



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25007

Переработка отходов биомассы и пластиков методом их совместного пиролиза. Обзор

Н. Ю. Ковалева✉

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

Поступила в редакцию: 30.09.2023 г.; после доработки: 23.11.2023 г.; принята в печать: 27.11.2023 г.

Аннотация – Рост количества отходов производства и потребления оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Для решения проблем утилизации этих отходов рассматривается применение модернизированного способа термохимической конверсии – совместный пиролиз отходов биомассы и пластиков. С экономической точки зрения сопиролиз оказался многообещающим вариантом технологии переработки биомассы для производства пиролизного масла (биомасло). В обзоре обсуждаются преимущества процесса совместного пиролиза, выходы продуктов, механизмы пиролиза биомассы с пластиками и синергетические эффекты между ними, влияние основных рабочих параметров, наиболее важные из которых это соотношение компонентов в исходном сырье и температура процесса. Представлены примеры исследований, проведенных на пилотных установках. Показано, что сопиролиз биомассы с отходами пластмассы более выгоден, чем обычный пиролиз биомассы. Это простое и эффективное решение для получения ценных углеводородных продуктов и достижения эффективного управления отходами. Приведен ряд важных формул для предварительной оценки возможности и эффективности процесса сопиролиза.

Ключевые слова: пиролиз, совместный пиролиз, отходы биомассы, пластиковые отходы, биомасло, пиролизное масло, теплотворная способность, синергетический эффект, катализаторы, параметры сопиролиза.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25007

Processing of biomass and plastics waste by their copyrolysis – a review

Natalia Yu. Kovaleva

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Received: September 30, 2023; Revised: November 23, 2023; Accepted: November 28, 2023

Abstract – The increase in the amount of production and consumption waste has a negative impact on the environment. To solve the problems of recycling this waste, the use of a modernized thermochemical conversion method is being considered – copyrolysis of biomass waste and plastics. From an economic point of view, co-pyrolysis has proven to be a promising biomass processing technology option for the production of pyrolysis oil (bio-oil). The advantages of the co-pyrolysis process, product yields, mechanisms of pyrolysis of biomass with plastics and synergistic effects between them, the influence of key operating parameters, especially the ratio of components in the feedstock and process temperature are discussed. Examples of studies performed on pilot plants are presented. Co-pyrolysis of biomass with plastic waste has been shown to be more beneficial than conventional pyrolysis of biomass. It is a simple and effective solution for obtaining valuable hydrocarbon products and achieving effective waste management. A number of important formulas are given for a preliminary assessment of the possibility and efficiency of the copyrolysis process.

Keywords: pyrolysis, co-pyrolysis, biomass waste, plastic waste, bio-oil, pyrolysis oil, calorific value, synergistic effect, catalysts, co-pyrolysis parameters.

ВВЕДЕНИЕ

По мере формирования общества потребления и развития мегаполисов, а также увеличения численности населения, происходит дальнейшее наращивание массы отходов, что становится одной из наиболее актуальных проблем для окружающей среды и общества.

Ежегодно в России образуется 47–55 млн т твердых коммунальных (бытовых) отходов (ТКО). В 2018 году количество образовавшегося ТКО на душу населения составило 490 кг в год. [1].

В Российской Федерации (РФ) количество ТКО ежегодно растет и будет продолжать увеличиваться по мере повышения уровня жизни населения (рис. 1, кр.1) [1]. Основным для Российской Федерации способом обращения с ТКО является захоронение на полигонах, что, по-видимому, связано с наличием земли под их размещение. Помимо поглощения больших земельных ресурсов, свалки загрязняют атмосферу, верхний слой почвы, подземные воды и недра, оказывая негативное воздействие на дикую природу, здоровье и качество жизни людей в районах, прилегающих к свалкам. А поскольку комплексной системы сбора и переработки отходов, содержащих токсичные компоненты, в России не существует, увеличивается загрязнение окружающей среды опасными веществами [2, 3].

По данным Росприроднадзора [1] в 2018 году 87% от вывезенного ТКО было захоронено (рис.1, кр. 2), а в 2021 году этот показатель снизился до 68%. Соответственно увеличилась доля обработанных и обезвреженных ТКО с 12% в 2018 году до 41% в 2021 (рис.1, кр. 3) [4].

В тоже время в странах ЕС-27 (27 – число входящих в ЕС стран) доля захоронений ТКО на полигонах снизилась с 24% в 2017 году до 18% в 2020 году. В соответствии с Директивой ЕС о полигонах, страны ЕС должны сократить количество ТКО, отправляемых на полигоны, до 10% или менее от общего количества образующихся муниципальных отходов к 2035 году. [5].

На рисунке 2 представлена динамика захоронения всех видов отходов в РФ за 2012 – 2021 гг. [6] Из рисунка видно, что за период 2012 – 2021 гг. общая

масса захороненных отходов увеличилась на 17,9%, при снижении до 354,6 млн т в период 2013 – 2015 гг. Данные 2021 г. указывают на восстановление тенденции к увеличению объема захороненных отходов после его снижения в 2020 г.



Рис. 1. Динамика вывоза образованного ТКО в Российской Федерации: 1 – всего вывезено (*добавлено из [6]), 2 – на объекты захоронения, 3 – на обработку и обезвреживание.

Fig.1. Dynamics of MSW removal in the Russian Federation, 2010–2018: 1 – total exported (*added from [6]), 2 – to disposal sites, 3 – for processing and neutralization

Не только захоронения на свалках создают проблемы для окружающей среды и здоровья, но и переработка ТКО путем сжигания. В настоящее время сжигание можно определить, как основную используемую технологию. Однако сжигание отходов имеет низкую эффективность преобразования энергии. КПД преобразования тепловой энергии в электрическую на существующих мусоросжигательных заводах пока находится в диапазоне от 22% до 28% [7]. Кроме того, из-за образующихся в процессе сжигания супертоксиантов, таких как диоксин и фураны, должна быть предусмотрена система тщательной очистки дымовых газов, а остатки от очистки дымовых газов и зола, которые также могут загрязнять окружающую среду, должны быть утилизированы на контролируемых и хорошо управляемых полигонах для предотвращения загрязнения грунтовых и поверхностных вод [8].

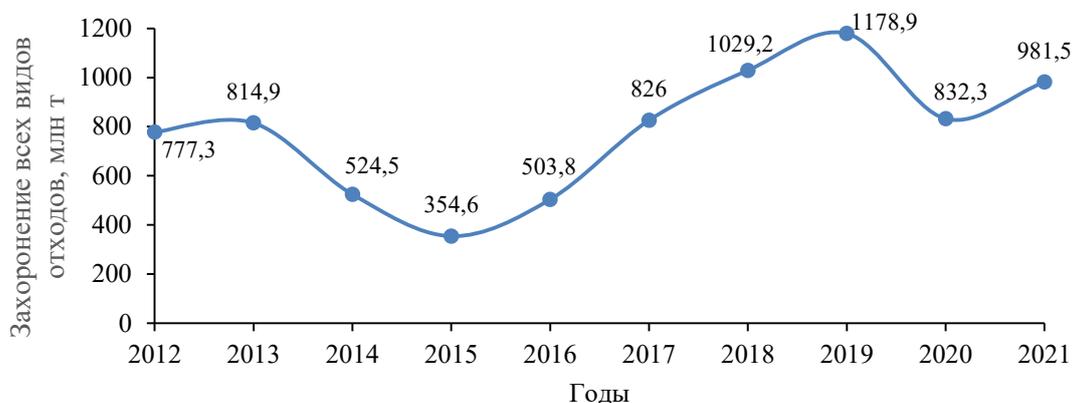


Рис. 2. Динамика захоронения всех видов отходов в РФ, 2012 – 2021 гг.

Fig.2. Dynamics of disposal of all types of waste in the Russian Federation, 2012–2021

Для снижения нагрузки на окружающую среду, возникающую при сжигании отходов Еврокомиссией в 2017 г. был подготовлен ряд мер [9], в частности:

- введение или повышение налогов на сжигание, особенно для процессов с низким коэффициентом извлечения энергии, при одновременном обеспечении более высоких налогов на захоронения отходов на полигонах;
- поэтапный отказ от схем поддержки сжигания отходов и, при необходимости, перенаправление поддержки на процессы более высокого ранга в иерархии отходов;
- введение моратория на новые объекты и вывод из эксплуатации старых и менее эффективных.

Таким образом, согласно решению Еврокомиссии страны ЕС готовятся к постепенной замене сжигания мусора на более эффективные и безопасные технологии.

В ответ на выше перечисленные экологические проблемы возникла потребность в технологиях, способных преобразовать такие отходы как ТКО, промышленные отходы, отходы биомассы, осадки сточных вод, пластики, использованные шины и т. д. в ценные химические продукты.

Согласно многочисленным исследованиям [10–14], одной из наиболее перспективных технологий для этих целей является пиролиз. Преимущество пиролиза по сравнению с непосредственным сжиганием отходов заключается в его эффективности с точки зрения значительного снижения нагрузки на окружающую среду [15, 16]. С помощью пиролиза можно перерабатывать составляющие отходов, трудно поддающиеся утилизации, такие, как автопокрышки, пластмасса, отработанные масла, отстойные вещества [17, 18]. После пиролиза не остается биологически активных веществ, поэтому подземное складирование пиролизных отходов не наносит вреда природной среде. Образующаяся зола имеет высокую плотность, что резко уменьшает объем отходов, подвергающийся подземному складированию. В целом процесс требует меньших капитальных вложений [19], а также имеет замкнутый цикл процесса переработки, высокие выходы образования газообразных и жидких продуктов, хорошую управляемость и масштабируемость, что делает его наиболее эффективным процессом [15].

Таким образом, среди термохимических способов пиролиз является наиболее рентабельным и осуществимым методом преобразования биомассы в жидкое топливо.

Основными продуктами процесса пиролиза являются уголь, пиролизное масло и синтез-газ. В данном процессе горючая составляющая значительно превышает по содержанию негорючую. Выход и состав полученных продуктов существенно зависят от качественного состава сырья: так, например, в отличие от отходов из пластика, при пиролизе биомассы образуются газ и пиролизное масло (биомасло), насыщенные влагой. В связи с этим полученное биомасло не может быть непосредственно использовано в качестве транспортного топлива из-за высокого содержания в нем воды и кислорода, его высокой вязкости и коррозионной активности [20, 21].

В настоящее время с целью улучшения качества биомасла был предложен совместный пиролиз (сопиролиз) пластиковых отходов и биомассы. В результате такого сопиролиза происходит не только увеличение выхода ароматических соединений, которые являются эффективной топливной добавкой и сырьем для синтеза полимеров, но и увеличение общего срока службы применяемых катализаторов [22–24]. Кроме того, применение технологии сопиролиза для утилизации смешанных отходов будет способствовать сокращению количества полигонов для их захоронения, что положительно скажется на экологической обстановке.

Сопиролиз пластика с биомассой позволяет модифицировать состав твердых, жидких и газообразных продуктов и адаптировать его в качестве жидкого топлива. А также может способствовать снижению производственных затрат, расширению возможностей утилизации отходов и снижению воздействия на окружающую среду. Наиболее подходящими пластиками для совместного пиролиза с биомассой являются полиэтилен, полипропилен и полистирол. Свойства этих пластиков подробно изложены в [15].

В нашей предыдущей работе [25] были подробно рассмотрены вопросы утилизации пластиковых отходов путем их пиролиза. В статье представлены сведения о видах пиролиза, механизме разложения полимерных материалов в процессе пиролиза, образующихся продуктах, их составе и характеристиках, а также о наиболее часто используемых катализаторах. Приводится сравнительный анализ термического и каталитического видов пиролиза. Обсуждаются последние тенденции в получении топлива в процессе пиролиза пластиковых отходов и модификации используемых катализаторов. Поэтому в предлагаемом обзоре основное внимание уделено особенностям процесса пиролиза биомассы и ее совместному пиролизу с пластиковыми отходами.

Основной целью обзора является оценка перспективы использования метода сопиролиза для переработки отходов биомассы и пластиков в ценные углеводородные продукты.

В работе освещаются и анализируются последние достижения в области применения совместного пиролиза отходов биомассы и пластиков, а также приводится подборка ряда наиболее важных уравнений для предварительной оценки возможности и эффективности процесса сопиролиза. К ним относятся следующие формулы по определению:

- степени синергизма компонентов пиролиза,
- теплотворной способности всех категорий твердых углеродсодержащих материалов только по данным ТГА,
- теплотворной способности различного химического состава биомассы по данным ее элементного состава,
- эффективного соотношения водорода и углерода (H/C_{eff}), которое является важным параметром для производства ароматических углеводородов.
- кажущейся энергии активации реакции разложения компонентов сырья в процессе сопиролиза.

В обзоре также представлена краткая информация о закономерностях синергетического эффекта и о роли различных катализаторов в повышении

выхода и качества образующегося продукта. Сравняются характеристики, преимущества, недостатки и эффективность используемых в процессе сопирилиза катализаторов в улучшении качества биомасла, приведены примеры исследований, проведенных на пилотных установках. Также рассмотрены потенциальные проблемы и будущее развитие метода совместного пиролиза отходов биомассы и пластиков.

ИСТОЧНИКИ, СОСТАВ И СТРУКТУРА БИОМАССЫ

Ежегодно во всем мире производится около 220 миллиардов тонн лигноцеллюлозной биомассы, включая ТКО, что делает биомассу крупнейшим в мире возобновляемым источником ценных нефтеподобных топливных продуктов. [26].

Источники биомассы. Биомасса – это любые органические вещества растительного или животного происхождения, которые подлежат биодegradации и в основном содержат углерод, водород, а также кислород, азот и серу. К биомассе относятся растительное сырье, торф, отходы древесины, отходы бумаги, отходы производства и использования натуральных волокон и тканей, опилки, солома, пищевые отходы, отходы животноводства, водоросли и отходы их переработки и т.д.

Источниками биомассы являются:

- Твердые коммунальные отходы.
- Отходы перерабатывающих производств.
- Отходы сельскохозяйственной промышленности.
- Отходы пищевой промышленности.
- Отходы лесного хозяйства и рыболовства и т.п.

Твердые коммунальные отходы. ТКО составляют около 30–35% от общего объема пластиковых отходов в промышленно развитых странах [27]. В настоящее время традиционные методы переработки ТКО, в том числе сжигание и захоронение, представляют серьезную угрозу окружающей среде из-за загрязнения водных ресурсов, загрязнения воздуха и нанесения ущерба морским экосистемам и наземным средам обитания [28].

ТКО являются наиболее сложным для переработки видом отходов из-за своего многокомпонентного и переменного состава.

В состав биомассы, входящей в ТКО, входят пищевые отходы, бумага, картон, дерево, текстиль и кожа. В ТКО также присутствуют пластики, металлы и стекло. Соотношение этих компонентов в ТКО не является постоянным и зависит от многих факторов, таких как образ жизни населения, климат и др.

На рисунке 3 представлены данные по количеству образующегося в мире ТКО в зависимости от уровня валового национального дохода (ВНД) [29]. Из рисунка видно, что чем выше значение ВНД, тем количество ТКО, образующегося на человека в год больше. Для стран с низким уровнем дохода этот показатель в 3,5 раза ниже, чем для стран с высоким ВНД.

На рисунке 4 приведены данные по составу ТКО в зависимости от уровня валового национального дохода [29]. Обращает на себя внимание снижение более чем в два раза, содержания в ТКО органики для стран с высоким ВНД. В

то же время для стран с низким ВНД содержание в ТКО бумаги в 6 раз, металла и стекла в 2 раза ниже, чем для стран с высоким ВНД.

На изменение состава ТКО влияют многие факторы, такие как климат, модели потребления, развитость инфраструктуры сбора и переработки отходов, а также наличие систем учета.

Анализ состава ТКО показывает, что наибольшую часть ТКО составляют органические материалы около 83% от общего объема отходов [30].



Рис. 3. Количество образующегося ТКО т на чел./год в зависимости от уровня дохода страны.

Fig. 3. The amount of generated MSW, tons per person/year, depending on the country's income level.

На рисунке 5 приведены сравнительные данные по составу ТКО в разных странах России [4], США [30], Тайване [31]. Из рисунка видно, что состав ТКО в этих странах колеблется в довольно широких пределах: макулатура (27,4 – 38,8%), пищевые отходы (23,2 – 28%), пластик (7 – 19,6%), текстиль, кожа, резина (5 – 8,7%), стекло (4,4 – 6,9%), металлы (3,7 – 8,9%), дерево 0 – 6,9%.

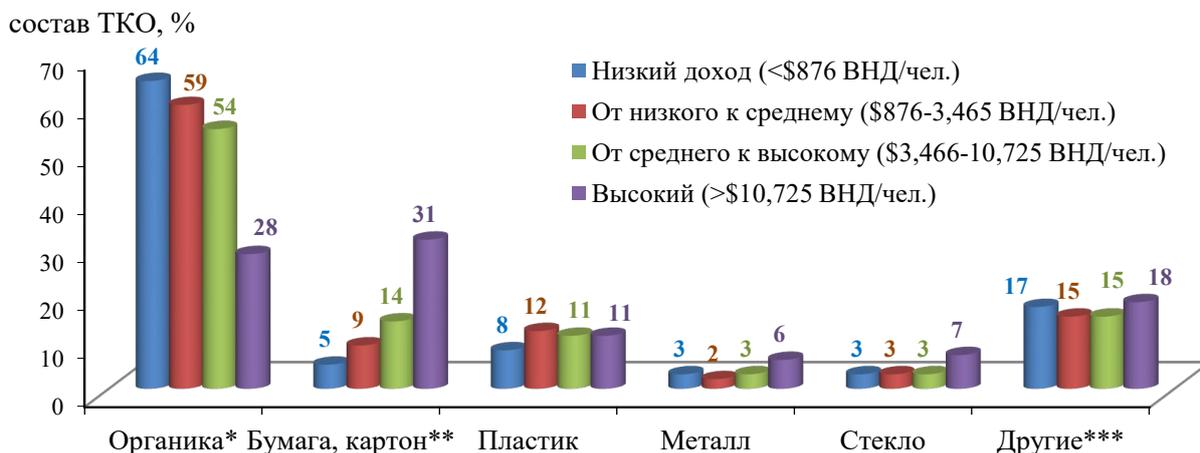


Рис. 4. Изменения в составе ТКО в странах мира в зависимости от уровня валового национального дохода на душу населения (ВНД). *Пищевые отходы, дворовые (листья, трава, кустарники) отходы, древесина, технологические отходы. **Бумага не загрязненная пищевыми остатками. ***Текстиль, кожа, резина, мультиламинаты, электронные отходы, бытовая техника, зола, другие инертные материалы.

Fig. 4. Change in the composition of waste relative to personal income levels. *Food waste, yard waste (leaves, grass, shrubs), wood, process waste. **Paper not contaminated with food residues. ***Textiles, leather, rubber, multi-laminates, electronic waste, household appliances, ash, other inert materials.

Одной из важнейших характеристик биомассы, в том числе и ТКО, является влажность. В случае ТКО уровень влажности во многом зависит от наличия их качественной сортировки населением. Так в США и Европе, где хорошо отлажена сортировка бытовых отходов населением, влажность ТКО на 10–30% меньше, чем в Китае [31], где сортировка практически отсутствует. В России внедрение такой предварительной сортировки еще только начинается, поэтому ТБО имеет повышенную влажность, а высокое содержание влаги снижает теплотворную способность получаемого пиролизом биомасла [31].

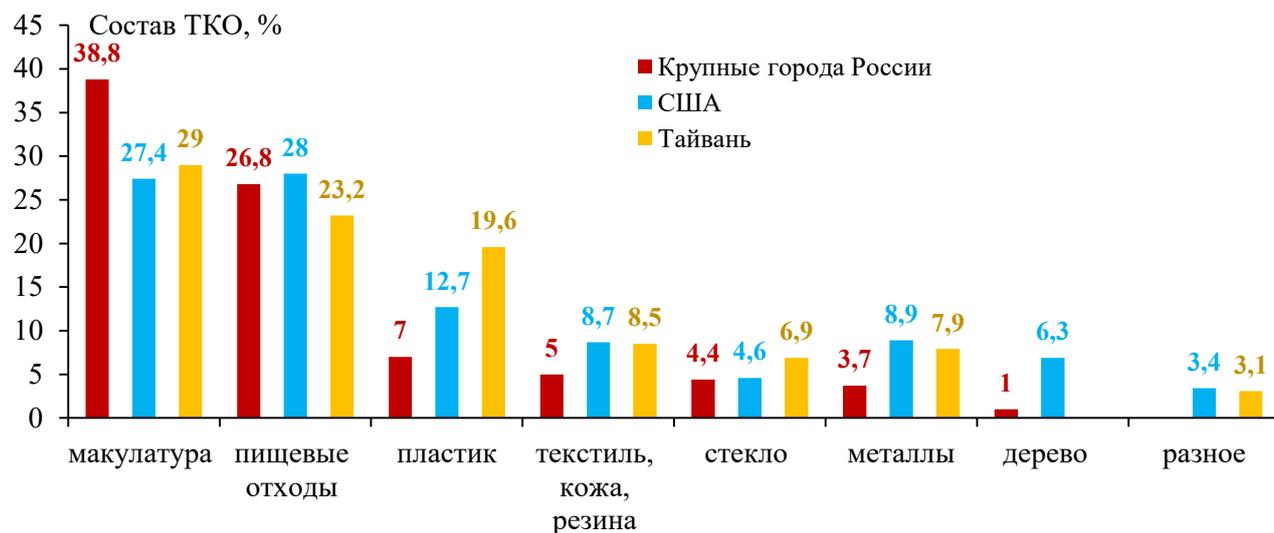


Рис. 5. Состав ТКО в России, Тайване, США.

Fig. 5. Composition of MSW in Russia , Taiwan , USA.

Таким образом, сложный и переменный состав ТКО даже в пределах одного вида значительно усложняет поиск комплексного и эффективного метода переработки ТКО.

Биомасса может быть разделена на биомассу первого, второго и третьего поколения.

Биомасса первого поколения включает крахмалы (например, зерновые и картофель) и углеводы (например, сахарный тростник и сахарная свекла), т.е. пищевые ресурсы. [32].

Биомасса второго поколения включает отходы сельскохозяйственной промышленности, такие как травы, древесину, опилки, солому, рисовую шелуху, скорлупу орехов и т.д., которые не используются в пищу и представляют собой, в основном, лигноцеллюлозную биомассу [33, 34]. Таким образом, биомасса второго поколения привлекает к себе внимание как альтернатива использованию пищевых ресурсов.

Биомасса третьего поколения в основном включает водоросли, содержащие липиды и практически не содержащие лигнин, и используется в качестве биотоплива [35]. Благодаря своей способности к фотосинтезу, быстрому росту и пригодности для крупномасштабного искусственного выращивания [36] водоросли стали перспективным источником биомассы третьего поколения для производства биотоплива и имеет высокий потенциал для замены нефтяных топливных ресурсов [37]. В данном обзоре

рассматривается в основном утилизация отходов лигноцеллюлозной биомассы, частью которой являются и ТКО.

Лигноцеллюлозная биомасса. Фундаментальное понимание характеристик лигноцеллюлозной биомассы необходимо для понимания механизмов каталитического сопирилиза. В этом разделе обобщаются свойства лигноцеллюлозной биомассы.

Лигноцеллюлозная биомасса включает гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Целлюлоза присутствует в кристаллической форме за счет β -(1,4)-гликозидных связей, ван-дер-ваальсовых и водородных связей [38]. Гемицеллюлоза состоит из различных моносахаридов (например, ксилоза, манноза, галактоза, глюкоза и арабиноза), которые легко гидролизуются. Лигнин представляет собой сложную структуру фенольных полимеров, которые можно использовать в качестве сырья для производства ароматических химикатов, благодаря наличию полициклической ароматической структуры [39]. На рисунке 6 представлены структурные формулы лигноцеллюлозного материала.

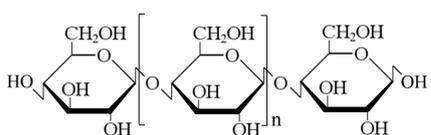
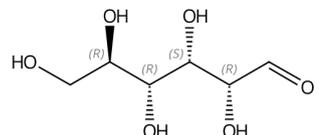
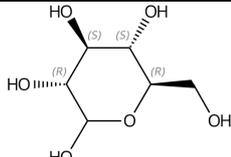
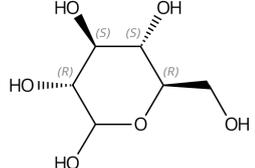
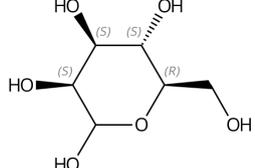
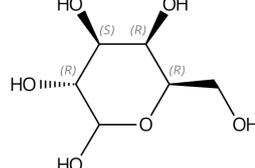
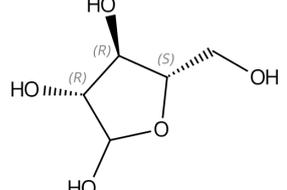
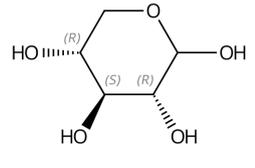
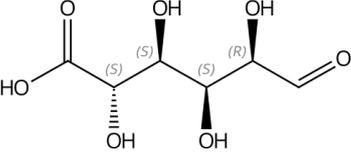
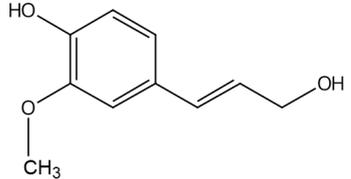
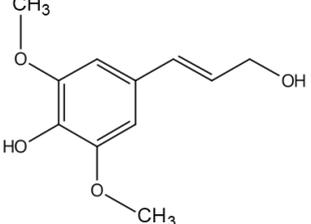
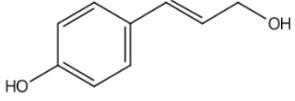
A			
	Целлюлоза	D-Glucose	D-Glucopyranose
B			
	D-Glucopyranose	D-Mannopyranose	D-galactopyranose
B			
	L-Arabinofuranose	D-Xylopyranose	D-Glucuronic acid
C			
	Coniferyl alcohol	Sinapyl alcohol	Coumaryl alcohol

Рис. 6. Химическая структура лигноцеллюлозного материала: А – целлюлоза полимер и основные компоненты, В – основные составляющие гемицеллюлозы [40], С – основные структурные единицы лигнина [41]. Источник формул CAS.

Fig. 6. Chemical structure of lignocellulose material: A – cellulose polymer and main components, B – main components of hemicelluloses, C – the main structural units of lignin. Source of CAS formulas.

ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

Пиролиз – термохимический процесс, при котором биомасса нагревается до температуры от 400°C до 550°C в отсутствие кислорода с образованием полукокса (биоугля), неконденсирующихся газов (синтез-газа) и паров или аэрозолей (биомасла). Пары быстро конденсируются с образованием биомасла, которое представляет собой смесь органических химических веществ с водой [42, 43]. Газы, содержащие легкие углеводороды и CO, могут использоваться для производства энергии и тепла. Уголь можно использовать в качестве удобрения или углеродного материала или сжигать для производства тепла и энергии для реактора пиролиза [44].

Выходы и свойства биомасла, биоугля и синтетических газов зависят от параметров пиролитического процесса [45].

В основном, существуют два вида пиролиза медленный и быстрый. В таблице 1 показана разница между этими двумя видами пиролиза.

Таблица 1. Разница между медленным и быстрым пиролизом [46].

Table 1. Difference between slow and fast pyrolysis [46]

Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
Более длительное время пребывания (несколько десятков минут)	Меньшее время пребывания (несколько секунд) при постоянной температуре
Медленная скорость нагрева (несколько градусов в минуту)	Высокая скорость нагрева
Усиление крекинга смолы и более высокий выход газа	Быстрое охлаждение паров с образованием жидкой нефти
Первичная продукция: уголь	Первичная продукция: биомасло и газ
Диапазон температур: 227 – 677°C	Диапазон температур: 577 – 977°C

Из таблицы 1 можно сделать вывод, что медленный пиролиз снижает технологическую эффективность процесса пиролиза, поэтому исследователи в основном проводили свои исследования с быстрым пиролизом. В относительно недавнее время появился другой тип пиролиза – пиролиз с помощью микроволнового излучения. При микроволновом пиролизе, в отличие от обычного нагрева, при котором тепло передается от поверхности к центру сырья, микроволны достигают центра материала, и энергия передается по всему объему сырья. [47] Поскольку сырье нагревается напрямую, этот метод исключает необходимость измельчения сырья. В настоящем обзоре микроволновый пиролиз отдельно не рассматривается.

В работе [48] было исследовано влияние температуры на выход продуктов пиролиза биомассы. Показано, что при повышении температуры с 400 до 550°C выход биомасла повышался с 40 до 45% мас., а выход полукокса снижался с 35 до 24% мас. Автор сделал вывод, что оптимальная температура для пиролиза биомассы составляет 550°C, поскольку выход биомасла снижается, а выход газа увеличивается при более высоких температурах.

Однако получаемое биомасло, которое может использоваться в качестве топлива или сырья для получения многих товарных химикатов, содержит значительное количество кислорода (около 35 – 60% мас.) [49–52], который существует в нескольких формах кислородсодержащих соединений (например, кислоты, спирты, альдегиды, сложные эфиры, кетоны, фенолы, олигомеры, полученные из лигнина, и т. д.), и в виде воды [51].

Channiwala и Parikh [53] предложили универсальное уравнение для оценки уровня теплотворной способности (HHV) различных биомасс, имеющих разный химический состав.

$$\text{HHV (МДж/кг)} = 0,3491\text{C} + 1,1783\text{H} + 0,105\text{S} + 1034\text{O} - 0,015\text{N} - 0,0211\text{A},$$

где С, Н, О, N, S и А обозначают содержание углерода, водорода, кислорода, азота, серы и золы в пробе, % мас. в пересчете на сухое вещество [53].

Состав биомасла, получаемого при термическом пиролизе биомассы

Термическое разложение биомассы во время пиролиза состоит из сотен видов реакций, которые включают, среди прочего, деполимеризацию природных полисахаридов и ароматических полимеров, реакции нестабильных промежуточных продуктов и образование продуктов посредством таких механизмов, как расщепление гликозидной связи, расщепление связи С–С, гидролиз, дегидратация, фрагментация, перегруппировка, реакции образования угля, раскрытие/замыкание кольца, изомеризация и декарбонилирование и др. [54–56].

Состав пиролизного масла из биомассы очень сложен и его трудно полностью охарактеризовать с помощью одной аналитической методики. В работе [57] с помощью ГХ-МС анализа в биомасле было идентифицировано большое количество полярных органических соединений.

Выходы некоторых типичных органических продуктов, содержащихся в биомасле при разных температурах и скорости подачи сырья показаны в таблице 2. Как видно из таблицы, основным компонентом в составе биомасла является левоглюкозан. В зависимости от условий проведения пиролиза его содержание варьируется от 51 до 62% мол. Следующими идут гидроксиацетальдегид, ангидро-D-манноза, гидроксиацетон, ацетон, 5-гидроксиметилфурфурол [57].

На рисунке 7 представлен выход основных газообразных продуктов при разложении целлюлозы при различных температурах и времени пребывания. Из рисунка видно, что на количество выделяющегося водорода в большей степени влияет температура, чем время пребывания в реакторе. Выходы СО и СО₂ значительно выше, чем Н₂ и легких углеводородов (С_хН_у). Кроме того, при повышенной температуре и времени пребывания образуется больше СО, в то время как выход СО₂ меняется незначительно [57].

Полученные в рассмотренной выше работе результаты показали, что содержание в биомасле большинства основных продуктов увеличивается с увеличением температуры или времени пребывания; выход полукокса достигает минимума и остается стабильным при температуре выше 550°C; выход биомасла снижается при температуре выше 570°C; выход левоглюкозана

подавляется при повышенной температуре; большая часть гидроксиацетона, образуется в результате прямого превращения молекул целлюлозы, в то время как образование пировиноградного альдегида происходит, главным образом, в результате вторичного разложения левоглюкозана. В этой же работе также предложен механизм, который представлен в соответствующих химических путях образования продуктов разложения целлюлозы. Проведенными исследованиями в работе [58] показано, что на образование CO сильно влияют вторичные реакции низкомолекулярных продуктов (особенно соединений альдегидного типа), а CO₂ предположительно образуется в первичных реакциях или на ранней стадии пиролиза целлюлозы.

Таблица 2. Состав пиролизного био-масла, полученного при разных температурах и скорости подачи сырья [57].

Table 2. Composition of pyrolysis bio-oil obtained at different temperatures and feed rates [57].

Соединения		% мол.	% мол.	% мол.	Время пребывания, мин
Название	Формула	(530°C, 600 л/ч)	(630°C, 600 л/ч)	(530°C, 200 л/ч)	
Левоглюкозан	C ₆ H ₁₀ O ₅	62,22	51,07	53,11	41,26
Гидроксиацетальдегид	C ₂ H ₄ O ₂	4,72	7,53	8,71	13,61
Ангидро-D-манноза	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,32	1,61	3,01	23,37
Гидроксиацетон	C ₃ H ₆ O ₂	2,22	4,69	3,43	10,43
Ацетон	C ₃ H ₆ O	2,13	3,94	2,97	2,89
5-гидроксиметилфурфурол	C ₆ H ₆ O ₃	1,62	3,54	1,64	24,32
Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	0,75	0,97	0,92	13,86
2,2-диэтоксипропионатэтиловый	C ₉ H ₁₈ O ₄	0,57	1,04	0,76	19,23
2-гидрокси-2-циклопентен-1-он	C ₅ H ₆ O ₂	0,55	0,88	0,92	17,05
2,3-ангидро-D-манноза	C ₆ H ₈ O ₄	0,44	0,92	1,09	22,28
1,6-ангидро-β-глюкофураноза	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,41	0,69	0,22	29,18
2-фуран метанол-1	C ₅ H ₆ O ₂	0,22	0,34	0,36	15,65
1,3-бутадиен-1-карбоновая	C ₅ H ₆ O ₂	0,18	0,36	0,30	17,55
Пировиноградный альдегид	C ₃ H ₄ O	0,17	0,35	1,16	7,54
Гексан	C ₆ H ₁₄	0,16	1,58	0,33	2,19
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	0,12	0,57	0,37	2,35

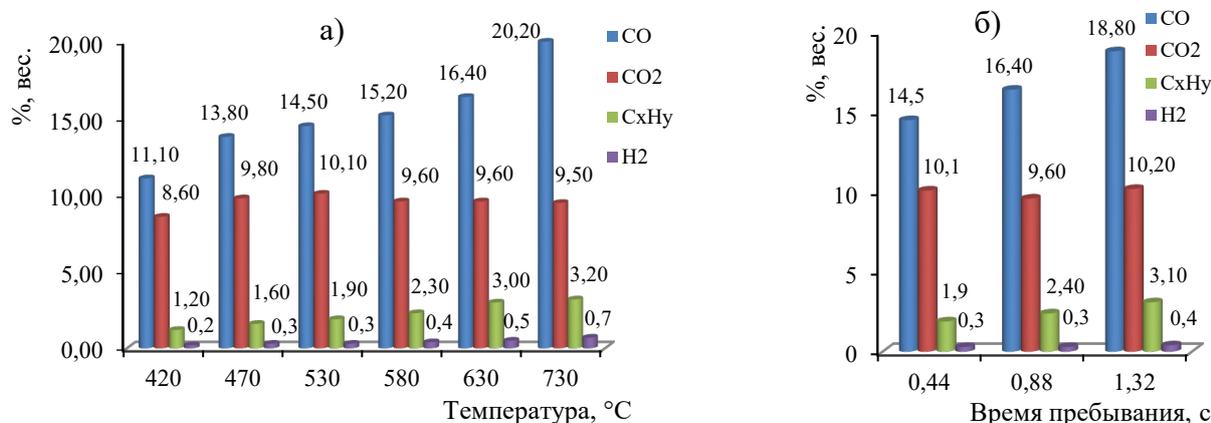


Рис. 7. Выход основных газообразных продуктов газификации целлюлозы при различных температурах (а) и времени пребывания (б) [57].

Fig. 7. The yield of the main gaseous products from the gasification of cellulose under the different temperatures (a) and residence times (b). Data adapted from [57].

Таким образом, основная проблема, связанная с пиролизом только биомассы, заключается в получении пиролизного масла с высоким содержанием кислорода, что приводит к низкой теплотворной способности, проблемам с коррозией и нестабильностью [20]. Для преодоления этих проблем необходимо улучшить характеристики биомасла. При этом смешение масла, полученного пиролизом биомассы, с маслом более высокого качества, полученным пиролизом пластиковых отходов (или отработанных шин) практически невозможно из-за полярной природы пиролизного масла биомассы. Если эти масла смешать между собой, образуется нестабильная смесь, которая через небольшой промежуток времени расслаивается [20].

Согласно данным предыдущих исследований для устранения высокого содержания кислорода в биомасле использовались различные методы повышения его качества, такие как гидрирование, гидродеоксигенация, каталитический пиролиз, каталитический крекинг, паровой риформинг, молекулярная дистилляция, сверхкритические жидкости, этерификация и эмульгирование.

В настоящее время существует два основных пути повышения качества биомасла: обработка гидрогенизацией под высоким давлением и каталитический крекинг [52, 59–62], а в последнее время – сопиролиз биомассы с богатым водородом сырьем, например, с синтетическими полимерами. [63, 64].

СОВМЕСТНЫЙ ПИРОЛИЗ ОТХОДОВ БИОМАССЫ И ПЛАСТИКОВ

В последние годы для улучшения качества биомасла возрос интерес к совместному пиролизу смесей биомассы и пластика в связи с его простотой и эффективностью в получении ценных пиролизных жидких топлив. При этом процесс проходит с меньшим коксообразованием [65–67]. Этот метод более экономичный, чем другие традиционные методы повышения качества пиролизного масла, поскольку не требует растворителя или присутствия водорода. Многочисленные исследования показали, что этот процесс не только прост в конструкции и эксплуатации [49, 68], но также позволяет производить биомасло в большем количестве и лучшем качестве, чем при пиролизе только биомассы [69–71] (выход до 75% мас. при умеренном температурном режиме (500°C) и коротком времени пребывания горячего пара (1 с)). При этом выходы других продуктов оптимизируются простой регулировкой параметров процесса [49, 68].

В таблице 3 представлены данные по выходу и теплотворной способности пиролизного масла в процессе сопиролиза различных по составу биомассы и пластиков. Приводится сравнение с аналогичными параметрами, полученными при пиролизе только биомассы. Из таблицы хорошо видно, что при соотношении компонентов 1:1 выход и теплотворная способность пиролизного масла выше при сопиролизе.

Известно, что биомасса характеризуется низким эффективным соотношением водорода и углерода (H/C_{eff}). При ее пиролизе это приводит к низкому выходу ароматических соединений и высокому выходу кокса.

Таблица 3. Некоторые результаты по совместному пиролизу биомассы и пластика при соотношении их в смеси 1:1.

Table 3. Some results on the co-pyrolysis of biomass with plastics at a mixture ratio of 1:1

Биомасса	Тип пластика	Условия процесса	Выход пиролизного масла, % вес,		Теплотворная способность, МДж/кг		Ссылки
			Только биомасса	Смесь	Только биомасса	Смесь	
Пальмовое масло	ПС	500°C; 45мин; N ₂	46,13	61,63	15,50	38,01	[72]
Сосновые отходы	отходы пластика	400°C; 30 мин; 1,0 МПа	32,00	53,00	20,00	45,00	[73]
Семена каранджи	ПС	1,0 МПа; 550°C	32,90	60,11	37,65	42,18	[74]
Абиссинск. нуг			33,39	61,31	32,15	41,42	
Хлопковая солома	ПП	380–480°C	20,00	35,80	15,50	46,90	[75]
Сосновые шишки	ПЭНП	Атмосфер. давление; 500°C	47,50	63,90	-	46,33	[76]
	ПП		47,50	64,10	-	45,58	
	ПС		47,50	69,70	-	46,43	
Деревянные щепки	ПП	500°C	39,30	63,10	19,90	45,00	[77]
Картофельная кожура	ПЭВП	500°C; 400 см ³ /мин; 30 мин	23,00	39,00	32,00	45,61	[78]

Отношение H/C_{eff} , которое является важным параметром для производства ароматических углеводородов, определяется уравнением:

$$H/C_{\text{eff}} = (H - 2O - 3N - 2S)/C,$$

где С, Н, О, N, S – моли углерода, водорода, кислорода, азота и серы [79].

Богатые водородом пластмассы с высоким показателем H/C_{eff} являются подходящим сырьем для совместного пиролиза отходов пластика и биомассы. Добавление их в процесс пиролиза увеличивает соотношение H/C_{eff} биомассы. Присутствие пластика способствует удалению атомов кислорода из молекул (деоксигенации), что приводит к повышению качества биомасла. При сопиролизе биомассы и пластика содержание кислорода в биомасле снижается, а селективность к ароматическим соединениям увеличивается [80]. Все это говорит о том, что совместный пиролиз лигноцеллюлозной биомассы и пластика способствует повышению качества биомасла.

Особенности пиролиза ТКО

В состав ТКО входят биомасса (в виде пищевых отходов, бумаги, картона, дерева, текстиля и кожи), а также пластики, металлы и стекло. Проведенные исследования по пиролизу реальных ТКО в качестве сырья показали возможность получения качественного пиролитического масла [31].

Входящие в состав ТКО пластмассы (до 20% мас.), дают возможность рассматривать этот процесс как совместный пиролиз отходов биомассы и пластиков. Однако как было показано выше в соответствующем разделе ТКО имеют разный состав в зависимости от географического положения, периода времени, дохода на душу населения и др. Поэтому трудно делать какие либо обобщения по свойствам продуктов, полученных пиролизом ТКО.

Как показано в работе [31] оптимальным температурным диапазоном для получения максимального выхода пиролитического масла, полученного из ТКО, является интервал 400–550°C.

В работе [81] был проведен пиролиз реального образца ТКО, взятого с мусорного полигона Паданг-Сайдинг, Малайзия. Образец состоял из семи основных материалов: древесные отходы (37,58%), кухонный мусор (16,32%), полиэтиленовые пакеты (15,27%), твердый пластик (14,57%), текстиль (9,63%), стекло (4,20%) и черные металлы (2,42%). Результаты эксперимента показали, что состав продуктов зависит от температуры и присутствия катализаторов (табл. 4). Пиролиз ТКО с катализаторами цеолитом и прокаленным доломитом (ПД) проводили при атмосферном давлении в реакторе с неподвижным слоем в одинаковых условиях. ПД и цеолит использовались при высокой температуре. Полученные данные показали, что присутствие ПД существенно влияет на выходы продуктов и состав газа в процессе пиролиза. ПД имел значительную каталитическую эффективность в увеличении выхода газа и снижении выхода масла и выхода полукокса по сравнению с цеолитным катализатором. Компонентами газа были углеводороды (УВ), СО и СО₂. В присутствии ПД содержание СО существенно возросло, тогда как содержание УВ и СО₂ имело тенденцию к снижению. Более высокая температура привела к более высокой конверсии ТКО в газ с содержанием в основном СО. С повышением температуры от 500 до 750°C выход полукокса и смолы снижался, а выход газа увеличивался. Результаты, показали, что существует большой потенциал для преобразования ТКО в полезные и ценные продукты с помощью простого процесса пиролиза с использованием недорогого и распространенного доломита в качестве катализатора. По результатам испытаний на бомбовом калориметре теплотворная способность исследованного ТКО составила 2388 ккал/кг.

Таблица 4. Выходы и извлечение продуктов каталитического (прокаленного доломита и цеолита) пиролиза ТБО при температуре реактора 200–750 °С.

Table 4. Product yields and recovery from catalytic (calcined dolomite and zeolite) pyrolysis of MSW at 200–750°C reactor temperature.

Вид пиролиза ТБО	Газ (мас.%)	Биомасло (мас.%)	Уголь (мас.%)
Каталитический (прокаленный доломит)	56,67	10,88	32,44
Каталитический (цеолит)	24,98	36,35	38,66
Некаталитический	39,91	21,72	38,36

Теплотворная способность жидких продуктов, полученных при пиролизе реальных ТКО, значительно меньше по сравнению с обычным дизельным топливом или нефтью. Поэтому необходимо сосредоточить внимание на поиске оптимальных соотношений смешивания различных компонентов для получения пиролитического масла высокого качества.

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СОПИРОЛИЗА

Сопиролиз состоит из трех основных стадий. На первой стадии происходит подготовка сырья, в основном, путем сушки (обычно в печи при 105°C в течение 24 ч) и измельчения (обычно до 2–3 мм) для достижения более высоких скоростей нагрева биомассы и, чтобы сделать процесс конверсии более эффективным и стабильным. Максимальное содержание влаги в высушенном материале сырья перед пиролизом должно составлять не более 10%, поскольку высокое содержание влаги в сырье приводит к тому, что жидкий продукт также будет иметь высокое содержание воды [80].

На второй стадии происходит сам процесс сопиролиза. Механизм термического разложения смесей биомассы с другими сырьевыми материалами сам по себе несколько отличается от пиролиза только биомассы в основном из-за различий в их составе [26, 82]. Биомасса и пластик имеют разные механизмы разложения в процессе термического пиролиза. Согласно работам [83, 84], пиролиз биомассы характеризуется серией экзотермических и эндотермических механизмов реакции, в то время как термический пиролиз пластика происходит по радикальным механизмам (включая инициирование, рост, образование вторичных радикалов и гибель радикалов путем диспропорционирования или их рекомбинации). Образование вторичных радикалов является типичным для сопиролиза биомассы с пластмассами и включает деполимеризацию, реакции переноса водорода, образование мономеров, межмолекулярный перенос водорода (т.е. образование парафинов и диенов) и изомеризацию через виниловые группы. Кроме того, авторы работы [85] показали, что биомасса имеет более низкую термическую стабильность, чем пластмассы, и это может способствовать деградации макромолекул полимеров.

Также стоит отметить, что на характер протекания процесса сопиролиза значительно влияет скорость нагрева компонентов исходного сырья [80].

Завершающая стадия – конденсация, являющаяся не менее важным этапом процесса пиролиза, которая заключается в быстром охлаждении паров, образующихся в процессе сопиролиза. Пары обычно проходят через конденсационные установки и изменяют свое физическое состояние из газообразной фазы в жидкую фазу.

В отличие от обычного пиролиза, на который влияют такие параметры как виды сырья, скорость нагрева и температура реакции, на эффективность сопиролиза влияет особый параметр, а именно соотношение реагентов в исходном сырье. Было установлено, что соотношение биомассы и пластика в процессе сопиролиза является наиболее важным параметром для производства биомасла. С увеличением содержания пластика в исходном сырье увеличивается теплотворная способность получаемого биомасла. [86].

Качество и распределение продуктов процесса сопиролиза зависят от типа биомассы и свойств пластика, а также условий процесса, таких как температура, размер частиц, время пребывания, тип реактора и добавление катализатора. [87].

Для оценки теплотворной способности исследуемой смеси биомассы и пластика можно воспользоваться уравнением, приведенным в работе [88] :

$$\text{HHV} = 0,3536\text{FC} + 0,1559\text{VM} - 0,0078\text{ASH} \text{ (МДж/кг)},$$

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 HHV всех категорий твердых углеродсодержащих материалов просто из данных их термогравиметрического анализа при условии, что выхода продуктов FC, VM и золы в мас.% находятся в вышеуказанных пределах. Установленный предел абсолютной погрешности составляет 3,74%.

Как и обычный пиролиз сопиролиз может быть термическим (без использования катализатора) и каталитическим.

Термический сопиролиз

Термический сопиролиз является простым и эффективным процессом, в котором используется смесь биомассы и пластиков в качестве исходного сырья. Сопиролиз лигноцеллюлозной биомассы с полимерами значительно повышает выход продукта и качество жидкости. Преимущество метода в основном состоит в синергетическом эффекте между реакциями со-реагентов в процессе сопиролиза. Показано, что выход жидкого продукта (биомасла) с улучшенными свойствами, полученного при сопиролизе биомассы с пластмассами, значительно выше, чем при пиролизе только биомассы.[80].

Синергетический эффект

Синергетический эффект обычно представляет собой взаимодействие двух или более элементов, которые при объединении дают общий эффект, превышающий сумму эффектов или вкладов отдельных элементов сырьевой смеси. Такой эффект может приводить к улучшению качества или количества получаемых продуктов [23].

Чтобы понять синергетический эффект при совместном пиролизе смесей, используется аддитивная формула, предполагающая отсутствие взаимодействия между двумя компонентами, присутствующими в смеси. Поэтому расчетные значения представляют собой сумму значений отдельных компонентов с пропорциональным весовым соотношением их в смеси. Термический профиль ($W_{\text{теор.}}$) рассчитывается по аддитивной формуле (1) и сравнивается с полученным в эксперименте ($W_{\text{эксп.}}$). Из разницы между двумя профилями $\Delta W = W_{\text{эксп.}} - W_{\text{теор.}}$ можно оценить синергетический эффект по формуле (2).

$$W_{\text{теор.}} = x_1 W_1 + x_2 W_2 \quad (1)$$

$$\Delta W = W_{\text{эксп.}} - (x_1 W_1 + x_2 W_2) \quad (2)$$

$\Delta W < 0$ указывает на ускоренный процесс сопиролиза и положительный синергетический эффект. Тогда как $\Delta W > 0$ указывает на отсутствие синергетического эффекта [89].

Пример расчета синергетического эффекта. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) определяется разница в потере массы как:

$$\Delta W = W_{\text{смес.}} - (x_1 W_1 + x_2 W_2),$$

где $W_{\text{смес.}}$ – потеря массы смеси в эксперименте, x_1 и x_2 — массовая доля каждого компонента в смеси, а W_1 и W_2 – потеря массы каждого компонента в одних и тех же условиях эксперимента. Очевидно, что тогда ΔW описывает «степень» синергетического эффекта (взаимодействия) в процессе совместного пиролиза между компонентами смеси. [90]

В работе [89] приводятся данные по синергетическому эффекту при совместном пиролизе бамбуковых опилок и линейного ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП). По данным, приведенным в исследовании, количество, образовавшегося угля при самой высокой температуре при расчете ($W_{\text{теор.}}$) оказалось выше, чем этот же параметр при самой высокой температуре для экспериментальной смеси ($W_{\text{эксп.}}$). По мнению авторов, это может быть связано с бóльшим выходом жидкости в случае экспериментальной смеси, что, в свою очередь, может быть связано с наличием в смеси достаточно большого количества водорода, поступающего из ЛПЭНП [91]. ЛПЭНП (Н/С : 0,18) действует как донор водорода во время процесса совместного пиролиза, который ингибирует реакции рекомбинации и поперечного сшивания, способствующие образованию угля [92, 93]. Другими словами, в отсутствие источника водорода (пиролиз только биомассы) образование угля более благоприятно, поэтому его расчетное количество оказалось выше, чем полученное в эксперименте.

В работе [65] представлены очень интересные результаты, демонстрирующие синергетический эффект при сопиролизе отходов газетной бумаги (ГБ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) (табл. 3). Приводятся важные физические свойства и элементный состав масел, полученных пиролизом ГБ и ПЭВП и сопиролизом их смеси. Дается сравнение со свойствами коммерческого дизельного топлива.

Из таблицы 5 четко виден положительный синергетический эффект для сопиролизного масла, демонстрирующий резкое снижение содержания воды, общего кислотного числа, вязкости и содержания кислорода. Однако, несмотря на то, что некоторые свойства биомасла, полученного методом сопиролиза, близки к товарному дизельному топливу [94], необходимо дальнейшее улучшение качества, полученного биомасла для его применения в качестве жидкого топлива, используемого в стандартных двигателях. Например, общее кислотное число сопиролизного масла (8,4 – 15,2) было значительно снижено по сравнению с пиролизным маслом, полученным из ГБ (82,3). Однако его

значение должно быть ниже 10 во избежание проблем, связанных с коррозией и образованием отложений. [94].

Авторы работы [95] исследовали синергетический эффект между биомассой (рисовая шелуха, скорлупа арахиса, жом, смешанные древесные опилки и древесные остатки *Prosopis juliflora*) и пластиками с высоким содержанием водорода (полиизопреном (ПИП) и полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП)). Исследование показало, что сопиролиз значительно повысил теплотворную способность биомасла.

Таблица 5. Типичные физические свойства масла, полученного пиролизом ГБ, ПЭВП и сопиролизом их смеси

Table 5. Typical physical properties of oil obtained by pyrolysis of Newspaper, HDPE and co-pyrolysis of their mixture

Свойства биомасла	Биомасло из газетной бумаги	Биомасло из ПЭВД	Сопиролизное биомасло*	Коммерческий дизель [94]
Физические свойства				
Содержание воды, (% вес.)	53,09	0	0,5–1,2	0–0,02
Кислотное число (мг КОН/г)	82,3	0,5	8,4–15,2	0–0,5
pH	2,6	7,25	4,5–4,8	5–6
Плотность (г/см ³)	1,36	1,12	1,14–1,24	0,82–0,85
Вязкость (сПз, 40°C)	68,4	2,96	5,8–14,89	2–4,5
Теплотворная способность, МДж/кг	16,98	43,8	26,78–34,79	42–46
Элементный состав				
С	37,44	85,77	82,47–84,41	84–87
Н	7,59	14,23	9,56–12,89	11–15
О	54,61	0	2,58–7,69	0
N	0,36	0	0,12–0,28	0,01–0,3

*Примечание: дан интервал свойств для соотношения газетная бумага / ПЭВП 2:1, 1:1 и 1:2.

Теплотворная способность сопиролизного масла находилась в интервале от 38 до 42 МДж/кг, тогда как теплотворная способность пиролизного масла из биомассы составляла от 20 до 28 МДж/кг. Кроме того, степень дезоксигенации также увеличилась за счет синергетического эффекта. В работе [96] провели пиролиз смесей сосны и ПЭВП в двухколонном ступенчатом реакторе и обнаружили, что добавление ПЭВП к сосновым опилкам в соотношении опилки : ПЭВП 75 : 25 может увеличить выход пиролизного масла почти в три раза по сравнению с выходом пиролизного масла только из сосны. Кроме того, полученное масло было богато углеводородами с селективностью 99%.

Следует отметить, что степень контакта между биомассой и пластиком также является ключевым фактором для достижения синергетического

эффекта, помимо температуры пиролиза, времени реакции, состава и соотношения компонентов в исходном сырье. Поэтому процесс сопиролиза, вероятно, будет проходить более эффективно в реакторах с неподвижным слоем и шнековых реакторах, а не в реакторе с псевдооживленным слоем [86]. По сравнению с реактором с неподвижным слоем, шнековый реактор оказался более эффективным с точки зрения выхода жидкого продукта, чем реактор с неподвижным слоем [94]. При этом характеристики (общее кислотное число, плотность, значение рН, теплотворная способность и содержание кислорода) жидкого продукта, полученного из шнекового реактора, превосходят характеристики жидкого продукта из реактора с неподвижным слоем. [23, 86].

Преыдушие исследования показали, что синергетический эффект в процессе сопиролиза происходит благодаря тому, что радикалы одного компонента усиливают деграцию другого компонента [23]. Поскольку термическая стабильность биомассы меньше, чем у пластмасс, свободные радикалы, образующиеся в результате разложения биомассы, могут способствовать разложению полимера во время совместного пиролиза [85].

Таким образом, главный фактор, который привел к успеху технологии сопиролиза, в основном заключается в синергетическом эффекте из-за взаимодействующих механизмов реакций совместно подаваемых компонентов исходного сырья во время процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Определение кинетических параметров (таких как энергия активации, предэкспоненциальный фактор и порядок реакции для всех компонентов) имеет фундаментальное значение для оптимизации параметров реакции при сопиролизе.

Все кинетические модели основаны на фундаментальном уравнении скорости конверсии α для мономолекулярной термической деграции n -го порядка согласно следующему уравнению [97]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha),$$

где A и E_a обозначают предэкспоненциальный множитель и кажущуюся энергию активации (КЭА) реакции соответственно. Преобразование рассчитывается с использованием выражения $\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_f)$, где w_0 обозначает начальную массу образца, w_t обозначает массу образца в момент времени t , а w_f представляет собой массу угля, образовавшегося в конце реакции. Функция $f(\alpha)$ обозначает изменение конверсии со временем.

Авторы работы [98] определили с помощью серии подробных экспериментов по ТГА КЭА термического разложения с использованием изоконверсионного метода Киссинджера-Акахира-Суноуза (KAS). Полученные авторами результаты четко указывали на наличие взаимодействия целлюлозы с ПП. Присутствие в смеси целлюлозы уменьшало КЭА разложения ПП с 210 до 120 кДж моль⁻¹, тогда как наличие ПП не влияло на КЭА разложения целлюлозы ($E_a = 158 \pm 3$ кДж моль⁻¹). Значительное снижение КЭА

наблюдалось при конверсии, соответствующей завершению пиролиза целлюлозы и началу пиролиза ПП. Были сделаны следующие выводы:

- Присутствие целлюлозы снижает температуру (или КЭА) разложения полипропилена, а присутствие полипропилена увеличивает температуру (или КЭА) образования угля.
- Ключевым этапом взаимодействия является реакция летучих веществ, выделяющихся при пиролизе целлюлозы, с полипропиленом в расплавленной фазе, в результате которой образуются летучие продукты и полукокс.
- При высоких концентрациях целлюлозы образование угля происходит за счет мономолекулярного разложения целлюлозы, дегидратированной целлюлозы и фрагментов глюкозы, тогда как при высоких концентрациях полипропилена образование угля происходит преимущественно за счет бимолекулярного взаимодействия пиролизатов целлюлозы с расплавленным полипропиленом.

В работе [89] для оценки кинетических параметров (E_a и A) процесса сопиролиза бамбуковых опилок (БО) и ЛПЭНП использовались две интегральные изоконверсионные модели (KAS и OFW) и одна дифференциальная (FM) модель. В этих моделях предполагалось, что разложение является реакцией первого порядка, а КЭА, определенная этими изоконверсионными моделями, не зависит от механизма реакции [99–103]. Значения R_2 во всем диапазоне преобразования (0,1–0,8) были близки к 1 ($>0,97$) для всех трех протестированных моделей, что указывает на хорошее соответствие этих моделей. Энергия активации, полученная по трем моделям, была усреднена для каждой смеси и представлена в таблице 6.

Для расчета кинетических параметров модель FM, считается лучшим методом среди трех методов (KAS, OFW и FM) для твердофазных реакций [100].

Таблица 6. Средняя КЭА разложения бамбуковых опилок, ЛПЭНП и их смесей. [89]

Table 6. Average apparent activation energy for decomposition of bamboo sawdust, HDPE and their mixtures.

Состав смеси БО : ЛПЭНП	Средние значения по трем методам KAS, OFW and FM	
	R_2	E_a , кДж моль ⁻¹
3:1	0,956	397
1:1	0,993	376
1:3	0,982	188
1:0	0,970	294
0:1	0,990	204

Состав смеси БО : ПЭВП 1:3 является потенциально эффективной смесью для сопиролиза по сравнению с двумя другими смесями из-за ее более низкой средней кажущейся энергии активации. Средняя энергия активации смеси БО и

ЛПЭНП 1:3 ($188 \text{ кДж моль}^{-1}$) на 36% ниже, чем у БО, что является четким показателем синергизма. Таким образом, ЛПЭНП является хорошим компонентом для смешивания с БО. Высокую степень синергизма можно объяснить подходящими свойствами ЛПЭНП по сравнению с ПЭНП и ПЭВП. Типичные характеристики ЛПЭНП, такие как меньшая толщина ламелей, более низкий диапазон температуры плавления ($125 - 128^\circ\text{C}$) и наличие значительного числа более коротких боковых цепей, по-видимому, способствуют его более высокой термической реакционной способности при смешивании с биомассой. [101–103].

Каталитический сопирилиз

Каталитический сопирилиз смеси биомассы и пластика может быть более подходящим методом по сравнению с каталитическим пиролизом отдельно биомассы из-за дезактивации катализатора в результате дефицита водорода в биомассе. Использование катализатора приводит к меньшему потреблению энергии в процессе селективного производства биомасла. Во время пиролиза катализатор может ускорять реакции, включая крекинг, гидрокрекинг, декарбонилирование, алкилирование, ароматизацию, декарбокислирование, повышая селективность и качество продукта [104].

Кроме энергосбережения применение подходящего катализатора в сопирилизе для термохимического разложения биомассы и пластика дает улучшение состава продуктов и снижение энергии активации реакции. Преимуществами добавления катализатора в процесс сопирилиза являются также сокращение времени реакции, снижение температуры, уменьшение количества твердого остатка в конечных продуктах и более однородный состав продуктов [105]. Кроме того, катализатор помогает направить реакцию к получению желаемых продуктов за счет взаимодействия между его структурой, компонентами исходного сырья и продуктами реакции [106]. Эффективность катализатора, также как и для обычного пиролиза, зависит от его кислотных характеристик, окислительно-восстановительных свойств и пористости.

При разработке катализатора имеет большое значение возможность регулирования кислотности катализатора, которая влияет на активность, селективность продукта и путь реакции [106].

Крайне важно знать характеристики катализатора, чтобы выбрать наиболее подходящий катализатор для повышения эффективности процесса сопирилиза. Этой теме посвящены несколько подробных обзоров по каталитическому сопирилизу лигноцеллюлозной биомассы и пластиковых отходов. В обзоре [87] рассмотрены и обобщены вопросы по влиянию систем нагрева, экспериментальных условий и синергетических эффектов совместного пиролиза отходов пластика и биомассы, представлены путь реакции и кинетика каталитического сопирилиза. В другом обзоре [107] обобщены последние достижения в области каталитического сопирилиза биомассы и пластика с точки зрения предварительной обработки сырья, свойств сырья и катализатора при производстве биомасла и ароматических углеводородов.

Краткое описание основных типов катализаторов для сопирилиза

Микропористые цеолиты. Цеолит признан наиболее эффективным катализатором для производства ценных химических веществ из-за его высокой кислотности, большой удельной поверхности, высокой адсорбционной способности и избирательности [107, 108]. Его уникальная пористая структура с высокой кислотностью способствует получению пиролизного масла с высоким содержанием ароматических соединений. Этот катализатор также обладает хорошей способностью к деоксигенации [26]. Кислотность цеолитов, выраженная соотношением Si/Al, определяет их реакционную способность и влияет на конечные продукты процесса пиролиза [109].

Наличие сильных кислотных центров в цеолитах способствует выходу ценных моноциклических ароматических соединений, таких как бензол, толуол, этилбензол и ксилол, и снижает образование кокса [110].

Авторы исследования [111] особо подчеркнули, что свойства катализатора, особенно кислотность и размер пор, имеют решающее значение для определения эффективности образования ароматических соединений в ходе реакции каталитического сопирилиза. Так, например, HZSM-5 на основе микропористого цеолита, который имеет сильную кислотность, подходит для получения ароматических соединений. Однако крупные молекулы биомассы и промежуточных полимерных продуктов пиролиза, образующиеся на начальной стадии пиролиза, не могут пройти через внутренние поры и связаться с активными центрами микропористого HZSM-5, поскольку их кинетический диаметр больше, чем размер пор HZSM-5 [112]. Кроме того, закупорка пор в результате реакций полимеризации и поликонденсации из-за кислотных свойств цеолита вызывает дезактивацию катализатора и сокращает срок его службы. Отложение кокса и ограничение массопереноса и диффузии потока реагентов являются одними из основных проблем пиролиза на микропористом цеолите [113].

Мезопористые цеолиты. За счет большего размера пор такие цеолиты обеспечивают лучший доступ объемных молекул биомассы и пластика к активным центрам и усиливают каталитическое взаимодействие между компонентами сопирилиза, способствуя более высокой скорости превращения оксигенатов в ароматические углеводороды. Авторы работы [114] исследовали каталитическую активность микропористого и мезопористого HZSM-5 при совместном пиролизе целлюлозы и полипропилена. Результаты показали, что мезопористый HZSM-5, полученный путем обескремнивания ZSM-5, имеет лучшую каталитическую активность по отношению к выходу ароматических соединений, чем микропористый HZSM-5.

MCM-41 представляет собой тип мезопористого цеолита и обладает большим размером пор, что делает его подходящим для адсорбции и макромолекулярного катализа. Применение MCM-41 может обеспечить достаточное количество активных центров для адсорбции и каталитической реакции, благодаря его высокой удельной поверхности, превышающей 1000 м²/г. В работе [109] был проведен совместный пиролиз целлюлозы и полипропилена в присутствии MCM-41 и Al-MCM-41. Крекинг

оксигенированных соединений усиливался более сильной кислотностью, возникающей из-за включения Al в мезопористый MCM-41. Результаты показали, что выход олефинов и ароматических соединений увеличивался при использовании Al-MCM-41.

Цеолит, модифицированный металлом. Введение металла в цеолит изменяет текстурные характеристики и кислотные центры цеолита, повышая термическую стабильность катализатора и способствуя снижению скорости роста кокса на катализаторе и увеличению выхода пиролизной жидкости [115].

Авторы работы [116] показали, что закрепление оксидов Ni, Co, Zn и Fe на каркасе HZSM-5 методом влажной пропитки снижает выход кокса на 50% по сравнению с не модифицированным HZSM-5 при совместном пиролизе пшеничной соломы и полистирола, что, по-видимому, происходит из-за более умеренной кислотности цеолита, модифицированного металлом. Кроме того, пиролитическое масло, полученное на цеолите, модифицированном металлом, содержит меньше воды. Присутствие металла может усиливать декарбоксилирование и декарбонилирование, ингибируя реакцию дегидратации. В работе [117] сообщалось, что включение металлических участков в каркас цеолита может изменить путь дезоксигенации так, что высвобождается больше кислорода в форме монооксида углерода вместо диоксида углерода и воды. Присутствие металлов повышало ароматическую селективность по отношению к ценным моноароматическим углеводородам и подавляло образование кислородсодержащих соединений.

Иерархический цеолит. Хотя мезопористые материалы синтезируются для решения проблемы ограничения диффузии, они имеют недостаточную поверхностную кислотность и нестабильную структуру, что приводит к неудовлетворительной активности в реакциях, катализируемых кислотой. Чтобы устранить этот недостаток, исследователи объединили преимущества микропористого молекулярного сита и мезопористого материала, получив цеолиты с иерархическим микро-мезопористым композитом [118]. Он работает таким образом, что внешние мезопоры захватывают молекулы в нескольких направлениях и концентрируют их в направлении микропор цеолита. Мезопористая структура может усилить массоперенос и расщепление крупных молекул, которым трудно диффундировать в микропористый цеолит [119]. Кроме того, каждая мезопора ведет себя как воронка и обеспечивает эффективное проникновение молекул в узкую одномерную систему микропор. Такое сочетание свойств обеих пористых систем могло бы сделать иерархические алюмосиликаты универсальным материалом для многих применений.

Существует пять различных подходов к синтезу иерархических микромезопор, которые включают [120]:

- перекристаллизацию упорядоченных мезопористых кремнеземов,
- заправку цеолитом,
- темплатирование мезопористого углерода во время кристаллизации,
- щелочную экстракцию цеолитов,

– комбинирование агентов, направляющих мезоструктуру и микроструктуру.

В нескольких исследованиях сообщалось, что иерархические цеолиты могут в значительной степени устранить ограничения обычных цеолитов, такие как проблема с низким массопереносом, дезактивация каталитической активности и низкая активность по отношению к объемным субстратам в различных химических реакциях [121].

В работе [122] разработали серию иерархических HZSM-5 с обработкой различными щелочными растворами с концентрацией в диапазоне от 0,2 до 0,4 моль/л и обнаружили, что обработка HZSM-5 слабощелочным раствором (0,3 моль/л) ускоряет образование моноароматических соединений с 63,79% до 71,75%, в то время как более щелочной раствор уменьшал размер пор HZSM-5, что приводило к снижению образования ароматических соединений.

Катализатор на минеральной основе. Красный шлам (КШ) представляет собой отходы, образующиеся в алюминиевой промышленности в процессе производства глинозема из бокситов по методу Байера [123]. Он состоит из сложной смеси оксидов металлов, особенно оксидов железа и небольшого количества щелочноземельных металлов [124]. В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию КШ в качестве катализатора пиролиза биомассы из-за его дешевизны и состава (содержит оксиды металлов, в том числе CaO, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO и SiO₂).

В [125] авторы исследовали каталитический пиролиз скорлупы косточек пальмы над красным шламом с использованием лабораторного реактора с неподвижным слоем. Результаты показали, что присутствие КШ может усиливать расщепление кислородсодержащих двойных связей и функциональных групп внутри боковых цепей бензольного кольца на фенольные и ароматические.

Хотя основные свойства КШ могли бы обеспечить дополнительную эффективность крекинга, повышение выхода ароматических соединений не происходит, поскольку КШ не обладает сильными кислотными центрами, которые могли бы ограничивать диффузию промежуточных продуктов с более длинной цепью в активные центры и способствовать вторичным реакциям, включая изомеризацию и ароматизацию с образованием ароматических углеводородов [126]. Поэтому с целью повышения выхода ароматических соединений и увеличения срока службы цеолита целесообразно комбинировать недорогой основной катализатор с кислотным катализатором.

Авторы [127] исследовали пиролиз сосново-можжевеловой древесной биомассы на катализаторе HZSM-5 и КШ. Введение КШ в качестве фракционного катализатора помогло усилить процесс деоксигенации, в котором кислород удаляется посредством процесса декарбоксилирования вместо процесса декарбонилирования и дегидратации.

Для сравнения в таблице 7 представлены результаты некоторых исследований по совместному пиролизу биомассы с пластиками и шинами на различных катализаторах.

Таблица 7. Сопиролиз биомассы с пластиком и шинами на разных катализаторах

Table 7. Co-pyrolysis of biomass with plastic and tire over different catalysts

Биомасса	Полимер	Биомасса: полимер	Катализатор	Описание результата	Ссылки
Кукурузная солома	ПЭНД	3:1	CeO ₂ /ZSM-5	Резкое снижение выхода оксигенатов с 23,34 до 4,52% при увеличении содержания пластика от 0 до 33 мас.%. Более высокая селективность по отношению к бензолу, толуолу и ксилолу с повышением содержания пластика в исходном сырье.	[128]
Сосновая древесина	ПЭНП	2:1	Ga/ZSM-5	Значительное увеличение производства важных нефтехимических продуктов (таких как алкены и бензол, толуол, ксилол) при использовании соотношения катализатор : сырье 1 : 5.	[129]
Бамбуковые опилки	Отходы шин	1:1	HZSM-5/CaO	Максимальное содержание углеводородов (ароматические соединения и олефины) 73,58% было зарегистрировано при использовании HZSM-5/CaO в соотношении 3 : 2 при температуре 600°C	[130]
Жом сахарного тростника	HDPE	3:2	FAU-EAFS	Максимальный выход масла 68,56 мас.% с содержанием углеводородов 74,55% был получен с использованием соотношения катализатора в сырье 1 : 6 при температуре 500°C	[112]
Пальмовое масло	PP	3:1	Meso I-MSU-F, Meso MFI, Meso Al-SBA-15	Meso MFI показал наивысшую селективность в отношении углеводородов в биомасле по сравнению с другими катализаторами из-за более высокой кислотности. Ex situ каталитический сопиролиз с использованием Meso MFI приводит к меньшему образованию ароматических соединений по сравнению с режимом in situ.	[131]

Продолжение таблицы 7.

Тополь желтый	HDPE	2:1	Al-SBA-15, Meso Y, Meso MFI	Мезо MFI показал самые высокие каталитические характеристики среди Al-SBA-15, Meso Y и Meso MFI благодаря его правильной мезопористой структуре и очень сильной кислотности.	[132]
Целлюлоза	ПЭНП	1:3	MgO/ZrO ₂ , MgO/Al ₂ O ₃ , MgO/C	MgO/C продемонстрировал наибольшую эффективность к деоксигенации среди других катализаторов, пропитанных MgO. Это может быть связано с его сбалансированными кислотно-основными свойствами и большой площадью поверхности	[133]
Эвкалиптовая щепа	LDPE	3:2	HBeta (24), HBeta (72)	HBeta (24), HBeta (72) отличались отношением Si/Al и нанокристаллическими свойствами. HBeta (72) способствовал получению биомасла с более низким содержанием кислорода и более высоким содержанием ароматических веществ из-за своей более сильной кислотности.	[134]

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СОПИРОЛИЗА

подавляющее большинство исследований совместного пиролиза проводились на лабораторном оборудовании. В этом разделе рассмотрены некоторые работы, которые удалось выполнить в масштабе пилотных установок.

Авторами работы [135] был изучен пиролиз смеси виноградных косточек и полистирола на катализаторе СаО в шнековом реакторе производительностью 20 кг/ч. Система была оснащена кожухотрубным конденсатором для сбора жидких продуктов с точками контроля температуры и давления в разных местах. Показано увеличение эффективности в реакциях дегидратации и дезоксигенации, что привело к увеличению производства ароматических веществ и снижению содержания кислорода. Авторы сделали предположение о молекулярном механизме реакции, аналогичном ранее описанному в реакторах с неподвижным слоем [136, 137]. Таким образом, потенциал процесса совместного пиролиза был продемонстрирован в больших масштабах.

В исследовании [138] изучен совместный пиролиз древесной биомассы (стволов ели и сосны) и пластиковых отходов в пилотной циклонной пиролизной установке. Система подачи состояла из вращающихся шнеков производительностью 20 кг/ч, а нагретый газообразный азот служил газом-носителем. На пилотной установке был предусмотрен реактор с рубашкой, стенки реактора нагревались за счет рециркуляции смеси воздуха и неконденсирующихся газов. Анализ результатов исследования показал снижение содержания активных кислородсодержащих соединений и увеличение содержания спиртов и сложных эфиров, что привело к более стабильному маслу.

Масштабируемость совместного пиролиза отходов лесного хозяйства, древесной щепы и использованных шин была изучена в [94]. Полученные фракции пиролитических продуктов определяли для пилотного шнекового реактора, а также для лабораторного реактора с неподвижным слоем. Этот пилотный реактор ранее использовался для пиролиза биомассы [139] и пиролиза отходов шин [140]. Эксперименты проводились при температуре 500°C и скорости подачи 5 кг/ч. В исследовании сообщалось о синергическом взаимодействии в отношении более низкого содержания воды и общего кислотного числа, а также более высокой теплотворной способности между двумя видами сырья как в шнековом реакторе, так и в реакторе с неподвижным слоем. Однако улучшение свойств, полученное в реакторе с неподвижным слоем, было ниже значений теоретической модели. Это можно объяснить конструкцией реактора с неподвижным слоем, поскольку высвобождаемые реакционные радикалы быстро выходят из реактора, что снижает вероятность взаимодействия между биомассой и радикалами отработанных шин.

Жидкие продукты из пилотного шнекового реактора имели улучшенные свойства, такие как пониженная кислотность и содержание кислорода, более высокая теплотворная способность по сравнению со значениями, полученными с помощью теоретической модели, использованной в исследовании

Несмотря на существование ограниченного количества исследований на пилотных установках по совместному пиролизу биомассы и полимеров, результаты этих исследований выглядят обнадеживающими.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный пиролиз богатого водородом пластика с богатой кислородом биомассой является перспективным методом производства ценных углеводородов. С помощью этого метода может быть утилизировано большое количество отходов биомассы и пластиков с получением ценных химических продуктов.

Однако существуют еще проблемы, которые ждут своего решения, а именно:

- Высокое содержание в биомассе воды, кислорода, серы, гетероатомов, различных комплексных соединений, что приводит к плохому воспламенению и коррозионной активности образующегося биомасла.
- Высокое содержание полициклических ароматических углеводородов в образующемся биомасле.
- Невозможность прямого использования отходов ПВХ-пластика в сопиролизе из-за высокого содержания в нем хлора (около 57% мас.). При термическом разложении ПВХ в присутствии воды и кислорода, содержащихся в биомассе, образуются и выделяются токсичные хлорированные углеводороды, такие как фураны и диоксины. Требуется дополнительная обработка для дехлорирования с использованием соответствующих абсорбентов, таких как Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и $FeOOH$.
- Серьезной проблемой остается дезактивация катализатора, хотя совместный пиролиз биомассы с пластиком заметно подавляет коксообразование по сравнению с пиролизом отдельной биомассы.

Имеет большое значение выбор подходящих катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью, а также стабильностью. Кислотность / основность, селективность, пористая структура и количество активных центров являются первостепенными факторами, которые необходимо учитывать при разработке катализатора.

Перспективной является разработка бифункционального катализатора, обладающего кислотными и основными свойствами. Основной катализатор способствует фрагментации оксигенатов, которые могут легко диффундировать в поры цеолита с высокой кислотностью. Оксигенаты затем преобразуются в ароматические углеводороды посредством реакции крекинга и деоксигенации, вызванной кислотным катализатором. Кроме того, также необходимо понимать механизмы реакций, происходящих в процессе каталитического сопиролиза и образования продуктов пиролиза на внешней поверхности и внутренних порах катализатора.

Большинство исследований сосредоточены на совместном пиролизе бинарных смесей вместо многокомпонентных смесей. Следовательно, необходимо исследовать процесс сопиролиза многокомпонентного исходного сырья с оптимальными условиями реакции. Кроме того, необходимо изучить

выделение газа при многокомпонентном пиролизе, чтобы полностью оптимизировать технологию для повышения выхода и качества биомасла.

Предварительная обработка биомассы, такая как торрефикация может быть решением для улучшения физико-химических характеристик биомассы, что может привести к повышению эффективности конверсии, снижению образования кокса и повышению производства ароматических веществ во время каталитического пиролиза биомассы. [107, 141].

Механизм синергетического эффекта при каталитическом сопиролизе биомассы и пластика представляет собой чрезвычайно сложный процесс, в котором при высокой температуре доминируют свободнорадикальные процессы. Во время каталитического сопиролиза различные свободные радикалы, выступающие в качестве промежуточных продуктов реакции, участвуют в сотнях параллельных реакциях. Однако подробные сведения об образовании свободных радикалов, как промежуточных продуктов реакции во время каталитического сопиролиза, ограничены и неясны, поскольку их трудно получить только с помощью обычных экспериментальных методов.

Большинство исследователей предлагают механизм синергетического, эффекта, основанный на потере веса и конечном продукте, полученном с помощью ТГА и ГХ-МС, вместо проверки промежуточного продукта реакции. До сих пор нет однозначной гипотезы, объясняющей механизм этого явления, связанный с радикальным каталитическим сопиролизом биомассы и пластика. Важно определить тип и состав свободных радикалов, присутствующих при каталитическом сопиролизе биомассы и пластика для оптимизации параметров процесса сопиролиза.

Дальнейшие исследования должны быть также направлены на масштабирование процесса сопиролиза и использование синергетического эффекта между лигноцеллюлозной биомассой и пластиками (или шинами) для производства биомасла с улучшенными свойствами и потенциалом использования в виде топлива в коммерческих масштабах.

Эффективному и действенному способу совместного пиролиза биомассы с пластиками и шинами может способствовать разработка технологии сопиролиза автотермическим способом. Обеспечение энергетических потребностей процесса за счет тепловой энергии, вырабатываемой реакциями частичного окисления внутри реактора сделает процесс самоподдерживающимся. Однако для этого также будут необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять механизмы и кинетику реакций, природу реакций частичного окисления, поддерживающих автотермический режим, синергетические взаимодействия между компонентами сырья и правильную конструкцию системы.

Работа выполнена в рамках Госзадания «Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами (FFZE-2022-0002). Регистрационный номер в РосРИД: 1021051101696-3-1.4.3

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment “Physics and chemistry of new nanostructured systems and composite materials with specified properties (FFZE-2022-0002). Registration number in RosRID: 1021051101696-3-1.4.3

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The author declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018” <http://gisdoklad-ecology.ru/2018/pdf/> (accessed 21.09.2023)
2. Skurlatov Yu.I., Shtamm E.V., Shvydkii V.O., Shishkina L.N., & Semenyak L.V. (2018) Possible ways to solve problem of safe exploitation of municipal solid waste landfills *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 2(2), 238–250, (in Russ.) <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14130>
3. Roumak, V.S., & Umnova, N.V. (2020). Biomonitoring of Dioxins-Contaminated Environment in the Landfill Vicinity: to Minimize Human Health Risks. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 4(2), 68–79. (in Russ.) <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18005>
4. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2021” https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyani_i_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2021/ (accessed 21.09.2023)
5. Evolution of landfill in EU countries <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20180328STO00751/waste-management-in-the-eu-infographic-with-facts-and-figures> (accessed 01.10.2023)
6. Environmental protection in Russia. 2022: Statistical Handbook/Rosstat. Moscow.: P. 94 https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochрана_okruj_sredi_2022.pdf (accessed 21.09.2023)
7. Tugov A.N., & Smirnova O.A. (2018) “Concerning the Construction of MSW Incineration Plants in the Moscow Region”. *Solid Waste* 10, 8–12. (in Russ.)
8. Avinash A. Patil, Amol A. Kulkarni, & Balasaheb B. Patil. (2014). Waste to energy by incineration. *Journal of Computing Technologies* (2278 – 3814), 3(6), 2–15
9. Communication from The Commission To The European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. The role of waste-to-energy in the circular economy. Brussels, 26.1.2017.”Official Website of the European Commission. EC, 26 Jan. 2017. PDF-file. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0034&from=en> (accessed 21.09.2023)
10. Demirbas A. (2002). Analysis of liquid products from biomass via pyrolysis. *Energy Source*, 24, 337–45. <https://doi.org/10.1080/00908310252888718>
11. Fawwazita, M.I.; Jessica J., & Setiadi S. Mixed pyrolysis of rice straw waste and oil palm empty fruit bunch to produce furfural compounds. *AIP Conference Proceedings, Volume 2376, Issue 1, 5th International Tropical Renewable Energy Conference*, 2020, P. 0200052021. <https://doi.org/10.1063/5.0065049>

12. Choi, Yejin; Jeong, Sangjae; Park, Young-Kwon; Kim, Huijeong; Lim, Se-Jeong; Woo, Gi-Jeong; Pyo, Sumin; Siddiqui, Muhammad Zain; Kim, & Young-Min. (2021). Chemical Feedstock Recovery via the Pyrolysis of Electronically Heated Tobacco *Wastes Sustainability* 13(22), 12856. <https://doi.org/10.3390/su132212856>.
13. Pat. US 2021/0309918 A1, 2021.
14. Bing, Wang; Zheng, Hongbin; Zeng, Dewang; Fu, Yuefeng; Yu, Qiu; & Rui, Xiao (2021). Microwave fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on product composition and quality *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 155, 104979 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104979>.
15. Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., & Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes *Energy Conversion and Management*. 115, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
16. Nizami, A., Rehan, M., Ouda, O.K., Shahzad, K., Sadeq, Y., Iqbal, T., & Ismail, I.M. (2015). An argument for developing waste-to-energy technologies in Saudi Arabia. *Chemical Engineering Transactions*, 45, 337–342, <https://doi.org/10.3303/CET1545057>
17. 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>.
18. 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>
19. Anex R.P., Aden A., Kazi F.K., Fortman J., Swanson R.M., Wright M.M., Satrio J.A., Brown R.C., Daugaard D.E., Platon A., Kothandaraman G., Hsu D.D., & Dutta A. (2010). Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel*, 89, S29–S35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.015>
20. Lu, Qiang, Li, Wen-Zhi, & Zhu Xi-Feng (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
21. Maksudur Rahman, Ronghou Liu, & Junmeng Cai. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>
22. Lee H.W., Kim Y.M., Jae J., Jeon J.K., Jung S.C., Kim S.C., & Park Y.K. (2016). Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene, *Energy Convers. Manage.* 129, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.001>
23. Zhang X., Lei H., Chen S., & Wu J. (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review, *Green Chem.* 18, 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>
24. Kim Y.M., Lee H.W., Jae J., Jung K.B., & Jung S.C. A. (2017) Watanabe, Y.K. Park, Catalytic copyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5, *Catal. Today* 29,8 46–52.
25. Kovaleva N.Yu., Raevskaya E.G., & Roshchin A.V. (2020). Plastic waste pyrolysis – a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 48–79. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17004>
26. Hassan, H., Lim, J.K., & Hameed, B.H. (2016). Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresour. Technol.* 221, 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>.
27. Tencati, A., Pogutz, S., Moda, B., Brambilla, M., & Cacia, C. (2016). Prevention policies addressing packaging and packaging waste: Some emerging trends. *Waste Manage.* 56, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.025>.
28. Ghayebzadeh, M., Taghipour, H., & Aslani, H. (2020). Estimation of plastic waste inputs from land into the Persian Gulf and the Gulf of Oman: an environmental disaster, scientific and

- social concerns. *Sci. Total Environ.* 733, 138942. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138942>.
29. World Bank report “What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management” 2012. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388>
 30. Ansah Emmanuel, Wang Lijun, & Shahbazi Abolghasem. (2016). Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components. *Waste Management* 56, 196–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.015>
 31. Sipra Ayesha Tariq, Gao Ningbo, & Sarwar Haris. (2018). Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts, *Fuel Processing Technology*, 175, 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012>
 32. Hae Won Ryua, Do Heui Kima, Jungho Jaeb, Su Shiung Lamc, Eun Duck Parkd, & Young-Kwon Parke (2020). Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons, *Bioresour. Technol.* 310, 123473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123473>
 33. Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 34. Agrawal, T., Quraishi, A., & Jadhav, S.K., (2019). Bioethnaol production from *Madhuca latifolia* L. flowers by a newly isolated strain of *Pichia kudriavzevii*. *Energy Environ.* 30, 1477–1490. <https://doi.org/10.1177/0958305X19852475>
 35. Conti, R., Pezzolesi, L., Pistocchi, R., Torri, C., Massoli, P., & Fabbri, D. (2016). Photobioreactor cultivation and catalytic pyrolysis of the microalga *Desmodesmus communis* (Chlorophyceae) for hydrocarbons production by HZSM-5 zeolite cracking. *Bioresour. Technol.* 222, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.002>
 36. Jung KA, Lim SR, Kim Y, et al. (2013). Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. *Bioresour. Technol.* 135, 182–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.025>
 37. Saber M, Nakhshiniev B, & Yoshikawa K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renew Sust Energy Rev*, 58, 918–30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
 38. Hendriks, A.T.W.M., & Zeeman, G., (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
 39. Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 40. Hansen, N.M.L., & Plackett, D. (2008). Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review. *Biomacromolecules* 9, 1493–1505. <https://doi.org/10.1021/bm800053z>
 41. Ratnaweera DR, Saha D, Pingali SV, Labbé N, Naskar AK, & Dadmun M. (2015). The impact of lignin source on its self-assembly in solution. *RSC Adv.* 5(82), 67258–66. <https://doi.org/10.1039/C5RA13485D>
 42. Agirre, I., Griessacher, T., Rösler, G., & Antrekowitsch, J. (2013). Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semicontinuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor. *Fuel Process. Technol.* 106, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.010>
 43. Buah, W.K., Cunliffe, A.M., & Williams, P.T. (2007). Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process Saf. Environ.* 85, 450–457. <https://doi.org/10.1205/psep07024>
 44. AlMohamadi, H., Gunukula, S., DeSisto, W.J., & Wheeler, M.C. (2018). Formate-assisted pyrolysis of biomass: an economic and model-ing analysis. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12, 45–55, <https://doi.org/10.1002/bbb.1827>
 45. Bridgewater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

46. Velghe I., Carleer R., Yperman J., & Schreurs S. (2011) Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92(2) 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.011>
47. Motasemi F., & Afzal M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 28, 317–330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>
48. Pütün, E. (2010). Catalytic pyrolysis of bio-mass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, 35, 2761–2766, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.024>
49. Guillain M., Fairouz K., Mar S.R., Monique F, & Jacques L.D. (2009). Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char. *Bioresour Technol*;100, 6069–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.085>
50. Bridgwater A.V., Meier D, & Radlein D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem* 30, 1479–93. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
51. Oasmaa A, Czernik S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuel*;13, 914–21. <https://doi.org/10.1021/ef980272b>.
52. Parihar MF, Kamil M, Goyal HB, & Gupta AK. (2007). Bhatnagar AK. An experimental study on pyrolysis of biomass. *Process Saf Environ Prot*, 85, 458–65. <https://doi.org/10.1205/psep07035>.
53. S.A. Channiwala , P.P. Parikh. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels *Fuel*, 81, (8), 1051–1063, [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
54. Velden MV, Baeyens J, Brems A, Janssens B, & Dewil R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy*, 35, 232–42. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>.
55. Zhou X, Broadbelt LJ, & Vinu R. (2016). Mechanistic understanding of thermochemical conversion of polymers and lignocellulosic biomass. *Adv Chem Eng*, 49, 95–198. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.
56. Vinu R., & Broadbelt L.J. (2012). A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition. *Energy Environ Sci*, 5, 9808–26. <https://doi.org/10.1039/c2ee22784c>.
57. Shen D.K., & Gu S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* 100, 6496–6504 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
58. Li, S., Lyons-Hart, J., Banyasz, J., & Shafer, K., 2001. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* 80, 1809–1817. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00064-3).
59. Joshi N., & Lawal A. (2012). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chem Eng Sci*, 74, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.052>.
60. Hew K.L., Tamidi A.M., Yusup S., Lee K.T, & Ahmad M.M. (2010). Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP). *Bioresour Technol*, 101, 8855–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.036>.
61. Samolada M.C., Baldauf W., & Vasalos I.A. (1998). Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel*, 77, 1667–75. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
62. Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T., & Yoshimura Y. (2011). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catal Today*, 164, 533–7.. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>.
63. Zhou L., W.Y, Huang Q., & Cai J. (2006). Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Process Technol*, 87, 963–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.07.002>

64. Aboulkas A., & Harfi E.K. (2009). Co-pyrolysis of olive residue with poly (vinyl chloride) using thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim*, 95, 1007–13.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.005>.
65. Chen W., Shi S., Zhang J., Chen M., & Zhou X. (2016). Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: synergistic effect and oil characterization. *Energy Convers Manage*, 112, 41–8. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
66. Guan Y, Ma Y, Zhang K, Chen H, Xu G, Liu W, et al. (2015). Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite. *Energy Convers Manage* 93, 132–40.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.006>.
67. Ferrara F, Orsini A, Plaisant A, & Pettinau A. (2014). Pyrolysis of coal, biomass and their blends: performance assessment by thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol*, 171, 433–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.104>.
68. Bridgwater T. (2006). Biomass for energy. *J Sci Food Agric*, 86, 1755–68.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>.
69. 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. *Renew Sustain Energy Rev*, 73, 346–68. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>.
70. Krerkkaiwan S., Fushimi C., Tsutsumi A., & Kuchonthara P. (2013). Synergetic effect during copyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. *Fuel Process Technol*, 115, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.044>.
71. Yang J, Rizkiana J, Widayatno WB, Karnjanakom S, Kaewpanha M, Hao X, et al. (2016). Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. *Energy Convers Manage*, 20, 422–9. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.008>.
72. Dorado C., Mullen C.A., & Boateng A.A. (2015). Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling. *Appl Catal B. Environ*, 162, 338–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.006>.
73. Abnisa F.W.M.A.D., Ramalingam S., Azemi M.N.B.M., & Sahu J.N. (2013). Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel. *Fuel*, 108, 311–8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.013>.
74. Paradela F., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I., & Lapa N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technol Environ Policy*, 11, 115–22.
<https://doi.org/10.1007/s10098-008-0176-1>.
75. Shadangi K.P., & Mohanty K. (2015). Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. *Fuel*, 153, 492–8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.017>.
76. Hua Y., Chen Y., Li J., Yang M., & Lu X. (2015). Co-pyrolysis behaviors of the cotton straw/PP mixtures and catalysis hydrodeoxygenation of co-pyrolysis products over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysts*, 5, 2085–97. <https://doi.org/10.3390/catal5042085>.
77. Brebu M., Ucar S., Vasile C., & Yanik J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*, 89, 1911–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.029>.
78. Rutkowski P., & Kubacki A. (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Convers Manage*, 47, 716–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.017>.
79. Hae Won Ryu, Yiu Fai Tsang, Hyung Won Lee, Jungho Jae, Sang-Chul Jung, Su Shiung Lam, Eun Duck Park, & Young-Kwon Park. (2019). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and linear low-density polyethylene over MgO impregnated catalysts with different acid-base properties. *Chemical Engineering Journal*, 373, 375–381 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.049>
80. Uzojinwaa, Benjamin, Bernard, He, Xiuhua, Wang, Shuang, Abomohraa, Abd El-Fatah, Hua Yamin, & Wang, Qian. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide *Energy Conversion and Management* 163, 468–492.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>.

81. Tursunov, O. (2014) A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW), *Ecol. Eng.* 69237–243. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.04.004>.
82. Oyedun A.O., Tee C.Z., Hanson S., & Hui C.W. (2016). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Process Technol* 2014;128:471–81. 67 Hassan H, Lim JK, Hameed BH. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresour Technol*, 221, 645–55. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>.
83. Demirbas A. (2009). Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sour Part A*, 31, 1186–93. <https://doi.org/10.1080/15567030801952268>.
84. Onal E, Uzun BB, & Putun AE. (2014). Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Convers Manag*, 78, 704–10. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.022>.
85. Jakab E., Blazso M., & Faix O. (2001). Thermal decomposition of mixtures of vinylpolymers and lignocellulosic materials. *J Anal Appl Pyrol*, 58–59, 49–62. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00180-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00180-7).
86. Abnisa, Faisal, & Daud, Wan Mohd Ashri Wan. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil *Energy Conversion and Management* 87, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>.
87. Gin, A.W., Hassan, H., Ahmad, M.A., Hameed, B.H., & Mohd Din, A. T., 2021. Recent progress on catalytic co-pyrolysis of plastic waste and lignocellulosic biomass to liquid fuel: the influence of technical and reaction kinetic parameters. *Arabian J. Chem.* 14. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103035>.
88. 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>
89. Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: Synergistic effects and kinetics Mahboob Alam a, Anjireddy Bhavanam, Ashirbad Jana, Jaimin Kumar S. Viroja, & Nageswara Rao Peela *Renewable Energy* 149 (2020) 1133–1145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.103>.
90. Han, B., Chen, Y., Wu, Y., Hua, D., Chen, Z., Feng, W., Yang, M., & Xie, Q. (2014) Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics-biomass blends through thermogravimetric analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 227–235. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3228-7>
91. Chattopadhyay J., Kim C., Kim R., & Pak D., (2008). Thermogravimetric characteristics and kinetic study of biomass co-pyrolysis with plastics, *Korean J. Chem. Eng.* 25, 1047–1053, <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0171-6>.
92. Park D.K., Kim S.D., Lee S.H., & Lee J.G. (2010). Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor, *Bioresour. Technol.* 101, 6151–6156, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.087>.
93. Sonobe T., Worasuwannarak N., & Pipatmanomai, S. (2008) Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob, *Fuel Process. Technol.* 89 1371–1378, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.006>.
94. Martínez J.D. et al. (2014) Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Process Technol* 119:263–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015>
95. Suriapparao, D.V., & Vinu, R., (2021). Biomass waste conversion into value-added products via microwave-assisted Co-Pyrolysis platform. *Renew. Energy* 170, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.010>.
96. Rahman, M.H., Bhoi, P.R., Saha, A., Patil, V., & Adhikari, S., (2021). Thermo-catalytic co-pyrolysis of biomass and high-density polyethylene for improving the yield and quality of pyrolysis liquid. *Energy* 225, 120231. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120231>.
97. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, & Sbirrazzuoli N. (2011). ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta* 520, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

98. Suriapparao D., Ojha D., Ray T., & Vinu R. (2014). Kinetic analysis of co-pyrolysis of cellulose and polypropylene. *J Therm Anal Calorim*, 117, 1441–51.
99. Y. He, C. Chang, P. Li, X. Han, H. Li, S. Fang, J. Chen, & X. Ma, Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 259 (2018) 294e303, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.043>.
100. S. Vyazovkin, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (2006) 1505–1616, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>
101. S.M. Al-Salem, A. Bumajdad, A.R. Khan, B.K. Sharma, S.R. Chandrasekaran, F.A. Al-Turki, F.H. Jassem, & A.T. Al-Dhafeeri, Non-isothermal degradation kinetics of virgin linear low density polyethylene (LLDPE) and biodegradable polymer blends, *J. Polym. Res.* 25 (2018), <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1513-7>.
102. Gelfer M.Y., & Winter H.H.. (1999). Effect of branch distribution on rheology of LLDPE during early stages of crystallization, *Macromolecules* 32 8974–8981.
103. Suriapparao D.V., Ojha D.K., Ray T., & Vinu R., Kinetic analysis of co-pyrolysis of cellulose and polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, (2014) 1441–1451, <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3866-4>.
104. Dyer, A.C., Nahil, M.A., & Williams, P.T. 2021. Catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a route to upgraded bio-oil. *J. Energy Inst.* 97, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.022>.
105. Antonakou, E.V., Kalogiannis, K.G., Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., & Achilias, D.S. (2014). Catalytic and thermal pyrolysis of polycarbonate in a fixed-bed reactor: the effect of catalysts on products yields and composition. *Polym. Degrad. Stab.* 110, 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.007>.
106. Rocha, M.V., Vinuesa, A.J., Pierella, L.B., & Renzini, M.S. (2020). Enhancement of bio-oil obtained from co-pyrolysis of lignocellulose biomass and LDPE by using a natural zeolite. *Therm. Sci. Eng. Prog.* 19, 100654. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100654>.
107. Ryu, S., Lee, H.W., Kim, Y.M., Jae, J., Jung, S.C., Ha, J.M., & Park, Y.K. (2020a). Catalytic fast co-pyrolysis of organosolv lignin and polypropylene over in-situ red mud and ex-situ HZSM-5 in two step catalytic micro reactor. *Appl. Surf. Sci.* 511, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145521>.
108. Han, Z., Li, J., Gu, T., Yan, B., & Chen, G. (2020). The synergistic effects of polyvinyl chloride and biomass during combustible solid waste pyrolysis: experimental investigation and modeling. *Energy Convers. Manage.* 222, 113237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113237>.
109. Chi, Y., Xue, J., Zhuo, J., Zhang, D., Liu, M., & Yao, Q. (2018). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41. *Sci. Total Environ.* 633, 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.239>.
110. Li X et al. (2013). Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene. *Appl Catal A* 455, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.038>.
111. Kim, B.S., Kim, Y.M., Lee, H.W., Jae, J., Kim, D.H., Jung, S.C., Watanabe, C., & Park, Y.K. (2016). Catalytic copyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 1354–1363. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01381>.
112. Hassan, H., Lim, J.K., & Hameed, B.H. (2019). Catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene over faujasite-type zeolite. *Bioresour. Technol.* 284, 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.137>.
113. Kim, Y.M., Lee, H.W., Choi, S.J., Jeon, J.K., Park, S.H., Jung, S.C., Kim, S.C., & Park, Y.K. (2017b). Catalytic co-pyrolysis of polypropylene and *Laminaria japonica* over zeolitic materials. *Int. J. Hydrogen Energy.* 42, 18434–18441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.139>.

114. Hong, Y., Lee, Y., Rezaei, P.S., Kim, B.S., Jeon, J.K., Jae, J., Jung, S. C., Kim, S.C., & Park, Y.K. (2017). In-situ catalytic copyrolysis of cellulose and polypropylene over desilicated ZSM-5. *Catal. Today*. 293–294, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.045>.
115. Botas, J.A., Serrano, D.P., Garcí'a, A., & Ramos, R. (2014). Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Appl. Catal. B: Environ.* 145, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.023>.
116. Razzaq, M., Zeeshan, M., Qaisar, S., Iftikhar, H., & Muneer, B. (2019). Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene. *Fuel* 257, 116119. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116119>.
117. French, R., & Czernik, S. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Process. Technol.* 91, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
118. Talebian-Kiakalaieh, A., & Tarighi, S. (2020). Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance. *J. Indus. Eng. Chem.* 88, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.04.009>.
119. Kim, Y.M., Jeong, J., Ryu, S., Lee, H.W., Jung, J.S., Siddiqui, M.Z., Jung, S.C., Jeon, J.K., Jae, J., & Park, Y.K. (2019). Catalytic pyrolysis of wood polymer composites over hierarchical mesoporous zeolites. *Energy Convers. Manage.* 195, 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.034>.
120. Enterría, M., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J.M. D. (2014). Preparation of hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by simple zeolite/MCM-48 silica assembly. *J. Alloy. Compd.* 583, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.137>.
121. Ahmed, M.H.M., Batalha, N., Mahmudul, H.M.D., & Perkins, G. (2020). A review on advanced catalytic co-pyrolysis of biomass and hydrogen-rich feedstock: insights into synergistic effect, catalyst development and reaction mechanism. *Bioresour. Technol.* 310, 123457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123457>.
122. Lin, X., Kong, L., Ren, X., Zhang, D., Cai, H., & Lei, H. (2021). Catalytic co-pyrolysis of torrefied poplar wood and high-density polyethylene over hierarchical HZSM-5 for monoaromatics production. *Renew. Energy* 164, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.071>.
123. Wang, S., Li, Z., Bai, X., Yi, W., & Fu, P. (2019). Catalytic pyrolysis of lignin in a cascade dual-catalyst system of modified red mud and HZSM-5 for aromatic hydrocarbon production. *Bioresour. Technol.* 278, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.037>.
124. Das, B., & Mohanty, K. (2019). A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renew. Energy* 143, 1791–1811. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.114>.
125. Chang, G., Shi, P., Guo, Y., Wang, L., Wang, C., & Guo, Q. (2020). Enhanced pyrolysis of palm kernel shell wastes to bio-based chemicals and syngas using red mud as an additive. *J. Clean. Prod.* 272, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122847>.
126. Kelkar, S., Saffron, C.M., Andreassi, K., Li, Z., Murkute, A., Miller, D.J., Pinnavaia, T.J., & Kriegel, R.M. (2015). A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. *Appl. Catal. B: Environ.* 174–175, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.020>.
127. Yathavan, B.K., & Agblevor, F.A. (2013). Catalytic pyrolysis of pinyonjuniper using red mud and HZSM-5. *Energy Fuels* 27, 6858–6865. <https://doi.org/10.1021/ef401853a>.
128. Ding K. et al. (2018). Improving hydrocarbon yield via catalytic fast co-pyrolysis of biomass and plastic over ceria and HZSM-5: An analytical pyrolyzer analysis. *Biores Technol* 268, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.108>.
129. Li J. et al. (2015). Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Appl Catal B* 172–173, 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.015>.

130. Wang J. et al. (2017). Co-pyrolysis of bamboo residual with waste tire over dual catalytic stage of CaO and co-modified HZSM-5. *Energy* 133, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.146>.
131. Shafaghat H. et al. (2019). In-situ and ex-situ catalytic pyrolysis/co-pyrolysis of empty fruit bunches using mesostructured aluminosilicate catalysts. *Chem Eng J* 366, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.055>.
132. Rezaei P.S. et al. (2017). In-situ catalytic co-pyrolysis of yellow poplar and high-density polyethylene over mesoporous catalysts. *Energy Convers Manag* 151, 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.073>.
133. Ryu H.W. et al. (2019). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and linear low-density polyethylene over MgO-impregnated catalysts with different acid-base properties. *Chem Eng J*. 373, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.049>.
134. Morais E.K.L. et al. (2019). Catalytic copyrolysis of lignocellulose and polyethylene blends over HBeta zeolite. *Ind Eng Chem Res* 58(16), 6243–6254. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06158>.
135. Veses A. et al. (2020). From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO. *Catalysis Today* 379, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054>.
136. Sanahuja-Parejo O. et al. (2019). Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. *Chem Eng J* 377, 120246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.183>.
137. Sanahuja-Parejo O. et al. (2018). Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tires for the production of drop-in biofuels. *Energy Convers Manag* 171, 1202–1212. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053>.
138. Johansson AC, Sandström L, Öhrman OGW, & Jilvero H. (2018). Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale. *J Anal Appl Pyrol* 134, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.015>.
139. Puy N. et al. (2011). Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manage* 31(6), 1339–1349. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020>.
140. Aylón E, Fernández-Colino A., Navarro M.V., Murillor R., García T., & Mastral A.M. (2008). Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 47(12), 4029–4033. <https://doi.org/10.1021/ie071573o>.
141. Boateng, A.A., & Mullen, C.A. (2013). Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.002>.