



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28006

**Перспективы применения микроволнового излучения для  
пиролиза различных видов пластиковых отходов**

*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: 01.04.2025 г.; после доработки: 20.05.2025 г.; принята в печать: 25.05.2025 г.

**Аннотация** – Применение микроволнового излучения для пиролиза является одной из наиболее перспективных технологий переработки пластиковых отходов и биомассы в ценные органические продукты. В обзоре подробно освещается микроволновый пиролиз как альтернатива традиционному пиролизу из-за его преимуществ в обеспечении быстрого и эффективного нагрева. В статье рассматриваются ключевые параметры, влияющие на выход и состав продуктов пиролиза: различные типы пластика и поглотителя, температура, мощность микроволн, время пребывания и катализаторы. Приводятся примеры оценки энергетического баланса и технико-экономического анализа процесса микроволнового пиролиза. Обсуждаются основные проблемы и ограничения этого процесса. Проанализированы возможности использования микроволнового пиролиза в промышленных масштабах.

*Ключевые слова:* пиролиз, микроволновое излучение, механизм, эффективность, параметры процесса, катализаторы, отходы, пластики, биомасса, продукты пиролиза.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28006

**Prospects for the application of microwave radiation for the pyrolysis  
of various plastic waste types**

*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: April 1, 2025; Revised: May 20, 2025; Accepted: May 25, 2025

**Abstract** – The use of microwave radiation for pyrolysis is one of the most promising technologies for recycling plastic waste and biomass into valuable organic products. In the review microwave pyrolysis as an alternative to traditional pyrolysis due to its advantage in providing fast and efficient heating has been discussed in detail. In this article, the key parameters affecting the yield and

composition of pyrolysis products: a type of plastic and absorbent, temperature, microwave power, residence time and catalysts have been reviewed also. The main problems and limitations of this process have been discussed. Examples of energy balance assessment and technical and economic analysis of the microwave pyrolysis process are given. The possibilities of using microwave pyrolysis on an industrial scale have been analyzed.

*Keywords:* pyrolysis, microwave radiation, mechanism, efficiency, process parameters, catalysts, waste, plastics, biomass, pyrolysis products.

## ВВЕДЕНИЕ

### Применение микроволнового излучения в химии

Микроволновое излучение (МВИ) стало важным инструментом в различных химических процессах, давая многочисленные преимущества с точки зрения эффективности, скорости и воздействия на окружающую среду. Вот некоторые ключевые области применения:

**Синтез соединений.** МВИ широко используется для синтеза различных химических соединений. Этот метод позволяет быстро нагревать реакционную смесь, часто устраняя необходимость в растворителях, что приводит к высоким выходам и сокращению времени реакции [1].

**Органический синтез.** В органической химии реакции с использованием микроволн приобрели популярность благодаря своей способности ускорять химические превращения. Сюда входят такие реакции, как этерификация, циклизация и полимеризация, которые могут быть завершены в кратчайшие сроки по сравнению с традиционными методами [2–5].

**Аналитическая химия.** Использование микроволновой энергии значительно улучшило аналитические методы за счет сокращения времени подготовки образцов и минимизации расхода реагентов. Это способствовало автоматизации процессов, сделав их более эффективными и воспроизводимыми [6].

**Синтез неорганических наноматериалов.** Одновременное использование МВИ при пиролизе растительного сырья способствует синтезу углеродных наноматериалов за счет содействия протеканию процессов карбонизации. [7]. Разработан метод синтеза наночастиц алюминия [8] и золота [9] под воздействием МВИ с использованием растительных экстрактов, который не требует применения токсичных химических веществ. Широкое распространение получил синтез неорганических наночастиц в жидкой фазе с использованием МВИ [10].

**Катализ.** Считается, что микроволновое облучение приводит к существенному увеличению площади поверхности и повышению активности и селективности катализатора. Это особенно важно в гетерогенном катализе, где катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Этот эффект усиливается, в случае катализаторов с оксидными носителями, содержащими группы ОН [11].

**Химия окружающей среды.** Процессы с использованием микроволн также используются в химии окружающей среды для разложения (пиролиза) загрязняющих веществ и отходов. Эффективность микроволнового нагрева

может усилить распад сложных органических соединений, что делает его ценным инструментом для переработки отходов [12].

Применение микроволн соответствует принципам «зеленой химии», поскольку часто снижает потребность в опасных растворителях и сводит к минимуму потребление энергии. Это делает процессы с использованием микроволн более экологичными по сравнению с традиционными методами.

Таким образом, микроволновое излучение имеет широкий спектр применений в химии, от методов синтеза и анализа до решения экологических проблем. Его способность повышать эффективность реакций и снижать воздействие на окружающую среду делает его мощным инструментом в современной химии.

### **Микроволновый пиролиз**

Текущее состояние дел в сфере обращения с отходами биомассы, ТБО и пластиковыми отходами и их переработка методом традиционного пиролиза изложены в наших предыдущих работах. [13, 14].

Данный обзор посвящен микроволновому пиролизу (МВП) который демонстрирует отличный потенциал в использовании отходов для получения энергии и ценных углеводородных продуктов.

Обзор фокусируется на анализе научных работ посвященных разработке новой технологии на основе МВП. Ожидается, что эта технология предложит ряд преимуществ по сравнению с другими традиционными процессами пиролиза.

В связи с ограничениями, нестабильной производительностью и неопределенностями, присущими традиционному пиролизу, важно найти альтернативную технологию пиролиза, которая позволит устранить эти недостатки, обеспечить лучшую производительность и контроль процесса пиролиза.

В предлагаемом обзоре подробно рассматривается применение МВИ для пиролиза, в основном, пластиковых отходов. Представлена общая информация по МВИ: основные понятия и термины, а также механизм нагрева. Дана формула для расчета важнейшего параметра процесса МВП теплотворной способности (ТТС) образующегося при МВП жидкого продукта (пиролизного масла). Проводится сравнение с традиционными методами пиролиза.

Целью данного обзора является оценка перспектив использования МВП для утилизации различных видов пластиковых отходов с получением ценных органических продуктов, что позволит решить критические экологические проблемы, снизить зависимость от ископаемого топлива и ускорить переход к экономике замкнутого цикла.

В широком смысле пиролиз – это процесс, при котором материалы нагреваются в бескислородной атмосфере с одновременной возгонкой, дегидратацией, дегидрированием и декарбоксилированием органических компонентов, после чего следует пиролиз или каталитический пиролиз тяжелых соединений или кокса, в результате которого могут образовываться пиролизный твердый остаток, пиролизное масло и пиролизный газ (синтез-газ),

которые впоследствии могут быть превращены в топливо и углеводородные соединения.

Микроволновый пиролиз является относительно новым процессом и был первоначально разработан Tech-En Ltd. в Хайно (Hainault), Великобритания [15, 16]. В настоящее время пиролиз делится на традиционный пиролиз (ТП) и микроволновый пиролиз (МВП) в зависимости от способа нагрева. Температура пиролиза при ТП высокая, что требует значительного количества тепла, а процесс сложен и приводит к проблеме потребления вторичной энергии. По сравнению с ТП МВП имеет более низкую температуру пиролиза и высокий коэффициент использования энергетических ресурсов [17, 18].

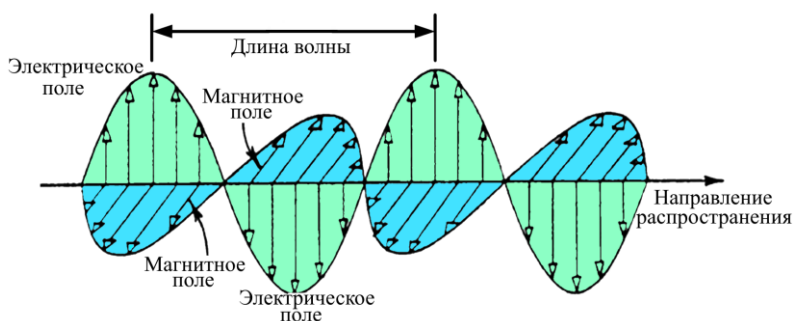
Использование МВП для переработки и утилизации пластиков, биомассы и других органических отходов дает возможность получать ценные высококачественные продукты пиролиза.

Нагрев является основной статьёй расходов и узким местом в ТП. Высокая стоимость традиционного метода пиролиза обусловлена неэффективным нагревом и потерей тепла. В связи с этим появились исследования по применению микроволнового излучения в качестве источника тепла [19, 20]. В отличие от традиционного нагрева, микроволновая энергия проникает во внутреннюю часть материала и нагревает его равномерно посредством молекулярного взаимодействия с электромагнитным полем. Это выгодно для обеспечения быстрого нагрева (до 50°C/мин), более короткого времени реакции (менее 25 мин) и может давать до 81% мас. пиролизного масла и 18% мас. газов, которые можно использовать в качестве транспортного топлива [21]. Благодаря быстрому нагреву можно ожидать увеличение скорости производства, снижения энергопотребления и снижения производственных затрат. Кроме того, крупногабаритные материалы и материалы с высоким содержанием влаги также могут быть подвергнуты пиролизу посредством микроволнового нагрева [22]. Таким образом, процессы предварительной обработки, такие как сушка и уменьшение размера частиц, могут быть исключены, что снижает стоимость процесса.

### ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О МВИ

В широком смысле, микроволновое излучение – это термин, связанный с любым электромагнитным излучением в диапазоне микроволновых частот от 300 МГц до 300 ГГц ( $\lambda = 1 \text{ мм}–100 \text{ см}$ ), которые лежат в сегменте между инфракрасным и радиоволновым электромагнитным спектром. Во избежание помех с телекоммуникационными и сотовыми частотами (872–960 МГц) бытовые и промышленные микроволновые печи обычно работают на частоте 2,45 ГГц, что соответствует длине волны 12,2 см и энергии  $1,02 \cdot 10^{-5}$  эВ или около 900 МГц с большей длиной волны 37,2 см, что может обеспечить мощность нагревания до 100 кВт для масштабных технологических процессов [23].

Микроволны обычно определяются как электромагнитные волны, которые состоят из двух перпендикулярных компонентов, а именно электрического и магнитного полей (рис. 1) [20].



**Рис. 1.** Компоненты электрического и магнитного полей в микроволнах.

**Fig. 1.** Components of the electric and magnetic fields in microwaves.

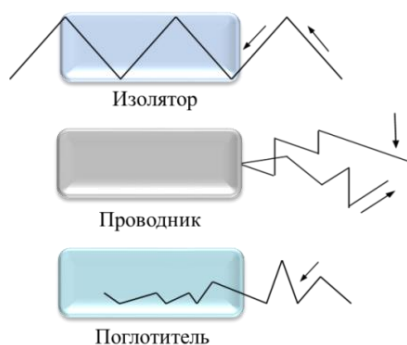
В соответствии с взаимодействием микроволнового излучения (электрической составляющей микроволнового поля) с материалами, их можно классифицировать как (рис. 2):

- **изолятор** это материал, прозрачный для микроволн, т. е. через который микроволны проходят без каких-либо потерь (например, кварц, стекло, керамика, тефлон полипропилен, и т. д.),
- **проводник**, через который микроволны не могут проникнуть и отражаются (например, металлы и сплавы)
- **поглотитель**, когда микроволны могут поглощаться материалом (например, вода, масла, полярные растворители, углерод и т. д.).

Поглотители известны как микроволновые диэлектрики и, поэтому микроволновый нагрев называется диэлектрическим нагревом [24].

Металлические материалы отражают микроволны и не хранят энергию в форме тепла, хотя может быть индуцирован ток. Электронные облака образуются на острых металлических краях из-за ограниченного проникновения микроволн, что вызывает образование плазмы с последующим искрением [25].

Такие материалы, как Au, Ag и Zr, имеют глубину проникновения ( $d_p = 1,3-6,7$  мкм), их относят к категории микроволновых отражателей. Материалы с высокой глубиной проникновения ( $d_p = 56-75$  м) являются микроволновыми передатчиками, к которым относятся тефлон и плавленый кварц. Активированный уголь, сажа и древесный уголь с глубиной проникновения ( $d_p = 0,5-11$  см) являются микроволновыми поглотителями [26].



**Рис. 2.** Схемы взаимодействия МВИ с изолятором, проводником и поглотителем.

**Fig. 2.** Schemes of microwave radiation interaction with an insulator, conductor and absorber.

### Механизм нагрева

Микроволны подчиняются законам оптики, таким как закон отражения и закон Снеллиуса, и, таким образом, они могут передаваться, поглощаться или отражаться от поверхности (рис. 2). Проводящие свойства материала определяют его способность поглощать энергию микроволн, тогда как материалы с низкой проводимостью прозрачны для микроволн и не могут вызвать заметного нагрева. Полупроводники или материалы с проводимостью в диапазоне  $1-10 \text{ см}^{-1}$  можно эффективно нагревать при комнатной температуре. С другой стороны, изоляторы могут быть связаны с микроволнами более эффективно при более высоких температурах. Это явление можно объяснить с помощью механизмов нагрева диэлектрика микроволнами [27].

В отличие от обычного нагрева, микроволновый нагрев включает преобразование энергии из электромагнитной в тепловую, а не передачу тепла.

Микроволновое излучение делится на компоненты электрического и магнитного поля (рис. 1). Компонент электрического поля отвечает за нагрев вещества посредством трех механизмов: дипольной поляризации, поляризации Максвелла-Вагнера и механизма проводимости [28].

**Механизм дипольной поляризации** может возникать, когда вещество, содержащее молекулы с разделением зарядов (обычно полярные молекулы), подвергается воздействию микроволнового излучения. Электроны смещаются из своего положения равновесия, а индуцированные или постоянные диполи имеют тенденцию перестраиваться во флуктуирующем поле. Эта переориентация приводит к трению между вращающимися молекулами и, таким образом, способствует нагреванию во всем объеме материала [19].

**Максвелл-Вагнеровская поляризация** связана с накоплением заряда на поверхностных границах между различными веществами в гетерогенных системах. Компоненты имеют разные проводимости и диэлектрические постоянные, что приводит к накоплению заряда. Это вызывает искажение поля и диэлектрические потери, которые и приводят к выделению тепла [29].

**Механизм проводимости** это когда заряженные частицы (электроны, ионы и т. д.) в материале движутся через материал под воздействием внешнего электромагнитного поля, образуя проводящие пути. Поскольку эти электрические токи протекают внутри структуры материалов, которые в большинстве случаев имеют относительно высокое электрическое сопротивление, материал нагревается, поскольку мощность, генерируемая вынужденным потоком электронов, рассеивается в виде тепла.

Степень нагрева материала при воздействии микроволнового излучения в основном определяется его диэлектрическими свойствами, которые зависят от двух ключевых параметров: диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и коэффициента диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ). Диэлектрическая проницаемость выражает способность материала поляризоваться электрическим полем, определяя, какая часть электромагнитной энергии отражается и какая поглощается, тогда как коэффициент диэлектрических потерь количественно характеризует эффективность преобразования электромагнитной энергии в тепло. Отношение коэффициента диэлектрических потерь к диэлектрической

проницаемости определяет тангенс угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) или коэффициент рассеяния материала:

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$$

Тангенс угла диэлектрических потерь материала определяет его способность поглощать и преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую при заданной температуре и частоте. В процессе микроволнового нагрева этот параметр является важным фактором, определяющим скорость нагрева и конечную температуру, которой может достичь материал, нагретый микроволновым излучением [30].

Таким образом, материал с умеренным значением  $\varepsilon'$  и высоким значением  $\varepsilon''$  (и, следовательно, высоким значением  $\tan \delta$ ) будет хорошим микроволновым поглотителем с высокой способностью преобразования электромагнитной энергии в тепловую. Типичные материалы, которые демонстрируют хорошие диэлектрические свойства с высоким значением  $\tan \delta$  являются углеродные материалы и неорганические оксиды [31], тогда как такие материалы, как пластик ( $\tan \delta$  полипропилена = 0,0003–0,0004 [32]) считаются «прозрачными» для микроволн, поскольку они не обладают достаточно высоким коэффициентом диэлектрических потерь ( $\varepsilon''$ ), чтобы обеспечить диэлектрический нагрев [33].

Так, например, тангенс угла диэлектрических потерь древесного угля, сажи и активированного угля находится в диапазоне от 0,1 до 0,8. Это или сопоставимо, или превышает  $\tan \delta$  дистиллированной воды ( $\sim 0,1$ ), которая известна как очень хороший поглотитель микроволн [33]. Таким образом, углеродные материалы могут использоваться в качестве эффективного поглотителя микроволн для нагрева веществ, которые прозрачны для микроволнового излучения.

В таблице 1 представлены микроволновые свойства некоторых материалов.

### **МИКРОВОЛНОВЫЙ ПИРОЛИЗ ПЛАСТИКОВ**

Пластики и бóльшая часть биомассы обладают слабой способностью поглощать микроволны [34], и являются материалами, прозрачными для микроволн. Микроволновый пиролиз таких материалов обычно требует использования поглощающих микроволны материалов (далее именуемых поглотителями) для преобразования микроволн в тепловую энергию. Обычно используемые поглотители включают материалы на основе углерода, карбида кремния, металлы и оксиды металлов. Добавление катализатора может повысить селективность продукта и снизить температуру крекинга. Температура поглотителя повышается после поглощения микроволн, и тепло передается материалу, образуя объемный нагрев. Таким образом, можно уменьшить потери тепла. Катализатор может усилить разрыв длинноцепочечных углеводов и сократить общее время реакции. Однако каталитическое воздействие на дальнейший пиролиз продукта ограничено из-за высокой скорости нагрева микроволнового поля.

Таблица 1. Микроволновые свойства некоторых материалов

Table 1. Microwave properties of some materials

Материалы	Свойства материалов		
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	*ГП, мм
<b>Полимеры (на частоте 2,45 ГГц) [35]</b>			
Полистирол (25°C)	2,55	0,0008	76,193
ПВХ (20°C)	2,85	0,016	4028
Натуральный каучук (25°C)	2,2	0,01	5777
Тефлон (20°C)	2,1	0,001	56,444
<b>Оксиды металлов (на частоте 2,45 ГГц) [35]</b>			
Оксид алюминия (25°C)	8,9	0,009	12,563
Оксид циркония (20°C)	-	-	8000
Карбид кремния (20 °C)	9,66	0,02898	40
<b>Современные материалы: композиты с полимерной матрицей (на 6,4–6,7 ГГц) [36]</b>			
<i>Матрица:</i> термопластик (ABS)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	<sup>2*</sup> ППП
<i>Наполнители:</i>			(% об.)
Титанат бария (30 об.%)	8,33	0,29	-
Медный порошок (35 об.%)	14,43	0,46	>35
Порошок технического углерода (20 об.%)	10,45	3,75	15
Углеродные волокна (15 об.%)	8,33	1,4	18
Волокна нержавеющей стали (5–10 об.%)	-	-	
<b>Металлы (на частоте 2,45 ГГц)</b>			
	$\mu$ , (Н/м) [37]	$\rho$ ( $10^{-8}$ Ом) [38]	<sup>3*</sup> $D_S$ (мкм)
<i>Диаманитные</i>			
Ag	0,9999980	1,6	1,29
Cu	0,9999992	1,72	1,33
<i>Парамагнитные</i>			
Pt	1.0000210	11,1	3,39
Al	1.0000016	2,78	1,70
<i>Ферромагнитные</i>			
Ni	600	8,7	0,12
Мягкая сталь (0,2% C)	2000	13	0,08
Fe (0,2% примесей)	5000	10	0,05
<b>Композиты с керамической матрицей (на 10 kHz) [39]</b>			
	$\epsilon_r$	$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$	
Матрица: Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> /MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Fillers: ZnO (25 °C) (1, 10 и 20 wt%)	1459, 975 и 818	0,0122, 0,0045 и 0,0082	-
<b>Композиты с металлической матрицей MMC [40]</b>			
<i>Матрица:</i> Al			<sup>4*</sup> C (MS/m)
<i>Наполнители:</i> УНТ (0 и 15 vol.%)	-	-	33,9 и 32,1

\*ГП – Глубина проникновения, мм.

<sup>2\*</sup>ППП – Порог перколяции, % об. (определенный объемный процент проводящего наполнителя в непроводящей матрице, после которого образуются проводящие сети).

<sup>3\*</sup> $D_S$  – глубина скин-слоя, мкм. Значения  $D_S$  рассчитываются на основе величин магнитной проницаемости  $\mu$  и электрического сопротивления  $\rho$ .

<sup>4\*</sup>C – проводимость.

Значения неопределенны «-».

Микроволновый пиролиз также как и традиционный можно разделить на каталитический и некаталитический (термический).

В некоторых случаях поглотитель, в зависимости от состава, может выступать в качестве катализатора МВП, поэтому деление на некаталитический и каталитический МВП несколько условно. В нашем случае МВП будет считаться некаталитическим, если в процессе присутствует только поглотитель. Более подробно об этом явлении будет сказано ниже.

### **Некаталитический микроволновый пиролиз пластиков**

**Полиолефины.** В работе [41] представлены результаты исследований микроволнового пиролиза для утилизации отходов полиолефинов (загрязненные полиолефины). Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП) подвергались пиролизу в инертной атмосфере в присутствии микроволновых поглотителей: измельченные шины или углеродный порошок, полученный МВП шин. В результате пиролиза ПЭВП (поглотитель шины) при высокой микроволновой мощности 3 и 6 кВт при пиролизе шин образуется жидкость, а при пиролизе ПЭВП воскообразный продукт. При более низкой микроволновой мощности в пределах 1,2–2,7 кВт пиролиз ПЭВП дает вместо воскообразных продуктов маловязкое масло. При дальнейшем снижении мощности происходит разложение ПЭВП на более легкие компоненты с образованием 12,7% мас. маловязкой жидкости. По мнению авторов, низкая микроволновая мощность увеличивает время пребывания сырья в микроволновой печи, тем самым усиливая деградацию пластика. При этом микроволновый пиролиз ПП из-за его более низкой стабильности давал маловязкую жидкость независимо от микроволновой мощности. ПП полностью разлагался при низкой мощности микроволн, тогда как полная деградация ПЭВП происходила только при увеличении входной мощности до 6 кВт с выходом жидкости 37,0% мас.

В этой же работе [41] показано, что при деградации ПЭВП образовалось больше коротко- (газообразные C1–C4) и длинноцепочечных соединений (твердые >C20), чем среднецепочечных (жидкие C5–C19) углеводородов.

ПЭВП образовывал большее количество газа, чем ПП, когда пиролиз проводился за короткое время.

Установлено, что для расщепления углерод-углеродных связей ПЭ необходима более высокая энергия активации в 225 кДж/моль по сравнению с ПП, для которого требуется 176 кДж/моль [42]. По-видимому, наличие третичных атомов углерода в основной цепи ПП приводит к его более эффективному крекингу и позволяет производить более стабильные промежуточные продукты, чем в случае крекинга ПЭ.

ПЭВП был преобразован в пиролизное масло, которое в основном содержало линейные алифатические углеводороды посредством реакций образования алканов и алкенов. При разложении ПЭВП может образовываться незначительное количество ароматических соединений посредством ароматизации с последующим процессом радикальной перегруппировки.

В зависимости от мощности МВИ и используемой установки микроволновый пиролиз ПП давал смесь метилразветвленных углеводородов посредством расщепления связи С–С в основной цепи ПП и ароматических соединений (например, бензола, толуола и стирола).

При некаталитическом микроволновом пиролизе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (поглотитель карбид кремния) образуется большее количество жидкости и газа 46,3 и 52,8% мас. соответственно. Была достигнута высокая степень конверсии ПЭНП, поскольку твердый остаток был получен в небольших количествах 1,0–7,1% мас. Было обнаружено, что доминирующим компонентом в полученном жидком продукте являются алифатические углеводороды (84,1%), а также ряд моно- и полиароматических соединений [43]. Интересно, что в результате некаталитического термического крекинга ПЭНП практически не было получено никаких ароматических соединений [44]. Это можно объяснить различием видов пиролиза. В отличие от обычного термического пиролиза, пиролиз с помощью микроволн в присутствии поглотителя микроволн обеспечивает равномерный нагрев реагентов, способствуя образованию легких олефинов, которые являются реагентами для производства ароматических соединений посредством реакции Дильса-Альдера [45].

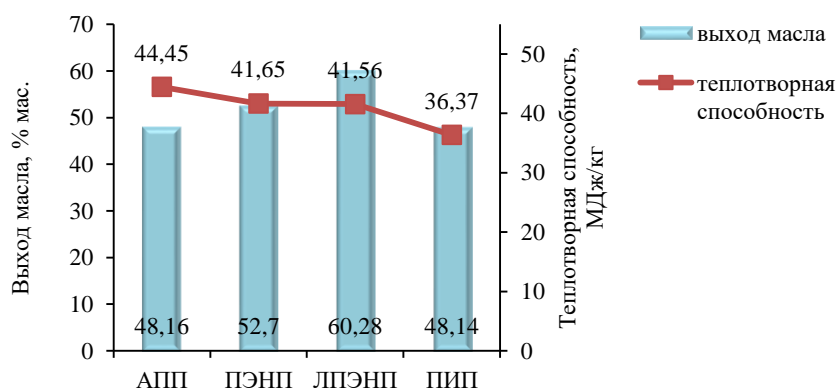
Проведенные авторами статьи [46] исследования по МВП атактического ПП (АПП) с  $M_n = 3700$  г/моль;  $M_w = 14000$  г/моль показали, что при оптимальных условиях: микроволновая мощность 450 Вт и соотношение ПП : графит (поглотитель) 100:1 вес./вес. выход пиролизного масла с ТТС 44,45 МДж/кг составил 48,16 мас.%, а выход газообразных углеводородов С3 – С6 – 50 мас.%. Масштабируемость процесса была оценена путем пиролиза 50 г (вместо 5 г) ПП в вышеуказанных условиях, что привело к получению 89% мас. масла с ТТС 43,3 МДж/кг.

Алкены и циклоалканы составляли основную фракцию в масле, но их относительные выходы значительно отличались для разных поглотителей, что позволило авторам [46] предположить, что поглотители могут действовать как катализаторы и взаимодействовать с полимером помимо передачи микроволновой энергии.

Применимость метода МВП была также продемонстрирована для пиролиза коммерческих полиэтиленов и полиизопрена (рис. 3.) [46].

Из рисунка 3 видно, что при МВП наибольший выход масла в случае ЛПЭНП, что связано, по-видимому, со строением его молекул. Наибольшая ТТС у масла, полученного из АПП, вероятно из-за различного состава масла, образующегося при МВП разных по структуре цепи полимеров.

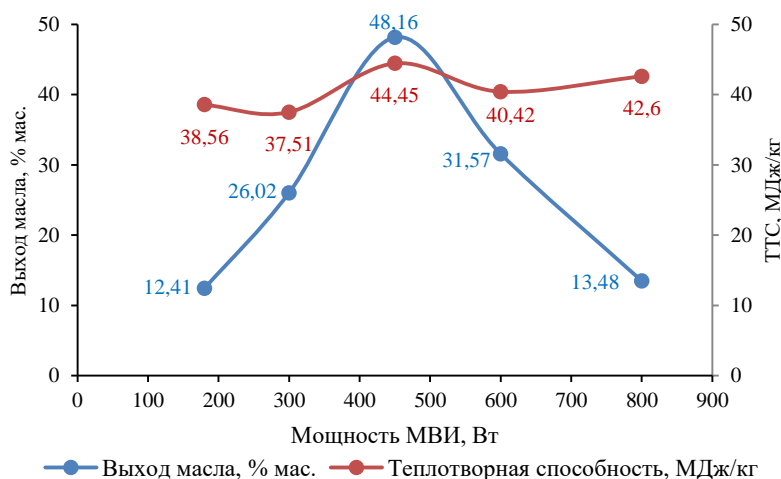
На рис. 4. представлена зависимость выхода пиролизного масла от мощности МВИ. Из рисунка видно, что наибольший выход масла происходит при мощности 450 Вт. Полученное при этой же мощности масло имело также и самую высокую ТТС 44,45 МДж/кг. Масла, образующиеся при 600 и 800 Вт, также имели близкие значения ТТС, а ТТС масел, полученных при 180 и 300 Вт, были более низкими. Это свидетельствует о происходящих изменениях в составе масел, полученных при этих мощностях МВИ. [46].



**Рис. 3.** Выход масла и его ТТС при МВП различных полимеров: АПП, ПЭНП, линейный ПЭНП (ЛПЭНП) и полиизопрен (ПИП). Условия МВП: полимер : графит 100:1; мощность МВИ 450 Вт, загрузка полимера 5 г. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

**Fig. 3.** Oil yield and its calorific value during MVP of various polymers: APP, LDPE, linear LDPE (LLDPE) and polyisoprene (PIP). MVP conditions: polymer:graphite 100:1; MVP power 450 W, polymer load 5 g. Adapted from the data given in [46].

В процессе МВП образуются алкены в результате каскада элементарных свободно радикальных реакций, таких как разрыв связи,  $\beta$ -разрыв в середине и в конце цепи, меж- и внутримолекулярный перенос водорода и обрыв путем диспропорционирования [47]. 2,4-диметил-1-гептен был основным алкеном, полученным при всех мощностях микроволн. При 450 Вт его выход составил 14,91% мас. Это также был основной продукт, наблюдаемый во время традиционного медленного и быстрого пиролиза ПП [48], [49].



**Рис. 4.** Зависимость выхода масла и ТТС от мощности МВИ при МВП АПП. Условия МВП: ПП:графит 100:1, загрузка полимера 5 г. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

**Fig. 4.** Oil yield as a function of microwave power during MVP of atactic PP. MVP conditions: PP:graphite 100:1, polymer loading 5 g. Adapted from the data given in [46].

Интересным фактом является то, что циклоалканы составили значительную долю в продуктах пиролиза: около 7% мас. при 450 и 600 Вт, около 4% мас. при 300 и 800 Вт и около 2% мас. при 180 Вт. При этом при термическом пиролизе ПП образование циклических углеводородов не

наблюдалось [43, 48]. Углеводороды C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub>, включая алканы, алкены/диены, циклоалканы и циклоалкены составили почти 40% мас. в общей массе продуктов при 450 Вт. Эти углеводороды являются важными компонентами в жидких топливах, таких как бензин или керосин. Таким образом, микроволновый пиролиз полипропилена в оптимальных условиях является перспективной стратегией получения промежуточных продуктов топливного качества.

**Полистирол.** В работе [50] авторы проанализировали влияние мощности МВИ на состав продуктов МВП полистирола (ПС). В качестве поглотителей использовались шины и углеродный порошок, полученный из пиролизованых шин. Микроволновая мощность варьировалась от 1,2 до 6,0 кВт. Основным собранным продуктом была прозрачная маловязкая жидкость, содержащая стирол, в то время как уголь и газ были получены в небольшом количестве. Использование более низкой входной мощности 1,2–3,0 кВт увеличило время пиролиза, что способствовало протеканию реакций газификации с последующей конденсацией пиролизных паров и увеличению выхода жидкости. Низкая микроволновая мощность также снизила возможные реакции, которые могли бы образовывать уголь или газообразный продукт. С увеличением мощности МВИ с 1,2–3,0 кВт до 3,0–6,0 кВт выход твердого вещества увеличивался почти в 10 раз с 1,0% мас. до 10,0% мас. Микроволновая мощность 3 кВт оказалась оптимальной для образования ароматических соединений. Ароматические углеводороды, такие как стирол, толуол и бензол, составили 91,3% в продуктах пиролиза ПС, где основным соединением был стирол. Изменение мощности не повлияло на физические характеристики жидкостей, полученных в результате микроволнового пиролиза ПС.

**Смешанные типы пластиковых отходов.** МВП смеси отходов пластика с углеродным поглотителем был изучен в работе [51]. Смесь пластиков была смоделирована на основе состава бытовых пластиковых отходов и реальных промышленных пластиковых отходов. Разработана реакторная установка, которая состояла из микроволновой печи 2,45 ГГц, работающей с регулируемой мощностью до 5 кВт, кварцевого реактора, системы перемешивания, конденсаторов и холодной ловушки. Образец смеси пластиков и углерод, в качестве поглотителя (по 50 мл каждого) подвергались пиролизу с образованием 5,5 мл конденсированного пиролизного масла. Оптимальные рабочие условия пиролиза привели к производству подходящего продукта для использования в качестве топлива. На основе спектра ИК-Фурье показано наличие в конденсате как ароматических, так и неароматических соединений, таких как альдегиды, алкины, алкены и кислоты.

В исследовании [52] смешанные типы пластиковых отходов – отходы полистирола (ПС), отходы ПП и отходы ПС + ПП – подвергались МВП. Самый высокий выход масла 84,30 мас.% был получен при использовании активированного угля из кокосовой оболочки в качестве поглотителя при мощности микроволн 900 Вт с соотношением полимера к поглотителю 10:1. Время реакции полного разложения полимерных смесей составило 10 мин.

Полученный жидкий продукт имел высокую теплотворную способность 46,87 МДж/кг. Плотность и вязкость пиролизного масла составили  $760 \text{ кгм}^{-3}$  и 2,4 сСт соответственно, что сопоставимо со свойствами бензина [53]. Из масла, полученного при микроволновом пиролизе пластика, было извлечено 67,58% стирола. Это продемонстрировало большой потенциал микроволнового пиролиза как метода рекуперации энергии из смешанных пластиковых отходов.

### **Каталитический микроволновый пиролиз пластиков**

**ПЭНП.** В исследовании [54] показано влияние температуры на деградацию отходов пластика ПЭНП с природным цеолитным катализатором. Процесс проводили при инертном атмосферном давлении, обеспечиваемом потоком азота со скоростью 0,5 л/мин. Образец нагревали в закрытом стеклянном реакторе объемом 500 мл при температурах 300, 400, 500 и 550°C в течение 45–90 мин. Жидкий продукт анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), а твердый продукт анализировали с помощью рентгеновской флуоресценции. Самый высокий выход 28,12 мас.% жидкости и 2,88 мас.% твердого продукта был получен при 550°C и 90 мин с максимальной концентрацией углеводородов 19,02%. Более высокая температура реакции и более длительное время пиролиза привели к значительному разложению полимерных углеводородных цепей. В результате был получен более высокий выход жидкого продукта и более низкий выход твердого продукта. В то же время концентрация ароматического соединения, циклопарафина, олефина и н-парафина, увеличивалась с температурой и временем пиролиза из-за более высокой степени разложения полимера.

Влияние температуры пиролиза и температуры каталитической реакции на МВП ПЭНП с использованием катализатора MgO было исследовано в работе [43]. Выход жидкости в двухстадийном процессе МВП (ex-situ), варьировался от 24,2 до 38,5 мас.%, в котором доля соединений бензинового ряда составляла 79,5–96,0% в зависимости от условий реакции. Когда температура пиролиза была выше 500°C, было получено менее 7,1 мас.% твердого остатка и более 56,6 мас.% выхода газа. Более высокие температуры пиролиза и катализа улучшили конверсию алкенов в ароматические соединения. Газовый продукт в основном состоял из водорода, парафина и олефинов C1–C3.

Как видно из рисунка 5а повышение температуры пиролиза приводит к снижению образования кокса. Авторы [43] предположили, что поскольку воска являлись основными предшественниками кокса [55], то более высокие температуры усиливали разложение восков до короткоцепочечных углеводородов, уменьшая образование кокса на катализаторе. Выход кокса в расчете на катализатор также уменьшался с увеличением соотношения MgO: ПЭНП, что говорит о том, что для обеспечения каталитического эффекта необходимо соответствующее соотношение катализатора к реагенту во избежание отравления его коксом (рис. 5б).

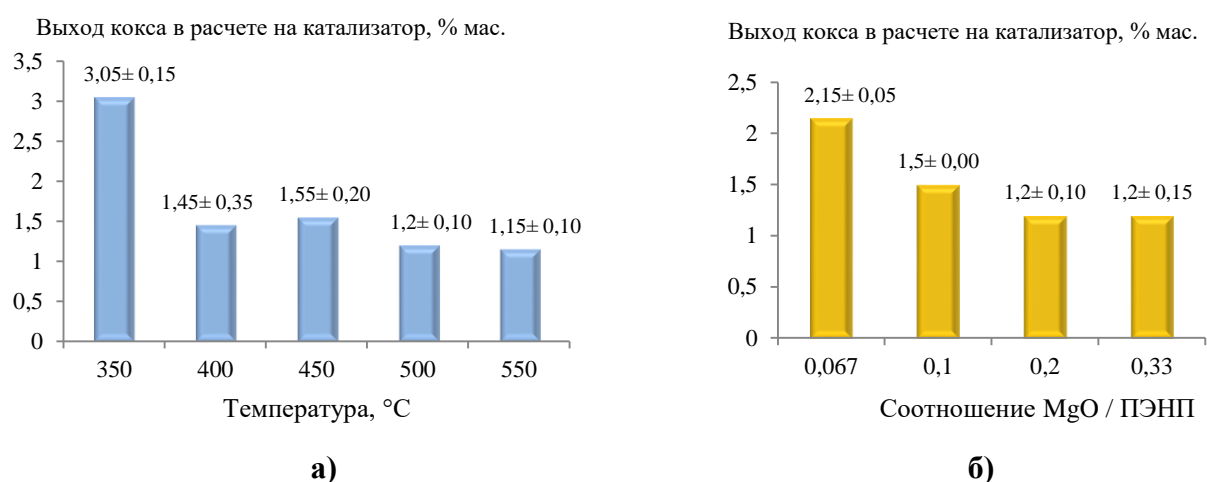
Показано, что присутствие MgO способствовало образованию моноароматических соединений, но препятствовало образованию полиароматических

соединений. Постепенное увеличение доли полиароматических соединений при более высоких температурах было приписано конверсии легких олефинов, полученных при более высоких температурах.

Авторы работы [56] также исследовали микроволновый пиролиз ПЭНП, с использованием катализатора ZSM-5. Наибольший выход масла составил 32,58% мас., а газа – 65,13% мас. В значительном количестве в пиролизных маслах наблюдались моноароматические углеводороды 74,73–88,49%, что, по-видимому, связано со структурой ПЭНП, которая имеет высокую степень разветвленности цепи, что облегчает крекинг, конденсацию и ароматизацию низкомолекулярных олефинов с образованием разветвленных ароматических соединений. Газовые продукты пиролиза состояли из водорода и углеводородов C1–C4, причем этилен составлял наибольшую долю в газовых продуктах некаталитического пиролиза, в то время как пропилен доминировал в газовых продуктах каталитического процесса.

Как высокие температуры, так и высокие соотношения полимера и катализатора благоприятствовали образованию монокольцевых ароматических соединений, в то время как высокие температуры и низкие соотношения способствовали образованию нежелательных полициклических углеводородов. Основной конкурирующей реакцией получению ароматических углеводородов было образование кокса (от 0,1 до 3,49% мас.), который откладывался на поверхности катализатора, что приводило к дезактивации кислотных центров. Для понимания общего каталитического микроволнового пиролиза ПЭНП в ароматические углеводороды в этой же работе [56] предложен вероятный механизм реакции.

Таким образом, если целью пиролиза органических отходов с помощью микроволн является высокий выход газа, как правило, предпочтительны низкая мощность микроволн, низкая скорость нагрева, высокая температура и длительное время пребывания [46, 57,58].



**Рис. 5.** Влияние на выход кокса в расчете на катализатор а) температуры при соотношении MgO:ПЭНП 1:5; б) соотношения MgO:ПЭНП при температуре пиролиза 500 °C. Адаптировано по приведенным в [43] данным.

**Fig. 3.** Effect on coke yield per catalyst a) temperature at MgO:LDPE ratio of 1/5; b) MgO:LDPE ratio at pyrolysis temperature of 500 °C. Adapted from the data given in [43]

**ЛПЭНП.** В исследовании [59] представлены результаты каталитического МВП ЛПЭНП с карбидом кремния в качестве поглотителя. При двухстадийном (ex-situ) процессе МВП с катализатором HZSM-5 в жидком продукте преобладали углеводороды бензинового диапазона (C5–C12). Выход конденсатов снижался с 41,5% мас. до 25,4% мас., а выход газа увеличивался с 56,0% мас. до 70,3% мас. при добавлении катализатора от 5 до 20%. ТТС пиролизного масла зависела от скорости подачи сырья и составила 45,23 МДж/кг при скорости подачи 6 г/мин.

Теплотворная способность образца масла рассчитывалась на основе элементного состава с использованием стандарта DIN 51900. В уравнении C – углерод, H – водород, N – азот, S – сера и O – кислород.

$$\text{Теплотворная способность} = \frac{34C + 124,3H + 6,3N + 19,35S + 9,8O}{100}, \text{ МДж/кг}$$

В этой же статье приводятся очень важные расчеты в потребности энергии для ex-situ МВП и катализа. Потенциальное производство энергии продуктами пиролиза оценивалось по их ТТС. Расчет основывался на предположении, что эффективность выработки электроэнергии при сжигании конденсата составляла 45%. Показано, что короткое время реакции, вызванное увеличением скорости подачи, значительно снизило потребности в энергии для каталитического пиролиза ex-situ с непрерывным перемешиванием.

Выходы жидких продуктов при МВП можно классифицировать следующим образом: высокий (более 70 мас.%), умеренный (от 30 до 70 мас.%) и низкий (менее 30 мас.%) (табл. 2).

**Таблица 2.** Сравнение выходов жидких продуктов при некаталитическом и каталитическом МВП различных пластиков

**Table 2.** Comparison of liquid product yields in non-catalytic and catalytic MWP of various plastics

Пластик	Поглотитель	Выход пиролизного масла, % мас.			Катализатор	Ссылка
		высокий	умеренный	низкий		
ЛПЭНП	SiC	84,1	-	-	нет	[59]
		-	-	25,4	HZSM-5	
ПЭВП	активированный уголь	82,36	-	-	нет	[60]
ПЭНП	активированный уголь	-	-	28,12	Цеолит	[54]
ПП	SiC	-	44,8	-	нет	[61]
ПЭВП		-	40,2	-	нет	
ПЭВП		-	48,9	-	ZSM-5	
ПЭНП	SiC	-	30,3	-	MgO	[43]

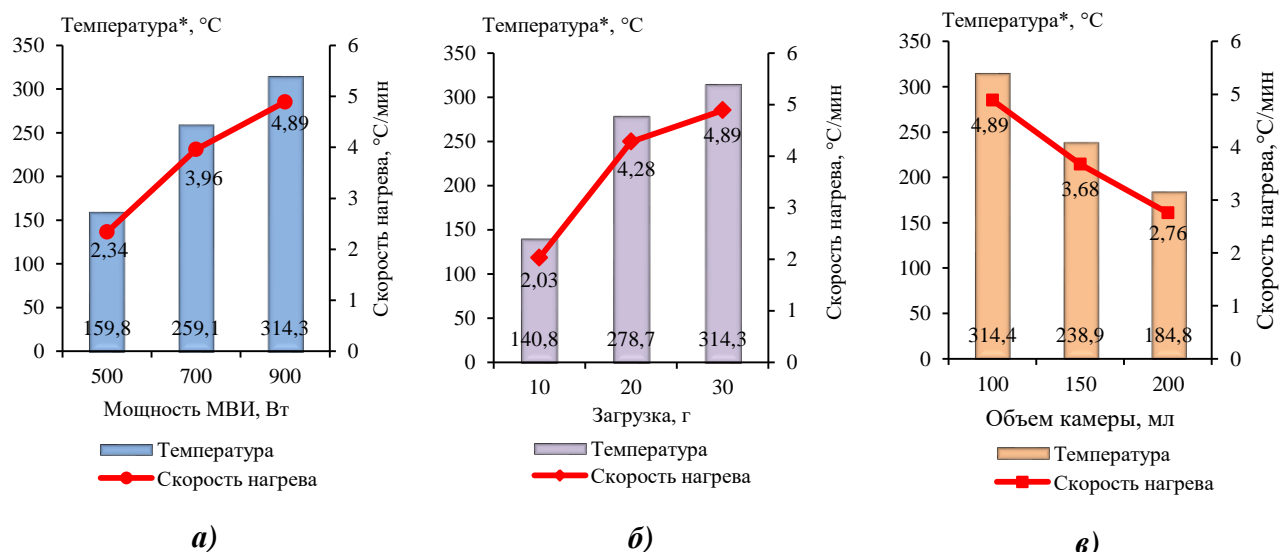
### Влияние мощности МВИ, загрузки полимера и объема камеры на температуру МВП ПЭНП

В статье [62] было подробно исследовано влияние мощности микроволн, загрузки и объема камеры на характеристики нагрева частиц ПЭНП в микроволновой камере (рис. 6).

Из рисунка 6 видно, что для мощностей МВИ 500, 700 и 900 Вт (объем камеры (100 мл) и загрузка (30 г) оставались фиксированными) температура частиц ПЭНП и средние скорости нагрева увеличивались с увеличением мощности МВИ (рис. 6а). По-видимому, это происходит потому, что с увеличением мощности микроволн увеличивается плотность энергии микроволнового поля, и частицы ПЭНП поглощают больше энергии.

При загрузке ПЭНП 10, 20 и 30 г температура и средние скорости нагрева также увеличивались с увеличением загрузки ПЭНП (рис. 6б) (мощность микроволн (900 Вт) и объем камеры (100 мл) оставались фиксированными). Это связано с тем, что излучающая поверхность на единицу массы уменьшалась с увеличением загрузки.

Для объема микроволновой камеры 100, 150 и 200 мл (мощность микроволн (900 Вт) и загрузка (30 г) оставались фиксированными) температура частиц ПЭНП и средние скорости нагрева уменьшались, поскольку излучающая поверхность увеличивалась с увеличением объема камеры.



**Рис. 6.** Влияние на температуру и скорость нагрева а) мощности МВИ; б) загрузки ПЭНП; в) объема камеры. \*Максимальная температура, которая достигалась через 60 минут. Адаптировано по приведенным в [62] данным.

**Fig. 6.** The effect on temperature and heating rate of a) microwave power; б) LDPE loading; c) chamber volume. \*Maximum temperature reached after 60 minutes. Adapted from [62].

### Влияние природы поглотителя на параметры МВП

В исследовании [46] представлены результаты микроволнового пиролиза АПП для шести различных микроволновых поглотителей, таких как графит, алюминий, карбид кремния, активированный уголь, лигнин и летучая зола при оптимальных условиях: микроволновая мощность 450 Вт и соотношение АПП : поглотитель 100:1 вес./вес.

Из рисунка 7 видно, что наибольшая скорость нагрева в случае использования в качестве поглотителя карбида кремния, наименьшая с поглотителем – лигнин. Наибольший выход пиролизного масла и его ТСС с поглотителем графит – 48,16% мас. и 44,45 МДж/кг соответственно. Наименьший выход масла с летучей золой – 21,07% мас. с ТТС 39,25 МДж/кг. Наименьшее значение ТТС = 36,88 МДж/кг с поглотителем порошок алюминия. Выход газа наибольший при использовании активированного угля 69,8% мас.

В другой статье [63] представлены результаты исследования процесса МВП ПЭВП с углеродными блоками кубической формы с размерами 30 мм×30 мм×30 мм и порошком карбида кремния в качестве поглотителей микроволн. Реакция происходила при температурах от 400 до 550 °С в инертных условиях. В случае использования углерода выход масла/воска составлял 60% мас., в случае карбида кремния – 40% мас. масла / воска в стационарном микроволновом реакторе. Тогда как во вращающемся реакторе применение карбида кремния увеличивало выход масла/воска до 73% мас. благодаря равномерному нагреву образца ПЭВП и более короткому времени пребывания. Более высокий коэффициент потерь карбида кремния способствует более эффективному поглощению микроволн. В сочетании с его высокой теплопроводностью улучшается теплопередача внутри смеси полимера и поглотителя. Когда вместо порошка карбида кремния использовался углеродный поглотитель состав продуктов смещался в сторону более тяжелых фракций. Жидкая фракция имела высокую теплотворную способность 46,5 МДж/кг, что позволяет использовать ее для производства полезных химикатов или как источник топлива.

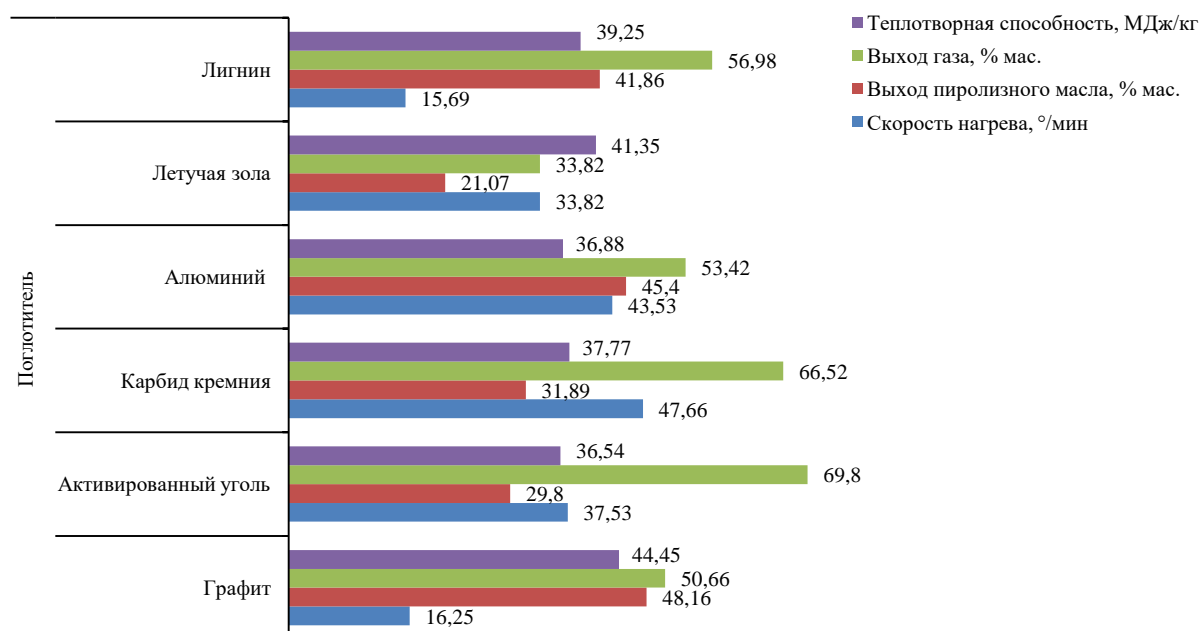


Рис. 7. Параметры МВП при использовании различных поглотителей. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

Fig. 7. Parameters of the MVP when using different absorbers. Adapted from the data given in [46].

Анализ литературных данных показывает, что степень влияния поглотителя зависит не только от его природы, но и от применяемых параметров процесса МВП. Например, таких как соотношение пластик: поглотитель [50, 64], тип пластика и способ получения поглотителя [52], конструкция реактора [63, 65] и т.д., поэтому планирование эксперимента МВП с необходимостью балансировки параметров остается ключевым вопросом для сокращения времени обработки, повышения выхода и получения целевого продукта.

Более подробно влияние различных параметров на МВП пластиков представлено в сводной таблице 3.

### **Дегидрохлорирование поливинилхлорида с помощью МВИ**

Дегградации поливинилхлорида (ПВХ) с помощью МВИ стоит посвятить отдельный раздел. Хорошо известно, что ПВХ имеет высокий тангенс угла диэлектрических потерь (табл. 1) по сравнению с другими пластиками, т. е. ПВХ поглощает микроволновую энергию лучше, чем другие виды пластика.

Поскольку ПВХ состоит из полярных молекул, то он взаимодействует с микроволновой энергией и нагревается. Когда полярный материал находится в микроволновом поле, преобразование энергии происходит очень быстро, что обеспечивает его быстрый нагрев.

Поглощение микроволновой энергии определяется следующим уравнением [66]:

$$P = kfE^2 \varepsilon \tan \delta = 0,55E^2 f \varepsilon \tan \delta \times 10^{-10} \text{ Вт/м}^3, \quad (1)$$

где  $P$  – поглощаемая мощность СВЧ (Вт);  $f$  – частота приложенной СВЧ (используемая частота, как правило, равна 2,45 ГГц);  $E$  – напряженность электромагнитного поля;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материалов;  $\tan \delta$  – угол потерь;  $k$  – константа ( $k = 2\pi \varepsilon_0 = 2\pi \times 8,85 \times 10^{-12}$ ).

Таким образом, поглощенная микроволновая энергия зависит от силы электромагнитного поля и диэлектрических характеристик облучаемых материалов. Сила электромагнитного поля задается как функция микроволновой мощности. Из уравнения (1) видно, что поглощенная мощность зависит от  $E$ ,  $f$ ,  $\varepsilon$  и  $\tan \delta$ . И тогда при фиксированных параметрах микроволнового генератора, поглощенная микроволновая мощность будет зависеть только от коэффициента потерь материалов, т.е. ПВХ должен разлагаться и дегидрохлорироваться под воздействием МВИ. [66]

В исследовании [67] экспериментально показано, что отходы материалов, содержащих ПВХ, дегидрохлорируются с помощью микроволнового облучения. Доказано, что чем выше содержание пластификатора в таких материалах, тем интенсивнее реакция дегидрохлорирования поскольку пластификатор поглощает микроволновую энергию более эффективно, чем полимер ПВХ. Материалы с низким содержанием полимера ПВХ, требуют высокой мощности МВИ для обеспечения высокой степени дегидрохлорирования. Другие добавки в ПВХ также сильно влияют на процесс дегидрохлорирования.

**Таблица 3 Влияние различных параметров на МВП пластиков**  
**Table 3: Effect of various parameters on microwave pyrolysis of plastic**

Тип пластика	Загрузка пластика, г	Тип поглотителя	Пластик/ поглотитель	Тип катализатора	Рабочие параметры			Выход, % мас,			Ссылки
					Т, °С	Время, мин	Мощность Квт	Скорость нагрева, °С/мин	Масло, % мас,	Газ, % мас,	
<b>Некаталитический МВП</b>											
*Отходы ПС и ПВХ из **ЭО	200	Железо, углерод	2:1	–	386 - 450	30-60	3	–	76,6	2,2	[65]
ПЭВП	500	Углерод, SiC	1:10, 1:3,32	–	400 - 550	60-100	3-5	–	34,67 - 73,36	26,33-65,33	[63]
ПЭВП и алюминиево-полимерные ламинаты	50	Углеродистый кокс	1:20	–	450 - 700	<7	25, 50, or 75% of 5 kW	–	81,0	19,0	[68]
ПЭВП, РР	106,7-150,5	Измельченные шины или углерод	0,5:1 - 2,5:1	–	429-599	33-260	1,2-6	–	83,9(wax)	15,7	[41]
Смесь отходов пластиков	50*	Углеродная сажа	–	–	–	–	25, 50, or 75% of 5 kW	–	5,5 <sup>a</sup>	–	[51]
Отходы ПС, ПП, ПС+ПП	10	Углерод и активированный углерод	10:0,5, 10:1, и 10:2)	–	–	10, 20	0,18, 0,36, 0,54, 0,72, 0,9	–	84,3	15,7	[52]
Отходы ПС	50-196,3	Шины и углерод из пиролиза шин	0,47 - 2,12	–	364-578	13-82	1,2-6	–	86,5	3,7	[50]
Отходы ПС	50	Гранулы активированного угля	10:05, 10:1, 10:2, 10:3	–	500	5,5	0,45	<49	93,04	–	[64]
PS	88,9-154,8	Углерод, карбид кремния	1,57-3,06	–	301-536	22-91	3	-	94,3	1,6	[69]
<b>Каталитический МВП</b>											
ПЭНП	20	–	–	ZSM-5	480	10	0,7	–	32,58	65,13	[56]
ПЭНП	15	Карбид кремния	0,03:1	MgO	350, 400, 450, 500, 550	20	3	80–100	24,2–38,5	>56,6	[43]
ПЭНП	15	Карбид кремния	0,03:1	NiO и HY цеолиты	450, 500, 550, 600	~20	1,8	50–60	56,53	41,80	[70]
ПЭНП	30	Активированный уголь	1:1	Природный цеолит	300, 400, 500, 550	45, 60, 75, 90	–	–	28,12	69,0	[71]

\*Единицы в мл вместо г; \*\*Электронное оборудование

Однако результаты разложения и/или дегидрохлорирования ПВХ показывают значительный экспериментальный разброс [66].

Чтобы получить высокую воспроизводимость по результатам разложения и/или дегидрохлорирования ПВХ, авторы работы [66] использовали в качестве поглотителя микроволновой энергии активированный уголь и порошок феррита Zn–Mn. Ими показано, что коэффициент разложения ПВХ намного выше в присутствии поглотителя, чем без него, причем активированный уголь оказался более эффективным поглотителем.

Анализ разложения ПВХ с помощью микроволнового облучения проводился по схеме, представленной на рисунке 8.

Степень разложения и коэффициент дегидрохлорирования рассчитывались как:

Степень разложения =  $1 - [\text{вес остатка}]/[\text{вес образца}]$ .

Коэффициент дегидрохлорирования ( $C / C_0$ ) =  $1 - [\text{HCl в остатке}]/[\text{HCl в образце}]$ .

В этой же работе показано, что ПВХ не разлагается при мощности МВИ менее 10 Вт/ч, разложение ПВХ начинается при более высокой мощности и протекает достаточно быстро. При разложении ПВХ газовая фракция содержит, в основном, HCl, а также небольшую часть других летучих веществ, выделяющихся одновременно с HCl.

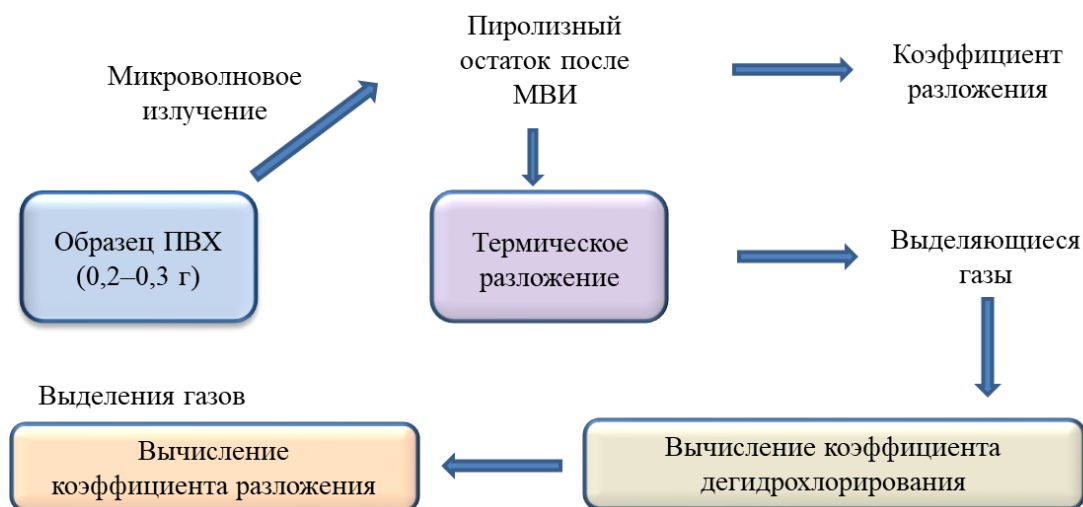


Рис. 8. Схема анализа разложения ПВХ с помощью микроволнового облучения.

Fig. 8. Schematic diagram of PVC degradation analysis using microwave irradiation.

С увеличением мощности микроволнового излучения степень дегидрохлорирования увеличивается до 90%, а доля летучих веществ при этом составляет около 15%. Дегидрохлорирование и выделение летучих веществ заканчиваются при 25 Вт/ч. После завершения дегидрохлорирования дальнейшее разложение прекращается, т.е. пиролизный остаток больше не разлагается, даже после продолжения микроволнового облучения при мощности МВИ около 50 Вт/ч.

Таким образом, исследования МВП полимера ПВХ и отходов труб из ПВХ показали, что под действием МВИ происходит их разложение с выделением HCl. Использование в качестве поглотителей активированного угля и порошка феррита значительно повышает скорость разложения ПВХ. Увеличение загрузки образцов ПВХ в интервале 0,1975–0,5992 г не привело к изменению степени разложения.

Значения энергии активации реакции дегидрохлорирования ПВХ при МВП (111 кДж/моль) и при обычном термическом пиролизе (220 кДж/моль) были получены в работе [72]. Такая значительная разница в энергиях активации между МВП ПВХ и его термическом пиролизе, по мнению авторов, происходит из-за так называемого нетеплового эффекта при МВП.

### **Совместный пиролиз ПВХ и биомассы**

Очень интересные результаты были получены в исследовании [73]. Авторами подробно изучено влияние древесной биомассы на распределение хлора во время совместного микроволнового пиролиза ПВХ и древесины софоры (ДС) при различных температурах и соотношениях ПВХ : СД. Целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин были выбраны для совместного микроволнового пиролиза с ПВХ, чтобы выяснить специфическое воздействие этих трех компонентов биомассы на распределение и связывание хлора.

В работе [73] показано, что ароматические углеводороды являются основными компонентами масла как в случае МВП только ПВХ, так и при совместном МВП ПВХ и СД. Образующиеся ароматические углеводороды являются важными промышленными химикатами и присадками к транспортному топливу для увеличения октанового числа и теплотворной способности [74–76]. При этом зола ДС содержала различные соединения, из которых CaO составлял 40,91% и K<sub>2</sub>O – 26,45%. После пиролиза эти неорганические соли остаются в пиролизном угле. Авторы предположили, что присутствие этих солей приводит к увеличению выхода твердого продукта, фиксации хлора и снижению выбросов HCl. В тоже время при МВП только биомассы присутствующий в ней лигнин, содействовал образованию в основном угля, а при сопиролизе с ПВХ значительно увеличивался выход масла, поскольку пластик действовал как донор водорода для пиролиза биомассы, улучшая качество масла [14, 77]. Эксперименты показали, что лигнин оказал наиболее существенное влияние на снижение выбросов хлора в газовой фазе и достижение иммобилизации хлора, а хлор присутствовал в угле сопиролиза лигнина и ПВХ в основном в форме хлоридов металлов.

Было обнаружено, что 450–550°C является оптимальным температурным диапазоном для снижения содержания HCl в газе, ингибирования содержания хлорсодержащих соединений в масле и удержания хлора в угле.

Исходя из полученных результатов исследований, авторы заключили, что выход и качество пиролизного масла были эффективно улучшены присутствием СД, а содержание хлорсодержащих соединений в масле было подавлено до <1% при низких температурах (<550 °C). Совместный пиролиз СД и ПВХ снизил выбросы хлора с 59,07% до 28,09% и способствовал

удержанию хлора в угле до 4,72%. Таким образом, для получения продуктов пиролиза с низким содержанием хлора путем МВП ПВХ следует добавлять богатую лигнином биомассу с контролируемой температурой пиролиза от 450 до 550°C. Слишком высокая температура будет увеличивать выделение хлора из твердой фазы [73].

#### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОВОЛН С МЕТАЛЛОМ ПРИ МВП ПЛАСТИКОВ**

Микроволны поглощаются металлами и возбуждают внешние орбитальные электроны в металлах. Концентрация электрического поля в определенных участках может вызвать большую разницу потенциалов, что приводит к диэлектрическому пробоем воздуха [78]. Результирующий заряд становится достаточно сильным, чтобы ионизировать окружающий воздух и в конечном итоге производить искры. Эти искры энергетически близки к плазме. В процессе дугового разряда температура может резко возрасти до 2000°C или выше, в зависимости от подаваемой мощности [79]. Большое количество энергии, полученной от этих искр, вызванных микроволновым излучением, будет использоваться для расщепления длинных полимерных молекул. Эта технология сможет преобразовывать смешанные пластиковые отходы в топливо за более короткое время, что повышает эффективность нагрева и снижает эксплуатационные расходы.

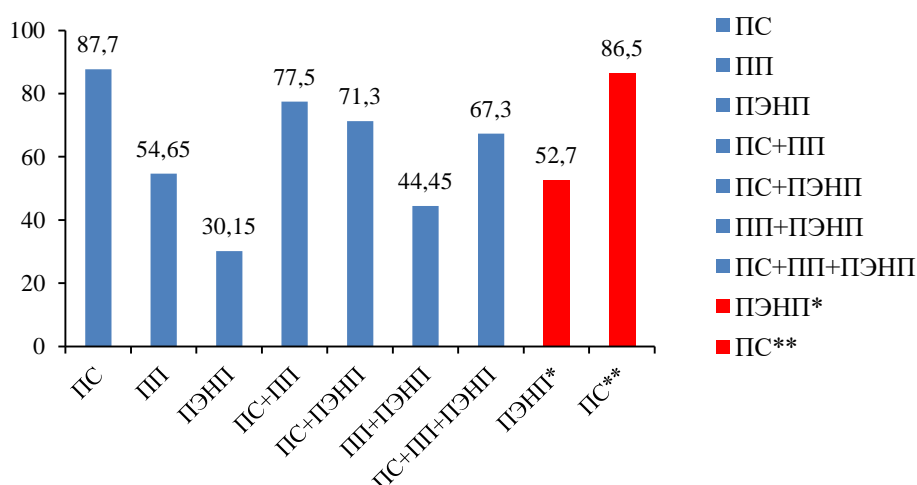
Использование металла при пиролизе пластика дает еще одно преимущество, поскольку снижаются выбросы вредных веществ, таких как диоксины и других ядовитых газов. Это связано с тем, что 99,9% диоксинов легко разрушаются при температурах выше 700°C, в то время как другие вредные соединения могут разлагаться только при температурах выше 800°C.

Таким образом, благодаря этим преимуществам, можно ожидать, что нагрев дуговым разрядом с помощью микроволнового излучения будет использоваться для крекинга полимерных молекул в будущем.

На рисунке 9 представлены сравнительные данные при оптимальных условиях для МВП различных пластиков и их смесей в присутствии металла (железная катушка) [80] и для некаталитического МВП ПЭПН / графит как поглотитель [46] и ПС / углерод как поглотитель [50].

Из рисунка видно, что выход масла в присутствии металла зависит от типа пластика и состава смесей пластиков.

Сравнение результатов МВП в присутствии металла и некаталитического МВП показывает, что оба МВП дают близкие результаты для ПС по выходу масла, а для некаталитического МВП ПЭПН выход масла в 1,7 раза выше, чем в присутствии металла. Вероятно, в этом случае, имеет значение величина применяемых мощностей МВИ (2500 Вт в присутствии металла и 450 Вт для некаталитического МВП), поскольку при мощности МВИ более 500 Вт начинает увеличиваться выход газообразных продуктов [46].



**Рис. 9.** Выход масла при оптимальных условиях для различных образцов пластика и их смесей в присутствии железной катушки и при мощности МВИ для ПС – 2100 Вт, для ПП, ПЭНП, ПС+ПЭНП, ПП+ПЭНП – 2500 Вт и для ПС+ПП – 2300 Вт. Адаптировано по приведенным в [80] данным. Красным цветом показаны выходы масла для некаталитического МВП \*ПЭНП при мощности МВИ 450 Вт и графит как поглотитель [46]; \*\*ПС при мощности – 3000 Вт и углерод как поглотитель [50].

**Fig. 9.** Oil yield under optimal conditions for different plastic samples and their mixtures in the presence of an iron coil and at a microwave pyrolysis power of 2100 W for PS, 2500 W for PP, LDPE, PS+LDPE, PP+LDPE and 2300 W for PS+PP. Adapted from the data given in [80]. Oil yields for non-catalytic MVP are shown in red \*LDPE at a microwave pyrolysis power of 450 W and graphite as an absorber [46]; \*\*PS at a power of 3000 W and carbon as an absorber [50].

Некоторые результаты МВП пластиков в присутствии металлов представлены в таблице 4.

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ МВП

Успешное промышленное применение технологии МВП пластика будет зависеть от различных факторов, таких как конструкция реактора, условия катализа, оптимизация параметров процесса, а также логистика и предварительная обработка сырья.

Из-за необходимости обработки более высоких скоростей потока при микроволновом пиролизе эта технология должна быть масштабирована до промышленного уровня, а управление большими объемами сырья будет возможно только с помощью непрерывного реактора. Однако переход к промышленному масштабу не распространен и весьма ограничен [81].

Для масштабирования этой технологии до промышленного уровня необходимо:

- обеспечить распространение волн и их поглощение в больших объемах;
- контролировать проникновение волн таким образом, чтобы облучаемый объем продолжал быть совместимым с глубиной проникновения;
- контролировать эволюцию многофазной среды (твердое тело-жидкость-газ)
- разработать вакуумирование и разделение продуктов процесса;
- учесть загрязнение реактора;

**Таблица 4.** МВП пластиков в присутствии металлов  
**Table 4.** Addition of metal in microwave pyrolysis of plastic

Тип пластика	Металл	Форма металла	Параметры процесса			Оптимальный выход, (%мас.)			Ссылки
			Температура (°С)	Время (мин)	Мощность (W)	Масло	Газ	Уголь	
Отходы ПС + уголь (1:1)	Медь	Медная катушка	-	16	-	66	6	18	[82]
Отходы ПС	Алюминий	Плотно скрученная проволока, полоски и цилиндр	Температура плавления алюминия	8-40	-	88	10	2	[83]
ПС, ПП, ПЭНП	Железо	Катушка	154–937	30	500-2500	-	-	-	[84]
Отходы ПС	Железо	Железная сетка, полоски, цилиндр	1100-1200	10-30	700	80	15	5	[85]

- рассчитать энергоэффективность технологии;
- рассмотреть совместимость плотности мощности с изменением масштаба с учетом того, что мощность магнетронов ограничена.
- разрабатывать катализаторы с более высокой стабильностью и возможностью регенерации для максимального увеличения срока их службы.

В научном исследовании [86] сообщается, что использование катализатора в сочетании с микроволновым поглотителем в технологии микроволнового пиролиза биомассы приводит к обеспечению оптимальных температурных условий, которые улучшают качество и выход целевых продуктов. Представлен сравнительный анализ различных экспериментов с использованием катализаторов, из которого сделаны следующие выводы:

1. *Цеолиты* способствуют выходу ароматических соединений.
2. *Оксиды металлов и катализаторы на основе углерода* увеличивают выход синтез-газа.
3. *Катализаторы с высокой площадью поверхности* (микропористые) способствуют выходу жидкости.
4. *Макропористые катализаторы* могут увеличить выход жидкости и угля.

В статье [61] возможность каталитического пиролиза пластиковых отходов для производства топлива была изучена в системе непрерывного микроволнового пиролиза с многообещающим потенциалом для промышленного применения. Эта система имела нисходящий слой смешивания шариков из карбида кремния, общую выходную мощность микроволн 9 кВт и скорость обработки до 10 кг пластика в час. Кроме того, был установлен и оценен энергетический баланс процесса.

Катализаторы снижают рабочую температуру, что приводит к экономии энергии. Это является преимуществом для МВП, однако отделение катализатора и его регенерация представляют собой дополнительные эксплуатационные расходы для процесса.

Технико-экономический анализ (ТЭА), как метод определения экономической эффективности и жизнеспособности процесса пиролиза представлен в работе [87]. ТЭА можно оценить, зная капитальные затраты, эксплуатационные затраты и себестоимость продукции [88]. Капитальные затраты определяются путем сложения всех затрат, связанных с приобретением оборудования. В качестве базовых данных для расчетов использовались расценки, полученные при приобретении оборудования. Фактор прямых затрат, включающий коммунальные услуги и стоимость строительства, умножался на стоимость оборудования. Инвестиции в основной капитал определялись путем суммирования значений фактора прямых затрат и фактора косвенных затрат.

Эксплуатационные расходы рассчитывались с учетом стоимости сырья, стоимости обслуживания, стоимости электроэнергии и стоимости рабочей силы. Стоимость обслуживания зависит от процента инвестиций в основной капитал. Стоимость сырья, рабочей силы и электроэнергии рассматриваются как переменные эксплуатационные расходы. А себестоимость продукции рассчитывалась на основе данных исследования.

Для масштабируемости процесса микроволнового пиролиза экспериментальный результат, полученный в ходе лабораторного микроволнового пиролиза, использовался для оценки ключевых параметров. Масштабированная установка была спроектирована для обработки 100 кг/ч пластиковых отходов с рабочими днями 300 дней в году и работой завода 8 ч/день. Расчеты по ценам в Индии показали, что себестоимость производства пиролизного масла составила 18 рупий/л, что намного ниже, чем бензиновое топливо, которое продается по цене 76 рупий/л. Это говорит о том, что производство топлива из пластиковых отходов имеет огромный потенциал для производства недорогого топлива. Но экономические аспекты еще предстоит подробно изучить для использования МВП в промышленных масштабах.

В обзоре [89] обобщены результаты научных статей, а также многочисленных патентов 1969–2020 гг., в которых представлены стратегии проектирования для максимально оптимизированного непрерывного реактора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроволновый пиролиз обещает стать более эффективным и быстрым способом переработки пластиковых отходов в ценные материалы по сравнению с традиционным пиролизом. Этот процесс можно регулировать, меняя мощность и температуру микроволн, а также вводя катализаторы и изменяя конструкцию оборудования. Оптимальные температуры для получения жидких продуктов составляют от 500 до 600°C, тогда как при более высоких температурах (выше 700°C) образуется больше газа. Углерод и карбид кремния часто используются в качестве поглотителей микроволн, что повышает выход масла. Совместное действие температуры, времени пребывания и катализатора ускоряет разложение длинноцепочечных углеводородов. Устойчивость к термической деградации обычных типов пластика, как правило, следует порядку ПВХ < ПС < ПП < ПЭНП < ПЭВП [61]. Добавление металлических частиц разного размера, формы и типа многократно отражает микроволновое излучение, улучшая эффективность процесса. Ожидается, что микроволновый пиролиз сократит время переработки, увеличит выход жидких продуктов и станет экономически выгодным для промышленного применения. Полученные жидкости обладают топливными характеристиками, сравнимыми с характеристиками бензина или дизельного топлива, и могут использоваться как компонент топливной смеси. Хорошие перспективы имеет совместный МВП ПВХ и биомассы для получения продуктов пиролиза с низким содержанием хлора. Микроволновое облучение может сначала избирательно нагревать ПВХ из-за его более высоких коэффициентов диэлектрических потерь, чем у других пластиков. Это может потенциально позволить отделить реакции дегидрохлорирования ПВХ от термического разложения других пластиков [20].

Однако у МВП есть ряд проблем, которые требуют своих решений. Среди них такие как:

- Сложность измерения точной температуры, поскольку обычные металлические датчики температуры не могут использоваться в

микроволновом реакторе. Обычно применяются волоконно-оптические зонды или ИК-пирозонды [89–91]. Волоконно-оптические зонды имеют ограниченный температурный диапазон, поэтому ИК-датчики чаще используются для высокотемпературных термохимических процессов.;

- Образование горячей точки, что связано с нелинейной зависимостью электромагнитного поля от тепловых свойств материала [92]. Возникновение горячей точки может привести к неравномерному нагреву, поскольку материалы за пределами области горячей точки не нагреваются с одинаковой скоростью. Необходим надежный метод для определения местоположения и температуры горячей точки. Непостоянные температуры внутри микроволнового реактора могут привести к тому, что пиролизное масло, полученное при разложении пластика, затвердеет на стенке реактора.
- Эффективность микроволнового нагрева может отличаться для каждого материала, поскольку она сильно зависит от их диэлектрических свойств.
- Необходимость использования для реактора прочных и термостойких материалов, которые являются, как правило, более дорогими и экономически невыгодными.

Кроме того, текущие исследования микроволнового пиролиза в основном сосредоточены на изучении экспериментальных условий. Практически отсутствует изучение механизма взаимодействия поглотителя, сырья и катализатора, что затрудняет достижение технологических прорывов в микроволновом пиролизе пластиковых отходов и биомассы. Связь преобразования энергии, передачи и реакции является сложной. Форма, структура, состав и режим смешивания материалов являются важными факторами, влияющими на эту сложную взаимосвязь. Исследование механизма взаимодействия микроволнового поглотителя, сырья и катализатора является основной научной проблемой, решение которой позволит продвинуться в технологии применения микроволнового пиролиза.

Важным моментом является подбор соответствующих параметров процесса МВП, которые необходимо выбирать в соответствии с требованиями к продукту. Кроме того, недостаточно изучена роль катализатора в этой системе и все еще требуются ее дальнейшие исследования.

*Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования России, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме «Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/наноструктурированных систем» (№ 125012200595-8).*

#### **ACKNOWLEDGEMENT**

*This study was carried out as part of the state assignment on the topic “Interdisciplinary approaches to the creation and study of micro-/nanostructured systems” (registration No. 125012200595-8).*

#### **КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**CONFLICT OF INTERESTS:**

*The authors declare no conflict of interests.*

References:

1. Leadbeater N. E., Torenius H. M., Tye H. (2003). Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: rapid synthesis of alkyl halides from alcohols and nitriles from aryl halides. *Tetrahedron*, 59(13), 2253–2258. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00214-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00214-X).
2. Padwa A., Flic A. C. (2013) *Advances in Heterocyclic Chemistry*. *110*, 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408100-0.00001-X>.
3. Das, A., & Banik, B. K. (2021). Microwave-assisted enzymatic. *Microwaves in Chemistry Applications: Fundamentals, Methods and Future Trends*, Elsevier. 245–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822895-1.00009-6>.
4. Kobayashi S. (2012) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 4.15 - *Polymerization of Oxazolines*. Elsevier. 4, 397–426. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00110-2>.
5. Bogdal D. (2012). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 4.39 - *Microwave-Assisted Polymerization*. Elsevier. 4, 981–1027. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00121-7>.
6. Zagatto, E. A., Oliveira, C. C., Townshend, A., & Worsfold, P. (2012). *Flow analysis with spectrophotometric and luminometric detection*. Elsevier. (2012). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385924-2.00008-2>.
7. Zaritovskii A. N., Kotenko E. N., Grishchuk S. V., Glazunova V. A., Volkova G. K. (2024). Studying catalytic synthesis of carbon nanostructures during microwave-assisted pyrolysis of cellulose. Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials, (16). 864–872.
8. Sutradhar P., Debnath N., Saha M. Microwave-assisted rapid synthesis of alumina nanoparticles using tea, coffee and triphala extracts // *Advances in Manufacturing*. 2013. V. 1, N4. Pp. 357–361.
9. Bhuvanaree, S. R., Harini, D., Rajaram, A., & Rajaram, R. (2013). Rapid synthesis of gold nanoparticles with *Cissus quadrangularis* extract using microwave irradiation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, 190-196.
10. Bilecka, I., & Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2(8), 1358–1374.
11. Liu, Y., Lu, Y., Liu, S., & Yin, Y. (1999). The effects of microwaves on the catalyst preparation and the oxidation of o-xylene over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> system. *Catalysis today*, 51(1), 147-151. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00017-6).
12. Zhang, P., Wang, Q., Fang, Y., Chen, W., Kirchon, A. A., Baci, M., ... & Zhou, H. C. (2019). Metal-organic frameworks for capture and degradation of organic pollutants. In *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications* (pp. 203–229). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814633-0.00009-0>.
13. 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>.
14. Kovaleva N. Yu. (2023). Processing of biomass and plastics waste by their copyrolysis – a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 48–79. 7(2), 95–133. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25007>.
15. Pat. 5,330,623. U.S. 1994.
16. Pat.5,387,321. U.S. 1995.
17. Zaker A., Chen Z., Wang X.L., & Zhang Q. (2019). Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: a review. *Fuel Process Technol*; 187, 84–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>

18. Capodaglio A. G., & Callegari A. (2018). Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge. *J Environ Manage*, 216:176–82  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.089>
19. Lam, S. S., & Chase, H. A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5(10), 4209–4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>.
20. Motasemi, F., & Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and sustainable energy reviews*, 28, 317–330.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>.
21. Mahari, W. A. W., Chong, C. T., Cheng, C. K., Lee, C. L., Hendrata, K., Yek, P. N. Y., & Lam, S. S. (2018). Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste. *Energy*, 162, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.002>.
22. Lam, S.S., Liew, R. K., Cheng, C. K., Rasit, N., Ooi, C. K., Ma, N. L., & Chase, H. A. (2018). Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. *Journal of environmental management*, 213, 400–408.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.092>.
23. Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., & Hamoda, M. (2007). Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research*, 41(11), 2457–2466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.008>.
24. Kappe, C. O., Stadler, A., & Dallinger, D. (2012). *Microwaves in organic and medicinal chemistry* (Vol. 52). John Wiley & Sons. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527647828>.
25. Mishra, R. R., & Sharma, A. K. (2016). Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
26. Bhattacharya, M., & Basak, T. (2016). A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy*, 97, 306–338. [10.1016/j.energy.2015.11.034](https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034).
27. Putra, P. H. M., Rozali, S., Patah, M. F. A., & Idris, A. (2022). A review of microwave pyrolysis as a sustainable plastic waste management technique. *Journal of environmental management*, 303, 114240. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114240>.
28. Sun, J., Wang, W., & Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231.  
<https://doi.org/10.3390/ma9040231>.
29. Russell, A. D., Antreou, E. I., Lam, S. S., Ludlow-Palafox, C., & Chase, H. A. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of HDPE using an activated carbon bed. *RSC advances*, 2(17), 6756–6760.
30. Zhang, X., & Hayward, D. O. (2006). Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 359(11), 3421–3433.
31. Udalov, E. I., Bolotov, V. A., Tanashev, Y. Y., Chernousov, Y. D., & Parmon, V. N. (2011). Pyrolysis of liquid hexadecane with selective microwave heating of the catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 46, 384–392.
32. Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Min, M., ... & Ruan, R. (2017). Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil. *Pyrolysis*, 129.  
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.04.030>
33. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., & Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.021>
34. Zhang, Y., Cui, Y., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Peng, P., ... & Ruan, R. (2020). Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production—A review. *Bioresource technology*, 297, 122480. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122480>.
35. Gupta, M., & Leong, E. W. W. (2008). *Microwaves and metals*. John Wiley & Sons.  
<https://doi.org/10.1002/9780470822746>

36. Moulart, A., Marrett, C., & Colton, J. (2004). Polymeric composites for use in electronic and microwave devices. *Polymer Engineering & Science*, 44(3), 588–597.  
<https://doi.org/10.1002/pen.20053>
37. Jiles, D. (2015). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press.  
<https://doi.org/10.1201/b18948>.
38. Gieras, J. F., Piech, Z. J., & Tomczuk, B. (2018). *Linear synchronous motors: transportation and automation systems*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/b11105>
39. Hu, G., Gao, F., Liu, L., Xu, B., & Liu, Z. (2012). Microstructure and dielectric properties of highly tunable BaO<sub>0.6</sub>SrO<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite. *Journal of alloys and compounds*, 518, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.105>.
40. Sturm, G. S. J., Stefanidis, G. D., Verweij, M. D., Van Gerven, T. D. T., & Stankiewicz, A. I. (2010). Design principles of microwave applicators for small-scale process equipment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(9), 912–922.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.07.017>.
41. Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2014). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662–671. [10.1016/j.fuel.2013.08.037](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.037)
42. Aguado, R., Olazar, M., San José, M. J., Gaisán, B., & Bilbao, J. (2002). Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy & fuels*, 16(6), 1429–1437.
43. Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Liu, Y., ... & Ruan, R. (2017). Ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of low-density polyethylene with MgO. *Energy Conversion and Management*, 149, 432–441.
44. Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., Castro, M. C., & Madrid, S. (2007). Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.008>
45. Cypres, R. (1987). Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 15, 1–15. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90030-0).
46. Suriapparao, D. V., & Vinu, R. (2015). Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 701–712. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.021>
47. Kruse, T. M., Wong, H. W., & Broadbelt, L. J. (2003). Mechanistic modeling of polymer pyrolysis: polypropylene. *Macromolecules*, 36(25), 9594–9607.  
<https://doi.org/10.1021/ma030322y>
48. Wong, H. W., & Broadbelt, L. J. (2001). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(22), 4716–4723. <https://doi.org/10.1021/ie010171s>.
49. Tsuge, S., Ohtani, H., & Watanabe, C. (2011). *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*. Elsevier.
50. Undri, A., Frediani, M., Rosi, L., & Frediani, P. (2014). Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.001>.
51. Aishwarya, K. N., & Sindhu, N. (2016). Microwave assisted pyrolysis of plastic waste. *Procedia technology*, 25, 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.08.197>
52. Rex, P., Masilamani, I. P., & Miranda, L. R. (2020). Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 1819–1832. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.013>.
53. Mahari, W. A. W., Chong, C. T., Cheng, C. K., Lee, C. L., Hendrata, K., Yek, P. N. Y., ... & Lam, S. S. (2018). Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste. *Energy*, 162, 309–317.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.002>.
54. Juliastuti, S. R., Hendrianie, N., Ramadhan, P. J., & Satria, D. H. (2017, May). Microwave pyrolysis of multilayer plastic waste (LDPE) using zeolite catalyst. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1840, No. 1). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4982331>.

55. Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chemical Engineering Journal*, 207, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.105>.
56. Zhang, X., Lei, H., Yadavalli, G., Zhu, L., Wei, Y., & Liu, Y. (2015). Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, 144, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.013>.
57. Tian, Y., Zuo, W., Ren, Z., & Chen, D. (2011). Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. *Bioresource Technology*, 102(2), 2053-2061.
58. Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Holladay, J., Zhang, Q., ... & Ruan, R. (2011). Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource technology*, 102(13), 7004-7007.
59. Fan, L., Su, Z., Wu, J., Xiao, Z., Huang, P., Liu, L., ... & Ruan, R. (2021). Integrating continuous-stirred microwave pyrolysis with ex-situ catalytic upgrading for linear low-density polyethylene conversion: Effects of parameter conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 157, 105213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105213>.
60. Jing, X., Dong, J., Huang, H., Deng, Y., Wen, H., Xu, Z., & Ceylan, S. (2021). Interaction between feedstocks, absorbers and catalysts in the microwave pyrolysis process of waste plastics. *Journal of cleaner production*, 291, 125857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125857>.
61. Zhou, N., Dai, L., Lv, Y., Li, H., Deng, W., Guo, F., ... & Ruan, R. (2021). Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129412>.
62. Hong, K., Fu, W., Guang, M., Zhang, Y., & Li, B. (2021). Microwave heating performances of low density polyethylene (LDPE) plastic particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105356.
63. Khaghanikavkani, E. M. F. M., Farid, M. M., Holdem, J., & Williamson, A. (2013). Microwave pyrolysis of plastic. *J. Chem. Eng. Process Technol*, 4(10.4172), 2157-7048. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000150>.
64. Prathiba, R., Shruthi, M., & Miranda, L. R. (2018). Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management*, 76, 528-536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.029>.
65. Rosi, L., Bartoli, M., & Frediani, M. (2018). Microwave assisted pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. *Waste Management*, 73, 511-522. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.037>.
66. Moriwaki, S., Machida, M., Tatsumoto, H., Otsubo, Y., Aikawa, M., & Ogura, T. (2006). Dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation. *Applied thermal engineering*, 26(7), 745-750. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.09.001>.
67. Moriwaki, S., Machida, M., Tatsumoto, H., Kuga, M., & Ogura, T. (2006). Study on dehydrochlorination of waste poly (vinyl chloride) resins by microwave irradiation. *Journal of Environmental Conservation Engineering* 36 (4), 273-281, 2007.
68. Ludlow-Palafox, C., & Chase, H. A. (2001). Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(22), 4749-4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
69. Bartoli, M., Rosi, L., Frediani, M., Undri, A., & Frediani, P. (2015). Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.026>.
70. Ding, K., Liu, S., Huang, Y., Liu, S., Zhou, N., Peng, P., ... & Ruan, R. (2019). Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production. *Energy Conversion and Management*, 196, 1316-1325. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.07.001>.

71. Juliastuti, S. R., Hendrianie, N., Ramadhan, P. J., & Satria, D. H. (2017, May). Microwave pyrolysis of multilayer plastic waste (LDPE) using zeolite catalyst. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1840, No. 1). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4982331>.
72. Moriwaki, Saburo; Machida, Motoi; Tatsumoto, Hideki; Kuga, Masumi; Ogura, Toshio (2006) Activation Energy for the Dehydrochlorination Reaction on Poly (Vinyl Chloride) by Microwave Irradiation. *Journal of the Japan Society of Waste Management Experts*, 17(4), 293–298.
73. Yu, H., Qu, J., Liu, Y., Yun, H., Li, X., Zhou, C., ... & Bi, X. (2022). Co-pyrolysis of biomass and polyvinyl chloride under microwave irradiation: Distribution of chlorine. *Science of The Total Environment*, 806, 150903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150903>.
74. Dai, M., Xu, H., Yu, Z., Fang, S., Chen, L., Gu, W., & Ma, X. (2018). Microwave-assisted fast co-pyrolysis behaviors and products between microalgae and polyvinyl chloride. *Applied Thermal Engineering*, 136, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.102>.
75. Tang, Y., Huang, Q., Sun, K., Chi, Y., & Yan, J. (2018). Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic. *Bioresource technology*, 249, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.210>.
76. Yin, C. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource technology*, 120, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>.
77. Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy conversion and management*, 115, 308–326 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
78. Sun, J., Wang, W., & Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231. <https://doi.org/10.3390/ma9040231>.
79. Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., ... & Cheng, H. M. (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS nano*, 3(2), 411-417. <https://doi.org/10.1021/nm900020u>.
80. Arshad, H., Sulaiman, S. A., Hussain, Z., Naz, M. Y., & Moni, M. N. Z. (2021). Effect of input power and process time on conversion of pure and mixed plastics into fuels through microwave-metal interaction pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 3443-3457. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01225-9>.
81. Ge, S., Yek, P. N. Y., Cheng, Y. W., Xia, C., Mahari, W. A. W., Liew, R. K., ... & Lam, S. S. (2021). Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: a batch to continuous approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110148. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110148>.
82. Hussain, Z., Khan, K. M., Basheer, N., & Hussain, K. (2011). Co-liquefaction of Makarwal coal and waste polystyrene by microwave–metal interaction pyrolysis in copper coil reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 53-55. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.10.002>.
83. Hussain, Z., Khan, K. M., Perveen, S., Hussain, K., & Voelter, W. (2012). The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis. *Fuel processing technology*, 94(1), 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.009>.
84. Arshad, H., Sulaiman, S. A., Hussain, Z., & Moni, M. N. Z. (2020, May). Effect of reaction time and microwave power on coil temperature during microwave-metal interaction pyrolysis of plastics. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 863, No. 1, p. 012007). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/863/1/012007>.
85. Hussain, Z., Khan, K. M., & Hussain, K. (2010). Microwave–metal interaction pyrolysis of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.05.003>.
86. State, R. N., Volceanov, A., Muley, P., & Boldor, D. (2019). A review of catalysts used in microwave assisted pyrolysis and gasification. *Bioresource technology*, 277, 179-194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.036>.

87. Rex, P., Masilamani, I. P., & Miranda, L. R. (2020). Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 1819-1832. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.013>.
88. Lam, S. S., Mahari, W. A. W., Ok, Y. S., Peng, W., Chong, C. T., Ma, N. L., ... & Tsang, D. C. (2019). Microwave vacuum pyrolysis of waste plastic and used cooking oil for simultaneous waste reduction and sustainable energy conversion: Recovery of cleaner liquid fuel and techno-economic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109359. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109359>
89. Li, L., Wang, H., Jiang, X., Song, Z., Zhao, X., & Ma, C. (2016). Microwave-enhanced methane combined reforming by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into syngas production on biomass-derived char. *Fuel*, 185, 692-700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.098>
90. Ma, R., Huang, X., Zhou, Y., Fang, L., Sun, S., Zhang, P., ... & Zhao, X. (2017). The effects of catalysts on the conversion of organic matter and bio-fuel production in the microwave pyrolysis of sludge at different temperatures. *Bioresource Technology*, 238, 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.103>.
91. Muley, P. D., Henkel, C. E., Aguilar, G., Klasson, K. T., & Boldor, D. (2016). Ex situ thermo-catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using a traveling wave microwave reactor. *Applied Energy*, 183, 995-1004. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.047>.
92. Appleton, T. J., Colder, R. I., Kingman, S. W., Lowndes, I. S., & Read, A. G. (2005). Microwave technology for energy-efficient processing of waste. *Applied energy*, 81(1), 85-113. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2004.07.002>.