

Tekniikan kandidaatintyö

Pyrolyysiöljyn tuotanto muovijätteestä

Lappeenranta 2021

Mikko Myrä

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Pyrolyysiöljyn tuotanto muovijätteestä

Mikko Myrä

Kandidaatintyö 2021

48 sivua, 14 kuvaa, 4 taulukkoa

Työn ohjaaja: Teemu Kinnarinen

Hakusanat: pyrolyysi, pyrolyysiöljy, kemiallinen kierrätys, muovijäte

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli tutkia pyrolyysiöljyn valmistusta muovijätteestä. Työssä perehdyttiin siihen, miten eri muovityypit ja toimintaparametrit vaikuttavat pyrolyysiöljyn saantoon ja laatuun. Pyrolyysiä verrattiin kilpaileviin teknologioihin, kuten vetykrakkaus ja poltto.

Muovin tuotanto on kasvanut nopeasti. Tällöin myös jätettä muodostuu enemmän. Muovin kierrätys on ollut todella vähäistä. Polttaminen on ollut tähän mennessä yleisin tapa muuttaa muovijäte energiaksi. Polttaminen ei kuitenkaan ole tehokkain tapa, sillä pyrolyysin tuotteista saadaan enemmän energiaa. Pyrolyysi voisi tällöin nostaa muovijätteen kierrätyksen määrää.

Pyrolyysiöljy on raakaöljyä muistuttavaa hiilivetyseosta. Pyrolyysiöljyn saantoon ja laatuun vaikuttaa merkittävästi muovityypin valinta. Polypropeeni ja polyetyleenit ovat erityisen sopivia pyrolyysiin, kun tavoitellaan pyrolyysiöljyä. Toimintaparametreista tärkeimmät ovat lämpötila ja viipymäaika. Näitä muuttamalla voidaan merkittävästi vaikuttaa tuotteisiin. Reaktorin valinnassa on tärkeää huomioida muovin huono lämmönjohtavuus. Reaktorissa on siis oltava hyvä sekoitus, jotta haluttu lämpötila jakautuisi tasaisesti.

Jotta muovijätteen pyrolyysi yleistyisi, tarvitaan kehitystä myös muovijätteen esikäsittelyssä. Pyrolyysiöljyn laatu on riippuvainen puhtaasta ja hyvin lajitetusta muovijätteestä, joten tasalaatuinen raaka-ainevirta on edellytys pyrolyysin toiminnan kannattavuudelle.

Sisällysluettelo

1 Johdanto	5
2 Kemiallinen kierrätys	6
3 Muovien lajittelu	7
4 Muovijäte pyrolyysin raaka-aineena	8
4.1 Polyolefiinit.....	10
4.2 Muut muovit.....	11
5 Pyrolyysi	12
5.1 Terminen pyrolyysi	14
5.2 Katalyyttinen pyrolyysi.....	15
5.3 Toimintaparametrien vaikutus tuotteisiin	18
5.4 Reaktorit.....	21
5.5 Pyrolyysituotteet	26
5.5.1 Pyrolyysiöljy dieseliksi ja bensiiniksi	27
6 Kilpaileva teknologia	29
6.1 Vetykrakkaus.....	29
6.1.1 Katalyytin ja toimintaparametrien vaikutus tuotteisiin	30
6.2 Poltto	33
6.3 Menetelmien vertailua.....	36
7 Johtopäätökset	37
8 Lähteet	39

Lyhenneluettelo

PET	Polyetyleenitereftalaatti
HDPE	Korkeatiheyksinen polyeteeni
PVC	Polyvinyylikloridi
LDPE	Matalatiheyksinen polyeteeni
LLDPE	Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PE	Polyeteeni
MDS	Magnetic Density Separation
HHV	Kalorimetrinen lämpöarvo
ULSD	Erittäin vähärikkinen dieselpolttoaine
NO _x	typen oksidit
SO _x	rikin oksidit
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet
CP	Samepiste
PP	Jähmettymispiste
CFPP	suodatettavuuslämpötila
IP	hapettumisvakaus
KV	Kinemaattinen viskositeetti
DCN	Setaaniluku

1 Johdanto

Muoviteollisuus on kasvanut nopeaa vauhtia jo monta kymmentä vuotta. Vuonna 1980 muovia tuotettiin noin 70 miljoonaa tonnia (Geyer et al. 2017), jonka jälkeen muovin tuotanto lähti nopeaan kasvuun ja vuonna 2019 muovia tuotettiin jo noin 368 miljoonaa tonnia vuodessa (PlasticsEurope 2020). Muovijätteen kierrätys ei ole kuitenkaan kasvanut yhtä tehokkaasti kuin muovin tuotanto, jonka takia muovijäte on koitunut suureksi ongelmaksi ympäri maapalloa. Vaikka muovijätteen tuottamat ongelmat ovat olleet yksi suurimmista puheenaiheista globaalisti, se ei ole riittänyt estämään muovinjätteen päätymistä meriin ja kaatopaikoille. Koska muovituotannon kasvaminen on väistämätöntä, on entistä tärkeämpää ottaa käyttöön uusia keinoja muovijätteen kierrätykseen, jotta kiertotalous saavutetaan. Kiertotalous saavutetaan siinä vaiheessa, kun kaatopaikoille päätyneen muovijätteen osuus on 0 % kaikesta muovijätteestä (PlasticsEurope 2020). Muovin valmistuksessa raaka-aineena käytetään suurimmaksi osaksi raakaöljyä, joka on uusiutumaton luonnonvara. Myös raakaöljyn tarve kasvaa vuosien myötä. Ennemmin tai myöhemmin maapallon öljyvarat loppuvat. Täten on tärkeää keksiä keinoja, joilla saataisiin vähennettyä raakaöljyn käyttöä, esimerkiksi muovijätteellä voidaan korvata osa raakaöljystä polttoaineen valmistuksessa.

Muovijätteen suurimmat ongelmat johtuvat siitä, että jätteelle ei ole tarpeeksi kierrätysmahdollisuuksia ja kierrättämisen tehostaminen aloitettiin liian myöhään. Tällöin valtavat määrät jätettä on kerääntynyt ja joudutaan edelleen kasaamaan kaatopaikoille. Arvioidaan, että muovijätteillä voi kestää hajota luonnossa miljardeja vuosia niiden kestävän kemiallisen rakenteen takia (Sharuddin et al. 2016). Muovijätteen muuttaminen energiaksi, eli polttaminen aloitettiin vasta vuonna 1981 ja kierrättäminen vuonna 1988. Vaikka kierrättämistä on kehitetty valtavasti, vuonna 2015 kaatopaikoille päätyi edelleen noin 55 % muovijätteestä (Geyer et al. 2017). Suomessa vuonna 2018 kaatopaikalle päätyneen muovijätteen osuus oli noin 1 %, poltetun 79 % ja kierrätetyn 20 % (PlasticsEurope 2020).

Muovinkierrätys voidaan jakaa kahdentyyppiseen kierrätykseen, joita ovat mekaaninen kierrätys ja kemiallinen kierrätys. Mekaanisen kierrätyksen vaiheita ovat mm. muovijätteen lajittelu, paalaus, pesu, mekaaninen silpominen ja pelletointi. Kemiallinen kierrätys perustuu muovien pitkien hiiliketjujen pilkkomiseen kuumissa olosuhteissa, jolloin tuotteena saadaan

mm. raakaöljyä muistuttavaa seosta, jota voidaan jalostaa esimerkiksi bensiiniksi tai dieseliksi (Al-Salem et al. 2017). Kemiallinen kierrätys on viime vuosina ollut suurena puheenaiheena ja sen tutkimus on lisääntynyt. Kemiallinen kierrätys on ollut tähän mennessä suhteellisen vähäistä. Sen kehittäminen ja laaja käyttöönotto teollisessa mittakaavassa auttaisi muovin kiertotalouden saavuttamisessa.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on tutkia polttoaineen ja erityisesti nestemäisten polttoaineiden valmistusta muovijätteestä hyödyntämällä pyrolyysiä. Työssä tutkitaan miten eri muovityypit ja prosessiolosuhteet vaikuttavat kierrätysprosessiin ja tuotteisiin. Perehdytään myös kilpailevaan teknologiaan kuten vetykrakkaus ja poltto. Lisäksi vertaillaan perinteisesti raakaöljystä valmistetun polttoaineen ominaisuuksia muovijätteestä valmistettuun polttoaineeseen. Kyseinen prosessi auttaisi ratkaisemaan muovijäteongelmia globaalisti ja samalla vähentäisi raakaöljyn käyttöä.

2 Kemiallinen kierrätys

Kemiallinen kierrätys on kierrätystapa, jossa käytetään kemiallista prosessia muovijätteen depolymerisointiin tai muutetaan muovijäte raaka-aineeksi, jota voidaan käyttää erilaisten tuotteiden valmistukseen. Depolymerisoinnissa muovijäte pilkotaan takaisin alkuperäisiin monomeereihin, joista voidaan valmistaa uusia samankaltaisia tuotteita. Toisessa tapauksessa muovijätteen prosessoinnissa saadulle tuotteelle voidaan antaa uusia ominaisuuksia, jolloin sitä voidaan käyttää täysin eri kohteisiin (Hong, M., Chen 2017). Kaupallisessa mittakaavassa kemiallisen kierrätyksen prosesseja ei kuitenkaan vielä ole merkittävästi, vaikka pilot-mittakaavan prosesseja on tutkittu paljon. Ongelmana prosessin saamisessa kaupallisesti merkittävään rooliin on muovijätteen esikäsittelyn kustannukset ja suuri energian tarve. Perinteisessä prosessissa käytettävien raaka-aineiden hinta on merkittävästi alhaisempi, kun tuotetta valmistetaan raakaöljystä eikä muovijätteestä (Kemiallinen kierrätys 2016).

Kemiallinen kierrätys on potentiaalinen tehokas tekniikka, jolla tämänhetkisten kaatopaikkojen muovijäte ja muutoin kaatopaikoille päätyvä muovijäte voidaan hyötykäyttää. Prosessilla saadaan kierrätettyä suuria määriä muovijätettä joko uusiin muovituotteisiin tai polttoaineeksi (Meys et al. 2020). Vastaavasti tämä johtaa uusiutumattoman raakaöljyn käytön vähentämiseen.

Mekaaninen kierrätys on tällä hetkellä ylivoimaisesti yleisempi kierrätystapa muovijätteelle. Mekaanisessa kierrätyksessä muovijätteelle tapahtuu kuitenkin ”downcycling” eli kierrätyksen jälkeen tuote on huonomman laatuista, kuin alkuperäisesti. Täten tuotteesta tulee jo muutaman kierrätyksen jälkeen käyttökelvotonta, jolloin se päättyy joka tapauksessa kaatopaikalle tai poltettavaksi (Meys et al. 2020). Kemiallisessa kierrätyksessä tätä ei tapahdu, vaan tuotteena saadaan kemiallisesti identtistä tuotetta, josta voidaan valmistaa samoja tuotteita tai jalostaa muuksi (Rahimi, García 2017).

Muovin valinta vaikuttaa prosessin olosuhteisiin ja saatuun tuotteeseen. Eri muoveilla on omat toistuvat monomeerinsa, esimerkiksi polyetylenitereflaatti (PET) koostuu lukuisista $C_{10}H_8O_4$ yksiköistä, ja polypropeeni (PP) koostuu C_3H_6 yksiköistä. Luonnollisesti ne myös omaavat erilaisia kemiallisia ominaisuuksia, kosteuden määrän, haihtuvan aineen pitoisuuden, haihtumattoman hiilen pitoisuuden sekä epäorgaanisen aineen pitoisuuden (Sharuddin et al. 2016). Edellä mainitut ominaisuudet on esitetty Taulukossa 1. Tämän takia kemiallinen kierrätys vaatii yleensä tehokkaan muovijätteen lajittelun. Tarkasti lajiteltua ja puhdistettua muovijätettä on paljon helpompi ja tehokkaampaa käyttää prosessissa (Rahimi, García 2017).

Kemiallinen kierrätys voi olla termistä, katalyyttistä tai puhtaasti kemiallista (Ragaert et al. 2017). Termisiin menetelmiin kuuluu pyrolyysi ja kaasutus ilman katalyyttiä. Puhtaasti kemiallisia menetelmiä ovat hydrolyysi, glykolyysi, hydroglykolyysi, metanolyysi, aminolyysi, ja aminoglykolyysi (Kemiallinen kierrätys 2016). Pyrolyysi on kuitenkin aina ollut potentiaalisin menetelmä, varsinkin kun tavoitellaan polttoaineeksi soveltuvaa nestemäistä tuotetta eli pyrolyysiöljyä.

3 Muovien lajittelu

Jokainen jätteenkäsittelymenetelmä tarvitsee tehokkaan jätteen keruun. Kyseisen systeemin toimivuuden kannalta on tärkeää aloittaa kuluttajien kannustamisesta kuntien, kaupunkien ja valtioiden toimesta tarkkaan lajitteluun. Hyvin eritelty ja ilman epäpuhtauksia oleva muovijätevirta helpottaa tuottamaan laadukkaita tuotteita hyödyntäen kemiallista kierrätystä. (Al-Salem 2018)

Epäpuhtauksia voivat olla mm. metallit, puuaines, kumi ja muut jatkokäsittelyä haittaavat komponentit (Rahimi, García 2017). Lisäksi eri muovityyppien erottaminen toisistaan olisi hyödyllistä, mutta se ei aina ole välttämätöntä esimerkiksi pyrolyysissä. Jos esimerkiksi raaka-aine sisältää PVC muovia, on suoritettava kloorinpoisto ennen varsinaista pyrolyysiä (López et al. 2011a). Perinteiset manuaaliset erotusmenetelmät ovat liian hitaita eivätkä tarpeeksi tehokkaita.

W2Plastics projektissa Maio et al. (2010) tutkivat ja kehittivät automatisoituja erotusmenetelmiä, kuten Magnetic Density Separation (MDS). Tällä menetelmällä voidaan erottaa joitakin polyolefiinejä toisistaan, kuten polypropeeniä (PP), matalatiheyksistä polyeteeniä (LDPE) sekä korkeatiheyksistä polyeteeniä (HDPE). Myös epäpuhtaudet voidaan erottaa käyttäen samaa teknologiaa. MDS perustuu eri muovien tiheyseroihin. Menetelmässä käytetään magneettista seosta, joka on valmistettu nanometrien kokoisista ferrokسيدipartikkeleista (FeO) ja vedestä. Erotusmenetelmä perustuu seoksen jakautumiseen yhtä moneen kerrokseen kuin erotettavia tuotteita on. Tutkimuksen mukaan MDS-teknologia voisi olla todella käytännöllinen, koska sillä voidaan erottaa monia materiaaleja moniosaisista seoksista. (Maio et al. 2010)

Tehokas ja laadukas kemiallinen kierrätys on riippuvainen muovijätteen lajittelusta ja puhdistamisesta. Jotta kemiallinen kierrätys voisi toimia jatkuvasti ja tuottaa laadukkaita tuotteita, on tarvetta esikäsitellä esimerkiksi kaatopaikalla olevaa muovijätettä. Muovityypit on erotettava toisistaan ja epäpuhtaudet on poistettava. Erotusprosessin on myös oltava tehokas, tarkka ja edullinen, jotta raaka-ainetta kemialliselle kierrätykselle on tarpeeksi ja sen laatu on tasaista.

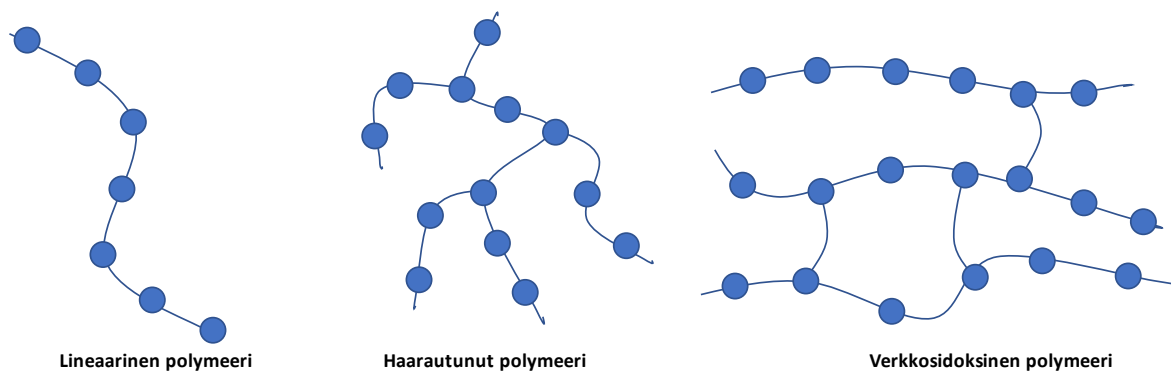
4 Muovijäte pyrolyysin raaka-aineena

Muovit ovat orgaanisia materiaaleja. Kaikki muovit koostuvat säännöllisistä ja toistuvista monomeereista. Raaka-aineena muovien valmistamiseen käytetään pääasiassa raakaöljyä, mutta myös muista luonnontuotteista kuten selluloosasta voidaan valmistaa muovia (PlasticsEurope). Raakaöljy on seos, joka sisältää paljon erilaisia hiilivetyjä. Tämän takia se on täydellinen raaka-

aine muovien valmistukseen, jotka myös koostuvat pääosin hiilivedyistä. Verrattaessa muovijätettä muihin jätteisiin, muovijäte sisältää eniten energiaa sekä hiiltä ja vetyä, jonka takia se soveltuu hyvin polttoaineen valmistukseen (Al-Salem 2018). Pyrolyysi mahdollistaa muovijätteen prosessoinnin takaisin raakaöljyä muistuttavaksi seokseksi, jota voidaan jalostaa esimerkiksi bensiiniksi tai dieseliksi.








Monomeerien kiinnittyminen toisiinsa (Kuva 1) vaikuttaa niiden termiseen hajoamiseen. Lineaaristen polymeerien, esimerkiksi PE:n monomeerit ovat liittyneenä päästä päähän. Haarautuneiden polymeerien monomeerit nimensä mukaan haarautuvat ja muodostavat sivuketjuja. Verkkosidoksiset polymeerit ovat pitkiä polymeerimolekyylejä, joilla on vahvat kovalenttiset sidokset keskenään. Lineaaristen ja haarautuneiden polymeerien kuumentaminen aiheuttaa molekyylien välisten vetovoimien katkeamista, jolloin polymeeri pehmenee eli sulaa. Verkkosidoksiset muovit ovat kestävämpiä kuin lineaariset ja haarautuneet. Kun verkkosidoksisia muoveja kuumennetaan, ne eivät sula vaan pilkkoutuvat. (Al-Salem 2018)

Muovityypin valinta vaikuttaa tuotteeseen merkittävästi. Eri muoveilla on myös erilaiset ominaisuudet ja niiden peruskoostumuksella (Taulukko 1) on suuri vaikutus tuotteisiin. Tämän takia on tiedettävä tarkkaan, mitä käytetty muovijäte sisältää. Tämä vaatii tarkkaa seurantaa ja laadunvalvontaa raaka-aineelle, jotta saadaan haluttuja ominaisuuksia omaavaa tuotetta. (Al-Salem 2018)



Kuva 1. Monomeerien kiinnittyminen toisiinsa.

Taulukko 1. Muovityyppien peruskoostumus. Muokattu (Abnisa, Wan Daud 2014)

Muovityyppi	Materiaali- merkintä	Kosteus (m-%)	Haihtumaton hiili (m-%)	Haihtuva (m-%)	Alkali- metallit (m-%)	Lähteet
Polyetylenitereftalaatti		0,46 0,61	7,77 13,17	91,75 86,83	0,02 0,00	(Zannikos et al. 2012) (Heikkinen et al. 2004)
Korkeatiheyksinen polyeteeni		0,00 0,00	0,01 0,03	99,81 98,57	0,18 1,40	(Ahmad et al. 2013) (Heikkinen et al. 2004)
Polyvinyylilordi		0,80 0,74	6,30 5,19	93,70 94,82	0,00 0,00	(Hong, S. -. et al. 1999) (Heikkinen et al. 2004)
Matalatiheyksinen polyeteeni		0,30 0,00	0,00 0,00	99,70 99,60	0,00 0,40	(Park et al. 2012) (Aboulkas et al. 2010)
Polypropeeni		0,15 0,18	1,22 0,16	95,08 97,85	3,55 1,99	(Jung et al. 2010) (Heikkinen et al. 2004)
Polystyreeni		0,25 0,30	0,12 0,20	99,63 99,50	0,00 0,00	(Abnisa et al. 2013) (Park et al. 2012)
Polyetyleni Polybutyleenitereftalaatti		0,10 0,16	0,04 2,88	98,87 97,12	0,99 0,00	(Jung et al. 2010) (Heikkinen et al. 2004)

4.1 Polyolefiinit

Polyolefiinit ovat polymeerejä, joiden monomeerit ovat alkeeneja. Yleisimpiä polyolefiinejä ovat polypropeeni PP, polyetyleni PE ja sen alaryhmät HDPE, LDPE sekä LLDPE. (Nobmann 2017)

Polyetyleenin monomeeri on etyleeni (C₂H₄). Polyetyleni luokitellaan kestumuviksi. Kestumuoveja ovat muovit, joita voidaan uudelleen muovata lämmittämällä ja jähmettää uuteen muotoon. LDPE eli matalatiheyksinen polyeteeni sisältää paljon polymeeriketjun haarautumia. Haaraumissa voi olla satoja hiiliatomeja. Tyypillisesti tiheys pienenee haarautumien kasvaessa.

HDPE ei sisällä ollenkaan tai todella vähän pitkiä haarautumia. Polyetyleenin ominaisuuksia ovat hyvä kemikaalinkestävyys ja mekaaninen kestävyys. (Malpass 2010)

Käyttökohteita polyetyleenille ovat esimerkiksi pakkaukset, pullot, putket ja johdot (SpecialChem 2021). Euroopassa LDPE:n ja HDPE:n kysyntä oli vuonna 2019 lähes 30 %. LDPE:n kysyntä oli noin 4 % suurempi kuin HDPE:n (PlasticsEurope 2020). Tämä tekee polyetyleneistä eniten kulutetun muovityypin Euroopassa.

Polypropeeni valmistetaan propeenista (C_3H_6). Se luokitellaan kestopuoviksi niin kuin kaikki polyolefiinit. Vuonna 2019 polypropeenilla oli suurin kysyntä kaikista yksittäisistä muovityypeistä. Lähes 20 % Euroopassa valmistetuista muoveista oli polypropeenia (PlasticsEurope 2020). Polypropeeni soveltuu muovituotteisiin, jotka vaativat sitkeyttä, taipuisuutta, lämmönkestävyyttä ja ovat kevyitä. Polypropeeni on laajalti käytössä esimerkiksi pakkauksissa, tekstiileissä ja huonekaluissa. Polypropeeni kuten muutkaan polyolefiinit eivät itsessään myrkytä ympäristöä, sillä ne sisältävät pelkästään hiiltä ja vetyä. Polyolefiineistä valmistetut tuotteet omaavat kuitenkin usein lisäaineita, esimerkiksi lasikuitua, joka puolestaan voi olla haitallista ympäristölle. (Silva, Barbosa 2013) Vaikka muovit eivät olisi haitallisia ympäristölle niiden hajoamisessa kuluu noin 20–30 vuotta (Leblanc 2019).

Huomataan, että polypropeeni ja polyeteenit kattavat jopa puolet kaikista muovituotteista. Tämän lisäksi niiden kemiallinen koostumus ja ominaisuudet ovat samankaltaisia. Pyrolyysin kannalta voisi olla kannattavampaa käsitellä polyolefiinit erottamatta toisistaan. Kuten aikaisemmin on todettu, niiden erotus toisistaan on hankalaa, mutta polyolefiinien erotus muista muoveista on helpompaa. Polyolefiinit ovat myös muoveista paras raaka-aine pyrolyysiin, sillä ne koostuvat pelkästään hiilivedyistä ja yksinkertaisista kovalenttisista sidoksista.

4.2 Muut muovit

Polyvinyylidikloridi (PVC) eroaa muista polymeereistä sen sisältämän kloorin takia. PVC:n monomeeri on (C_2H_3Cl). PVC valmistetaan seoksesta, jossa on 57 % klooria ja 43 % hiilivetyä. Täten sen tuotto vaatii vähemmän raakaöljyä kuin esimerkiksi polyolefiinit. Lisäksi, koska PVC:n valmistukseen ei tarvita niin paljon öljyä, sen tuottamiseen käytetään usein muista

lähteistä saatavia hiilivetyjä. PVC:lle voidaan lisätä lukuisia lisäaineita muuttaakseen sen ominaisuuksia kuten lujuutta ja säänkestävyyttä. Tämä tekee PVC:stä todella monikäyttöisen polymeerin. Tätä muovia käytetään paljon rakennuksessa. (British Plastics Federation 2015) PVC:n osuus Euroopan muovin kysynnästä on 10 %, joka on polyolefiinien jälkeen suurin (PlasticsEurope 2020).

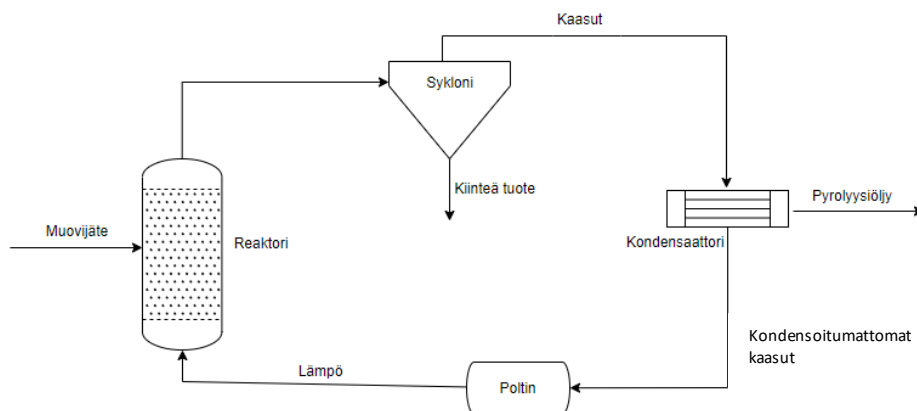
Polyetyleenitereftalaatti (PET) on kestumuovi ja sitä valmistetaan tereftaalihaposta ($C_8H_6O_4$) ja etyleeniglykolista ($C_2H_6O_2$) (Çepelioğullar, Pütün 2013). PET:n toistuva monomeeri on $C_{10}H_8O_4$. PET kuuluu polyestereihin ja on yleisin niistä. Polyesterit määritellään niiden esterin funktionaalisella ryhmällä. PET:n kysyntä Euroopassa oli vuonna 2019 lähes 8 % (PlasticsEurope 2020). PET:n ominaisuuksia ovat mm. korkea kemiallinen stabiilisuus, lämpöstabiilisuus ja läpinäkyvyys. Nämä ominaisuudet sopivat hyvin muovipullojen materiaaliksi, joihin PET muovia käytetään paljon. (Çepelioğullar, Pütün 2013)

Polystyreenin (PS) monomeeri on styreeni (C_8H_8). Myös PS luokitellaan kestumuoveihin. Sen rakenteessa on fenyyliiryhmä joka toisessa hiiliatomissa. PS:n ominaisuuksia ovat mm. lämmönkestävyys ja keveys. Sen käyttökohteita ovat esimerkiksi elintarvikepakkaukset ja rakennusten eristeet. PS:n kierrätys ei ole tehokasta, koska esimerkiksi styroksipakkaukset lajitellaan harvoin muovinkeräysastiaan. Tällöin PS päätyy sekajätteeseen ja sen erottaminen sieltä ei ole taloudellista polystyreenin alhaisen tiheyden takia. (Sharuddin et al. 2016) PS:n kysyntä Euroopassa oli 6.2 % vuonna 2019 (PlasticsEurope 2020).

5 Pyrolyysi

Pyrolyysi on prosessi, jossa pitkät polymeeriketjut hajotetaan lyhyemmiksi ja yksinkertaisemmiksi molekyyleiksi. Hajottaminen tapahtuu korkeassa lämpötilassa ja hapettomissa olosuhteissa (Sharuddin et al. 2016). Hapettomien olosuhteiden takia prosessista ei synny hiilidioksidipäästöjä, toisin kuin muovijätteen polttamisesta energian lähteeksi. Lisäksi pyrolyysi ei vaadi savukaasujen puhdistusta (Al-Salem et al. 2010). Tyypillinen pyrolyysiprosessi koostuu syöttöosiosta, reaktoriyksiköiden kokoonpanosta, kondensaattoreista ja tuotteen keruuastioista (Al-Salem et al. 2017). Syöttöosiossa käsitellään syötettävää

materiaalia tarvittavilla esikäsittelymenetelmillä, joita pyrolyysi ei vaadi paljon. Tyypillinen pyrolyysiprosessi ja sen ainevirrat on esitetty Kuvassa 2.



Kuva 2. Tyypilliset virrat pyrolyysissä. Muokattu (Al-Salem 2018).

Pyrolyysiä käytetään, kun tavoitteena on tuottaa nestemäistä tuotetta eli pyrolyysiöljyä, jonka sisältö ja ominaisuudet ovat verrattavissa fossiilisiin polttoaineisiin. Pyrolyysiprosessilla päästään jopa 80 m-% pyrolyysiöljyn saantoon. Pyrolyysiöljyn saantoon vaikuttavat toimintaparametrien lisäksi myös muovien ominaisuudet, kuten haihtuva aine ja epäorgaanisen aineen pitoisuus. Haihtuvan aineen pitoisuuden ollessa suuri saadaan pyrolyysiöljyä enemmän, mutta epäorgaanisen aineen pitoisuuden kasvaessa saanto laskee (Sharuddin et al. 2016). Muoveilla on tyypillisesti korkea haihtuvan aineen pitoisuus > 90 m-% ja matala epäorgaanisen aineen pitoisuus, joten teoriassa muovin pyrolyysi tuottaisi pyrolyysiöljyä todella korkealla saannolla (Heikkinen et al. 2004). Toisin sanoen muovijätteen pyrolyysillä voidaan saavuttaa korkea konversio ja korkea pyrolyysiöljyn saanto optimoiduilla toimintaparametreilla.

Pyrolyysistä saadun tuotteen ominaisuudet muistuttavat vahvasti fossiilisten polttoaineiden ominaisuuksia (Al-Salem et al. 2017). Tämä johtuu siitä, että suurin osa polymeereistä koostuvat pääosin hiili ja vety atomeista, joista hiilen pitoisuus on yli 85 %, lukuun ottamatta PVC muovia (Sørum et al. 2001). Pyrolyysi ei myöskään välttämättä vaadi yhtä tarkkaa muovijätteen lajittelua, mutta on tärkeää huomioida muovijätteen koostumus, jotta

pyrolyysiöljyn saanto voidaan optimoida. Yleisimpiä tuotteita, joita muovijätteen pyrolyysistä saadaan ovat pyrolyysiöljy 70–90 m-%, synteetikaasu 10–30 m-% ja hiili noin 1 m-% (Sharuddin et al. 2016).

Pyrolyysi voi olla ei katalyyttistä eli termistä pyrolyysiä tai katalyyttistä pyrolyysiä. Molemmat ovat kelpoisia riippuen halutusta tuotteesta. Terminen pyrolyysi tuottaa enemmän nestemäistä öljyä, mutta huonomman laatuista ja suurin osa tästä on raskasta öljyä ($>C_{15}$). Katalyyttinen pyrolyysi tuottaa vastaavasti enemmän kaasuja kuten metaanikaasua, vetykaasua ja propaanikaasua, mutta pyrolyysiöljy on yleensä paremman laatuista ja raskasta öljyä saadaan vähemmän (Miandad et al. 2016).

Optimoitaessa prosessia vaikuttavimmat tekijät ovat lämpötila, reaktorin valinta, viipymäaika, paine, lämmityksen nopeus, partikkelien koko ja mahdollinen katalyytti (Miandad et al. 2016). Jos määritettäisiin optimaalinen prosessi, jolla prosessi saataisiin teollisessa mittakaavassa kannattavaksi muovijätteen pyrolyysi varmasti yleistyisi. Muovijätteen pyrolyysin energiatehokkuus on hyvä, esimerkiksi PE-muovin pyrolyysi vaatii noin 1,3 MJ/kg energiaa ja saatujen tuotteiden kalorimetrinen lämpöarvo on noin 30-kertainen eli 42,3 MJ/kg (Gao 2010).

5.1 Terminen pyrolyysi

Terminen pyrolyysi on pyrolyysiä ilman katalyyttiä. Muovijätteen pyrolyysi on endoterminen reaktio, joten prosessiin tarvitaan ulkopuolista energiaa. Se vaatii enemmän energiaa, kuin katalyyttinen pyrolyysi, koska terminen pyrolyysi vaatii korkeampia lämpötiloja (Hidayah, Syafrudin 2018). Lämpötilana on tyypillisesti 350–500°C, mutta myös korkeampia lämpötiloja on käytetty (Al-Salem 2018).

Termisellä pyrolyysillä tuotettu pyrolyysiöljy sisältää paljon raskaita hiiliketjuja C_{15} – C_{28} (Miandad et al. 2016). Tätä raskasta öljyä ei kuitenkaan voida käyttää polttomoottoreissa, koska sillä on matala oktaaniluku. Tämän takia termisellä pyrolyysillä saatu tuote vaatii enemmän jatkojalostusta, joka tekee siitä enemmän riippuvaisen olemassa olevista öljyjalostamoista, joissa jatkojalostus voitaisiin suorittaa (Al-Salem et al. 2017).

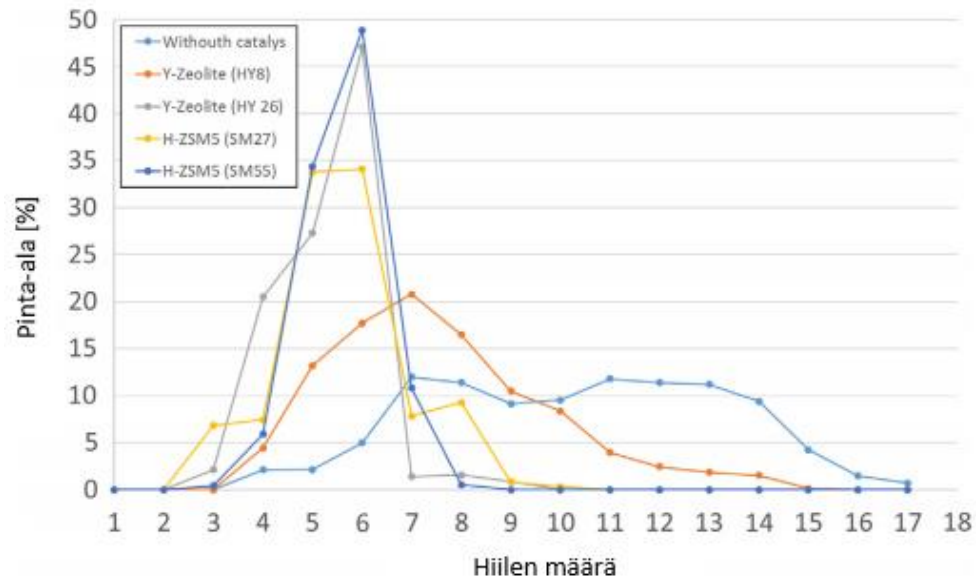
Terminen pyrolyysi on monimutkainen siinä mielessä, että se on todella riippuvainen prosessiolosuhteista. Täten olosuhteet vaativat enemmän huomiota, jotta tavoiteltua tuotetta saadaan. (Al-Salem 2018)

5.2 Katalyyttinen pyrolyysi

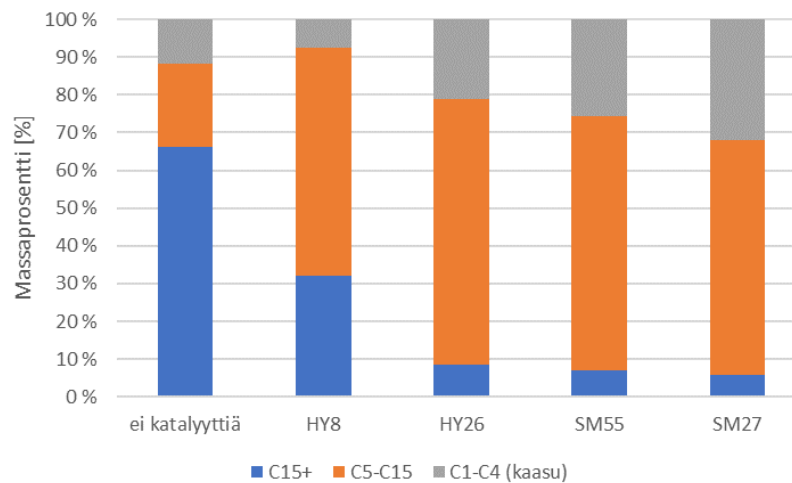
Lähtökohtaisesti katalyyttinen pyrolyysi on kannattavampi vaihtoehto kuin terminen pyrolyysi. Katalyytin käyttö laskee prosessin energiantarvetta alentamalla tarvittavaa lämpötilaa ja reaktioaikaa polymeerien hajottamiseen (Al-Salem et al. 2017). Katalyytin käytöllä voidaan vähentää prosessin riippuvuutta olosuhteista, mikä termisellä pyrolyysillä on suuri (Al-Salem 2018). Katalyytin käytöllä voidaan vaikuttaa myös pyrolyysiöljyn selektiivisyyteen tuottamalla lyhyempiä hiiliketjuja ja kapeammalla jakaumalla C₅-C₁₂ (Kuvat 3 ja 4) (Miandad et al. 2016). Sopivan katalyytin käytöllä pyrolyysiöljyn sisältämien alkeenien osuus laskee, kun taas haarauneiden hiilivetyjen nousee. Happamat katalyytit voivat luovuttaa vetyioneja (H⁺), joka mahdollistaa iseroitumista. Tämä nostaa tuotteen oktaanilukua ja mahdollistaa sen käyttöä polttoaineena (Panda et al. 2010). Suurimpana ongelmana katalyytin käytössä on koksen muodostus. Katalyytit, jotka omaavat suuremman tiheyden ovat tyypillisesti parempia krakkaamaan pitkiä polymeeriketjuja, koska ne koostuvat tyypillisesti vahvoista hapoista. Näillä katalyyteillä on kuitenkin lyhyt käyttöikä suuren koksen määrän muodostuksen takia. Koksen muodostuminen aiheuttaa katalyytin deaktivoitua. Tämä lisää kuluja, kun katalyytti pitää korvata uudella. (Scheirs 2006, Al-Salem 2018)

Katalyytit voidaan jakaa kahteen ryhmään, homogeenisiin ja heterogeenisiin. Heterogeeninen eli kiinteä katalyytti on yleensä suositumpi, vaikka homogeenisella katalyytillä saadaan laskettua lämpötilaa enemmän ja selektiivisyyttä kevyempiin nestemäisiin alkaaneihin. Heterogeeninen katalyytti on helpompi erottaa tuotteesta faasierojen takia (Al-Salem et al. 2017). Homogeenisen katalyytin, kuten ionisen nesteen erottaminen pyrolyysiöljystä on huomattavasti kalliimpaa ja vaikeampaa. Yleisimpiä katalyyttejä, joita muovijätteen pyrolyysissä käytetään ovat nanokokoiset happamat zeoliitti katalyytit kuten HZSM-5. Korkeampi katalyytin happopaikan tiheys vaikuttaa hiilivetyjen hajoamiseen positiivisesti, mutta tällöin myös koksen muodostuminen kasvaa. (Al-Salem 2018)

Myös katalyytin määrällä suhteessa polymeereihin voidaan vaikuttaa tuotteen laatuun ja selektiivisyyteen, erityisesti polttomoottoreihin suunnattujen tuotteiden kohdalla. Täten vaatiin vähemmän jatkojalostusta kuin termisen pyrolyysin jälkeen.



Kuva 3. Pyrolyysiöljyn tuotejakauma ilman katalyyttiä ja erilaisten katalyyttien kanssa. Muokattu (Schirmer et al. 2001, Ragaert et al. 2017).



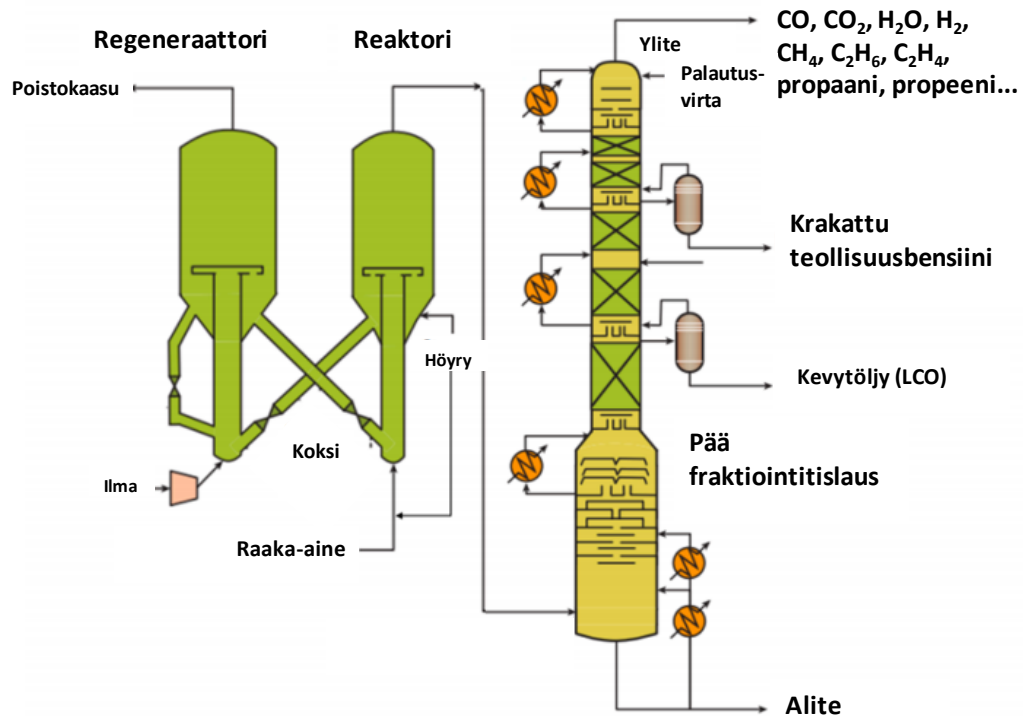
Kuva 4. Tuotejakauma ilman katalyyttiä ja erilaisten katalyyttien kanssa. Muokattu (Schirmer et al. 2001, Ragaert et al. 2017)

Leijukatalyyttinen krakkaus on öljynjalostuksessa laajasti käytössä oleva konversiotekniikka, jossa raakaöljystä saadaan kevyempiä hiilivetyjä. Leijukatalyyttisessä krakkauksessa käytetään mikroskooppisen kokoisia katalyyttejä, jotka käyttäytyvät fluidin tapaisesti reaktorissa. Reaktorissa oleva lämpötila on tyypillisesti 330–550°C. (Sadeghbeigi 2012)

Leijukatalyyttinen krakkausteknologia on ollut pitkään käytössä ja sitä on kehitetty ajan myötä. Kehitystä on nähty erityisesti mahdollistamalla monipuolisemman syötön käsittelyä. Leijukatalyyttisellä krakkausyksiköllä on suuri kapasiteetti. Normaalikokoisella yksiköllä tämä on 50 tuhatta öljytynnyriä päivässä. (Rodriguez et al. 2020)

Muovijätteelle voidaan soveltaa tätä jo käytössä olevaa tekniikkaa. Kuten Kuvasta 4 nähdään, katalyytin käyttö on kannattavaa, kun tavoitellaan vähemmän hiiltä sisältäviä yhdisteitä. Kun muovijäte käsitellään aluksi pyrolyysireaktorissa ilman katalyyttiä, saadaan pyrolyysiöljyä suurella saannolla. Pyrolyysiöljy on ominaisuuksiltaan samankaltaista kuin raakaöljy. Täten sitä voidaan jatkojalostaa leijukatalyyttisessä krakkausreaktorissa, jolloin isommatkin hiilivedyt pilkkoutuvat pienemmiksi.

Rodríguez et al. (2019) tutkivat polttoaineen tuottamista HDPE muovista leijukatalyyttisellä krakkauksella. Tutkimuksessa vertailtiin lämpötilan ja katalyytin määrän vaikutusta tuotteisiin. Lämpötila oli 500–560°C ja katalyyttiä oli 3, 5, ja 7 grammaa per 1 grammaa pyrolyysiöljyä. Paras konversio saavutettiin korkeimmassa lämpötilassa ja suurimmalla katalyytin määrällä. Tuotteina saatiin aina eniten C₁₃-C₂₀ tuotteita, joita oli noin 33–50 m-%. Kevyempien tuotteiden saanto nousi, kun sekä lämpötilaa, että katalyytin määrää nostettiin. Teollisuusbenssiini sisältää hiilivetyjä, joissa on 5–12 hiiltä, ja sen saannoksi saatiin parhaimmillaan 32 m-% olosuhteita muuttamalla kuumemmaksi ja katalyytin määrää kasvattamalla. (Rodriguez et al. 2019)



Kuva 5. Yksinkertaistetun leijukatalyyttisen krakkausyksikön virtauskaavio. Muokattu (Olsen 2014, Talmadge et al. 2021)

5.3 Toimintaparametrien vaikutus tuotteisiin

Kuten aikaisemmin on todettu, muovijätteen pyrolyysistä saatuihin tuotteisiin vaikuttavat prosessiolosuhteet kuten paine, lämpötila, lämmitysnopeus, reaktorin valinta, viipymäaika ja katalyytti. Kaikkiin näihin vaikuttaa ensisijaisesti syöttökoostumus ja halutun tuotteen ominaisuudet.

Murata et al. (2004) tutkivat paineen vaikutusta HDPE-muovin hajoamiseen jatkuvatoimisessa prosessissa. Kokeet toteutettiin 0.1–0.8 MPa paineessa ja neljässä eri lämpötilassa 410–440 °C. Tutkimuksen mukaan paineen kasvaessa polymeerin höyrystymisnopeus laskee ja vastaavasti viipymäaika kasvaa. Vaikutukset ovat huomattavat korkeissa lämpötiloissa, mutta lähes merkityksettömät matalammissa lämpötiloissa. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin paineen vaikutus kaksoissidosten muodostumisnopeuteen. Höyrystymisnopeuden mukaan

kaksoissidosten muodostumisnopeus laskee paineen kasvaessa, mutta oli merkittävä vain korkeammassa lämpötilassa. Kaasumaisten tuotteiden saanto nousi paineen noustessa erityisesti matalammassa lämpötilassa. Paineen kasvattaminen vaikutti myös tuotteen molekyyli-massajakaumaan lisäämällä lyhyempien hiiliketjujen määrää tuotteessa. Schubert et al. (2019) on saanut vastaavia tuloksia tutkiessaan LDPE-muovia.

Suurin osa tutkimuksista on suoritettu normaalissa ilmanpaineessa. Jo ennalta paljon energiaa kuluttava pyrolyysi vaatisi vielä suurempia kuluja korkeassa paineessa. Kuitenkin paineen kasvaessa tuotteet sisältävät enemmän lyhyitä hiiliketjuja, joka on vartenotettava tekijä, mikäli tavoitellaan kaasumaisten tuotteiden määrän kasvattamista. Kun tavoitellaan pyrolyysiöljyä, niin painetta ei lähtökohtaisesti kannata kasvattaa.

Lämpötilalla on suurin vaikutus polymeeriketjun hajoamiseen ja tuotteiden jakaumaan pyrolyysissä. Korkean lämpötilan ylläpitäminen reaktorissa vaatii paljon energiaa. Prosessin tavoitteena olisikin mahdollisimman alhainen lämpötila, jossa tuotteena saadaan haluttuja hiilivetyjä. Katalyyttien käytöllä on mahdollista laskea lämpötilaa ja muuttaa selektiivisyyttä. Katalyyttien vaikutusta käsitellään myöhemmin. Lähtökohtaisesti matalammassa alle 460°C lämpötilassa tuote koostuu suurimmaksi osaksi todella viskoosisesta pyrolyysiöljystä, kun taas yli 600 °C lämpötilassa yli puolet tuotteesta on kaasuja. Tämä johtuu hiilien välisten sidosten katkeamisen tehostumisesta korkeassa lämpötilassa, johtaen lyhytketjuisten hiilivetyjen muodostumiseen, jotka ovat normaaleissa olosuhteissa kaasumaisia. (López et al. 2011b)

Taulukossa 2 on koottu lämpötiloja, joissa tiettyjen muovien hajoaminen tapahtuu, sekä kokeellisesti tutkitut optimaaliset lämpötilat pyrolyysiöljyn saamiseksi. Kokeet on kuitenkin suoritettu erilaisissa olosuhteissa, joten tuloksia ei voi verrata täysin toisiinsa. Tästä huolimatta nähdään selvästi, että optimaalinen lämpötila nestemäisen tuotteen saamiseksi olisi kaikilla paitsi PVC muovilla 425°C ja 480°C asteen välillä. PVC muovi sisältää klooria, joka irtoaa korkeassa lämpötilassa muodostaen prosessille haitallista kloorikaasua (Lopez-Uriónabarrenechea et al. 2012). Suunnilleen samojen optimaalisten lämpötilojen johdosta muovijätteen pyrolyysissä voidaan käyttää yksittäisten muovityyppien sijasta myös muoviseoksia, kunhan seos ei sisällä PVC-muovia. Tällöin vältetään ylimääräisiltä esikäsittelyiltä. Vaikka voidaan käyttää useita muoveja sekaisin, on kuitenkin tärkeää tietää

muovijätteen koostumus, sillä kaikki muovityypit eivät hajoa samalla tavalla eikä tuota samanlaista tuotetejakaumaa.

Taulukko 2. Tutkimuksista kootut yleisimpien muovien hajoamislämpötilat ja optimaaliset lämpötilat pyrolyysiöljyn saantoon.

Muovi	Hajoamislämpötila [°C]	Optimaalinen lämpötila [°C]	Lähde
PET	390–500	423	(López et al. 2011) (Çepelioğullar, Pütün 2013)
PS	375–460	425	(López et al. 2011) (Onwudili et al. 1979)
PP	400–500	447	(López et al. 2011) (Marcilla et al. 2005)
PE	400–515	480	(López et al. 2011)
HDPE	378–539	467	(Chin et al. 2014) (Marcilla et al. 2005)
LDPE	360–550	425	(Marcilla et al. 2009)
PVC	260–385 385–520		(Çepelioğullar, Pütün 2013)

Viipymääjalla voidaan tarkoittaa kahta asiaa. Viipymääjalla voidaan viitata kiinteän muovijätteen tai muodostuneen kaasun viipymäaikaan reaktorissa. Kiinteän aineen viipymääjalla tarkoitetaan aikaa, joka kuluu, kunnes kiinteä muovijäte on hajonnut täysin. Kaasun viipymäaika on aika, jonka muodostunut kaasu viipyy reaktorissa ennen kuin se poistetaan kondensaattoriin. (Al-Salem 2018)

Viipymäaikaan voidaan vaikuttaa muuttamalla syöttönopeutta tai kaasun poistonopeutta. Kun muovijätteen viipymäaika on pitkä, tapahtuu enemmän sivureaktioita, jotka johtavat suurempaan määrään kiinteää tuotetta. Muodostuneen kaasun viipymäajan ollessaan pitkä tuotteena saadaan enemmän kondensoitumattomia kaasuja ja tällöin vähemmän pyrolyysiöljyä. (Al-Salem 2018)

On kuitenkin huomioitava, että mitä korkeammassa lämpötiloissa pyrolyysi toteutetaan, sitä vähemmän vaikutusta viipymäajalla on tuotteeseen. Mastral (2003) tutki HDPE:n hajoamista ja saatuja tuotteita leijukerrosreaktorissa. Tutkimuksen mukaan viipymäaika ei vaikuttanut kaasun ja pyrolyysiöljyn saantoon, kun lämpötila oli yli 685°C. Tämä voidaan todennäköisesti selittää sillä, että tutkitut viipymäajat olivat liian pitkiä kyseisessä lämpötilassa, joten vaikutusta ei havaittu. Kuitenkin alle 450°C lämpötilassa viipymäaika on merkittävä tekijä tuotteen kannalta (Al-Salem 2018).

5.4 Reaktorit

Reaktorin valinta tehdään halutun tuotteen ja reaktorin kykyjen mukaan käsitellä erilaisia raaka-ainesytöittäjiä. Tämän lisäksi tärkeä tekijä reaktorin valinnassa on lämmön- ja aineensiirto. Muoveilla on matala lämmönjohtavuus, joten lämmönsiirto on hidasta sekä epätasaista muovisulassa. Lämmönsiirtoa muovisulassa voidaan tehostaa sekoittamalla. Tämä toteutuu esimerkiksi rumpu-uunissa tai leijukerrosreaktorissa (Grause et al. 2011). Kuvassa 6 esitetään usean reaktorin karkea vertailu.

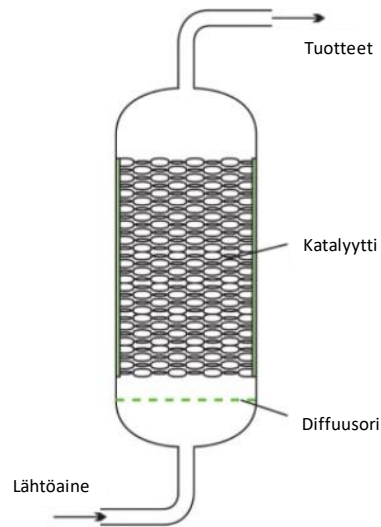
	Lämpötilan hallinta	Lämmönsiirto	Partikkelikoko joustavuus	Viipymäaika joustavuus	Prosessin joustavuus	Terminen operointi	Katalyyttinen operointi	Tuotteen arvo/laatu	Skaalaus mahdollisuus	Taloudellisuus
Kiintopetireaktori	Hyvä	Hyvä	Riittävä	Riittävä	Hyvä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä
Kuplaleijupetireaktori	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä
Kiertoleijupetireaktori	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Huono
Rumpu-uuni	Hyvä	Hyvä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä
Tyhjiö pyrolyysi	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä
Sulatussäiliö	Hyvä	Hyvä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä
Ekstruuderit	Riittävä	Hyvä	Riittävä	Hyvä	Riittävä	Ei dataa	Riittävä	Riittävä	Riittävä	Riittävä

Hyvä
Riittävä
Huono
Ei dataa

Kuva 6. Reaktoreiden karkea vertailu. Muokattu (Qureshi et al. 2020, Arena, Mastellone 2006).

Kiintokerrosreaktori (eng. Fixed bed reactor) (Kuva 7) on yksi yleisimmistä pyrolyysiin käytetyistä reaktoreista. Reaktori on hyvin yksinkertainen ja sen operoiminen on suhteellisen helppoa (Al-Salem 2019). Lisäksi se on taloudellisesti houkuttelevampi, kun ottaa huomioon huolto- ja operointikustannukset (Al-Salem et al. 2017). Kiintokerrosreaktorin käytössä suurin rajoittava tekijä on sen rajallinen pinta-ala katalyytin käytölle, jos katalyyttiä halutaan käyttää. Kiintokerrosreaktorit toimivat yleensä panostoimisina. Muovi lastataan reaktoriin, jonka jälkeen kuumennus aloitetaan tyypillisesti 5–25°C/min nopeudella haluttuun lämpötilaan asti. Lämpötilaa pidetään halutussa lämpötilassa, kunnes kaikki muovi on hajonnut. (Lopez et al. 2017) Tuote otetaan ulos joko inertin kaasun mukana tai, jos reaktori on suljettu, tuote otetaan talteen vasta kun koko prosessi on päättynyt (Lopez et al. 2017, Onwudili et al. 2009). Suljetun reaktorin tapauksessa pitkä viipymäaika aiheuttaa merkittäviä määriä sekundäärireaktioita.

Mahdollisia sekundäärireaktioita ovat isomeroituminen, aromatisoituminen ja hydraus/dehydrogenaatio (Onwudili et al. 2009). Kiintokerrosreaktorin ongelmana on huono lämmönsiirto suurissa määrissä muovisulaa, joka on esteenä sen käytössä teollisessa mittakaavassa (Lopez et al. 2017). Teollisessa mittakaavassa panostoimisen reaktorin käyttö ei usein ole kannattavaa (Al-Salem 2018). Kiintokerrosreaktorin toimintaa on tutkittu kaksivaiheisessa pyrolyysissä. Kaksivaiheinen pyrolyysi tarkoittaa kahden reaktorin systeemiä. Ensimmäiseen reaktoriin syötetään muovijätettä, jolloin saadaan kaasuja ja pyrolyysiöljyä. Tämä vaihe suoritetaan yleensä ilman katalyyttiä. Tämän jälkeen pyrolyysiöljy syötetään kiintokerrosreaktoriin, jossa on katalyytti. Tällöin vältetään joiltakin muovisyötön aiheuttamilta ongelmilta, esimerkiksi muovijätteen koko. (Al-Salem 2018, Aguado et al. 2006)



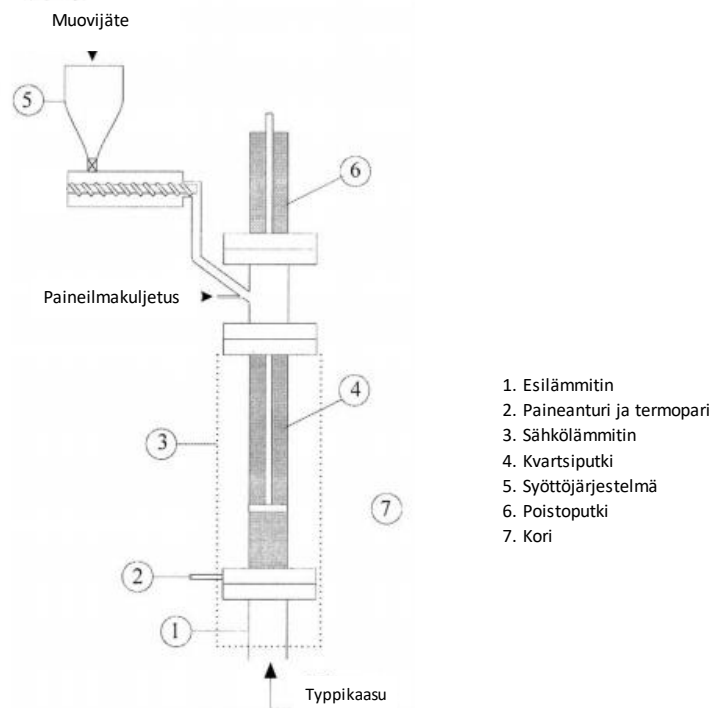
Kuva 7. Kiintokerrosreaktori. Muokattu (The University of York 2013)

Leijukerrosreaktorit (eng. Fluidized bed reactor) ovat erityisen sopivia muovijätteen pyrolyysiin (Qureshi et al. 2020). Verrattuna kiintokerrosreaktoriin, kyseisessä reaktorissa saavutetaan todella hyvä lämmön- ja aineensiirto, joka johtaa tasaiseen lämpötilaan sekä yhtenäisiin tuotteisiin (Butler et al. 2011, Lopez et al. 2017). Tämä tapahtuu reaktorissa olevan kuumennetun väliaineen ansiosta. Lämpötilaa säädetään yleensä ulkoisesti. Kyseisessä reaktorissa muodostuu suuria määriä aromaattisia yhdisteitä. Aromaattisten yhdisteiden muodostumista voidaan myös kontrolloida säätämällä kaasun viipymäaika, joka on merkittävää tuotteen selektiivisyyden kannalta. (Al-Salem 2018, Lopez et al. 2017)

Toisin kuin kiintokerrosreaktori, leijukerrosreaktori voi toimia jatkuvatoimisesti. Reaktoria onkin käytetty pilot-mittakaavassa 30 kg/h syötöllä (Kaminsky et al. 2004). Kaikki edellinen koskee hidasta pyrolyysissä, joka on yleisempi tapa käsitellä muovijätettä. Leijukerrosreaktoria on käytetty myös nopeaan pyrolyysiin (Qureshi et al. 2020). Nopeassa pyrolyysissä tyypillisesti käytetään nopeaa kuumennusta ($>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ja lyhyttä viipymäaika (0.5–2 s) (Mašek 2016). Tästä saadaan pääosin hiilivetyjä sisältävää vahaa, jota voidaan krakata sopiviin hiilivetyihin. Katalyytin käyttö leijukerrosreaktorissa onnistuu in-situ sekä ex-situ menetelmällä. Kun

katalyyttiä käytetään kerrosmateriaalina, kyseessä on in-situ. Ex-situ vaatii toisen reaktorin katalyytin kanssa, jossa katalyytti vaikuttaa pyrolyysikaasuun.

Kupliva leijukerrosreaktorin (Kuva 8) kerros koostuu inertistä materiaalista, kuten hiekka. Kerrosmateriaali välittää tarvittavaa lämpöä muoviin. Käytettyä väliainesta voidaan poistaa reaktorista ja lämmittää erillisessä säiliössä, jonka jälkeen se palautetaan takaisin reaktoriin. Toinen vaihtoehto on lämmittää koko reaktoria. Kuplivan leijukerrosreaktorin voimakas sekoittuminen ja tasainen lämmönjakautuminen saavutetaan kaasun avulla, joka syötetään reaktorin pohjasta. Syötetty kaasu kulkeutuu kerroksen läpi muodostaen kuplia, joka johtaa sekoittumiseen ja lämmön jakautumiseen tasaisesti koko reaktorissa. Muovi voidaan syöttää reaktoriin kiinteänä tai sulatettuna. Tuote kulkeutuu syötetyn kaasun mukana ulos reaktorista. Kaasuvirta reaktorissa jakautuu kahteen erilliseen virtaan. Kuplat kulkeutuvat reaktorin läpi nopeasti, johtaen lyhyeen viipymäaikaan. Toinen virta perkoloituu partikkelien välissä olevasta tilasta hitaammin ja vastaavasti viipymäaika on pidempi. Mikäli viipymäaika on valittu pitkäksi, näillä kahdentyyppisillä virroilla ei ole suurta merkitystä. (Milne et al. 1999)

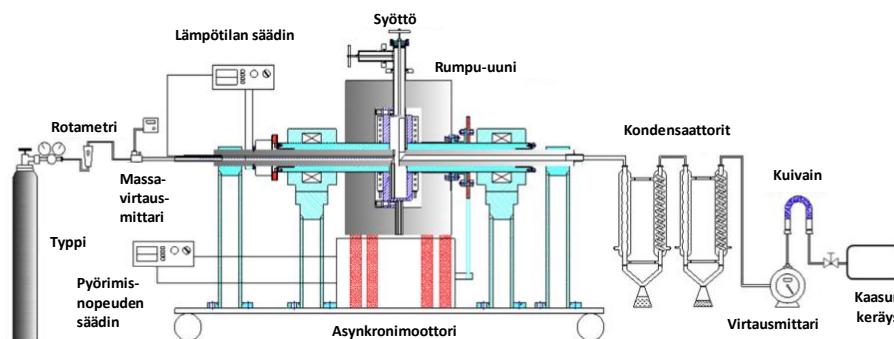


Kuva 8. Kupliva leijukerrosreaktori. Muokattu (Arena, Mastellone 2001)

Rumpu-uuni (Kuva 9) on sylinterimäinen astia, joka on asetettu vaakasuorassa ja vähän kallelleen. Materiaali syötetään sen ylempään päähän, jolloin uunin pyöriessään, yleensä 0.5–5 rpm vauhdilla materiaali valuu eteenpäin samalla sekoittuen. Rumpu-uuni on yksinkertainen, kestävä ja suhteellisen edullinen vaihtoehto. Rumpu-uuniin voidaan syöttää vaihtelevan muotoista ja kokoista jätettä. Se voi toimia sekä panostoisena että jatkuvatoimisena. (Li et al. 1999)

Reaktoria voidaan lämmittää kahdella tavalla. Yksi tapa on lämmittää seinämiä, jolloin lämmönsiirto on huonoa. Toinen vaihtoehto on käyttää lämmönsiirtoainetta, joka voi olla kaasua tai kiinteää ainetta. Vaihtoehtoisesti näitä kahta tapaa voidaan käyttää samanaikaisesti. (Fu et al. 2018) Hapettomat olosuhteet saavutetaan yleensä syöttämällä typpeä reaktoriin, jolloin typpi syrjäyttää hapen (Zhang et al. 2020).

Muovijätteen käsittelyssä ongelmana on huono lämmönsiirto. Tätä voidaan parantaa käyttämällä rumpu-uunin tapaista ruuviuunia (eng. auger kiln). Ruuviuuni on samankaltainen kuin rumpu-uuni. Erona on, että ruuviuunissa, uuni on paikoillaan ja sen sisällä on ruuvikuljetin. Ruuvikuljetin siirtää materiaalia eteenpäin tasaiseen vauhtiin ja samalla sekoittaen, joka parantaa lämmönsiirtoa. Tuotteena saadaan hyvin määriteltyä tuotetta tasaisen viipymäajan seurauksena. (Butler et al. 2011)



Kuva 9. Rumpu-uuni. Muokattu (Zhang et al. 2020)

5.5 Pyrolyysituotteet

Pyrolyysistä saadaan kolmeen pääryhmään kuuluvaa tuotetta. Pääryhmät ovat nestemäinen, kaasumainen ja kiinteä. Kun tavoitellaan polttoaineeseen soveltuvaa tuotetta, pyrolyysi optimoidaan tuottamaan mahdollisimman paljon nestemäistä tuotetta. Tällöin kaasumaista ja kiinteää tuotetta muodostuu sivutuotteena.

Nestemäistä tuotetta eli pyrolyysiöljyä muodostuu, kun pyrolyysireaktorissa oleva muovijäte kaasuuntuu ja tämä kaasu kondensoituu pyrolyysiöljyksi jäähtymisen seurauksena. Muovijätteestä voidaan saada jopa yli 90 m-% saannolla pyrolyysiöljyä (Williams, Bagri 2004). Pyrolyysiöljy koostuu hiilivedyistä ja muistuttaa raakaöljyä ominaisuuksiltaan. Pyrolyysiöljyn koostumus riippuu käytetystä muovityypistä ja toimintaparametreista, joista tärkein on lämpötila. Matalammassa lämpötilassa pyrolyysiöljyssä on enemmän alifaattisia yhdisteistä eli ei aromaattisia, ja korkeammassa lämpötilassa saadaan enemmän aromaattisia yhdisteitä (Panda et al. 2010). Pyrolyysiöljyn sisältämät molekyylit koostuvat 5–28 hiiliatomista. (López et al. 2011, Al-Salem 2018) Molekyylien suuruus halutaan yleensä pienemmäksi, sillä kevyemmät molekyylit ovat arvokkaampia. Pyrolyysiöljyn kalorimetrinen lämpöarvo vaihtelee käytetyn raaka-aineen mukaan. Thahir (2019) mittasi pyrolyysiöljylle kalorimetrisia lämpöarvoja, jotka olivat 44,9 ja 47,2 MJ/kg välillä. Nämä arvot vastaavat esimerkiksi dieselin ja raakaöljyn kalorimetrisia lämpöarvoja.

Kaasut, jotka eivät kondensoidu nesteeksi jäähtymisen yhteydessä ovat kevyitä ($\leq C_5$) ja yksinkertaisia molekyylejä. Muovijätteen pyrolyysin tuottamat kaasumaiset tuotteet koostuvat pääosin metaanista, vedystä, propaanista, propeenista, etaanista, eteenistä, butaanista, buteenista. Poikkeuksia havaitaan PET muovin ja PVC muovin pyrolyysissä. PET muovin sisältämä happi reagoi prosessissa muodostaen hiilimonoksidia ja hiilidioksidia merkittäviä määriä. PVC muovin sisältämä kloori reagoi vetykloridiksi. (Williams, Williams 1999)

Kaasuja muodostuu enemmän, mitä korkeammassa lämpötilassa pyrolyysi toteutetaan (López et al. 2011). Kuten nestemäisellä tuotteella, myös kaasumaisen tuotteen kalorimetrinen lämpöarvo on korkea. Jung (2010) tutki polypropeenin ja polyetyleenin pyrolyysin kaasumaisia tuotteita ja mittasi kalorimetrisia lämpöarvoja, jotka olivat 42 ja 50 MJ/kg. Näitä kaasuja voidaan käyttää prosessin energian lähteenä. (López et al. 2011).

Kiinteää tuotetta syntyy sekundäärireaktioiden seurauksena, kun tuotteet uudelleen polymerisoituvat reaktorissa. Kiinteä tuote sisältää suurimmaksi osaksi hiiltä ja vähän vetyä. Se voi sisältää epäorgaanisia aineita, mikäli niitä on päätenyt reaktoriin muovijätteen mukana. Kiinteää jäännöstä voidaan käyttää aktiivihiilen valmistukseen tai energian lähteenä. (Al-Salem 2018)

Kiinteää tuotetta jää kuitenkin vain vähän. Lópezin (2011) tutkimuksessa kiinteää ainetta tuotteissa oli 0,8–1,1 m-% riippuen lämpötilasta. Tämän koostumus oli >90 m-% hiiltä, noin 3–4 m-% vetyä ja loput klooria sekä muita aineita. Kiinteällä tuotteella on myös korkea kalorimetrinen lämpöarvo, joka oli Lópezin (2011) mittauksen perusteella pääosin 36,8–39,4 MJ/kg. Mikäli kiinteää tuotetta halutaan polttaa, sen koostumus on tiedettävä ja varmistettava, ettei se sisällä raskasmetalleja tai orgaanisia myrkkijä. Nämä aineet voivat olla esteenä polttamiselle, koska ne voivat konsentroitua tuhkaan.

5.5.1 Pyrolyysiöljy dieseliksi ja bensiiniksi

Pyrolyysiöljy sisältää niin kevyitä kuin raskaita öljyjä, eikä sen takia sitä voida suoraan käyttää polttoaineena esimerkiksi moottoriajoneuvoissa. Samalla periaatteella, kuin raakaöljy on käsiteltävä ja siitä erotettava eri kiehumispisteen omaavat komponentit toisistaan tislamalla.

Al-Salem (2018) tutki polypropeenin pyrolyysistä saatua pyrolyysiöljyä ja sen erottamista viiteen eri kiehumispisteen omaaviin yhdisteisiin, jotka olivat bensiini (35–185°C), diesel #1 (185–290°C), diesel #2 (290–350°C), tyhjiökaasuöljy (VGO) (>350°C) ja alle 35°C kiehumispisteen omaavat yhdisteet. Näytteinä olivat kolmessa eri olosuhteissa saadut pyrolyysiöljyt. Näitä olivat pyrolyysi lämpötilassa 390°C ja 450°C, sekä katalyyttinen pyrolyysi lämpötilassa 390°C. Tislauksesta havaittiin, että bensiiniä saatiin aina eniten 35–50 m-%, diesel #1 25–40 m-% ja muita alle 15 m-%. Huomioitavaa on, että katalyyttisen pyrolyysin tuotteesta saatiin noin 50 m-% bensiiniä, ja todella vähän tyhjiökaasuöljyä verrattuna ilman katalyyttiä prosessoituihin pyrolyysiöljyihin. (Al-Salem 2018)

Vaikka muovijätteestä saatu pyrolyysiöljy muistuttaakin ominaisuuksiltaan raakaöljyä, siitä valmistetut polttoaineet eivät vastaa standardeja kaikkien ominaisuuksien kohdalla. Standardeja

ovat mm. Yhdysvaltojen virallinen standardisoimisjärjestön laatima ASTM D975 sekä Euroopan standardisoimisjärjestön julkaisema EN 590. Huomattavia eroja kuitenkin on havaittavissa eri menetelmien ja olosuhteiden vaikutuksessa. Joidenkin muovijätteestä valmistetun polttoaineiden ominaisuudet vastaavat paremmin standardeja kuin toiset. (Al-Salem 2018)

Al-Salem (2018) tutki yhdeksää muovijätteestä valmistettua polttoaineita, niiden seoksia ja seoksia erittäin vähärikkisen dieselpolttoaineen (ULSD) kanssa. Tämän lisäksi hän vertasi niitä ASTM D957 ja EN 590 standardien arvoihin sekä erittäin vähärikkiseen dieselpolttoaineeseen. (Al-Salem 2018)

Lähes kaikkien näytteiden samepiste CP, jähmettymispiste PP ja suodatettavuuslämpötila CFPP olivat todella alhaisia, joten polttoaineet toimisivat todella hyvin kylmissäkin olosuhteissa. Vain muutamat polttoaineet ylittävät EN 590 standardin asettaman minimirajan lämpötilassa 110°C hapettumisvakaudelle IP, joka on 20 tuntia. Tämän voi selittää suurempi määrä tyydyttymättömiä hiilivetyjä polttoaineessa. Kinemaattinen viskositeetti KV 40°C eroavat hieman standardeissa, ja vain kolme näytettä olivat EN 590 asettamissa rajoissa lukuun ottamatta seoksia. Useampi näyte oli kuitenkin ASTM D957 asettamissa rajoissa. Alhainen kinemaattinen viskositeetti selitetään pienemmällä määrällä haarautuneita, aromaattisia ja pitkiä hiilivetyjä. Vain kaksi polttoainetta ylittivät EN 590:n minimivaatimuksen koskien setaanilukua DCN, joka kuvaa dieselöljyn puristuskestävyyttä. Tätä lukua pienentää suurempi määrä haarautuneita, tyydyttymättömiä, aromaattisia ja lyhyitä hiilivetyjä. EN 590:n asettama raja tiheydelle lämpötilassa 15°C on 820–845 kg/m³, eikä yksikään muovijätteestä valmistettu polttoaine omaa tarpeeksi suurta tiheyttä. On kuitenkin huomioitava, että edes ULSD:n tiheys ei kuulu tähän väliin. (Al-Salem 2018)

Kalorimetrinen lämpöarvo HHV oli suurempi kaikilla muovijätteestä valmistetuilla polttoaineilla verrattuna ULSD:n lämpöarvoon. Tämä selitetään pienemmällä määrällä aromaattisia hiilivetyjä muovijätteestä valmistetussa polttoaineessa. Taulukkoon 3 on koottu standardien, ULSD:n ja valittujen eri muovijätteestä valmistettujen polttoaineiden arvoja sekä yksi seos, jotka vastaavat parhaiten tai ovat parempia kuin ULSD:n ominaisuudet. Taulukossa

3 MB450 ja GP450 kirjaimet viittaavat raaka-aineeseen, jota on käytetty (medicine bottle ja green plastic) ja numero viittaa lämpötilaan, jota reaktorissa on käytetty. (Al-Salem 2018)

Taulukko 3. Standardien arvot sekä ULSD:n ja muovijätteestä valmistettujen polttoaineiden ominaisuudet. Muokattu (Al-Salem 2018)

	Yksikkö	ASTM D975	EN 590	ULSD	MB 450	GP 450	ULSD + 20% 1:1 MB 450/GP 450
Samepiste, CP	°C	-		-18	-71	-23	-29
Jähmettymispiste, PP	°C	-		-20	< -74	-27	-31
Suodatettavuus- lämpötila, CFPP	°C	-		-16	< -50	-27	-
Hapettumisvakaus, IP, 110°C	h	-	20 min	>24	20,8	1,3	>24
Kinemaattinen viskositeetti, KV	mm ² /s	1,9 - 4,1	2,0 - 4,5	2,28	1,96	1,73	2,1
Setaaniluku, DCN		40 min	51 min	47,4	34,8	63,7	-
Tiheys, 15°C	kg/m ³		820 - 845	849	790	790	837
Kalorimetrinen lämpöarvo, HHV	MJ/kg			45,2	46,16	46,19	45,19

6 Kilpaileva teknologia

Tähän mennessä muovijätteen polttaminen on ollut yleisempi tapa tuottaa energiaa kuin pyrolyysi tai muut kemialliset kierrätykset. Tässä kappaleessa käydään lyhyesti läpi vetykrakkaus, joka on toinen mahdollinen muovijätteen kemiallisen kierrätyksen muoto sekä muovijätteen poltto, jolla saadaan lämpöenergiaa.

6.1 Vetykrakkaus

Muovijätteen vetykrakkaus perustuu muovijätteen C-C sidosten pilkkomiseen kuumissa olosuhteissa ja vetykaasun läsnä ollessa, jolloin vapaat vetyatomit muodostavat sidoksen näihin hiiliin. Vetykrakkauksen aikana siis tapahtuu hydraus, joka voidaan toteuttaa samanaikaisesti tai peräkkäisenä prosessina. (Scherzer, Gruia 1996)

Vetykrakkaukseen tarvittava vety saadaan yleensä maakaasusta. Höyryreformointi on yleisin menetelmä, jolla maakaasusta erotetaan vety. Menetelmällä saadaan paras H₂/CO suhde, noin 3:1, mutta myös päästöjä syntyy enemmän. (Holladay et al. 2009)

Vetykrakkaus tuottaa tyydyttyneitä hiilivetyjä, koska mahdolliset kaksois- tai kolmoissidokset katkeavat helpommin kuin yksinkertaiset kovalenttiset sidokset (Moisio-Mosiewski et al. 2007). Tämä on hyvä asia etenkin, kun tavoitellaan nestemäistä polttoainetta. Tällöin tuotteita voidaan käyttää polttoaineena vähemmällä jatkojalostuksella. (Munir et al. 2018)

Vetykrakkausprosessissa muovijäte depolymeroidaan noin 150–450°C lämpötilassa ja 2–15 MPa paineessa (Munir et al. 2018, Garforth et al. 2004). Vetykrakkaus vaatii siis matalamman lämpötilan kuin pyrolyysi, mutta korkeamman paineen. Vetykrakkaus voi olla termistä tai katalyyttistä. Usein suositaan katalyyttistä vetykrakkausta, jolloin vedyn additio on tehokkaampaa. Katalyytillä on oltava kantajana vahva happo, esimerkiksi HZSM-5, joka on kyllästetty metallilla, joka voi olla platina. Katalyytin happo-osa edistää krakkausta, ja metalli puolestaan tehostaa hydrausta. (Munir et al. 2018)

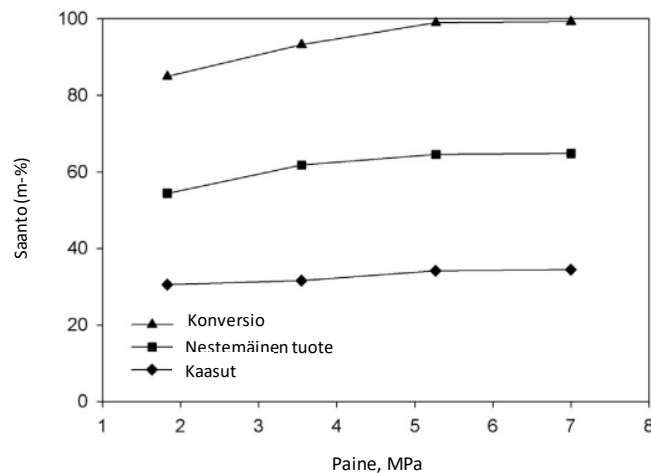
Muovijätettä voidaan prosessoida pelkästään vetykrakkausprosessissa, tai se voidaan toteuttaa kaksivaiheisena prosessina, ensin prosessoida termistesti esim. pyrolyysissä, jonka jälkeen tuotteet syötetään vetykrakkaukseen. Periaatteena tämä toimii samalla tavalla kuin pyrolyysin ja leijukatalyyttisen krakkauksen yhdistelmä. Tällä tavalla saadaan edelleen parannettua tuotteen laatua, mutta kustannukset ovat huomattavasti suuremmat. Katalyytin deaktivoituminen vähentyy kaksivaiheisessa prosessissa, koska mm. mahdollisesta PVC muovista syntyvän kloorin määrä on pienempi ensimmäisen vaiheen jälkeen, jossa kloorinpoisto voidaan suorittaa. (Munir et al. 2018)

6.1.1 Katalyytin ja toimintaparametrien vaikutus tuotteisiin

Asioita, jotka vaikuttavat muovijätteen vetykrakkausprosessin tuotteisiin ovat hyvin samankaltaisia kuin pyrolyysissä. Sopivalla katalyytillä, kuten zeoliitillä tuotteena saadaan pienempiä molekyyliä ja vähemmän alkeeneja, joten nestemäisen tuotteen laatu paranee merkittävästi. Katalyytillä saadaan laskettua tarvittavaa lämpötilaa sekä viipymäaika, jolloin energiantarve laskee. Ongelmana kuitenkin on katalyytin deaktivoituminen muovijätteen epäpuhtauksien seurauksena. Katalyytin käytössä on edelleen haasteena keksiä keinoja, jotta

deaktivoitumista ei tapahdu. Sopivalla katalyytillä muovijätteen vetykrakkausta voitaisiin pitää kannattavana teollisessa mittakaavassa. (Munir et al. 2018)

Vedyn paineella voidaan vaikuttaa merkittävästi konversioon, saantoon ja tuotteen laatuun. Kuitenkaan vedyn paineen vaikutusta ei olla tutkittu yhtä paljon kuin muita parametrejä muovijätteen vetykrakkauksen yhteydessä. Tämä johtuu siitä, että vedyn paine ei vaikuta ainakaan konversioon merkittävästi, kun ylitetään noin 6 MPa paine. Munir (2018) havaitsi tutkiessaan vedynpaineen vaikutusta tuotteisiin, että tuotteen laatu paranee paineen kasvaessa yli 6 MPa, jolloin voi olla hyötyä operoida korkeammassakin paineessa. Tällöin luonnollisesti energiantarve ja kustannukset kasvavat. Lähtökohtaisesti voidaan olettaa, että optimaalinen vedyn paine on 2–6 MPa. Kuvassa 10 on esitetty paineen vaikutus konversioon, nestemäisen tuotteen ja kaasujen saantoon. (Munir et al. 2018)

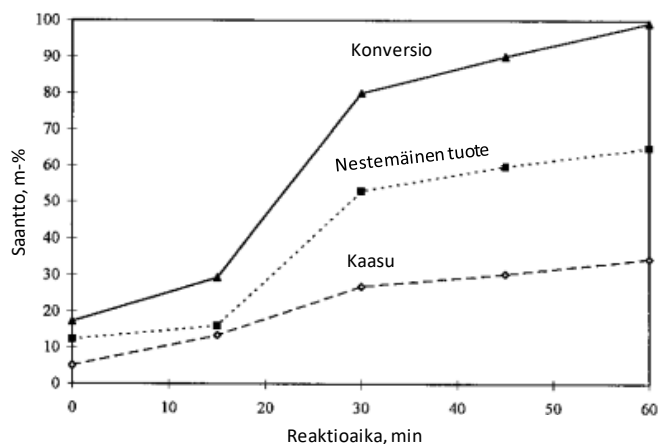


Kuva 10. Paineen vaikutus tuotteiden saantoon ja konversioon. Muovina käytettiin seosta, joka koostui suurimmaksi osaksi HDPE muovista. Katalyyttinä käytettiin Ni/HSiAl. Reaktorin tilavuus oli 27 cm³, lämpötila 375°C, viipymäaika 60 min, syötön ja katalyytin suhde oli 4:1. Muokattu (Ding et al. 1997, Munir et al. 2018).

Viipymäajalla voidaan myöskin vaikuttaa muovijätteen hajoamiseen, laatuun ja saantoon. Tämä tekee viipymäajasta tärkeän tekijän optimoitaessa reaktio-olosuhteita vetykrakkausprosessissa. Viipymäaika riippuu pitkälti käytetystä lämpötilasta ja katalyytistä. Käytännössä, kun tavoitellaan nestemäistä tuotetta korkeassa lämpötilassa ja aktiivisen katalyytin kanssa

reaktioaika kannattaa pitää alle 30 min, koska pidemmässä reaktioajassa kaasumaista tuotetta alkaa muodostumaan enemmän ja nestemäistä vähemmän. Alhaisemmassa lämpötilassa tai vähemmän aktiivisen katalyytin kanssa nestemäisen tuotteen saanto kasvaa hitaasti reaktioajan kasvaessa. (Munir et al. 2018)

Ding et al. (1997) tutkivat reaktioajan vaikutusta lämpötilassa 375°C ja 7 MPa paineessa. He havaitsivat, että kaasun määrä kasvoi lähes lineaarisesti reaktioajan kasvaessa, kuitenkin hieman nopeammin alle 30 min puolella. Konversio ja nestemäisen tuotteen saanto kasvoi merkittävästi noin 15–30 min välillä, jonka jälkeen kasvu oli lähes lineaarista näidenkin osalta. Kuvassa 11 on esitetty heidän kokeistansa saadut tulokset. (Ding et al. 1997)

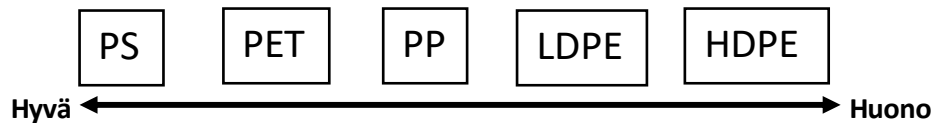


Kuva 11. Reaktioajan vaikutus konversioon, nestemäisen tuotteen ja kaasujen saantoon. Muokattu (Ding et al. 1997)

Lämpötilan vaikutus on tietysti yksi merkittävimmistä tekijöistä, joka vaikuttaa konversioon ja tuotteiden saantoon. Lämpötilan vaikutusta on tutkittu eniten. Korkeammassa lämpötilassa kaasuja muodostuu enemmän, sillä luonnollisesti krakkaus vahvistuu ja kevyempiä hiilivetyjä muodostuu enemmän. Vastaavasti nestemäisen tuotteen saanto kasvaa lämpötilan kasvaessa tiettyyn pisteeseen saakka, jonka jälkeen saanto pienenee, kun kaasuja alkaa muodostumaan enemmän. Täten lämpötilaa noin 370–400°C pidetään optimaalisena. Kuvasta 11 nähdään, että

lämpötilassa 375°C nestemäistä tuotetta saadaan noin kaksi kertaa enemmän kuin kaasuja. (Munir et al. 2018)

Useita muoveja ja niiden vaikutusta tuotteisiin on tutkittu vetykrakkauksen yhteydessä. Munir et al. (2018) keräsivät tietoa useista kokeellisista töistä, ja asettivat lähes kaikki yleisimmät muovit järjestykseen niiden hajoamisen perusteella (Kuva 12). Nestemäisen tuotteen saanto näyttäisi vaikuttavan tähän järjestykseen merkittävästi, sillä järjestys menee myös nestemäisen tuotteen saannon mukaan. Muoviseoksien vetykrakkauksen yhteydessä on havaittu merkittävää vuorovaikutusta, joten raaka-aineen tarkka koostumus on entistä tärkeämpää selvittää ennen syöttämistä prosessiin. (Munir et al. 2018)



Kuva 12. Muovien soveltuvuusjärjestys vetykrakkaukseen, kun tavoitellaan nestemäistä polttoainetta. (Munir et al. 2018)

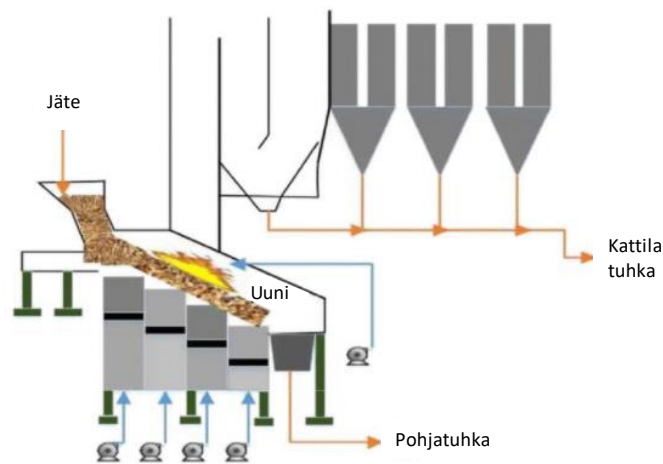
6.2 Poltto

Jätteenpoltto luokitellaan lämpökäsittelymenetelmiin. Muovijätteen poltosta päätuotteena saadaan lämpöä, jota voidaan muuttaa sähköksi. Muovit ovat yleensä osana kiinteää yhdyskuntajätettä eli sekajätettä, josta muovia on noin 7 %. Monet Euroopan maat kuten Suomi, Ruotsi ja Saksa käyttävät kiinteän yhdyskuntajätteen polttoa. Kuten aikaisemmin on mainittu, polttaminen on tähän mennessä ollut ylivoimaisesti yleisin menetelmä käsitellä muovijätettä. Jätteenpolton suurin hyöty on kaatopaikoille päätyvän jätteen tehokas vähentäminen. Muovijätteen polttaminen vähentää sen massaa 70–85 % ja tilavuutta 80–96 %, loput ovat siis tuhkaa, jota poltosta jää. Vaarana on kuitenkin ympäristölle haitalliset päästöt, kuten dioksiinit, typen oksidit (NO_x), rikin oksidit (SO_x), haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ja raskasmetallioksidit. Kuitenkin useita eri menetelmiä käytetään muovijätteen polttoon, koska se

on suhteellisen yksinkertainen tapa vähentää muovijätteen kasaantumista kaatopaikoille. (Al-Salem 2018)

Liikkuva arina (Kuva 13) on kaikista yleisin jätteen polttomenetelmä. Tässä yksikössä mahdollistetaan jätteen kulkeutuminen uunin läpi ja saavutetaan täydellisempi palaminen. Palamiseen tarvittava ilma syötetään uunin alta ja arinoiden läpi. Arinoiden läpi virtaava ilma jäähdyyttää arinoita pidentääkseen niiden kestoikää. Toinen ilmavirta tulee arinoiden yläpuolelta, jolloin saavutetaan paremmat olosuhteet turbulenttisella virtauksella ja ylimäärällä hapetta. (Al-Salem 2018)

Liikkuvan arinapolton käytössä syöttöä ei tarvitse esikäsitellä, kuten lajitella tai paloittaa. Toinen etu on suuri kapasiteetti, joka voi olla jopa 5000 tonnia muovijätettä päivässä. Lisäksi jätteen liikkuminen uunissa mahdollistaa tehokkaamman palamisen. Huomioitavaa kuitenkin on, että liikkuvat osat vaativat suurempia kustannuksia verrattuna paikoillaan olevaan arinaan, esimerkiksi kunnossapitoon liittyen. (Al-Salem 2018)



Kuva 13. Liikkuva arinapoltto. Muokattu (Al-Salem 2018, Lew 2020)

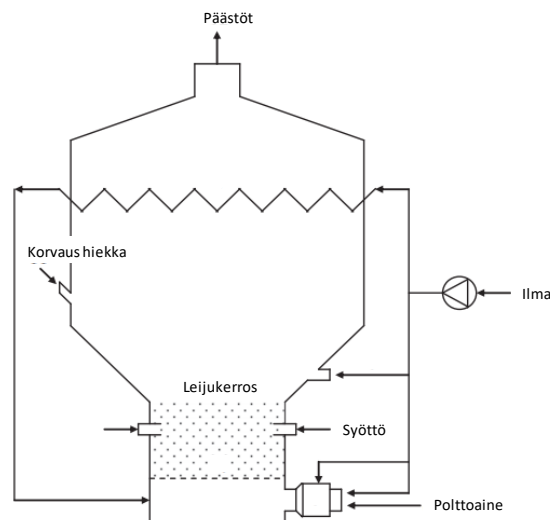
Paikoillaan oleva arina soveltuu pienemmän kapasiteetin tarpeisiin. Yksinkertaisin paikoillaan oleva yksikkö koostuu arinasta, joka on tuhkan keräysastian päällä. Jäte syötetään yläpuolelta tai sivusta, ja palamaton aines poistetaan vastakkaiselta puolelta. Tällä menetelmällä kunnossapitokustannukset ovat pienemmät. Kyseisessä laitteistossa ei kuitenkaan saavuteta

tarpeeksi korkeaa lämpötilaa hajottamaan dioksiineja, joten päästöjä aiheutuu paljon. Myöskään tehokkuus ei ole yhtä hyvä kuin liikkuvalla arinalla. (Al-Salem 2018)

Leijukerrosuunia (Kuva 14) voidaan myös käyttää muovijätteen polttamiseen (Al-Salem 2018). Samalla tavalla kuin pyrolyysissä leijukerrosreaktorissa, leijukerrosuunissa on väliaineena yleensä hiekka, joka mahdollistaa hyvän sekoittumisen ja tehokkaan lämmönsiirron.

Leijukerrosuunin käyttöä rajoittaa suurikokoisten jätteiden syöttö, joka on tarkan syötön koostumuksen kontrolloinnin kanssa mahdollisesti syynä leijukerrosuunin vähäiseen käyttöön. Tällöin joudutaan käyttämään murskainta, jotta suurikokoiset komponentit saadaan pienemmäksi. Jätettä syötetään jatkuvatoimisesti esimerkiksi syöttösuppilolla. Leijuttava ilma yleensä esilämmitetään, jotta saavutetaan parempi tehokkuus. Leijuttava ilma aiheuttaa voimakkaan sekoituksen hiekassa ja jätteessä, jolloin yhtenäinen lämpötila saavutetaan koko uunissa, joka on yleensä 650–750°C. (Al-Salem 2018)

Haitallisten päästöjen kannalta leijukerrosuunissa on huomioitu SO_x , NO_x ja HCl. Typen oksideja muodostuu vain lämpötilassa 1200–1400°C, joten tätä alhaisemmassa lämpötilassa typen oksideja ei tarvitse käsitellä. SO_x ja HCl päästöille voidaan käyttää sammutettua kalkkia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), jolloin muodostuneet kiinteät -sulfiitti, -sulfaatti ja kalsiumkloridi kerätään suodattimeen. (Al-Salem 2018)



Kuva 14. Leijukerrosuuni. Muokattu (Van de Velden et al. 2008)

6.3 Menetelmien vertailua

Edellä esitetyille menetelmille sopii parhaiten erityyppiset muovit. Pyrolyysi soveltuu parhaiten polyolefiineille, jotka Kuvan 12 mukaan eivät ole yhtä hyviä vetykrakkaukseen. Polttaminen puolestaan on tehokas tapa vähentää kaikkia muovityyppejä kaatopaikoilta. Tällöin jätettä ei tarvitse lajitella ja puhdistaa, mutta haittana on ympäristölle vaaralliset päästöt, joita pyrolyysistä ei niinkään synny.

Hiilidioksidipäästöt ovat tietysti väistämättömiä muovijätteen poltossa. Pyrolyysikään ei estä hiilidioksidipäästöjä, koska kun pyrolyysiöljyä tai siitä jatkojalostettuja polttoaineita poltetaan, vapautuu hiilidioksidia väistämättä. Myöskin pyrolyysiin tarvittava energia, johon todennäköisesti hyödynnetään pyrolyysikaasun polttoa, aiheuttaa hiilidioksidipäästöjä. Muovijätteen polttaminen aiheuttaa muitakin ilmansaasteita, kuten SO_x ja NO_x , joiden käsittely tuo lisäkustannuksia investointeihin ja käyttökustannuksiin. Jotta muovijätteen poltto voidaan suorittaa turvallisesti ihmisille ja ympäristölle, tarvitaan oikeaoppinen jätteiden käsittely. Polton jätteenä on tuhka, joka voi saastuttaa pohjaveden ja ympäristön laajalta alueelta (Al-Salem 2018).

Pyrolyysillä ja vetykrakkauksella voidaan tuottaa tuotteita, joiden lämpöarvo on suurempi, kuin muoveilla itsessään. Taulukossa 4 on esitetty muovien ja niistä valmistettujen pyrolyysiöljyjen lämpöarvoja, joita voi käyttää sellaisenaan tai jatkojalostaa esimerkiksi dieseliksi. Pyrolyysiöljyn saanto on tyypillisesti 70–95 m-% ja loput ovat hyödyllisiä kaasuja, kun taas muovijätteen poltto hyödyntää muovijätteestä 70–85 m-%. Täten pyrolyysituotteiden lämpöarvojen lisäksi myös saanto on suurempi. Olettaen, että polttamiseen kuluva energia vastaa pyrolyysiin kuluva energiaa, pyrolyysin kokonaistaloudellisuus on ylivertainen (Taulukko 4). Tämän takia, mikäli muovijäte on mahdollista lajitella, olisi käytettävä muita keinoja kuin polttaminen, jotta mahdollisimman suuri energiamäärä saadaan talteen. Pyrolyysin energiatehokkuutta parantaa sekin, että kaasumaisia sivutuotteita voidaan suoraan käyttää pyrolyysin energianlähteenä ja sivutuotteiden määrään voidaan suhteellisen helposti vaikuttaa muuttamalla toimintaparametreja.

Pyrolyysissä on kuitenkin omia käytännönongelmia. Tarvitaan todella tarkasti lajiteltua ja puhdasta muovijätettä, jotta laadukasta tuotetta voidaan valmistaa. Esimerkiksi kloorin läsnäolo

huonontaa tuotteen laatua merkittävästi sen syövyttävyyden takia (Al-Salem 2018). Nämä esikäsittelyt tuovat suuria lisäkustannuksia jo suurien investointikustannuksien päälle.

Taulukko 4. Muovien ja niistä valmistettujen pyrolyysiöljyjen lämpöarvot sekä raaka-ainekiloihin suhteutettu energian määrä. (Al-Salem 2018)

	Pyrolyysiöljy [MJ/kg]	per 1 kg muovia (80 m-% saanto) [MJ/kg]	Poltto [MJ/kg]	per 1 kg muovia (80 m-% saanto) [MJ/kg]
PET	28,2	21,26	23,8	17,74
HDPE	40,5	31,1	22,6	16,78
PVC	21,1	15,58	19,1	13,98
LDPE	39,8	30,54	26,9	20,22
PP	40,8	31,34	44,1	33,98
PS	43	33,1	23,8	17,74

7 Johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin muovijätteen pyrolyysiä pyrolyysiöljyn valmistuksen näkökulmasta. Tietoa etsittiin kirjallisuudesta ja muiden tutkijoiden kokeellisista töistä. Otettiin selvää miten eri muovityypit ja prosessiolosuhteet vaikuttavat pyrolyysiöljyn saantoon ja laatuun. Lisäksi perehdyttiin lyhyesti kilpaileviin teknologioihin, vetykrakkaukseen ja polttoon. Vetykrakkaus on pyrolyysiin verrattuna vielä enemmän kehitysvaiheessa, eikä menetelmä ole käytössä ainakaan merkittävässä mittakaavassa.

Pyrolyysiöljyn saantoon ja laatuun vaikuttavat monet tekijät. Suurin vaikutus on muovityypillä, joka määrää pyrolyysiöljyn kemiallisen koostumuksen ja saannon. Muovijätteen puhtaus ja lajittelu vaikuttavat tuotteiden laatuun merkittävästi, joten näitä prosesseja on kehitettävä, jotta pyrolyysilaitoksilla olisi jatkuvaa ja tasalaatuista raaka-ainetta. Optimaalisimmat muovit ovat polyolefiinit, joita muovijätteessä on eniten. Polyolefiinien pyrolyysi tuottaa puhdasta ja laadukasta pyrolyysiöljyä. Polyolefiinejä ei tarvitse erottaa toisistaan esikäsittelyn yhteydessä, koska kaikilla polyolefiineillä on lähes samankaltaiset ominaisuudet. Tämä tekee niiden käsittelystä kustannustehokkaampaa.

Reaktorin valinnassa on tärkeä huomioida muovijätteen huono lämmönjohtavuus. Monet tutkijat ovat valinneet jatkuvatoimisen leijukerosreaktorin muovijätteen pyrolyysiin, sillä siinä saavutetaan hyvä lämmön- ja aineensiirto. Toinen hyvä vaihtoehto on rumpu-uuni, joka ei vaadi yhtä paljon esikäsitelyä, kuten muovijätteen silpomista pienemmäksi. Rumpu-uuni on myös simppelempi ja vaatii vähemmän investointikustannuksia. Katalyytin käyttö on vahvasti suositeltavaa reaktorista riippumatta, sillä tuotteen laatu paranee merkittävästi. Lämpötilan on oltava 420–480°C. Korkeammassa lämpötilassa kaasujen muodostuminen kasvaa liikaa.

Polttomoottoreihin suunnattuja polttoaineita, kuten diesel ja bensiini on mahdollista valmistaa pyrolyysiöljystä, mutta niissä on eroavaisuuksia perinteisiin polttoaineisiin. Lisää tutkimusta olisi tarpeellista tehdä muovijätteestä valmistettujen polttoaineiden toiminnasta polttomoottoreissa.

Muovijätteen kierrätystä olisi tehostettava, sillä muoveilla on todella suuri kysyntä ja muovituotanto todennäköisesti jatkaa nopeaa kasvua. Pyrolyysi voisi olla merkittävä tekijä edistämässä muovijätteen kierrättämistä luomalla jätteestä hyödyllisiä tuotteita. Pyrolyysin tuotteista saataisiin enemmän energiaa talteen kuin polttamalla. Pyrolyysi ei ratkaise ongelmia liittyen hiilidioksidipäästöihin. Voisi sanoa, että pyrolyysi jopa kiihdyttäisi hiilidioksidipäästöjä. Toisaalta pyrolyysituotteiden lämpöarvo on suurempi kuin poltettaessa suhteessa hiilidioksidipäästöihin. Lisäksi pyrolyysiöljy vähentäisi fossiilisten polttoaineiden käyttöä.

Muovijätteen pyrolyysi on lupaava menetelmä, jota ei vielä olla otettu merkittävästi käyttöön. Siirtyminen muovijätteen kemialliseen kierrätykseen vaatii suuria investointikustannuksia, joten nopeaa siirtymistä tuskin nähdään. Olemassa olevien öljynjalostamoiden voisi olla kannattavaa investoida näihin, vaikka menetelmä voi olla haastava. Tämä edistäisi muovijätteeseen liittyvän globaalin ongelman ratkaisemista ja olemassa olevia laitteita voitaisiin käyttää pyrolyysiöljyn jatkojalostukseen.

8 Lähteet

ABNISA, F., SAHU, J.N. and Wan Daud, 2013. Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 33, no. 3 [viewed Feb 1, 2021], pp. 1026-1033. Available from: <https://aiche-onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/full/10.1002/ep.11850> ISSN 1944-7442. DOI 10.1002/ep.11850.

ABNISA, F. and Wan Daud, 2014. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, /11/01, vol. 87 [viewed Feb 1, 2021], pp. 71-85. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S019689041400630X> ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2014.07.007.

ABOULKAS, A., EL HARFI, K. and EL BOUADILI, A., 2010. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, /07/01, vol. 51, no. 7 [viewed Feb 1, 2021], pp. 1363-1369. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0196890409005238> ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2009.12.017.

AGUADO, J., SERRANO, D.P. and ESCOLA, J.M., 2006. Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, March 24, [viewed Feb 24, 2021], pp. 73-110. Available from: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1002/0470021543.ch3> ISSN 9780-470021545. DOI 10.1002/0470021543.ch3.

AHMAD, I., ISMAIL KHAN, M., ISHAQ, M., KHAN, H., GUL, K. and AHMAD, W., 2013. Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, /12/01, vol. 98, no. 12 [viewed Feb 1, 2021], pp. 2512-2519. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0141391013002978> ISSN 0141-3910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.009.

Al-Salem, 2019. Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection*, July 1, vol. 127 [viewed Jan 17, 2021], pp. 171-179. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019303295> ISSN 0957-5820. DOI 10.1016/j.psep.2019.05.008.

Al-Salem., 2018. *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. San Diego: Elsevier Science & Technology Books ISBN 9780128131404.

Al-Salem, ANTELAVA, A., CONSTANTINOU, A., MANOS, G. and DUTTA, A., 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of*

Environmental Management, /07/15, vol. 197 [viewed Jan 3, 2021], pp. 177-198. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0301479717302992> ISSN 0301-4797. DOI 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.

Al-Salem, LETTIERI, P. and BAEYENS, J., 2010. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, /02/01, vol. 36, no. 1 [viewed Feb 13, 2021], pp. 103-129. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0360128509000446> ISSN 0360-1285. DOI 10.1016/j.peccs.2009.09.001.

ARENA, U. and MASTELLONE, M.L., 2006. Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes. In: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics* John Wiley & Sons, Ltd [viewed Jan 16, 2021], pp. 435-474. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470021543.ch16> ISBN 9780470021545.

ARENA, U. and MASTELLONE, M.L., 2001. The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste. *Powder Technology*, /10/08, vol. 120, no. 1-2 [viewed Feb 13, 2021], pp. 127-133. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S003259100100359X> ISSN 0032-5910. DOI 10.1016/S0032-5910(01)00359-X.

British Plastics Federation., 2015. *Polyvinyl Chloride PVC*. Available from: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pvc.aspx#Raw%20Materials>.

BUTLER, E., DEVLIN, G. and MCDONNELL, K., 2011. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste and Biomass Valorization*, /08/01, vol. 2, no. 3 [viewed Jan 19, 2021], pp. 227-255. Available from: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/article/10.1007/s12649-011-9067-5> ISSN 1877-265X. DOI 10.1007/s12649-011-9067-5.

ÇEPELIOĞULLAR, Ö and PÜTÜN, A.E., 2013. *Utilization of Two Different Types of Plastic Wastes from Daily and Industrial Life*.

CHIN, B.L.F., YUSUP, S., AL SHOAIBI, A., KANNAN, P., SRINIVASAKANNAN, C. and SULAIMAN, S.A., 2014. Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, Nov, vol. 87, pp. 746-753. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.043> CrossRef. ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2014.07.043.

DING, W., LIANG, J. and ANDERSON, L.L., 1997. Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica–Alumina-Supported Ni and Ni–Mo Sulfides. *Energy & Fuels*, November 1, vol. 11, no. 6 [viewed Mar 26, 2021], pp. 1219-1224. Available from: <https://pubs-acsc-org.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1021/ef970051q> ISSN 0887-0624. DOI 10.1021/ef970051q.

FU, P., BAI, X., YI, W., LI, Z. and LI, Y., 2018. Fast pyrolysis of wheat straw in a dual concentric rotary cylinder reactor with ceramic balls as recirculated heat carrier. *Energy Conversion and Management*, /09/01, vol. 171 [viewed Jan 23, 2021], pp. 855-862. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0196890418306435> ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2018.06.035.

GAO, F., 2010. Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels, January 1, [viewed May 6, 2021].

GARFORTH, A.A., ALI, S., HERNANDEZ-MARTINEZ, J. and AKAH, A., 2004. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, /12/01, vol. 8, no. 6 [viewed Mar 24, 2021], pp. 419-425. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1359028605000203> ISSN 1359-0286. DOI 10.1016/j.cossms.2005.04.003.

GEYER, R., JAMBECK, J.R. and LAW, K.L., 2017. Supplementary Materials for Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv*, vol. 3, pp. 1700782 DOI 10.1126/sciadv.1700782.

GRAUSE, G., BUEKENS, A., SAKATA, Y., OKUWAKI, A. and YOSHIOKA, T., 2011. Feedstock recycling of waste polymeric material. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 13, pp. 265-282. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10163-011-0031-z>.

HEIKKINEN, J.M., HORDIJK, J.C., DE JONG, W. and SPLIETHOFF, H., 2004. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 883-900. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001> CrossRef. ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2003.12.001.

HIDAYAH, N. and Syafrudin, 2018. A Review on Landfill Management in the Utilization of Plastic Waste as an Alternative Fuel. Available from: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183105013> DOI 10.1051/e3sconf/20183105013.

HOLLADAY, J.D., HU, J., KING, D.L. and WANG, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, /01/30, vol. 139, no. 4 [viewed May 7, 2021], pp. 244-260. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0920586108004100> ISSN 0920-5861. DOI 10.1016/j.cattod.2008.08.039.

HONG, M. and CHEN, E.Y.-., 2017. *Chemically recyclable polymers: A circular economy approach to sustainability*. Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry ISBN 1463-9262.

HONG, S.-., OH, S.C., LEE, H.-. and KIM, H.T., 1999. A Study on the pyrolysis characteristics of poly(vinyl chloride).

JUNG, S., CHO, M., KANG, B. and KIM, J., 2010. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, /03/01, vol. 91, no. 3 [viewed Feb 1, 2021], pp. 277-284. Available from: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S037838200900321X> ISSN 0378-3820. DOI 10.1016/j.fuproc.2009.10.009.

KAMINSKY, W., PREDEL, M. and SADIKI, A., 2004. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, September 1, vol. 85, no. 3 [viewed Jan 19, 2021], pp. 1045-1050. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004001776> ISSN 0141-3910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002.

Kemiallinen kierrätys., 2016. *Kemiallinen kierrätys*. -02-11T18:47:40+00:00, Available from: <https://muovienkierratys.wordpress.com/kemiallinen-kierratys/>.

LEBLANC, R., 2019. *An Overview of Polypropylene Recycling*. Available from: <https://www.thebalancesmb.com/an-overview-of-polypropylene-recycling-2877863>.

Moving Grate Incineration: Preferred WTE Technology | BioEnergy Consult, 2020. -02-18T15:20:21Z [viewed Mar 29, 2021]. Available from: <https://www.bioenergyconsult.com/moving-grate-incineration/>.

LI, A.M., LI, X.D., REN, Y., CHI, Y., YAN, J.H. and CEN, K.F., 1999. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /06/01, vol. 50, no. 2 [viewed Jan 23, 2021], pp. 149-162. Available from: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S016523709900025X> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/S0165-2370(99)00025-X.

LÓPEZ, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B.M., LARESGOITI, M.F., ADRADOS, A. and TORRES, A., 2011a. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Management*, /09/01, vol. 31, no. 9-10 [viewed Jan 24, 2021], pp. 1973-1983. Available from: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0956053X11002637> ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2011.05.021.

LÓPEZ, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B.M., LARESGOITI, M.F. and ADRADOS, A., 2011b. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, vol. 173, no. 1, pp. 62-71. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037> CrossRef. ISSN 1385-8947. DOI 10.1016/j.cej.2011.07.037.

LOPEZ, G., ARTETXE, M., AMUTIO, M., BILBAO, J. and OLAZAR, M., 2017. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and

chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, June 1, vol. 73 [viewed Jan 19, 2021], pp. 346-368. Available from:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117301521> ISSN 1364-0321. DOI 10.1016/j.rser.2017.01.142.

LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A., DE MARCO, I., CABALLERO, B.M., LARESGOITI, M.F. and ADRADOS, A., 2012. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /07/01, vol. 96 [viewed Jan 13, 2021], pp. 54-62. Available from: [https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237012000538](https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237012000538) ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2012.03.004.

MAIO, F.D., REM, P., HU, B., SERRANTI, S. and BONIFAZI, G., 2010. The W2Plastics Project: Exploring the Limits of Polymer Separation. *The Open Waste Management Journal*, /12/14, vol. 3, no. 1 [viewed Jan 24, 2021]. Available from: <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOWMJ-3-90>.

MALPASS, D.B., 2010. *Introduction to industrial polyethylene properties, catalysts, processes*. Salem, MA: Scrivener ISBN 1-282-70811-2.

MARCILLA, A., BELTRÁN, M.I. and NAVARRO, R., 2009. Journal of analytical and applied pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, no. 1, pp. 14-21. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009000278> ISSN 0165-2370.

MARCILLA, A., GARCIA-QUESADA, J.C., SÁNCHEZ, S. and RUIZ, R., 2005. Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /08/01, vol. 74, no. 1-2 [viewed Feb 16, 2021], pp. 387-392. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237004001044> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2004.10.005.

MAŠEK, O., 2016. *Biochar in thermal and thermochemical biorefineries—production of biochar as a coproduct*.

MASTRAL, F.J., ESPERANZA, E., BERRUECO, C., JUSTE, M. and CEAMANOS, J., 2003. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air?nitrogen mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /10/01, vol. 70, no. 1 [viewed Mar 17, 2021], pp. 1-17. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237002000682> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/S0165-2370(02)00068-2.

MEYS, R., FRICK, F., WESTHUES, S., STERNBERG, A., KLANKEMAYER, J. and BARDOW, A., 2020. Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the

environmental potential of chemical recycling. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092134492030327X>.

MIANDAD, R., BARAKAT, M.A., ABURIAZAIZA, A.S., REHAN, M. and NIZAMI, A.S., 2016. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, /07/01, vol. 102 [viewed Feb 16, 2021], pp. 822-838. Available from:
<https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0957582016301082> ISSN 0957-5820. DOI 10.1016/j.psep.2016.06.022.

MILNE, B.J., BEHIE, L.A. and BERRUTI, F., 1999. Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, July 1, vol. 51, no. 1 [viewed Jan 20, 2021], pp. 157-166. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237099000145> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/S0165-2370(99)00014-5.

MOISIO-MOSIEWSKI, J., WARZALA, M., MORAWSKI, I. and DOBRZANSKI, T., 2007. High-pressure catalytic and thermal cracking of polyethylene. *Fuel Processing Technology*, /04/01, vol. 88, no. 4 [viewed Mar 24, 2021], pp. 359-364. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0378382006001688> ISSN 0378-3820. DOI 10.1016/j.fuproc.2006.10.009.

MUNIR, D., IRFAN, M.F. and USMAN, M.R., 2018. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, /07/01, vol. 90 [viewed Mar 24, 2021], pp. 490-515. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1364032118301266> ISSN 1364-0321. DOI 10.1016/j.rser.2018.03.034.

MURATA, K., SATO, K. and SAKATA, Y., 2004. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /06/01, vol. 71, no. 2 [viewed Feb 16, 2021], pp. 569-589. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237003001505> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2003.08.010.

Polyolefin - We explain Polyolefins for you., 2017. [viewed Jan 26, 2021]. Available from:
<https://www.materials-talks.com/blog/2017/03/26/what-are-polyolefins/>.

OLSEN, T., 2014. The Most Beneficial Technical ChemE Skills.

ONWUDILI, J.A., INSURA, N. and WILLIAMS, P.T., 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, November 1, vol. 86, no. 2 [viewed Jan 19, 2021], pp. 293-303. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009001119> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2009.07.008.

ONWUDILI, J.A., INSURA, N. and WILLIAMS, P.T., 1979. Journal of analytical and applied pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 293-303. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009001119> ISSN 0165-2370.

PANDA, A.K., SINGH, R.K. and MISHRA, D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, /01/01, vol. 14, no. 1 [viewed Feb 13, 2021], pp. 233-248. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1364032109001439> ISSN 1364-0321. DOI 10.1016/j.rser.2009.07.005.

PARK, S.S., SEO, D.K., LEE, S.H., YU, T. and HWANG, J., 2012. Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /09/01, vol. 97 [viewed Feb 1, 2021], pp. 29-38. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237012001234> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/j.jaap.2012.06.009.

PlasticsEurope., 2020. *Plastics - the Facts 2020*. Available from: https://www.plasticseurope.org/download_file/force/4261/181.

PlasticsEurope. *WHAT ARE PLASTICS?* Available from: <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics>.

QURESHI, M.S., OASMAA, A., PIHKOLA, H., DEVIATKIN, I., TENHUNEN, A., MANNILA, J., MINKKINEN, H., POHJAKALLIO, M. and LAINE-YLIJOKI, J., 2020. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237019308241>.

RAGAERT, K., LAURENS, D. and VAN GEEM, K., 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, /11/01, vol. 69 [viewed Mar 3, 2021], pp. 24-58. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0956053X17305354> ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2017.07.044.

RAHIMI, A. and GARCÍA, J.M., 2017. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, -06-07, vol. 1, no. 6 [viewed Dec 26, 2020], pp. 1-11. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41570-017-0046> ISSN 2397-3358. DOI 10.1038/s41570-017-0046.

RODRIGUEZ, E., GUTIERREZ, A., PALOS, R., VELA, F.J., AZKOITI, M.J., ARANDES, J.M. and BILBAO, J., 2020. Co-cracking of high-density polyethylene (HDPE) and vacuum gasoil (VGO) under refinery conditions. *Chemical Engineering Journal*, /02/15, vol. 382

[viewed Mar 6, 2021], pp. 122602. Available from: [https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1385894719320054](https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1385894719320054) ISSN 1385-8947. DOI 10.1016/j.cej.2019.122602.

RODRIGUEZ, E., GUTIERREZ, A., PALOS, R., VELA, F., J, ARANDES, J.M. and BILBAO, J., 2019. Fuel production by cracking of polyolefins pyrolysis waxes under fluid catalytic cracking (FCC) operating conditions. *Waste Management*, /06/15, vol. 93 [viewed Mar 6, 2021], pp. 162-172. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0956053X19302971> ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2019.05.005.

SADEGHBEIGI, R., 2012. *Fluid catalytic cracking handbook an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. 3rd ed. Oxford, UK ;: Elsevier/Butterworth-Heinemann ISBN 1-283-41026-5.

SCHEIRS, J., 2006. Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, March 24, [viewed Feb 13, 2021], pp. 381-433. Available from: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1002/0470021543.ch15> ISSN 9780-470021545. DOI 10.1002/0470021543.ch15.

SCHERZER, J. and GRUIA, A.J., 1996. *Hydrocracking Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.

SCHIRMER, J., KIM, J.S. and KLEMM, E., 2001. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, /08/01, vol. 60, no. 2 [viewed Mar 3, 2021], pp. 205-217. Available from: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0165237000001972> ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/S0165-2370(00)00197-2.

SCHUBERT, T., LEHNER, M., KARNER, T., HOFER, W. and LECHLEITNER, A., 2019. Fuel processing technology. *Fuel Processing Technology*, vol. 193, pp. 204-211. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382018323725> ISSN 0378-3820.

SHARUDDIN, S.D.S., ABNISA, F., Wan Daud and AROUA, M.K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, May 1, vol. 115 [viewed Dec 31, 2020], pp. 308-326. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416300619> ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2016.02.037.

SILVA, L.P.d. and BARBOSA, E.F., 2013. *Polypropylene synthesis, applications and environmental concerns*. New York: Nova Publishers ISBN 1-62417-152-4.

SØRUM, L., GRØNLI, M.G. and HUSTAD, J.E., 2001. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, /07/01, vol. 80, no. 9 [viewed Feb 16, 2021], pp. 1217-1227.

Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0016236100002180> ISSN 0016-2361. DOI 10.1016/S0016-2361(00)00218-0.

SpecialChem., 2021. *Polyethylene applications*. [viewed May 4, 2021]. Available from: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>.

TALMADGE, M., KINCHIN, C., CHUM, H.L., PINHO, A.d.R., BIDDY, M., de Almeida, Marlon B. B and CASAVECHIA, L.C., 2021. Techno-economic analysis for co-processing fast pyrolysis liquid with vacuum gasoil in FCC units for second-generation biofuel production. *Fuel*, /06/01, vol. 293 [viewed Mar 6, 2021], pp. 119960. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0016236120329562> ISSN 0016-2361. DOI 10.1016/j.fuel.2020.119960.

THAHIR, R., ALTWAY, A., JULIASTUTI, S.R. and Susianto, 2019. Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*, /11/01, vol. 5 [viewed Feb 2, 2021], pp. 70-77. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S2352484718301562> ISSN 2352-4847. DOI 10.1016/j.egyr.2018.11.004.

The University of York., 2013. *Chemical reactors*. Available from: <https://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors.html>.

VAN DE VELDEN, M., DEWIL, R., BAEYENS, J., JOSSON, L. and LANSSENS, P., 2008. The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). *Journal of Hazardous Materials*, /02/28, vol. 151, no. 1 [viewed Mar 29, 2021], pp. 96-102. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0304389407007741> ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.05.056.

WILLIAMS, P.T. and BAGRI, R., 2004. Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, January 1, vol. 28, no. 1 [viewed Feb 2, 2021], pp. 31-44. Available from: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1002/er.949> ISSN 0363-907X. DOI 10.1002/er.949.

WILLIAMS, P.T. and WILLIAMS, E.A., 1999. Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels*, January 1, vol. 13, no. 1 [viewed Feb 3, 2021], pp. 188-196. Available from: <https://pubs-acrs-org.ezproxy.cc.lut.fi/doi/abs/10.1021/ef980163x> ISSN 0887-0624. DOI 10.1021/ef980163x.

ZANNIKOS, F., KALLIGEROS, S., ANASTOPOULOS, G. and LOIS, E., 2012. Converting Biomass and Waste Plastic to Solid Fuel Briquettes. *Journal of Renewable Energy*, /11/28, vol. 2013 [viewed Feb 1, 2021]. Available from: <https://www.hindawi.com/journals/jre/2013/360368/> ISSN 2314-4386. DOI <https://doi.org/10.1155/2013/360368>.

ZHANG, Y., JI, G., CHEN, C., WANG, Y., WANG, W. and LI, A., 2020. Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln. *Fuel Processing Technology*, /09/01, vol. 206 [viewed Jan 23, 2021], pp. 106455. Available from: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0378382020301508> ISSN 0378-3820. DOI 10.1016/j.fuproc.2020.106455.