, кремнеземно-глиноземных катализаторов, образуется больше газообразных продуктов. Успешно применяется менее кислый глинистый катализатор. Глинистые катализаторы производят больше жидких углеводородов бензиновой фракции. Они также могут быть модифицированы металлами: Al, Fe, Ti, Zr для повышения кислотности, улучшения текстурных свойств и повышения выхода продукта.

По сравнению с промышленными твердыми кислотными катализаторами глины являются экономически более эффективными и более селективными по отношению к жидким продуктам. Цеолит или другие твердые кислотные катализаторы не подлежат переработке и дезактивации из-за образования кокса,

в то время как глинистый катализатор производит меньше кокса и может быть регенерирован практически без потери активности.

Варьирование таких параметров процесса, как наличие или отсутствие катализатора, тип используемого катализатора, температура и давление, тип реактора и состав сырья приводит к изменению соотношения компонентов в получаемом продукте и изменению его качества.

Дополнительные трудности возникают при пиролизе ПВХ и ПЭТ, поскольку эти два пластика имеют в своем составе гетероатомы хлора и кислорода. Они дают более низкий выход жидкости по сравнению с другими типами пластиков и не являются хорошим материалом для процесса пиролиза. Однако возникающие проблемы можно в основном решить подбором соответствующих катализаторов и адсорбентов.

Технология пиролиза является более предпочтительной, чем методы термического разложения, такие как плазменная газификация и сжигание, не только по своему минимальному воздействию на окружающую среду, но и по более низким капитальным затратам (17–25 долл. США за тонну) при чистых эксплуатационных затратах в 2–3 долл. США за тонну продукции [175].

Получаемое в результате пиролиза пластиковых отходов углеводородное жидкое топливо имеет в своем составе ароматические углеводороды и характеризуется с высокой теплотворной способностью. Поэтому оно может быть использовано вместо дизельного топлива, а образующийся газообразный продукт пиролиза, содержащий углеводороды C_2 – C_4 , и также обладающий высокой теплотворной способностью, может быть использован в газовых двигателях, что тем самым поможет сохранить очень быстро истощающееся ископаемое топливо. Пиролизный кокс может найти применение для строительных целей и в качестве наполнителя в производстве резины, транспортных лент и др.

Несомненно, приведенные здесь факты важны для промышленного применения пиролиза с целью утилизации пластиковых отходов и получения топлива. Однако все еще требуются дальнейшие исследования по созданию многотоннажных установок. Необходимое для этого кинетическое моделирование процесса пиролиза все еще находится на стадии разработки.

Таким образом, пиролиз пластиковых отходов может позволить одновременно решить две важные задачи:

- сокращение количества твердых отходов, хранящихся на полигонах, и соответственно уменьшение площади земель, используемых для этой цели;
- частичная замена ценного ископаемого сырья.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ФИЦ ХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of

Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. AAAA-A17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Plastics Europe, The Compelling Facts About Plastics: An Analysis of Plastic Production, Demand and Recovery for 2006 in Europe (PlasticsEurope, 2006).
2. PlasticsEurope, Plastics - The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data (PlasticsEurope, 2016).
3. The Fiber Year, The Fiber Year 2017: World Survey on Textiles & Nonwovens (The Fiber Year GmbH, 2017).
4. Mills, J. (2011). *Polyester & Cotton: Unequal Competitors*. Tecnon OrbiChem presentation at Association Française Cotonnière (AFCOT), Deauville, France, 6 October 2011.
5. European Bioplastics, Bioplastics - Facts and Figures (European Bioplastics, 2017).
6. Geyer, R., Jambeck, J.R., & Law, K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782
7. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2009).
8. Plastemart, "China leads in growth of polymers & plastic products;" www.plastemart.com/upload/Literature/chineseplasticandpolymergrowth.asp (accessed 25.03.2020).
9. Indian Petrochemical Industry: Country Paper from India, Asia Petrochemical Industry Conference, Seoul, South Korea, 7 to 8 May 2015 (Chemical and Petrochemicals Manufacturers' Association India, 2016).
10. Mutha, N.H., Patel, M., & Premnath V. (2006). Plastics material flow analysis for India. *Resour. Conserv. Recycl.*, 47, 222 - 244. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.09.003>
11. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2012).
12. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2013).
13. Dong, J., Tang, Y., Nzihou, A., Chi, Y., Weiss-Hortala, E., Ni, M., & Zhou, Z. (2018). Comparison of waste-to-energy technologies of gasification and incineration using life cycle assessment: Case studies in Finland, France and China, *J. Clean. Prod.*, 203, 287 - 300. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.139>
14. Zhou, C., Fang, W., Xu, W., Cao, A., & Wang, R. (2014). Characteristics and the recovery potential of plastic wastes obtained from landfill mining. *J. Clean. Prod.*, 80, 80 - 86. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.083>
15. Bai, B., Liu, Y., Wang, G., Zou, J., Zhang, H., Jin, H., & Li, X. (2019). Experimental investigation on gasification characteristics of plastic wastes in supercritical water. *Renew. Energy*, 135, 32 - 40. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.092>
16. Lee, U., Chung, J.N., & Ingley, H.A. (2014). High-Temperature Steam Gasification of Municipal Solid Waste, Rubber, Plastic and Wood. *Energy & Fuels*, 28, 4573 - 4587. <https://doi.org/10.1021/ef500713j>
17. Onwudili, J.A., & Williams, P.T. (2016). Catalytic supercritical water gasification of plastics with supported RuO₂: A potential solution to hydrocarbons–water pollution problem. *Process Saf. Environ. Prot.*, 102, 140 - 149. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.02.009>
18. Sanlisoy, A., & Carpinlioglu, M.O. (2017). A review on plasma gasification for solid waste disposal. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 1361 - 1365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.008>
19. Munir, M.T., Mardon, I., Al-Zuhair, S., Shawabkeh, A., & Saqib, N.U. (2019). Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 116, 109461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109461>

20. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Aroua, M.K. (2018). Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 334(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/334/1/012001>
21. Adrados, A., de Marco, I., Caballero, B.M., López, A., Laresgoiti, M.F., & Torres, A. (2012). Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Manag.*, 32, 826 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.016>
22. Thorat, P.V., Warulkar, S., & Sathone, H. (2013). Thermofuel - Pyrolysis of waste plastic to produce Liquid hydrocarbons. *Adv. Polym. Sci. Technol. An Int. J.*, 3, 14 - 18.
23. Simón, D., Borreguero, A.M., de Lucas, A., & Rodríguez, J.F. (2014). Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric polyols. *Polym. Degrad. Stab.*, 109, 115 - 121. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.07.009>
24. Sharma, R., & Bansal, P.P. (2016). Use of different forms of waste plastic in concrete – a review. *J. Clean. Prod.*, 112, 473 - 482. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.08.042>
25. Campanelli, J.R., Kamal, M.R., & Cooper, D.G. (1993). A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 443 - 451. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070480309>
26. Pat. 5359061 A, USA, 1994.
27. Sadeghi, G.M.M., Shamsi, R., & Sayaf, M. (2011). From Aminolysis Product of PET Waste to Novel Biodegradable Polyurethanes. *J. Polym. Environ.*, 19, 522 - 534. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0283-7>
28. Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., & Francés, E. (2006). Plastic waste elimination by cogasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Process. Technol.*, 87, 409 - 420. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2005.09.006>
29. Abbas-Abadi, M.S., Haghghi, M.N. & Yeganeh, H. (2012). The effect of temperature, catalyst, different carrier gases and stirrer on the produced transportation hydrocarbons of LLDPE degradation in a stirred reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 198 - 204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.007>
30. Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J. & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346 - 368. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
31. Lopez, A., Marco, D. I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., & Torres, A. (2011). Pyrolysis of municipal plastic waste II: influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Management*, 31, 1973 - 1983. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.021>
32. Chin, B.L.F., Yusup, S., Al Shoaibi, A., Kannan, P., Srinivasakannan, C., & Sulaiman, S.A. (2014). Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy Convers. Manag.*, 87, 746 - 753. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.043>
33. Marcilla, A., Beltrán, M.I., & Navarro, R. (2009). Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 14 - 21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.03.004>
34. Diaz Silvarrey, L.S., & Phan, A.N. (2016). Kinetic study of municipal plastic waste. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 16352 - 16364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>
35. Jana, R., Mukunda, P., & Nando, G. (2003). Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber. *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 75 - 82. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00385-3)
36. Walendziewski, J. & Steininger, M. (2001). Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catal. Today*, 65, 323 - 330. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00568-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00568-X)
37. Encinar, J.M., & González, J.F. (2008). Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Process. Technol.*, 89, 678 - 686. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011>

38. Onwudili, J.A., Insura, N., & Williams, P.T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 293 - 303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.
39. Murata, K., Sato, K., & Sakata, Y. (2004). Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 569 - 589. F.
40. Mastral, F., Esperanza, E., García, P., & Juste, M. (2002). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 63, 1 - 15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137-1).
41. Ludlow-Palafox, C., & Chase, H.A. (2001). Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4749 - 4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
42. Mastral, F.J., Esperanza, E., Berruete, C., Juste, M., & Ceamanos, J. (2003). Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 1 - 17. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00068-2)
43. Anene, A.F., Fredriksen, S.B., Sætre, K.A., & Tokheim, L.A. (2018). Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components. *Sustain.*, 10, 1 - 12. <https://doi.org/10.3390/su10113979>
44. Obeid, F., Zeaiter, J., Al-Muhtaseb, A.H., & Bouhadir, K. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Convers. Manag.*, 85, 1 - 6. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.075>
45. Akubo, K., Nahil, M.A., & Williams, P.T. (2017). Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *J. Energy Inst.*, 92, 195 - 202. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.009>
46. Park, K.B., Jeong, Y.S., Guzelciftci, B., & Kim, J.S. (2019). Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*, 166, 343 - 351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>
47. Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., & Kim, J.-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.*, 91, 277 - 284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
48. Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., & Bilbao, J. (2012). Polyethylene Cracking on a Spent FCC Catalyst in a Conical Spouted Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14008 - 14017. <https://doi.org/10.1021/ie3018274>
49. Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., & Bilbao, J. (2009). Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 359 - 365. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.016>
50. Aguado, R., Olazar, M., San José, M.J., Gaisán, B., & Bilbao, J. (2002). Wax Formation in the Pyrolysis of Polyolefins in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 16, 1429 - 1437. <https://doi.org/10.1021/ef020043w>
51. Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., Lopez, G., Arabiourrutia, M., & Bilbao, J. (2007). Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 450 - 455. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.010>
52. Lam, S.S., & Chase, H.A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5, 4209 - 4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>.
53. Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2014). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662 - 671. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.037>.
54. Undri, A., Meini, S., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2013). Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103, 149 - 158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>.
55. Punkkinen, H., Oasmaa, A., Laatikainen-Luntama, J., Nieminen, M., & Laine-Ylijoke, J. (2017). Thermal conversion of plastic-containing waste: A review. Research Report. Helsinki.

<http://arvifinalreport.fi/files/Thermal%20conversion%20of%20plastic-containing%20waste%20A%20review.pdf>

56. Park, S.S., Seo, D.K., Lee, S.H., Yu, T-U & Hwang, J. (2012). Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 29 - 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.009>
57. Aboulkas, A., El Harfi, K., & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51, 1363 -1369.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
58. Shafferina, D.A.S., Faisal, A., Wan, M. A.W.D., & Mohamed, K. A. (2017). Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management*, 148, 925 - 934.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.046>
59. Heikkinen, J.M., Ishaq, M., Khan, H., Gul, K., & Ahmad, W. (2013). Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE. *Polymer Degradation Stability*, 98, 2512 - 2519.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.009>
60. Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., Jong, W. de, & Spliethoff, H. (2004). Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 883 - 900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>
61. Jung, S-H., Cho, M-H., Kang, B-S., & Kim, J-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process Technology*, 91, 277 - 284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
62. Zannikos, F., Kalligeros, S., Anastopoulos, G., & Lois, E. (2013). Converting biomass and waste plastic to solid fuel briquettes. *Journal of Renewable Energy*, 9, 1 - 10.
<https://doi.org/10.1155/2013/360368>
63. Hong, S.-J., Oh, S.C., Lee, H.-P., Kim, H.T., & Yoo, K.-O. (1999). A study on the pyrolysis characteristics of poly(vinyl chloride). *Journal of Korean Institute of Chemical Engineering*, 37, 515 - 521.
64. Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Sahu, J.N. (2014). Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: an optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 1026 - 1033. <https://doi.org/10.1002/ep.11850>
65. Othman, N., Basri, N.E.A., Yunus, M.N.M., & Sidek, L.M. (2008). Determination of physical and chemical characteristics of electronic plastic waste (Ep-Waste) resin using proximate and ultimate analysis method. *International Conference on Construction and Building Technology*, 16, 169 - 180.
66. Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed. *Polymer Degradation Stability*, 85, 1045 - 1050.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
67. Lee, K.H. (2012). Effects of the types of zeolite on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 94, 209 - 214.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.015>
68. Kayacan, I., & Doğan, O.M. (2008). Pyrolysis of low and high density polyethylene. Part I: non-isothermal pyrolysis kinetics. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 30, 385 - 391. <https://doi.org/10.1080/15567030701457079>
69. Lopez, A., Marco, D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173, 62 - 71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>
70. Kim, S.S., & Kim, S. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 98, 53 - 60.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00184-0)

71. Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuel by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032 - 1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
72. Yan, G., Jing, X., Wen, H., & Xiang, S. (2015). Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semi-batch reactor under atmospheric pressure. *Energy Fuels*, 2, 2289 - 2298. <https://doi.org/10.1021/ef502919f>
73. Jacyra, G.F., de Melo, C.F., de Souza, S.P.L., & Marques, M.R.C. (2017). Production of light hydrocarbons from pyrolysis of heavy gas oil and high density polyethylene using pillared clays as catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 126, 70 - 76. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.023>
74. Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Garforth, A.A., & Dwyer, J. (1998). Catalytic conversion of polyolefins to chemicals and fuels over various cracking catalysts. *Energy Fuels*, 12, 767 - 774. <https://doi.org/10.1021/ef970233k>
75. Marcilla, A., del Remedio Hernandez, M., & Garcia, A.N. (2007). Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 424 - 432. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.10.017>
76. Donaj, P.J., Kaminsky, W., Buzeto, F., & Yanga, W. (2012). Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manag.*, 32, 840 - 846. <https://doi.org/doi:10.1016/J.WASMAN.2011.10.009>.
77. Kaminsky, W., & Nuñez Zorriquetta, I.-J. (2007). Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 368 - 374. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.11.005>.
78. Ivanova, S.R., Gumerova, E.F., Minsker, K.S., Zaikov, G.E., & Berlin, A.A. (1990). Selective catalytic degradation of polyolefins. *Prog. Polym. Sci.*, 15, 193 - 215. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(90\)90028-Y](https://doi.org/10.1016/0079-6700(90)90028-Y)
79. Panda, A.K., & Singh, R.K. (2001). Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *J. Fuel Chem. Technol.*, 39, 198 - 202. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60017-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60017-0)
80. Almeida, D., & Marques, de F. M. (2015). Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene plastic waste. *Polimeros*, 26, 1 - 8. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2100>
81. Chlup, Z., Černý, M., Strachota, A., Sucharda, Z., Halasová, M., & Dlouhý, I. (2014). Influence of pyrolysis temperature on fracture response in SiOC based composites reinforced by basalt woven fabric. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 3389 - 3398. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.003>
82. Achilias, D.S., Roupakia, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., & Antonakou, E.V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536 - 542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>
83. Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, Cheng, S., Alimuddin, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Process*, 47, 180 - 188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>
84. Lopez, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., & Aranzabal, A. (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalytic: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environment*, 104, 211 - 219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>
85. Adnan, Shah, J., & Jan, M.R. (2014). Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 109, 196 - 204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.013>
86. Sriningsih, W., Saerodji, M.G., Trisunaryanti, W., Triyono, Armunanto, R., & Falah, I. (2014). Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and

- Co-Mo metals. *Procedia Environmental Science*, 20, 215 - 224.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.028>
87. Ojha, D.K., & Vinu, R. (2015). Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 113, 349 - 359.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.024>
 88. Sarker, M., Kabir, A., Rashid, M.M., Molla, M., & Mohammad, A.S.M.D. (2011). Waste polyethylene terephthalate (PETE-1) conversion into liquid fuel. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Application*, 1, 1 - 5. DOI: 10.4303/jfrea/R101202
 89. Sarker, M., & Rashid, M.M. (2013). Waste plastics mixture of polystyrene and polypropylene into light grade fuel using Fe₂O₃ catalyst. *International Journal Renewable Energy Technology Research*, 2(1), 17 - 28.
 90. Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M., & Ziolek, M. (2002). MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 188, 85 - 95.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00339-4)
 91. Valle, B., Gayubo, A.G.G., Aguayo, A.T.A.T.A.T., & Olazar, M., & Bilbao, J. (2010). Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy and Fuels*, 24, 2060 - 2070. <https://doi.org/10.1021/ef901231j>
 92. Zhou, Q., Wang, Y.Z., Tang, C., & Zhang, Y.H. (2003). Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 23 - 30.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00378-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00378-6)
 93. Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, H., & Uemichi, Y. (2008). Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5. *Fuel*, 87, 3681 - 3686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.022>
 94. Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A Gen.*, 398, 1 - 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>.
 95. Ma, C., Yu, J., Yan, Q., Song, Z., Wang, K., Wang, B., & Sun, L. (2017). Pyrolysis-catalytic upgrading of brominated high impact polystyrene over Fe and Ni modified catalysts: Influence of HZSM-5 and MCM-41 catalysts. *Polym. Degrad. Stab.*, 146, 1 - 12.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.005>
 96. Mastral, J.F., Berrueco, C., Gea, M., Ceamanos, J., Breivik, H., Collett, B., Ventafridda, V., Cohen, R., & Gallacher, D. (2006). Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 3330 - 3338.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.06.009>
 97. Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodriguez, J.M., Serrano, J.M.R.D.P., Aguado, J., & Escola, J.M. (2005). Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 353 - 360.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.11.037>.
 98. Manos, G., Yusof, I.Y., Gangas, N.H., & Papayannakos, N. (2002). Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays. *Energy and Fuels*, 16, 485 - 489. <https://doi.org/10.1021/ef0102364>
 99. Dawood, A., & Miura, K. (2001). Pyrolysis kinetics of g-irradiated polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 347 - 354. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00096-9)
 100. Bagri, R., & Williams, P.T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 29 - 41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
 101. Jia, C., Rohani, S., & Jutan, A. (2003). FCC unit modeling, identification and model predictive control, a simulation study. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 311 - 325.
[https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00055-7)
 102. Parikha, J., Channiwalab, S.A., & Ghosal, G.K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84, 487 - 494.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

103. Hall, W.J., & Williams, P.T. (2008). Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 139 - 147.
104. Carniti, P., & Gervasini, A. (2001). Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts. *Thermochimica Acta*, 379, 51 - 58.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00601-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00601-3)
105. Kaminsky, W., Schlesselmann, B., & Simon, C.M. (1996). Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*, 53, 189 - 197.
[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00087-0)
106. Buekens, A.G., & Huang, H. (1998). Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 23, 163 - 181. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00025-1)
107. Liu, K., Pan, W.-P., & Riley, J.T. (2000). A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system. *Fuel*, 79, 1115 - 1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00247-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00247-1)
108. Karagoz, S., Karayildirim, T., Ucara, S., Yukselc, M., & Yanik, J. (2003). Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts. *Fuel*, 82, 415 - 423.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00250-8)
109. Lingaiah, N., Uddin, Md.A., Muto, A., Imai, T., & Sakata, Y. (2001). Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil. *Fuel*, 80, 1901 - 1905. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00046-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00046-1)
110. Gao, Z., Amasaki, I., & Nakada, M. (2003). A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 1 -9.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00010-4)
111. Park, J.J., Park, J.W., Park, J. & Kim, D.C. (2002). Characteristics of LDPE pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(4), 658–662. <https://doi.org/10.1007/BF02699313>
112. Hwang, E.Y., Kim, J.R., Choi, J.K., Woo, H.C. & Park, D.W. (2002). Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 62(2), 351 - 364. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6)
113. Oh, D., Lee, H. W., Kim, Young-Min, & Park, Young-Kwon (2018). Catalytic pyrolysis of polystyrene and polyethylene terephthalate over Al-MSU-F. *Energy Procedia* 144, 111 - 117.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.06.015>
114. Rehas, M., Nizami, A.S., Taylan, O., Al-Sasi, B.O., & Demirbas, A. (2016). Determination of wax content in crude oil. *Petroleum Science & Technology*, 34(9), 799 - 804.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1169287>
115. Ding, W.B., Liang, J., & Anderson, L. (1997). Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste. *Fuel Processing Technology*, 51(1–2), 47 - 62. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01080-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01080-6)
116. Kabir, G., & Hameed, B.H. (2017). Recent progress on catalytic pyrolysis of lingo cellulosic biomass to high grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable & Sustainable Energy Review*, 70, 945 - 967. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>
117. Gandidi, I.M., Susila, M.D., Mustofa, A., & Pambudi, N.A. (2018). Thermal-catalytic cracking of real MSW into bio-crude oil. *J. Energy Inst.*, 91, 304 - 310.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.11.005>
118. Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: influence of raw material composition. *Waste Manag.*, 30, 620 - 627.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.014>
119. Owen, E.D. (1984). Chemical Aspects of PVC Stabilisation. *Degradation and Stabilisation of PVC*, 197 - 152. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5618-6_5
120. Leadbitter, J. (2002). PVC and sustainability. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2197 - 2226.
[https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00038-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00038-2)

121. Starnes, W.H. (2002). Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2133 - 2170, [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00063-1)
122. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobstroer, P., & Kraus, M. (1999). Dehydrochlorination of plastic mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 49, 97 - 106. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(98\)00124-7](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(98)00124-7)
123. Grabda, M., Oleszek, S., Shibata, E., & Nakamura, T. (2014). Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA. *J. Hazard Mater.*, 278, 97 - 106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.084>
124. Yuan, G., Chen, D., Yin, L., Wang, Z., Zhao, L., & Wang, J.Y. (2014). High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gaseliquid fluidized bed reactor. *Waste Manag.*, 34, 1045 - 1050. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.021>
125. Home: PlasticsEurope, Building and Construction, PlasticsEurope, 25 May 2017. www.plasticseurope.org/pdf (accessed 25.03.2020).
126. Cao, Q., Yuan, G., Yin, L., Chen, D., He, P., & Wang, H. (2016). Morphological characteristics of polyvinyl chloride (PVC) dechlorination during pyrolysis process: influence of PVC content and heating rate. *Waste Manag.*, 58, 241 - 249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.031>
127. Wong, S.L. Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., & Inuwa, I.M. (2015). Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 50, 1167 - 1180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>
128. Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2011). Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Process. Technol.*, 92, 253 - 260. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.008>
129. Czajczyńska, D., Nannou, T., Anguilano, L., Krzyżyńska, R., Ghazal, H., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Energy Procedia*, 123, 387 - 394. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.275>
130. Ali, M.F., & Siddiqui, M.N. (2005). Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 74, 282 - 289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.010>
131. Blazsó, M., & Jakab, E. (1999). Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition processes of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 49, 125 - 143. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(98\)00123-5](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(98)00123-5)
132. Kuramochi, H., Nakajima, D., Goto, S., Sugita, K., Wu, W., & Kawamoto, K. (2008). HCl emission during co-pyrolysis of demolition wood with a small amount of PVC film and the effect of wood constituents on HCl emission reduction. *Fuel*, 87, 3155 - 3157. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.021>
133. Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3043 - 3051. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(98\)00385-6](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(98)00385-6)
134. Uçar, S., Özkan, A.R., & Karagöz, S. (2016). Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 119, 233 - 241. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.01.013>
135. Santella, S., Cafiero, L., De Angelis, D., La Marca, F., Tuffi, R., & Cipriotti, S.V. (2016). Thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastics from small waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Waste Manag.*, 54, 143 - 152. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.005>
136. Uzun, B.B., & Yaman, E. (2016). Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. *J. Energy Inst.*, 90, 825 - 837. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.09.001>
137. Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manag.*, 197, 177 - 198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>

138. Laurent, P., Kestemont, C., Braekman-Danheux, C., & Fontana, A. (2000). Municipal waste pyrolysis (1). The behaviour of chlorine with cellulose and lignin. *Erdol ErdGas Kohle*, 116, 89 - 92.
139. Yao, Z., & Ma, X. (2017). A new approach to transforming PVC waste into energy via combined hydrothermal carbonization and fast pyrolysis. *Energy*, 141, 1156 - 1165. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.008>
140. Lopez-Urionabarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2015). Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste. *Fuel Process. Technol.*, 137, 229 - 239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.015>
141. Veksha, A., Giannis, A., Oh, W.-D., Chang, V.W.-C., & Lisak, G. (2018). Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination. *Fuel Process. Technol.*, 170, 13 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.019>
142. Fontana, A., Laurent, Ph., Jung, C.G., Gehrman, J., & Beckmann, M. (2001). Municipal waste pyrolysis (2): chlorine capture by addition of calcium and sodium-based sorbents. *Erdol ErdGas Kohle*, 117, 362 - 365.
143. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.*, 115, 308 - 326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
144. Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaza, A.S., Rehan, M., & Nizami, A.S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review. *Process Saf. Environ. Protect.*, 102, 822 - 838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
145. Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, S.R., & Sharma, B.K. (2016). Plastics to fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 54, 421 - 428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
146. Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.*, 69, 24 - 58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
147. Ates, F., & Un, U.T. (2013). Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 103, 159 - 166. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.021>
148. Ratnasari, D.K., Nahil, M.A., & Williams, P.T. (2017). Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 124, 631 - 637. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.027>
149. Jitkarnka, S., Chusaksri, B., Supaphol, P., & Magaraphan, R. (2007). Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 80, 269 - 276. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.008>
150. Ortega, J.V., Renahan, A.M., Liberatore, M.W., & Herring, A.M. (2011). Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 91, 190 - 198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.007>
151. Jampolski, L., Morgano, M.T., Seifert, H., Kolb, T., & Willenbacher, N. (2017). Flow behavior and aging of pyrolysis oils from different feedstocks. *Energy Fuel*, 31, 5165 - 5173. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00196>
152. Fekhar, B., Gombor, L., & Miskolczi, N. (2019). Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)₂ containing catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1270 - 1283. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.007>
153. Sarpal, A.S., Kapur, G.S., Mukherjee, S., & Tiwari, A. (2001). Analyses of cracked gasoline by H-1 NMR spectroscopy. Part II. *Fuel*, 80(4), 521 - 528.
154. Horvat, N., & Ng, F.T.T. (1999). Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 78(4), 459 - 470. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00158-6)

155. Ballice, L. (2002). Classification of volatile products evolved during temperature programmed copyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) with polypropylene (PP). *Fuel*, 81(9), 1233 - 1240. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00130-2)
156. Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, S.R. & Sharma, B.K. (2016). Plastics to fuel. A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 54, 421 - 428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
157. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115, 308 - 326. doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037
158. Li, H., Xia, S., & Ma, P. (2016). Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Conversion and Management*, 110, 378 - 385. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>
159. Frigo, S., Seggiani, M., Puccini, M., & Vitolo, S. (2014). Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a diesel engine. *Fuel*, 116, 399 - 408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>
160. Lee, S., Yoshida, K., & Yoshikawa, K. (2015). Application of waste plastic pyrolysis oil in a direct injection diesel engine: For small scale non-grid electrification. *Energy and Environmental Research*, 5(1), 18 - 32. DOI: 10.5539/eer.v5n1p18
161. Nileshkumar, K.D., Patel, T.M., Jani, R.J. & Rathod, G.P. (2015). Effect of blend ratio of plastic pyrolysis oil and diesel fuel on the performance of single cylinder CI engine. *International Journal of Science and Technology and Engineering*, 1, 195 - 203.
162. Cleetus, C., Thomas, S., & Varghese, S. (2013). Synthesis of petroleum-based fuel from waste plastics and performance analysis in a CI engine. *Journal of Energy*, 2013, 608797. <https://doi.org/10.1155/2013/608797>
163. Mukherjee, M.K., & Thamocharan, P.C. (2014). Performance and emission test of several blends of waste plastic oil with diesel and ethanol on four stroke twin cylinder diesel engine. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 11, 2278 - 1684.
164. Thahir, R., Altway, A., Juiastuti, S.R., & Susianto (2019). Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*, 5, 70 - 77. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2018.11.004>
165. Rehan, M., Nizami, A.S., Shahzad, K., Ouda, O.K.M., Ismail, I.M.I., Almeelbi, T., Iqbal, T., & Demirbas, A. (2016). Pyrolytic liquid fuel: a source of renewable energy in Makkah. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(17), 2598 - 2603. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1153753>
166. Adnan, Shah, J., & Jan, M.R. (2015). Effect of Polyethylene Terephthalate on the catalytic pyrolysis of Polystyrene: Investigation of the liquid products. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 96 - 102. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.015>
167. Wongkhorsub, C., & Chindaprasert, N. (2013). A comparison of the use of pyrolysis oils in diesel engine. *Energy and Power Engineering*, 5, 350 - 355. DOI: 10.4236/epe.2013.54B068
168. Supattra, B., Andrew, J.H., & Yuvarat, N. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *Royal science of chemistry Advances*, 9, 5844 - 5857. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>
169. Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., & Gul, K. (2014). Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene into Premium Oil Products. *International Journal of Green Energy*, 12, 663 - 671. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>
170. Rohit, K.S., Biswajit, R., Sadhukhan, A.K. & Gupta, P. (2019). Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1647 - 1657. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.009>
171. Khan, M. Z. H., Sulatan, M., Al-Mamun, M.R., & Hasan, M.R. (2016). Pyrolytic waste plastic oil and its diesel blend: Fuel characterization. *Journal of Public Health*, 2016, 7869080. <https://doi.org/10.1155/2016/7869080>

172. Desai, S.B., & Galage, C.K. (2015). Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3(1), 590 - 595.
173. Pramendra, G., & Hiralal, P. (2018). Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste polypropylene for recovery of valuable petroleum range hydrocarbon. *International Journal of Research in Science & Engineering. Chemcon Special Issue*, 228 - 233.
174. Natacha, P., & Sommai, P.-A. (2018). Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed Plastic Waste to Produce a Diesel-Like Fuel. *Energies*, 11(11), 2973. <https://doi.org/10.3390/en11112973>
175. Ouda, O.K.M., Raza, S.A., Nizami, A.S., Rehan, M., Al-Waked, R., & Korres, N.E. (2016). Waste to energy potential: a case study of Saudi Arabia. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 61, 328 - 340. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.005>