

ТЕТЕРЯТНИКОВ ГЛІБ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0009-0008-0753-5055>
e-mail: glibtetryatnikov@gmail.com

КАРВАЦЬКИЙ АНТОН

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0003-2421-4700>
e-mail: a.karvatskii@gmail.com

ІВАНЕНКО ОЛЕНА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0001-6838-5400>
e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПРОЛІЗУ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Метою дослідження є аналіз методів моделювання процесу піролізу поліетилену з використанням програмного забезпечення. Показано, що для дослідження процесу піролізу отримали широке застосування методи молекулярно-динамічного (MD) моделювання, які можуть застосовуватися для моделювання реактивних молекулярних систем з десятками тисяч і більше атомів з достатньою точністю та за розумний час на сучасних персональних комп'ютерах.

Визначено етапи процедури MD моделювання та основні існуючі напрямки досліджень, серед яких оцінка впливу на підвищення селективності виходу цільових продуктів таких параметрів як тип піролізних реакторів, температура, тривалість процесу та застосування каталізаторів. Існуючі дані свідчать про те, що вихід цільових продуктів на рівні 70 % забезпечується оптимальною температурою 500 °C, однак вихід C₂H₄ і C₃H₆ значно зменшується, якщо температура перевищує 800 °C.

Аналізом існуючих даних визначено, що детальна інформація про утворення та подальше використання олефінових мономерів, роль радикалів та вплив умов нагрівання досі не є ясною для оптимального проектування піролізних реакторів полімерів. Тому це відкриває перспективи для подальших досліджень в цьому напрямку.

В рамках аналізу методів моделювання процесу піролізу поліетилену розглянуто моделювання реакцій піролізу поліетилену методами молекулярної динаміки з використанням силового поля ReaxFF та моделювання хімічних реакцій процесу піролізу поліетилену за допомогою LAMMPS

Зроблено висновки, що молекулярно-динамічне моделювання з використанням реактивного силового поля ReaxFF є потужним інструментом для дослідження процесу піролізу полімерів з метою їхньої утилізації. Застосування MD моделювання дає можливість деталізувати механізми термічної деструкції полімерів за допомогою побудови 2D і 3D структур реагентів і продуктів, кінетику реакцій та розподіл продуктів хімічних реакцій.

Ключові слова: полімери, LAMMPS, Reaxff, Materials Studio, комп'ютерне моделювання, силове поле.

HLIB TETERIATNYKOV**ANTON KARVATSKII****OLENA IVANENKO**

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF THE POLYETHYLENE PYROLYSIS PROCESS

The aim of the study is to analyze the methods of simulating the polyethylene pyrolysis process using software. It is shown that molecular dynamics (MD) simulation methods have been widely used to study the pyrolysis process, which can be used to simulate reactive molecular systems with tens of thousands or more atoms with sufficient accuracy and in a reasonable time on modern personal computers.

The stages of the MD simulation procedure and the main existing research directions are determined, including the assessment of the impact on increasing the selectivity of the yield of target products of such parameters as the type of pyrolysis reactors, temperature, process duration and the use of catalysts. Existing data indicate that the yield of target products at the level of 70% is provided by the optimal temperature of 500 °C, however, the yield of C₂H₄ and C₃H₆ is significantly reduced if the temperature exceeds 800 °C.

The analysis of existing data has determined that detailed information on the formation and further use of olefin monomers, the role of radicals and the influence of heating conditions is still not clear for the optimal design of polymer pyrolysis reactors. Therefore, this opens up prospects for further research in this direction.

As part of the analysis of methods for simulating the polyethylene pyrolysis process, polyethylene pyrolysis reactions using molecular dynamics methods using the ReaxFF force field and simulating the chemical reactions of the polyethylene pyrolysis process using LAMMPS were considered.

It was concluded that molecular dynamics simulation using the ReaxFF reactive force field is a powerful tool for studying the pyrolysis process of polymers for the purpose of their utilization. The use of MD simulation makes it possible to detail the mechanisms of thermal destruction of polymers by constructing 2D and 3D structures of reactants and products, reaction kinetics and distribution of chemical reaction products.

Keywords: LAMMPS, polymers, Reaxff, Materials Studio, computer simulation, force field.

Стаття надійшла до редакції / Received 27.06.2025

Прийнята до друку / Accepted 15.08.2025

Постановка проблеми

У сучасних технологіях, у будівництві, автомобілебудуванні та багатьох інших областях все більшу питому вагу займають вироби з полімерних матеріалів. Зі збільшенням використання полімерів накопичення пластикових відходів стало проблемою, яка викликає занепокоєння. В першу чергу це серійно вироблені полімери – поліетилен (поліпропілен (ПП), полістирол (ПС), поліметилметакрилат (ПММА), полікарбонат (ПК), полівінілхлорид (ПВХ), каучук та різноманітні їх суміші. За оцінками, з 1950 р. по 2023 р. утворено 9000 мільйонів тонн пластикових відходів, але лише 10 % з них було перероблено. Глобальне збільшення відходів поліетилену (РЕ) створює значні екологічні та економічні проблеми. Тому в останні роки рекуперація пластикових відходів з метою їх перетворення в цінні хімічні речовини привернула значну увагу як академічних, так і промислових структур, в результаті чого методи хімічної переробки полімерних відходів і особливо піроліз отримали подальший розвиток.

Аналіз останніх досліджень

Поліетилен (РЕ) – це полімер, який широко використовується в упаковці та інших сферах застосування, стійкий до біологічного розкладання. Тому поліетилен, як основний компонент пластикових відходів, що становить біля 40 %, можна розкласти на вуглеводні з широким розподілом атомів вуглецю, включаючи віск, паливо, ВТХ (бензол-толуол-ксилол) ароматичні сполуки та легкі олефіни шляхом піролізу. Піроліз – це процес термічного розкладання, який проводиться за нестачі кисню і може бути застосований для ефективного вирішення проблеми з відходами поліетилену шляхом їхнього розкладання на легкі вуглеводні. Наразі дослідники розробили різні реактори з регульованими умовами піролізу, які головним чином відрізняються швидкістю нагрівання, температурою процесу та часу перебування матеріалу в реакторі для отримання високого виходу цінних продуктів [1]. В результаті був розроблений двостадійний процес для отримання легких олефінів під час піролізу поліетилену високої щільності (HDPE), в якому вихідна сировина розкладається на леткі речовини на першій стадії за температури 500 °С, а потім легкі олефіни, включаючи етилен, пропілен і бутилен, що утворюються на другій стадії при (800–900) °С [2]. Двостадійний процес дає змогу відокремити такі фізичні перетворення як плавлення та випаровування, від гомогенних реакцій, забезпечуючи короткий час перебування матеріалу в реакторі за високих температур для отримання легких олефінів [3]. Однак, при цьому кінетика та механізми двостадійного піролізу HDPE є недостатньо вивченими, що значно обмежує розуміння того, які саме продукти утворюються за низьких і високих температур завдяки сукупності елементарних взаємодій хімічних реакцій.

Для більш глибокого розуміння механізмів реакцій під час піролізу потрібен перехід на атомістичний рівень дослідження, наприклад, за допомогою методів квантової механіки (КМ). Однак КМ можна ефективно використовувати лише для моделювання реактивних молекулярних систем, що містять близько 100 атомів і при цьому потребує значних обчислювальних ресурсів. Тому для дослідження процесу піролізу отримали широке застосування методи молекулярно-динамічного (MD) моделювання [1, 2], які не мають обмежень КМ і можуть застосовуватися для моделювання реактивних молекулярних систем з десятками тисяч і більше атомів з достатньою точністю та за розумний час на сучасних персональних комп'ютерах. Тобто MD моделювання є ефективним методом для аналізу механізмів перебігу процесу піролізу полімерів на атомістичному рівні.

Завдяки можливості моделювання взаємодії та рухів атомів і молекул у часі, MD симуляції дають змогу розкрити механізми термічної деструкції високомолекулярних сполук та визначити умови розриву зв'язків, утворення радикалів і подальших реакцій.

Процедура MD моделювання процесу піролізу полімерів зазвичай включає декілька етапів: побудову початкової конфігурації геометричної моделі молекулярної системи, наприклад, PE–O₂, вибір силового поля, геометричну оптимізацію та мінімізацію енергії, налаштування параметрів моделювання, врівноваження, виконання продуктивного моделювання та аналізу результатів [4].

Формулювання цілей статті

Метою статті є аналіз методів моделювання процесу піролізу поліетилену з використанням програмного забезпечення VARM, Materials Studio [5], LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [6] та ін.

Виклад основного матеріалу

Віск, легкі олефіни та легкі вуглеводні є основними продуктами, які отримуються шляхом піролізу ПЕ. Багато дослідників зосереджуються на оцінці впливу таких параметрів як тип піролізних реакторів [3, 7], температура [8–10] і тривалість процесу [10, 11] та застосування каталізаторів [12, 13] на підвищення селективності виходу цільових продуктів. Елорді та ін. [14] провели безперервний піроліз поліетилену високої щільності в конічному реакторі з носиковим шаром і виявили, що оптимальною температурою є 500 °С, яка забезпечує вихід 70 % цільових продуктів. Деякі попередні роботи показали, що відносно короткий час перебування полімеру в реакторі за низької температури сприяє одержанню високого виходу легких вуглеводнів [15]. Ернандес та ін. [16] використовували реактор із псевдозрідженим шаром для піролізу РЕ за зміни температури від 400 °С до 800 °С і виявили, що вихід основних газових фракцій етилену (C₂H₄) і пропілену (C₃H₆) збільшується з підвищенням

температури піролізу і досягає максимального виходу 16,5 % і 10,5 % відповідно при 800 °C. Подібні результати були отримані Supriyanto та ін. [17], які також показали, що вихід C_2H_4 і C_3H_6 значно зменшується, якщо температура перевищує 800 °C.

Мастраль та ін. [10] виявили значний вплив тривалості перебування матеріалу в реакторі на піроліз ПЕ. Коли час перебування змінюється від 0,99 с до 1,46 с при 650 °C, вихід C_2H_4 відповідно збільшується з 2,6% до 7,5%. Коли температура досягає 850 °C, вихід C_2H_4 починає зменшуватися зі збільшенням тривалості перебування полімеру в реакторі (більше 0,86 с). Тому вважається, що висока температура (понад 700 °C) і короткий час перебування є сприятливими умовами для більшого виходу легких олефінів. Однак комбіновані ефекти та взаємозв'язки різних параметрів процесу піролізу (таких як залежність часу перебування від температури піролізу) не були повністю вивчені. Детальна інформація про утворення та подальше використання олефінових мономерів, роль радикалів та вплив умов нагрівання досі не є достатньою для оптимального проектування піролізних реакторів полімерів.

Мастраль та ін. [18] розробили модель для піролізу РЕ в реакторі з псевдозрідженим шаром при високій температурі з використанням зосереджених груп продуктів. Модель Монте-Карло була запропонована в [14], щоб підтвердити важливість випадкового розриву та розриву кінців ланцюга для утворення низькомолекулярних продуктів. Автори [15] використали метод моментів для розробки детальної механічної моделі піролізу HDPE, яка була спрямована на прогнозуванні еволюції продуктів з низькою молекулярною масою. Результати прогнозу вказаної моделі показали відповідність експериментальним даним, отриманим в реакторі періодичної дії за температури 420 °C. Однак, у працях [13, 14] лише порівнювалися результати моделювання піролізу в різних реакторах за одної температури, але не проводилось моделювання процесу двостадійного піролізу, що включає стадії низької та високої температури.

Моделювання реакцій піролізу поліетилену методами молекулярної динаміки з використанням силового поля ReaxFF

Молекулярна динаміка на базі реактивного силового поля ReaxFF [19], розробленого Solis et al. [20], завдяки точного відтворення деталей хімічних реакцій все частіше використовується в наукових дослідженнях хімічної технології. MD моделювання ReaxFF застосовуються при дослідженні процесів горіння, піролізу та вибуху відносно великих молекулярних систем за високих температур [21]. При цьому потрібно зазначити, що умови, які використовуються для MD моделювання, часто відрізняються від умов лабораторних експериментів. Загальною стратегією є використання відносно вищої температури для проведення MD моделювання ReaxFF для збільшення частоти зіткнень між атомами, завдяки чому реакції відбуваються в пікосекундному масштабі. Тим не менш, не зважаючи на різні масштаби часу дані отримані методами молекулярної динаміки відповідають фізичному експерименту [18, 22, 23]. Зокрема, в праці [18] було підтверджено, що кінетика піролізу та розподіл продуктів MD моделювання ReaxFF добре корелюють з експериментальними даними для широкого спектру хімічних речовин, таких як полівінілхлорид, вугілля, ПЕ, целюлоза та лігнін [22, 23]. На основі MD моделювання ReaxFF Hua et al. [24] виявили, що основні реакції процесу піролізу поліетилену високої щільності (HDPE) включають гомоліз, β -розщеплення, приєднання радикалів і Н-відрив тощо. Quann та ін. [25] досліджували механізм спільного піролізу целюлози та РЕ за допомогою MD моделювання ReaxFF. В результаті було встановлено, що копіроліз сприяє утворенню спиртів і вуглеводневих продуктів, а наявність РЕ значно підвищує якість продуктів.

Park та ін. [26] досліджували спільний піроліз вугілля з поліетиленом і полістиролом (PS) за допомогою силового поля ReaxFF. Результати показали, що вугілля сприяє піролізу РЕ за низьких температур, але мало впливає за високих температур, тоді як РЕ викликає протилежний вплив на піроліз вугілля. Попередні дослідження надали глибоку інформацію про механізм піролізу пластмас за високих температур, що також показало ефективність використання силового поля ReaxFF для моделювання піролізу різних матеріалів, таких як пластик, біомаса та вугілля. Загалом дослідження продемонстрували, що складні хімічні реакції та проміжні процеси піролізу РЕ можна досліджувати за допомогою MD моделювання ReaxFF.

Smitha та ін. [27] досліджували вплив молекулярної маси ланцюга РЕ на початкову швидкість дисоціації зв'язку C–C і встановили, що швидкість дисоціації різко зростає, коли кількість мономерів етилену перевищує певний поріг. Це свідчить про суттєву залежність швидкості розриву зв'язків від ступеня полімеризації, що не відображається у традиційних моделях термічного розкладення, заснованих на параметрах Арреніуса для малих молекул. Авторами [28] запропоновано спосіб отримання ненасичених α -олефінів з продуктів піролізу полімерних матеріалів методом деполімеризації в реакторі за температури 500 °C без каталізатора та доступу кисню. Отримані вуглеводневі фракції складаються приблизно на 60 % з олефінів, включаючи 90-95 % α -олефінів. Далі суміш фракцій α -олефінів з числом атомів у ланцюгу C_{17} – C_{22} піддавалася взаємодії з малеїновим ангідридом (МА) з метою отримання кополімеру α -олефіну (таблиця 1).

У праці [29] було вперше застосовано молекулярно-динамічний підхід на базі реактивного силового поля ReaxFF для моделювання піролізу модельної молекулярної системи поліетилену високої щільності з 7216 атомами.

Таблиця 1

Основні характеристики α -олефінів з C₁₇-C₂₂, отримані при піролізі відходів поліетилену високого тиску [28]

Характеристики	Легкі вуглеводні	Середньоквадратичне відхилення
Вуглецевий номер	C ₁₇ -C ₂₂	-
Олефіни, %	57	1
Вініл, %	49	1
Вініліден, %	3	1
Вінілен, %	5	1
Парафіни, %	42	1
Решта, %	1	1
Щільність ρ , г/см ³ (при 20 °C)	0.822	0.002
Температура затвердіння, °C	8	1
Показник заломлення (при 20 °C)	1.4490	0.0005
Молекулярна маса M , г/моль	207	5
Кінетична в'язкість при 40 °C, мм ² /с	3.84	0.04

Механізми та шляхи генерації молекул первинного газу були отримані за допомогою подальшого аналізу траєкторій в рамках МД моделювання тривалістю 250 пс під ансамблем NVT за температури 2000-3000 К з використанням спеціалізованого програмного забезпечення VARMD. VARMD використовувався для аналізу хімічних реакцій, які відбуваються між кожними 2 кадрами симуляції траєкторій, генеруючи детальні 2D і 3D структури реагентів і продуктів. Порівняння результатів симуляцій відпалу метилциклогексану та піролізу циклогексанону, що спостерігаються під час MD моделюванні процесу піролізу ПЕ, наведено в таблиці 2 [29].

У роботі [30] використано молекулярно-динамічні симуляції на основі реактивного потенціалу ReaxFF для моделювання піролізу поліетилену при неізотермічних та ізотермічних умовах. Дослідження показали, що за високих температур спостерігається скорочення кількості коротколанцюгових сполук та зростання вмісту довгих вуглеводневих фракцій, а інтенсивне нагрівання зменшує розщеплення олії, що забезпечує більший вихід масляного продукту. Крім того, встановлено, що діапазон температур 2500–2750 К є оптимальним для максимального синтезу етилену (C₂H₄) і пропілену (C₃H₆). Результати дослідження свідчать, що утворений газ може перетворюватися на олію, якщо час піролізу надто довгий за високих температур. Піки олії вищі та з'являються раніше при ізотермічному піролізі за вищих температур (таблиця 2).

Таблиця 2

Пік виходу піролізної олії за температурного діапазону 2000К-4000К при 250 пс [30]

Температура (К)	Піковий відсоток піролізної олії (%)	Час при якому досягається пік (пс)
2000	6.41	127
2250	22.97	156.35
2500	31.75	59.125
2750	32.53	14.75
3000	40.81	8.6
3500	53.17	3.25
4000	59.07	1.7

В розглянутих статтях стверджується, що MD ReaxFF є перспективним методом для системного розуміння хімічних реакцій піролізу вуглевмісних матеріалів.

Моделювання хімічних реакцій процесу піролізу поліетилену за допомогою LAMMPS

У праці [31] продуктивне МД моделювання процесу піролізу в LAMMPS виконувалось під ансамблем NVT за температури 1200 К з кроком інтегрування за часом 0.5 фс впродовж 1 нс. Після завершення процесу моделювання в LAMMPS було отримано 2 файли: *.trj – файл траєкторій і species.out – файл продуктів реакцій піролізу. Аналіз файлу species.out за температури 1200 К показав, що отримані продукти реакцій піролізу включають: C₂H₆, H₂, O₂, CH₄, C₃H₄, C₄H₈, що за якісним складом збігається з даними праці [32].

Авторами [33] використовували модуль “reax” у LAMMPS для моделювання піролізу на побудованій моделі PE, як показано на рис. 1. Температуру було встановлено на рівні 2000–3000 К для спостереження реакцій піролізу за прийнятний час моделювання (приблизно 15 днів для однієї симуляції). Для контролю температури використовувався метод термостата Гувера [34] з постійною загасання 0,1 пс.

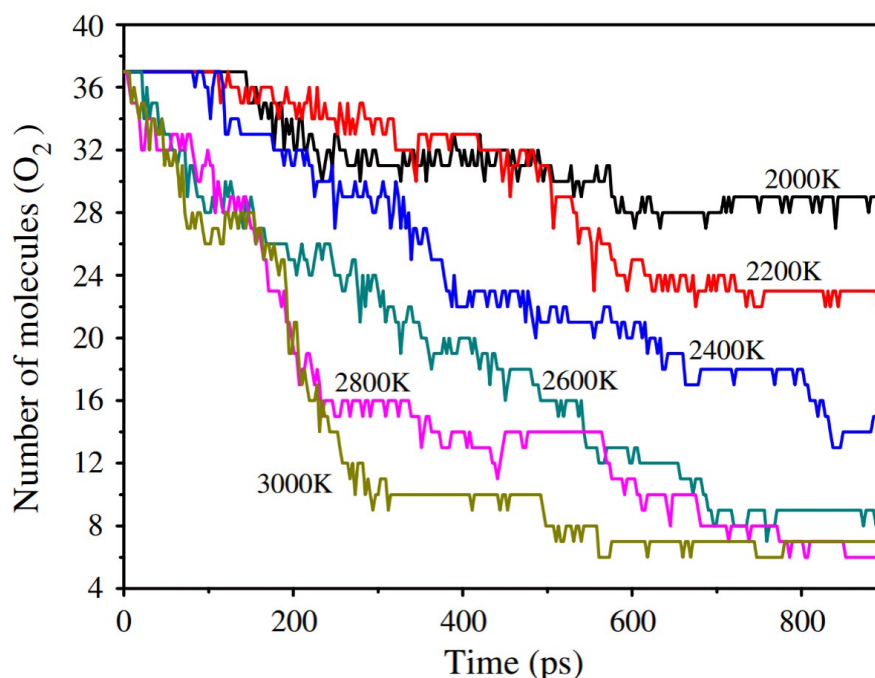


Рис. 1. Часова еволюція молекул кисню під час NVT–MD-симуляцій окиснення *n*-додекану за різних температур [34]

Уєно та ін. [22] вивчали піроліз HDPE за допомогою піролізу/газової хроматографії/мас-спектрометрії (PyGC-MS) [35] і змодельовали розподіл продуктів розщеплення PE за допомогою методу Моліка-Мауса, в якому припускається, що термічна деградація PE відбувається за двома основними механізмами і включає випадковий розрив і розриви на кінцях ланцюгів PE. Випадкове розщеплення включає міжмолекулярний перенос водню з наступним β -розщепленням середнього ланцюга з утворенням алканів, олефінів і діолефінів із широким розподілом кількості атомів вуглецю, які можна назвати статистичними продуктами через однакову ймовірність утворення.

Крім того, розрив кінця ланцюга PE включає пряме відокремлення кінцевого радикала, відоме як реакція деполімеризації. PE особливо вразливий як до випадкових розривів, так і до розривів кінців ланцюгів, оскільки кожен атом водню середнього ланцюга дає однаково стабільний вторинний вуглецевий радикал [36]. Розуміння конкуренції між випадковими розривами та розривами на кінцях ланцюгів, особливо за різних температур, є важливим для повного розуміння механізму піролізу поліетилену з метою отримання цінних продуктів. Було виконано MD моделювання ReaxFF у поєднанні з DFT (Density Functional Theory) [37], щоб дослідити кінетику реакцій, підтверджену експериментом TGA (Thermogravimetric Analysis) [38]. Через порівняння енергетичних бар'єрів пояснюється макрокінетика реакції піролізу поліетилену. Ці дослідження можуть надати теоретичну підтримку для основних кінетичних даних для оптимізації процесу піролізу поліетилену та конструкції реактора. Отже у підсумку можна виділити основні кінетичні дані моделювання реакцій піролізу поліетилену (таблиця 3).

Таблиця 3

Дані кінетичних коефіцієнтів						
Номер	Автори	Зразок	β , K/хв	E_a , kJ/моль	A , s^{-1}	Порядок реакції
1	Encinar and González [39]	LDPE	5/10/15/ 20/30/37	254/259/254 /227/223/220	5.5e+15/ 2.9e+17/ 1.7e+18/ 9.5e+16/ 9.6e+17/ 3.6e+19	1
2	Kple, Girods, Fagla, Anjorin, ZieglerDevin and Rogaume [40]	LDPE	5/10/20/ 30/40/50	333/455/440 391/386/382	3.6e+21/ 6.6e+29/ 2.9e+28 1.7e+25/ 6.7e+24/ 3.9e+24	1
3	Sorum, Grünli and Hustad [41]	LDPE/H DPE	10	(LDPE) 340 (HDPE) 445	(LDPE) 3.5e+9 (HDPE) 4.3e+12	Не визначений

Механізми реакцій були проаналізовані на основі моделювання траєкторій з використанням VARMD. Окрім поділу кінцевих ланцюгів в більшості реакцій спостерігаються β -розриви, Н-абстракція та внутрішньомолекулярні Н-зсуви. В-розриви середнього ланцюга відбуваються через високі температури є основним шляхом отримання етилену. (1, 2)-Н-реакція зсуву в поєднанні з наступним β -розривом утворює основний шлях генерації пропілену. MD моделювання ReaxFF у поєднанні з можливостями VARMD дозволило розкрити механізми реакцій піролізу поліетилену.

Висновки

Проведений огляд літературних джерел показав, що молекулярно-динамічне моделювання з використанням реактивного силового поля ReaxFF є потужним інструментом для дослідження процесу піролізу полімерів з метою їхньої утилізації. Застосування МД моделювання дає можливість деталізувати механізми термічної деструкції полімерів за допомогою побудови 2D і 3D структур реагентів і продуктів, кінетику реакцій та розподіл продуктів хімічних реакцій.

Подальші дослідження будуть спрямовані на інтеграцію МД-симуляцій з експериментальними дослідженнями для перевірки і вдосконалення моделей та розширення номенклатури полімерів.

Література

1. Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346–368. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
2. Armenise, S., SyieLuing, W., Ramírez-Velásquez, J. M., Launay, F., Wuebben, D., Ngadi, N., Rams, J., & Muñoz, M. (2021). Plastic waste recycling via pyrolysis: A bibliometric survey and literature review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105265>
3. Parku, G. K., Collard, F.-X., & Görgens, J. F. (2020). Pyrolysis of waste polypropylene plastics for energy recovery: Influence of heating rate and vacuum conditions on composition of fuel product. *Fuel Processing Technology*, 209, 106522. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106522>
4. Kong, J., Zhou, K., Ren, X., Chen, Y., Li, Y., & Meng, P. (2023). Insight into gaseous product distribution of cross-linked polyethylene pyrolysis using ReaxFF MD simulation and TG-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105847. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105847>
5. *Biovia Materials Studio* (2023, October). Retrieved from <https://www.3ds.com/products/biovia/materials-studio>
6. *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator* (2025, August 12–14). Retrieved from <https://www.lammps.org>
7. Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., & Kim, J.-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 277–284. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
8. Hua, F., Fu, Z., & Cheng, Y. (2022). A simplified and effective molecular-level kinetic model for plastic pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 264, 118146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118146>
9. Marcilla, A., Beltrán, M. I., & Navarro, R. (2009). Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 14–21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.03.004>
10. Mastral, J. F., Berruete, C., & Ceamanos, J. (2007). Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 313–322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.018>
11. Fu, Z., Zhang, Y. S., Ji, G., & Li, A. (2024). Experimental analysis on products distribution, characterization and mechanism of waste polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) degradation in sub-/supercritical water. *Chemosphere*, 350, 141045. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141045>
12. Fu, Z., Zhang, Y. S., Ji, G., & Li, A. (2023). Hydrothermal transformation behavior and degradation pathway analysis of waste surgical masks in supercritical water. *Process Safety and Environmental Protection*, 176, 776–785. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.048>
13. Fu, Z., Zhang, Y. S., Ji, G., & Li, A. (2023). The interactions between mixed waste from discarded surgical masks and face shields during the degradation in supercritical water. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132338. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132338>
14. Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., & Bilbao, J. (2009). Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 345–351. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.015>
15. Fu, Z., Hua, F., Yang, S., Wang, H., & Cheng, Y. (2023). Evolution of light olefins during the pyrolysis of polyethylene in a two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105877. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105877>

16. Hernández, M. del R., García, Á. N., & Marcilla, A. (2005). Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), 314–322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.001>
17. Supriyanto, Ylitervo, P., & Richards, T. (2021). Gaseous products from primary reactions of fast plastic pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105248>
18. Mastral, F. J., Esperanza, E., García, P., & Juste, M. (2002). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1), 1–15. doi: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(01)00137-1)
19. Chenoweth, K., van Duin, A. C. T., & Goddard, W. A. (2008). ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5), 1040–1053. doi: <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
20. Solis, M., & Silveira, S. (2020). Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management*, 105, 128–138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038>
21. Della Zassa, M., Favero, M., & Canu, P. (2010). Two-steps selective thermal depolymerization of polyethylene. 1: Feasibility and effect of devolatilization heating policy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(2), 248–255. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.01.003>
22. Ueno, T., Nakashima, E., & Takeda, K. (2010). Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1862–1869. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.020>
23. Levine, S. E., & Broadbelt, L. J. (2009). Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution. *Polymer Degradation and Stability*, 94(5), 810–822. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.031>
24. Hua, F., Fu, Z., Yang, S., Wang, H., Ji, Y., & Cheng, Y. (2023). Simulating polyethylene pyrolysis from a generalized molecular-level kinetic model. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105913. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105913>
25. Quann, R. J., & Jaffe, S. B. (1996). Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. *Chemical Engineering Science*, 51(10), 1615–1635. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00023-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00023-1)
26. Park, K.-B., Jeong, Y.-S., Guzelciftci, B., & Kim, J.-S. (2019). Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*, 166, 343–351. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>
27. Smith, K. D., Bruns, M., Stolarov, S. I., Nyden, M. R., Ezekoye, O. A., & Westmoreland, P. R. (2011). Assessing the effect of molecular weight on the kinetics of backbone scission reactions in polyethylene using Reactive Molecular Dynamics. *Polymer*, 52(14), 3104–3111. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.035>
28. Miskolczi, N., Sági, R., Bartha, L., & Forcek, L. (2009). Utilization of α -olefins obtained by pyrolysis of waste high density polyethylene to synthesize α -olefin-succinic-anhydride based cold flow improvers. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(3), 302–310. doi: [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(09\)60021-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(09)60021-9)
29. Liu, X., Li, X., Liu, J., Wang, Z., Kong, B., Gong, X., Yang, X., Lin, W., & Guo, L. (2014). Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics. *Polymer Degradation and Stability*, 104, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.022>
30. Xu, Z., Xie, Q., Chen, C., & Jiang, X. (2023). Molecular dynamics simulation of converting waste polyethylene (PE) to chemicals and fuels under non-isothermal and isothermal conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 208, 110249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110249>
31. Gao, Z., Amasaki, I., Kaneko, T., & Nakada, M. (2003). Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(1), 125–130. doi: [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(03\)00081-8](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(03)00081-8)
32. Park, K.-B., Jeong, Y.-S., & Kim, J.-S. (2019). Activator-assisted pyrolysis of polypropylene. *Applied Energy*, 253, 113558. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113558>
33. Wang, Q.-D., Wang, J.-B., Li, J.-Q., Tan, N.-X., & Li, X.-Y. (2011). Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic modeling of pyrolysis and combustion of n-dodecane. *Combustion and Flame*, 158(2), 217–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.010>
34. Liu, L., Bai, C., Sun, H., & Goddard, W. A. (2011). Mechanism and Kinetics for the Initial Steps of Pyrolysis and Combustion of 1,6-Dicyclopropane-2,4-hexyne from ReaxFF Reactive Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(19), 4941–4950. doi: <https://doi.org/10.1021/jp110435p>
35. Goodacre, R., & Kell, D. B. (1996). Pyrolysis mass spectrometry and its applications in biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, 7(1), 20–28. doi: [https://doi.org/10.1016/s0958-1669\(96\)80090-5](https://doi.org/10.1016/s0958-1669(96)80090-5)

36. He, X., & Chen, D. (2022). ReaxFF MD study on the early stage co-pyrolysis of mixed PE/PP/PS plastic waste. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 50(3), 346–356. doi: [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(21\)60161-5](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(21)60161-5)
37. van Mourik, T., & Gdanitz, R. J. (2002). A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 116(22), 9620–9623. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1476010>
38. Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053), 906. doi: <https://doi.org/10.1039/an9638800906>
39. Encinar, J. M., & González, J. F. (2008). Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Processing Technology*, 89(7), 678–686. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011>
40. Kple, M., Girods, P., Fagla, B., Anjorin, M., Ziegler-Devin, I., & Rogaume, Y. (2016). Kinetic Study of Low Density Polyethylene Using Thermogravimetric Analysis, Part 2: Isothermal Study. *Waste and Biomass Valorization*, 8(3), 707–719. doi: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9590-5>
41. Sørum, L., Grønli, M. G., & Hustad, J. E. (2001). Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, 80(9), 1217–1227. doi: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(00\)00218-0](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00218-0)