



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

JÄTEMUOVIENTEN KONVERSSIO LIIKENTEEN POLTTOAINEEN RAAKA-AINEEKSI

Lotta Pulkkinen

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Joulukuu 2019



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

JÄTEMUOVIERN KONVERSIIO LIIKENTEEN POLTTOAINEEN RAAKA-AINEEKSI

Lotta Pulkkinen

Ohjaaja: Jani Kangas

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Joulukuu 2019

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Pulkkinen, Lotta		Työn ohjaaja yliopistolla Kangas J, tutkijatohtori.	
Työn nimi Jätemuovien konversio liikenteen polttoaineen raaka-aineeksi			
Opintosuunta	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Joulukuu 2019	Sivumäärä 36 s., 1 liite.
<p>Tiivistelmä</p> <p>Maailmanlaajuisen jätemuoviongelman ratkaisemisen yhtenä vaihtoehtona on hyödyntää jätemuoveja liikenteen polttoaineiden valmistuksessa ja näin fossiilisen raakaöljyn korvaajana. Muovia valmistettiin vuonna 2018 maailmanlaajuisesti 359 miljoonaa tonnia, josta suurin osa päätyy ennemmin tai myöhemmin jätteeksi.</p> <p>Tässä työssä tehdyssä kirjallisuuskatsauksessa on vertailtu liikenteen polttoaineen raaka-aineena käytetyn fossiilisen raakaöljyn sekä jätemuovien kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, joiden perusteella jätemuovien konversio liikenteen polttoaineeksi olisi mahdollista. Kirjallisuuskatsauksessa on myös eritelty yleisimmin käytettyjä jätemuovien nesteytysmenetelmiä. Menetelmien perusteella saatujen muoviöljyjen ominaisuuksia on vertailtu sekä toisiinsa, että raakaöljyn ominaisuuksiin. Työssä on kerrottu jätemuovien polttoaineeksi jalostamisen tämän hetkisiä suurimpia haasteita.</p> <p>Kirjallisuuskatsauksessa vertailtujen fossiilisen raakaöljyn ja muovien ominaisuudet ovat kemiallisesti samankaltaiset, joten jätemuovin muuntaminen polttoaineeksi olisi periaatteessa mahdollista. Muoveihin lisätään kuitenkin painoltaan jopa 70 % täyte- ja lisäaineita, joiden läsnäolo raaka-ainevirrassa aiheuttaa lisäkustannuksia jatkojalostusprosessiin.</p> <p>Jätemuovien nesteytykseen on kirjallisuudessa esitetty kolmea eri menetelmää: termistä pyrolyysia, katalyyttistä pyrolyysia ja kuumavesinesteytystä. Katalyytin käyttäminen pyrolyysissa laskee tarvittavaa prosessilämpötilaa ja tuottaa halutumpia hiilivetyjakeita, joskin nestemäinen öljysaanto jää pienemmäksi kuin termisessä pyrolyysissa. Kuumavesinesteytys on tuottanut tutkimuksissa hyviä öljysaantoja ja menetelmä sallii raaka-ainevirran kosteuden. Katalyyttinen pyrolyysi ja kuumavesitekniikka tuottavat muoviöljyyn enemmän olefiineja, kun toisaalta termisen pyrolyysin tuottaa enemmän parafiineja ja nafteneja.</p> <p>Useista tutkimuksista ja koelaitoksista huolimatta jätemuovien konversiossa on vielä paljon haasteita. Raaka-ainevirrassa oleva PVC sekä muovien lisäaineiden aiheuttavat klooriyhdisteet täytyy poistaa prosessista jo varhaisessa vaiheessa, mikä on haasteellista. Useiden tutkimusten mukaan prosessit vaativat vielä paljon tutkimusta, jotta ne vakiintuisivat ja kaupallistuisivat.</p>			
Muita tietoja			

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO	5
2 RAAKAÖLJY POLTTOAINEEN RAAKA-AINEENA	6
3 JÄTEMUOVI RAAKA-AINEENA	9
4 JÄTEMUOVIEEN NESTEYTYSMENETELMÄT	14
4.1 Terminen pyrolyysi	14
4.2 Katalyyttinen pyrolyysi	17
4.3 Ali- ja ylikriittinen vesi	21
4.4 Teolliset prosessit	22
5 MUOVIÖLJYN OMINAISUUDET	25
6 HAASTEET JA TULEVAISUUDENNÄKYMÄT	29
7 YHTEENVETO	31
LÄHDELUETTELO	32

LIITTEET:

Liite 1. Muovien lisäainetaulukko.

MERKINNÄT JA LYHENTEET

<i>FAME</i>	<i>Fatty Acid Methyl Ester, Rasvahapon metyyliesteri</i>
<i>FCC</i>	<i>Fluid cracking catalyst, leijukatalyyttisessä krakkauksessa käytettävä katalyytti</i>
<i>HDPE</i>	<i>Suurtiheyspolyeteeni</i>
<i>HHV</i>	<i>Higher heating value, ylempi lämpöarvo</i>
<i>LDPE</i>	<i>Pientiheyspolyeteeni</i>
<i>MON</i>	<i>Motor octane number, Moottorioktaaniluku</i>
<i>PC</i>	<i>Polykarbonaatti</i>
<i>PE</i>	<i>Polyeteeni</i>
<i>PES</i>	<i>Polyeetterisulfoni</i>
<i>PET</i>	<i>Polyetyleenitereftalaatti</i>
<i>PP</i>	<i>Polypropaani</i>
<i>PPSU</i>	<i>Polyfenyylisulfoni</i>
<i>PS</i>	<i>Polystyreeni</i>
<i>PSU</i>	<i>Polysulfoni</i>
<i>PVC</i>	<i>Polyvinyylikloridi</i>
<i>RON</i>	<i>Research octane number, Tutkimusoktaaniluku</i>

1 JOHDANTO

Muovijäte on maailmanlaajuinen ja valtaisa ongelma. Muovijätteen kierrättäminen järkeviin tarkoituksiin on tämän hetken yksi tutkituimmista ja puhutuimmista aiheista niin ympäristön, kuin talouden näkökulmasta. Muovijätteen aiheuttamat ongelmat vesistöissä ja merissä, sekä muovin kulkeutuminen eläinten ja ihmisten elimistöihin on tunnistettu riski ekosysteemeille ja terveydelle. Kansainvälinen ympäristöjärjestö WWF on arvioinut, että maailman merissä on tällä hetkellä yli 150 miljoona tonnia muovirokkaa (WWF 2019). Lisäksi maailman terveysjärjestö WHO puolestaan totesi tutkimuksessaan, että 93 % pulloitetusta juomavedestä sisältää mikromuovia (Mason et al. 2018). Yksi tapa hyödyntää muovijätettä on tuottaa muovijätteestä muovioöljyä, joka soveltuu liikenteen polttoaineiden valmistuksen raaka-aineeksi. Muovijätteen hyödyntämistä polttoaineena ajaa maailmanlaajuinen energian kulutuksen kasvaminen ja vaihtoehtoisten energianlähteiden jatkuva etsiminen. Myös maailmanlaajuiset ilmastopöytäkirjoissa asetetut tavoitteet merkitsevät tarvetta vähentää liikenteen hiilidioksidipäästöjen leikkaamista ja fossiilisten polttoaineiden käyttöä. Kierrätysmuovista valmistettu polttoaine laskisi liikenteen polttoaineen hiilijalanjälkeä.

Muovijätteen hyödyntäminen liikenteen polttoaineen raaka-aineena on kaupallisesti käynnistymässä. Suomessa Neste Oy on ilmoittanut aloittaneensa yhteistyön brittiyhtiö ReNew ELP ja australialaisen Licellan kanssa jätemuoviraaka-aineen tiimoilta. Käyttämällä Licellan kehittämää ja patentoitua Cat-HTR™ tekniikkaa, Neste on asettanut tavoitteeksi hyödyntää miljoona tonnia muovijätettä öljynjalostuksen raaka-aineena vuoteen 2030 mennessä (Neste Oyj 2018).

Tässä työssä tehty kirjallisuuskatsaus käsittelee muovijätteen hyödyntämisen mahdollisuutta liikenteen polttoaineen raaka-aineena. Työ keskittyy esittelemään menetelmiä, joilla on jo saavutettu lupaavia tuloksia muovijätteen nesteyttämisessä jalostukseen kelpaavaan muotoon ja edelleen polttoaineeksi. Lisäksi tarkastellaan tuotetun muoviraakaöljyn ominaisuuksia verrattuna fossiiliseen raakaöljyyn, sekä muovijätteen polttoaineeksi jalostamisen ongelmia ja tulevaisuudennäkymiä.

2 RAAKAÖLJY POLTTOAINEEN RAAKA-AINEENA

Liikenteen polttoaineena käytetään maailmanlaajuisesti pääasiallisesti bensiiniä ja dieseliä, joita valmistetaan jalostamalla raakaöljyä. Muovien käytettävyyttä liikenteen polttoaineen valmistuksen raaka-aineena voidaan pohtia vertaamalla sen ominaisuuksia raakaöljyn ominaisuuksiin. Raakaöljy on nestemäinen seos, joka sisältää lukuisia eri hiilivety-yhdisteitä sekä pieniä määriä muita orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät rikkiä, happea, typpeä ja metalleja (Elkilani et al. 2010). Taulukossa 1 on esiteltynä raakaöljyn yleisimpiä alkuainepitoisuuksia.

Taulukko 1. Raakaöljyn alkuainepitoisuudet (Elkilani et al. 2010)

Alkuaine	Pitoisuus (massa-%)
Hiili	83,0-87,0
Vety	10,0-14,0
Rikki	0,005-6,0
Typpi	0,1-0,2
Happi	0,05-2,0
Nikkeli	<120 ppm
Vanadium	<1200 ppm

Raakaöljyn sisältämät hiilivedyt koostuvat pääasiassa kolmesta eri ryhmästä: alkaaneista (parafiinit) ja sykloalkaaneista (nafteenit), tyydyttymättömistä hiilivedyistä eli alkeeneista (olefiinit) ja alkyyneista (asetyleenit) sekä aromaattisista yhdisteistä eli bentseenirenkaan tai renkaita sisältäviä yhdisteitä (Elkilani et al. 2010). Raakaöljy sisältää eniten 60 % alifaattisia eli suoraketjuisia hiilyhdisteitä ja loppu osa eli 40 % koostuu rengasmaisista ja aromaattisista yhdisteistä. Öljy sisältää hiilivetyketjuista vähiten alkeeneja, niiden helposti reagoivien kaksoissidosten vuoksi. (Nowak et al. 2018)

Raakaöljystä voidaan tislaamalla ja erilaisten kemiallisten käsittelyjen avulla valmistaa polttomoottorissa käytettävää polttoainetta. Kuten taulukosta 1 voidaan huomata, raakaöljyn koostumus voi vaihdella paljonkin riippuen öljyn alkuperästä, eikä sille siten voi määrittää tiettyä koostumusta. Liikenteen polttoaineena käytön kannalta merkittävin raakaöljyn koostumuksen muuttuja on rikin osuuden suuri vaihtelu raakaöljyssä. Suurin

osa rikistä on poistettava raakaöljystä ennen kuin se soveltuu liikenteen polttoaineeksi. Käsittelyjen tarkoituksena on myös optimoida polttoaineen ominaisuudet esimerkiksi lisäämällä polttomoottorin kannalta parhaiten sopivien hiilivetyjen osuutta polttoaineessa. Bensiiniksi soveltuvien hiilivetyjen hiiliketjun pituudet ovat 4-12 hiilen välillä, kun taas dieselin hiilivetyketjujen pituus vaihtelee 12-20 välillä. Alla olevassa taulukossa 2 on esitetty bensiinin ja dieselin perusominaisuuksista hiiliketjujen pituus, tislausalue, tiheys ja lämpöarvot. Lämpöarvona on ilmoitettu myös ylempi lämpöarvo (HHV), joka on lämpöenergian määrä poltettavan aineen massayksikköä kohden, kun se palaa hapen ylimäärässä ja jäähtyy 25 °C lämpötilaan.

Taulukko 2. Bensiinin ja dieselin perusominaisuudet (Hästbacka 1992 s. 71, ACEA European Automobile Manufacturers Association 2016).

Polttoaine	Hiiliketjun pituus	Tislausalue	Tiheys	Ylempi lämpöarvo (HHV)	
		(°C)	(kg/dm ³)	(MJ/kg)	(MJ/l)
Bensiini	C ₄ -C ₁₂	30-210	0,85	45,8	33,7
Diesel	C ₁₂ -C ₂₀	170-360	0,75	45,5	36,9

Kuten taulukosta 2 voidaan todeta, bensiinin kiehumispiste eli tislausalueen alin lämpötila on siis huomattavasti matalampi kuin dieselin. Lisäksi bensiini on helpommin syttyvää, juuri sen sisältämien hiilivetyjen lyhyempien hiiliketjujen vuoksi. Palamisessa vapautuvan energian eli lämpöarvon osalta bensiini ja diesel eivät juurikaan eroa toisistaan (katso taulukko 2). Diesel on kuitenkin bensiiniä tiheämpää, minkä vuoksi se on polttoaineena energiatehokkaampaa.

Moottorin kestävyuden parantamiseksi ja palamisessa syntyvien haitallisten komponenttien määrän vähentämiseksi polttoaineille on myös lakiin kirjattuja vaatimuksia niiden nakutusominaisuuksista, tislautuvuudesta ja erilaisten yhdisteiden pitoisuuksista. Oktaaniluvut RON eli *tutkimusoktaaniluku* ja MON eli *moottorioktaaniluku* kuvaavat sitä, kuinka paljon puristusta bensiini kestää syttymättä itsestään. Liian pienet RON- ja MON-luvut aiheuttavat hallitsematonta palamista, jolloin moottori alkaa paineiskujen vaikutuksesta niin sanotusti nakuttamaan. RON-luku kuvaa nakutuskestävyyttä kevyessä ajossa, ja pienempi MON-luku raskaassa kuormituksessa (Neste Oyj 2016). Dieselille on määritelty vastaavasti *setaaniluku*, joka

kertoo kuinka nopeasti diesel-polttoaine syttyy palotilaan ruiskuttamisesta. Bensiiniltä ja dieseliltä vaadittuja ominaisuuksia EU:n alueella on esitetty taulukoissa 3 ja 4.

Taulukko 3. Bensiinin lakisääteiset laatuvaatimukset EU-direktiivissä (European Parliament 2009).

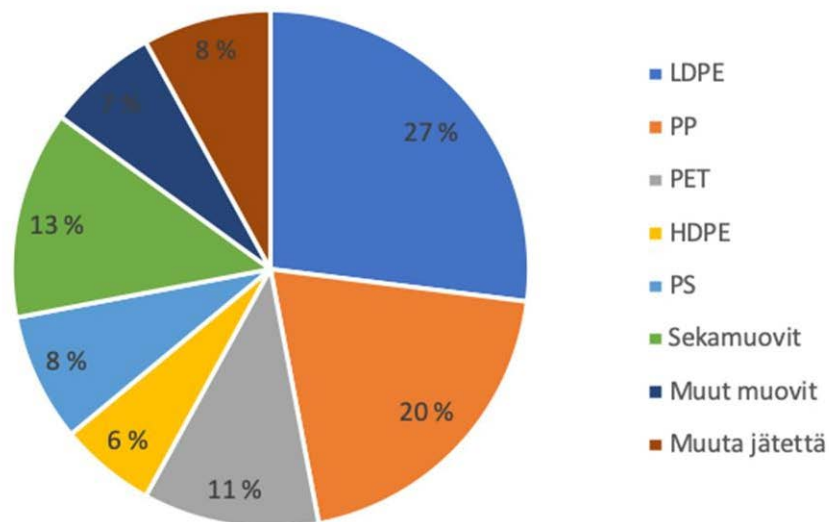
Ominaisuus	Yksikkö	minimi/maksimi
RON	-	95/-
MON	-	85/-
Höyrynpaine	kPa	-/60,0
Tislaus:		
100 °C	til-%	46,0/-
150 °C	til-%	75,0/-
Hiilivedyt:		
olefiinit	til-%	-/18,0
aromaatit	til-%	-/35,0
bentseenit	til-%	-/1,0
Happipitoisuus	massa-%	-/3,7
Rikki	mg/kg	-/10,0
Lyijy	g/l	-/0,005

Taulukko 4. Dieselin lakisääteiset laatuvaatimukset EU-direktiivissä. FAME (Fatty Acid Methyl Ester) eli rasvahapon metyyliesteri tarkoittaa uusiutuvista lähteistä tuotettua perinteistä biodieseliä, joka heikentää polttoaineen laatua (Neste Oyj 2019). (European Parliament 2009)

Ominaisuus	Yksikkö	minimi/maksimi
Setaani-luku	-	51,0/-
Tiheys 15 °C	kg/m ³	-/854,0
Tislaus:		
95 % -piste	°C	-/360,0
Polyaromaatit	massa-%	-/8,0
Rikki	mg/kg	-/10,0
FAME	til-%	-/7,0

3 JÄTEMUOVI RAAKA-AINEENA

Vuonna 2018 koko maailmassa tuotettiin 359 miljoonaa tonnia muovia, josta Euroopassa 61,8 miljoonaa tonnia. Koko tämä määrä muovia, niin kuin myös aikaisempina vuosina tuotettu muovi, päättyy ennemmin tai myöhemmin jätteeksi. Euroopassa kerätystä muovijätteestä enemmistö joko poltetaan tai muuten kierrätetään. Muovijätteen hyötykäytöstä suurin osa tapahtuu polttamalla muovi energiaksi. Muovin energiakäytön osuus on 42,6 % muovijätteestä. Tämän jälkeen seuraavaksi suurin tapa hyödyntää muovijätettä on kierrättää se. Kierrätyksen osuus on 32,5 % kerätystä muovijätteestä. Vuonna 2018 Euroopassa kierrätetyn muovin määrä oli 9,4 miljoonaa tonnia, kun koko kerätyn muovijätteen määrä oli 29,1 miljoonaa tonnia. (Plastics Europe 2019) Eniten muovia käytetään erilaisissa pakkauksissa, joka näkyy jätevirrassa keveiden muovien polypropeenin ja polyeteenin enemmistönä. Hämeenlinnassa ja Turussa tehty muovijätteen lajittelututkimus (kuva 1) osoitti kotitalousjätteiden määrästä noin puolen olevan pakkausmuovia (Ekokem, Arcada 2015).



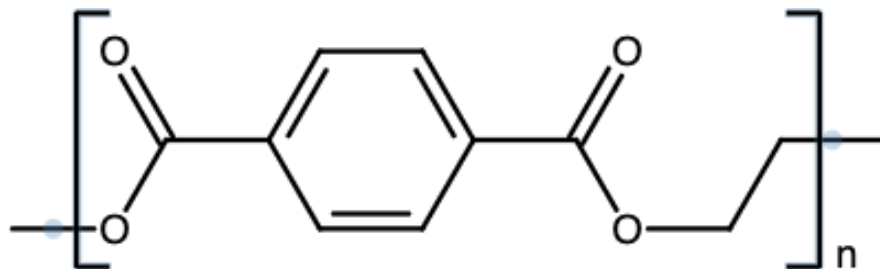
Kuva 1. Pientiheyspolyeteenin (LPDE), polypropeenin (PP), polyetyleenitereftalaatin (PET), suurtiheyspolyeteenin (HDPE), polystyreenin (PS), sekamuovin ja muiden muovien, sekä epäpuhtauksien osuus kotitalousjätteestä (Ekokem, Arcada 2015).

Polypropeeni (PP) on maailman käytetyin muovi, jonka osuus muovituotteiden kysynnästä on 19,3 %. Siitä valmistetaan tyypillisesti elintarvikepakkauksia ja muovikulhoja (Plastics Europe 2019). Polypropeeni on myös merkittävä kuitumuovi,

jota käytetään köysien, mattojen ja teollisuussäkkien valmistuksessa. Se kestää hieman paremmin lämpötilanvaihtelua ja pakkasta kuin polyeteeni. Polypropeeni on myös autoteollisuuden käytetyin muovi ja sitä käytetään erityisesti autojen sisäosissa (Järvinen 2017 s. 34-39).

Polyeteeni (PE) ja eri PE-muovilaadut ovat maailman käytetyimpiä muoveja. Polyeteenillä on lukuisia käyttökohteita aina ohuista kuiduista paksuihin muoviputkiin. PE-muovit voidaan jaotella kolmeen luokkaan niiden tiheyden perusteella: pientiheyspolyeteeni LDPE, keskitiheyspolyeteeni MDPE ja suuritiheyspolyeteeni HDPE. LDPE:n pienempi tiheys johtuu sen kemiallisesta rakenteesta, jossa hiilivetyketjut ovat haaroittuneempia kuin HDPE:n suorat hiilivetyketjut. PE-muoveista LDPE on maailmassa myydyin. Sen yleisiä ominaisuuksia ovat pehmeys ja joustavuus, mutta myös sitkeys ja kemiallinen joustavuus. LDPE:n yleisin käyttötarkoitus onkin muovikassit ja pakkauskalvot. LDPE:tä käytetään myös elintarvikkeiden kartonkipakkausten kuten jogurttipurkkien päällystämiseen. HDPE on hieman painavampaa ja jäykempää kuin pienempi tiheyksinen LDPE. HDPE:stä valmistetaan puhallusmuovaamalla läpinäkymättömiä, jäykkiä ja pullomaisia pakkauksia sekä ruiskuvalulla erilaisia leluja ja pieniä edullisia käyttöesineitä. (Järvinen 2017 s. 20-33)

Polyetyleenitereftalaatti (PET) on laajasti käytössä ruokapakkauksissa ja muovipulloissa. Sen rakenne poikkeaa muista suoraketjuisista muovilaaduista sen hiilivetyketjussa sijaitsevan bentseenirenkaan ja happiatomeiden vuoksi (kuva 2). PET on hyvin paineenkestävää ja kevyttä, joten se soveltuu erityisen hyvin virvoitusjuomapulloissa käytettäväksi (Anuar Sharuddin et al. 2016).



Kuva 2. PET -muovin eli polyetyleenitereftalaattin kemiallinen rakenne. Piirtämiseen käytetty ChemSpace Building Blocks -työkalua (chem-space.com).

Polyvinyylikloridia (PVC) voidaan käyttää useissa eri käyttötarkoituksissa lisäämällä sen sekaan erilaisia pehmitin- ja lisäaineita. Eniten sitä käytetään kuitenkin koviin putkiin ja kaapeleihin. PVC sisältää hyvin merkittävässä määrin eli runsaat 4 % klooria (katso taulukko 4), joka muodostaa moottorissa tai muussa polttoprosessissa laitteiston rakennemateriaaleja syövyttävää suolahappoa, joka on myös siten myrkyllistä ympäristöön päätyessään. Tämä hankaloittaa PVC:n käyttöä polttoaineen raaka-aineena ja edelleen polttoaineen käytettävyyttä, ellei klooria voida tehokkaasti erotella raaka-ainevirrasta (Punkkinen et al. 2011). PVC:n valmistuksessa käytetään aina myös lisäaineena vähintään jotain stabilisaattoria, kuten Bisfenoli A:ta (katso liite 1), joka voi myös muodostua ongelmaksi jalostuksessa (Järvinen 2017 s. 40-45).

Polystyreeni (PS) on kirkasta ja haurasta muovia, jota käytetään pakkauksissa ja kodinkoneissa. Polystyreeni on kovaa, muttei kovin kestävä. PS on edullista muovia, jonka lämpömuovattavuus on hyvä. Sitä käytetäänkin eniten elintarvikepakkauksissa. Ominaisuuksiltaan PS sopii ainoastaan sisäkäyttöön sen huonon iskulujuuden vuoksi. (Järvinen 2017 s. 46-47)

Edellä esiteltyjen yleisimpien muovilajien eli niin sanottujen valtamuovien lisäksi muoveja tuotetaan lukuisiin eri tarkoituksiin teknisinä muoveina ja erikoismuoveina. Näitä ovat sähkö- ja elektroniikkateollisuudessa käytettävä polykarbonaatti PC ja hyvän lämmönkestävyyden omaavat polysulfonimuovit polysulfoni (PSU), polyeetterisulfoni (PES) ja polyfenyylisulfoni (PPSU) (Järvinen 2017 s. 70-71 ja s. 109). Eri muovilaatuja muokataan käyttökohteelle sopivaan muotoon eri lisäaineilla (katso liite 1) ja kemiallisilla käsittelyillä.

Yhdyskuntajätteessä olevan muovin kierrätys sekundaarisesti eli mekaanisesti uusiin käyttötarkoituksiin on hankalaa jätteen sisältämien epäpuhtauksien ja sekalaisen koostumuksen vuoksi. Ekokemin tekemän tutkimuksen mukaan, jopa 8 % jätemuovien kokonaisuudesta on pakkauksiin jäänyttä epäpuhtautta ja orgaanista jätettä (katso kuva 1) (Ekokem, Arcada 2015). Sen sijaan muovin kemiallinen kierrätys ja raaka-aineena hyödyntäminen eli tertiäärinen kierrätys on mahdollista, sillä menetelmät sallivat heterogeenisemmän jätevirran käytön kuin mekaanisessa kierrätyksessä. Raaka-ainekierrätyksessä tuotetaan kemikaaleja, joita voidaan käyttää syöteaineina monissa teollisuuden jatkojalostusprosesseissa, kuten esimerkiksi polttoaineen valmistuksessa (Punkkinen et al. 2011).

Taulukossa 4 on esitetty jätevirrasta erotettujen yleisimpien muovilaatujen alkuainepitoisuudet, tuhkan osuus massasta ja lämpöarvot (HHV). Tuhkan osuus kuvaa muovilaadussa olevien epäorgaanisten komponenttien osuutta muovissa. Tuhkan osuus muovin massasta on muovin kierrätettävyyttä rajoittava tekijä etenkin, kun muovia raaka-aine kierrätetään nestemäiseksi polttoaineeksi. Tuhkan osuus muovin massasta ei nesteydy, vaan muodostaa käsittelyissä pohjatuotetta eli niin sanottua jäännöstä. (Al-Salem et al. 2017)

Taulukko 4. Yleisimpien muovilaatujen ominaisuuksia (Wasilewski, Siudyga 2013, Kumar, Singh 2011, Xu et al. 2018, Al-Salem et al. 2017).

Muovi	C (m-%)	H (m-%)	O (m-%)	N (m-%)	S (m-%)	Cl (m-%)	Tuhkaa (m-%)	Lämpöarvo (MJ/kg)
PET ¹	56,40	5,68	33,10	0,44	0,80	1,43	2,15	21,81
HDPE ²	80,58	13,98	0,60	0,080	5,19	-	0,00	45,78
PVC ¹	37,56	4,94	44,00	0,42	0,71	4,43	7,94	13,69
LDPE ³	85,47	14,21	0,13	0,08	0,11	-	0,00 ⁴	46,4 ⁴
PP ¹	68,98	9,13	14,61	1,82	1,29	1,24	2,93	30,9
PS ¹	88,48	8,36	-	0,50	1,12	0,16	1,38	38,97
PE ¹	81,89	12,37	-	0,46	1,92	0,97	2,39	41,80

¹ Wasilewski, Siudyga ² Kumar, Singh ³ Xu et al. ⁴ Al-Salem et al.

Taulukosta 4 voidaan huomata, että HDPE, LDPE ja PE muovien lämpöarvot yltyvät bensiinin ja dieselin lämpöarvojen tasolle (katso taulukko 1). Muista muoveista myös PS:llä ja PP:llä on korkea lämpöarvo. Näiden muovien jalostaminen polttoaineeksi on ainakin niiden lämpöarvojen kannalta järkevää. Matalampia lämpöarvoja on havaittu muovilaaduilla kuten PET ja PVC, jotka sisältävät suhteessa vähemmän hiiltä ja vetyä kuin PS ja PE. PET-muovin tapauksessa hiilen ja vedyn sijaan muovissa on happea, kun taas PVC:ssä on klooria näiden sijaan. Polttoaineen raaka-aineena mahdollisesti käytettävät jätemuovit sisältävät muovin peruspolymeerin alkuaineiden lisäksi myös huomattavia määriä happea, typpeä, rikkiä ja klooria. Taulukossa 5 on esitetty muovikohtaisesti kunkin puhtaan muovipolymeerin alkuainepitoisuudet, joita on verrattu jätemuovien vastaaviin pitoisuuksiin, jotka oli esitetty taulukossa 4.

Taulukko 5. Muovien polymeerin alkuainepitoisuudet ja kunkin muovilaadun jätteenä kerätyn jakeen alkuainepitoisuudet massaprosenteina.

Muovi	Polymeeri						Jätemuovi					
	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
PET	62,50	4,20	33,30	-	-	-	56,40	5,68	33,10	0,44	0,80	1,43
HDPE	85,63	14,37	-	-	-	-	80,58	13,98	0,60	0,08	5,19	-
PVC	38,44	4,84	-	-	-	56,72	37,56	4,94	44,00	0,42	0,71	4,43
LDPE	85,63	14,37	-	-	-	-	85,47	14,21	0,13	0,08	0,11	-
PP	85,63	14,37	-	-	-	-	68,98	9,13	14,61	1,82	1,29	1,24
PS	92,26	7,74	-	-	-	-	88,48	8,36	-	0,50	1,12	0,16
PE	85,63	14,37	-	-	-	-	81,89	12,37	-	0,46	1,92	0,97

Kuten taulukosta 5 voidaan nähdä, hapen, typen, rikin ja kloorin esiintyminen suuressa määrin jätemuoveissa selittyy muoveihin valmistusvaiheessa lisättävillä, suurilla määrillä eri lisäaineita. Liitteessä 1 on esitetty yleisimpiä muoveissa käytettäviä lisäaineita, sekä niiden käyttötarkoituksia. Muoveissa eniten käytettyjä lisäaineita ovat pehmentimet ja liekinestoaineet, joita ovat esimerkiksi klooratut alkaanit ja erilaiset ftalaatit eli ftalihapon esterit. Lisäksi erilaisia raskasmetalleja käytetään muoveissa jauhemuodossa väriaineina, sekä erilaisina metalliyhdisteinä täyte- ja liukuaineina (Hahladakis et al. 2018). Syöpävaaralliseksi luokiteltua kadmiumia käytetään myös lisäaineena muoveissa eri yhdisteinä. Erityisesti raskasmetallit ovat haitallisia tuotteena halutussa raakaöljyssä ja edelleen polttoaineessa, sillä niiden palaessa syntyy myrkyllisiä yhdisteitä. Mahdolliset raskasmetallit polttoaineen raaka-aineessa täytyy poistaa jatkojalostuksessa erillisessä prosessivaiheessa, joka lisää kustannuksia.

4 JÄTEMUOVIEN NESTEYTYSMENETELMÄT

4.1 Terminen pyrolyysi

Pyrolyysimenetelmässä muovin sisältämiä pitkiä hiiliketjuja pilkotaan termisesti lyhyemmiksi korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Hiiliketjujen pilkkoutuessa osa muovista nesteytyy ja muodostaa nesteseosta, jonka ominaisuudet muistuttavat raakaöljyn vastaavia. Menetelmä vaatii korkean lämpötilan lisäksi hapettomia olosuhteita ja sitä käyttämällä voidaan tuottaa optimaalisissa prosessiolosuhteissa nestemäistä öljyä jopa 80 massaprosenttia syötetyn muovin massasta. Prosessiolosuhteita muuttamalla voidaan helposti muokata tuotteiden saantoja haluttuun suuntaan. (Anuar Sharuddin et al. 2016) Alla olevassa taulukossa 6 on koottuna kirjallisuudesta löytyviä tutkimuksia pyrolyysikokeista eri muovilaaduille ja niiden sekoituksille eri prosessilämpötiloissa.

Taulukko 6. Pyrolyysitutkimuksien tuloksia eri muovilaaduille ja lämpötiloille.

Pyrolyysin tuotejakauma on esitetty massaprosentteina syötön määrästä.

Lähde	Muovilaadut	Lämpötila (°C)	Raakaöljyä (massa-%)	Kaasua (massa-%)	Jäännöstä (massa-%)
Sarker et al.	Sekoitus	370-420	90,0	5,0	5,0
Tulashie et al.	Sekoitus	350-500	81,0	7,0	12,0
Alston et al.	Sekoitus	800	73,0	30,4	23,5
Williams et al.	PE	500	93,0	7,0	0,0
	PP		95,0	5,0	0,0
	PS		71,0	2,0	27,0
	PET		15,0	32,0	53,0
Demirbas et al.	PE	760	55,8	42,4	1,8
	PP	760	49,6	48,8	1,6
	PS	581	74,8 ¹	24,6	0,6
	Sekoitus	750	52,0	46,6	1,4
Sharma et al.	HDPE	440	74,0	9,0	17,0
Miranda et al.	PVC	520	19,6	58,2 (HCl)	8,5

¹ Alkuperäisessä lähteessä eriteltyä 9,9 (64,9 styreeni)

Taulukosta 6 on havaittavissa muovin pyrolyysin yleisiä trendejä lämpötilan ja tuotejakauman välillä. Yleisesti pätee, että pyrolyysilämpötilan noustessa kaasun osuus tuotteesta nousee ja toisaalta nestemäinen saanto vähenee. Williams & Slaney (Williams, Slaney 2007) käyttivät tutkimuksessaan polypropeenin ja polyeteenin

hajottamiseen 500 °C lämpötilaa, kun taas Demirbas (Demirbas 2004) käytti tutkimuksessaan lämpötilaa 760 °C. Williams & Slaney käyttämässä matalammassa lämpötilassa nestemäinen saanto nousi yli 90 %, kun taas Demirbas (Demirbas 2004) käyttämässä korkeammassa lämpötilassa nestemäinen saanto jäi 49,6-55,8 %:in. Samalla myös kaasun osuus nousi 42,4-48,8 %:in. Samaa viestii myös Alston et al. (Alston et al. 2011) tutkimuksessa tehty pyrolyysi lämpötilassa 800 °C, jossa kaasujen osuus tuotteessa oli 30 %. Pyrolyysin optimaaliseen lämpötilaan voi vaikuttaa myös reaktioajalla. Pidempää reaktioaikaa käyttämällä optimaalinen lämpötila on tyypillisesti alempi kuin lyhyellä reaktioajalla (Al-Salem et al. 2017).

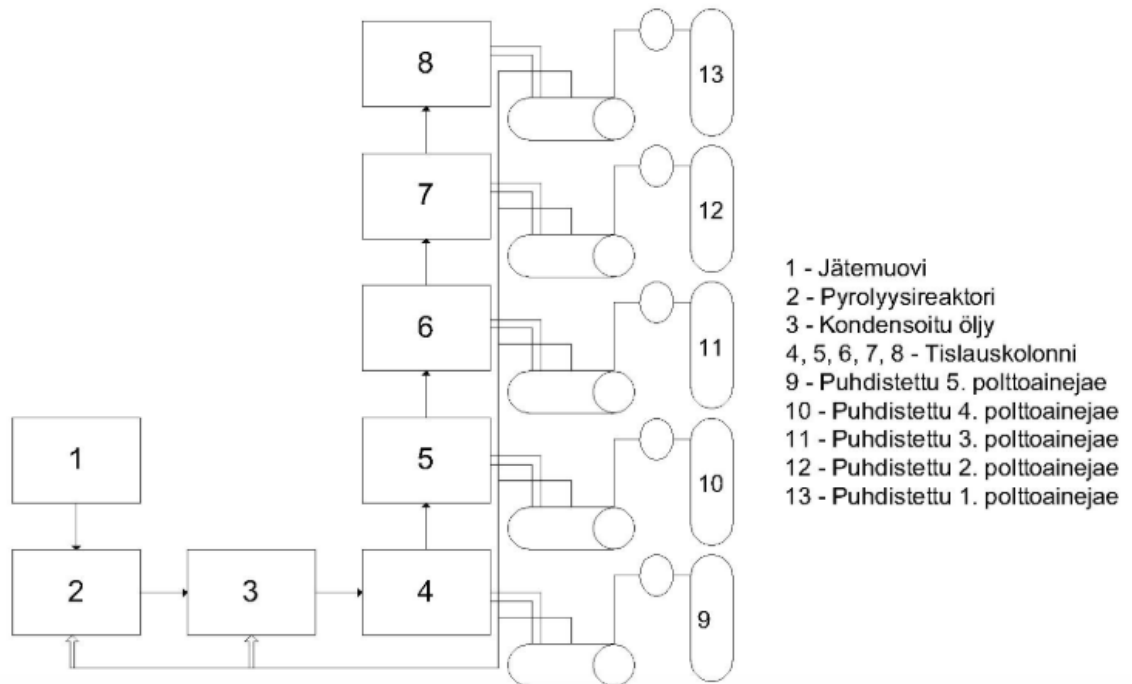
Yleisesti taulukosta 6 on myös huomattava, että PVC-muovia pyrolysoitaessa syntyy verrattain vähän nestemäistä öljyä, kun taas kaasua syntyy hyvin paljon. Lisäksi syntyvä kaasu koostuu suurelta osin kaasumaisesta suolahaposta. Tärkeitä syitä tälle ovat PVC:n suhteellisen vähäinen hiilipitoisuus ja PVC:n korkea klooripitoisuus (katso taulukko 4). Demirbas (Demirbas 2004) käytti pyrolyysitutkimuksensa syötevirtana muovijätesekoitusta, joka sisälsi polystyreeniä, polyeteeniä ja polypropeenä. Demirbas'in toteuttamien pyrolyysikokeiden tuloksena hän pystyi toteamaan, että PP ja PE tuottavat enemmän parafiineja ja olefiineja kuin PS, joka sen sijaan tuottaa pääasiassa styreeniä.

Parhaimmat öljyisaannot eli 95,00 % PP:lle ja 93,00 % PE:lle saatiin Williams & Slaney pyrolyysitutkimuksessa (katso taulukko 6). Williams & Slaney (Williams, Slaney 2007) keskittyivät tutkimuksessaan pyrolysoimaan yhtä muovilaatua kerrallaan. Teollisessa mittaluokassa jätteen lajitteleminen muovilaatukohtaisesti on kuitenkin todennäköisesti erittäin epätaloudellista ja hankalaa. Polttoaineen valmistukseen teollisessa mittakaavassa, jätemuovia tulisi voida käsitellä ilman suurempaa lajittelua, ja siksi sekalaisen muovijätteen pyrolyysitutkimukset ja niiden tulokset ovat tässä yhteydessä tarkoituksenmukaisempia.

Tulashie et al. (Tulashie et al. 2019) käyttivät pyrolyysin raaka-aineena kolmesta muovilaadusta, eli PP:stä, HDPE:stä ja LDPE:stä, koostuvaa seosta. Pyrolyysin tuotejakeista Tulashie et al. saivat 81,0 massa-% öljyä (katso taulukko 6). Tämä öljy koostui pääasiassa polttoaineen ominaisuuksien kannalta hyödyllisistä alifaattisista yhdisteistä. Tuotettujen hiilivetyjen hiiliketjujen pituusjakauma oli C₁₂-C₂₄, joka on lähes vastaava kuin dieselpolttoaineella (katso taulukko 1). Pyrolyysin kiinteän

jäännöksen (12,0 massa-%) hajottaminen nestemäiseksi raakaöljyksi voisi olla mahdollista lisäämällä reaktioaikaa ja nostamalla pyrolyysilämpötilaa, jolloin se voitaisiin jatkojalostamalla hyödyntää raskaiden voiteluöljyjen raaka-aineena.

Sarker et al. (Sarker 2011) käyttivät jätemuovin pyrolyysitutkimuksessaan patentoitua Natural State Research Inc. (NSR) teknologiaa (kuva 2). Tutkimuksessa raaka-aineena käytettiin HDPE-, LDPE-, PP- ja PS-muovilaatujen sekoitusta. Pyrolyysin raakaöjysaanto oli tällöin erittäin korkea eli 90 massa-% nestemäistä öljyä, 5 massa-% kaasua ja 5 massa-% kiinteää jäännöstä (Kunwar et al. 2016). Reaktiolämpötilana Sarker et al. käyttivät 370-420 °C. Pyrolyysivaiheen jälkeisessä tislausvaiheessa tuotteena saatiin viittä eri NSR-polttoainetta, joiden kiehumislämpötilat vaihtelivat 82,00-304,73 °C:en välillä ja toisaalta hiiliketjujen pituus vaihteli samanaikaisesti C₃-C₂₈:en välillä. Tästä voidaan olettaa, että muoviöljyssä on paljon polttoaineille ominaisia, energiapitoisia hiilivety-yhdisteitä. Pyrolyysin seurauksena muodostuneelle muoviöljylle tehdyssä palamistestissä muoviöljystä ei löytynyt merkkejä aromaattisista yhdisteistä tai rikistä, mutta öljy sisältää todennäköisesti jäämiä muovin valmistuksessa käytetyistä väriaineista, metalleista ja muista kemikaaleista. NSR-menetelmä on potentiaalinen vaihtoehto muoviöljyn valmistamiseen liikennekäyttöön, mutta se vaatii tutkijaryhmän mukaan toteutuakseen vielä paljon tutkimusta (Sarker 2011).



Kuva 2. NSR-menetelmän prosessikaavio, mukaillen (Sarker 2011).

4.2 Katalyyttinen pyrolyysi

Useimmissa tilanteissa, pyrolyysia voidaan tehostaa lisäämällä prosessiin sopivaa katalyyttiä. Katalyytin käyttö laskee pyrolyysissä tarvittavia lämpötiloja ja reaktioaikoja suhteessa termiseen pyrolyysiin, sekä lisää selektiivisyyttä, jonka avulla tuotejakaumaa voidaan muokata taloudellisesti kannattavammaksi. Lämmittämisen tarpeen vähentyessä energian säästö muodostuu huomattavaksi myös taloudellisesti (Kunwar et al. 2016). Lisäaineiden ja epäpuhtauksien jätemuoviin tuomat alkuaineet Ca, P, S, ja N laskevat pyrolyysin tuottaman öljyn laatua usein käyttökelvottomaksi ilman jatkokäsittelyjä. Prosessissa käytettävä katalyytti sitoo edellä mainittuja epäpuhtauksia itseensä samalla poistaen ne hiilivedyistä (Kunwar et al. 2016).

Katalyytin aikaansaaman hiilivetyjen krakkautumisen eli pilkkoutumisen seurauksena syntyy polttoainekäytön kannalta hyödyllisiä lyhyistä hiilivetyketjuista koostuvia yhdisteitä. Taulukossa 9 on esitetty HDPE-muovin termisen ja ZSM-5 katalyyttisen pyrolyysin tuotejakaumat.

Taulukko 9. HDPE-muovin termisen pyrolyysin ja katalyyttisen pyrolyysin tuotesaannot ZSM-5 katalyytillä 450 °C lämpötilassa (Almeida, Marques 2016).

Tuotteiden saanto (massa-%)		Terminen pyrolyysi	Katalyyttinen pyrolyysi
Kaasufaasi		13,00	63,50
Nestefaasi	Kokonais	84,00	35,00
	C ₆ -C ₁₂	56,55	99,92
	C ₁₃ -C ₂₃	37,79	0,08
	> C ₂₃	5,66	0,00
Kiinteä faasi		3,00	1,50

Kuten taulukosta 9 nähdään, katalyytin läsnäolon seurauksena prosessissa syntyy enimmäkseen kaasumaisia tuotteita eli lyhyitä hiilivetyketjuja. Vain 35 % pyrolyysin tuotteesta oli nestemäistä öljyä, josta 99,92 % oli bensiiniksi soveltuvia eli pituudeltaan 6-12 hiiltä sisältäviä hiilivetyjä (katso taulukko 1). Katalyytin käyttö pyrolyysissa kasvattaa kaasufaasin osuutta tuotteessa ja laskee nestemäistä saantoa verrattuna termiseen pyrolyysiin. Katalyytillä on kuitenkin tärkeä merkitys tuotteen laadun kannalta (Miandad et al. 2016). Tehdyissä tutkimuksissa on havaittu, että katalyyttiä käyttämällä pyrolyysissa tuotetaan erityisesti bensiiniksi ja dieseliksi soveltuvia

hiilivetyjä ja C₂-C₄ olefiinejä, joita voidaan hyödyntää petrokemianteollisuuden raaka-aineena (Anuar Sharuddin et al. 2016).

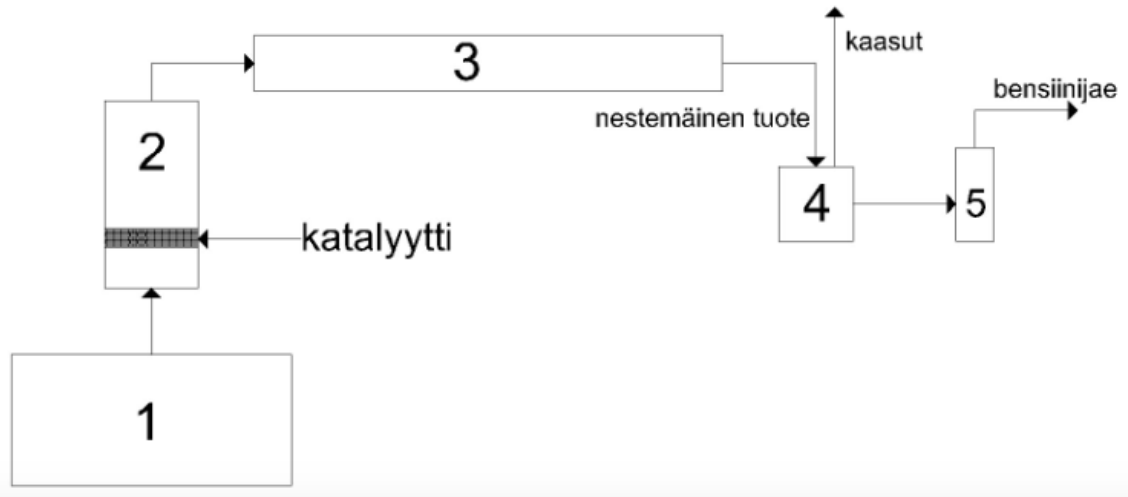
ZSM-5:n lisäksi useita muita katalyyttejä on käytetty jätemuovin pyrolyysissä. Kiinteän eli heterogeenisen katalyytin käyttö on käytännön kannalta prosessille edullisempaa kuin nestemäisen, sillä kiinteä katalyytti on helpompi erottaa tuotefaasista. Katalyytin korkea happamuus on todettu tehostavan krakkausta ja lisäävän katalyytin selektiivisyyttä. Happamat zeoliittikatalyytit kuten HZSM-5 ovat tehokkaampia jätemuovin pyrolyysissä, kuin vähemmän happamat SiO₂-Al₂O₃- ja MCM-41-katalyytit (Al-Salem et al. 2017). Happamuuden lisäksi katalyytille ominainen huokosten koko vaikuttaa tuotejakauman muodostumiseen. Jätemuovin konversiossa käytetyt katalyytit voidaan karkeasti jakaa kolmeen luokkaan: FCC-katalyytti (engl. *fluid cracking catalyst*), zeoliitit ja silika-alumiinikatalyytit. (Anuar Sharuddin et al. 2016)

FCC-katalyytti koostuu rakenteellisesti silika-alumiinista, zeoliittomasta matriisista ja zeoliittikiteistä. Muihin katalyytteihin verrattuna FCC-katalyytin on tutkimuksissa havaittu tuottavan enemmän nestemäistä öljyä, kuin muiden katalyyttien (Anuar Sharuddin et al. 2016). Lee et al. (Lee et al. 2002) käyttivät tutkimuksessaan käytettyä FCC-katalyyttiä HDPE-, LDPE-, PP- ja PS-jätemuovien pyrolyysissä. Katalyyttiä syötettiin pyrolyysireaktoriin 1:10 suhteessa jätemuovin määrään ja reaktorin lämpötilana käytettiin 400 °C:ta. Lee et al. havaitsivat kokeissaan, että pyrolysoitavasta muovista saatiin nestemäisenä öljynä 80 - 90 % talteen riippuen muovilaadusta. Suurin nestemäisen öljyn saanto oli PS:llä eli 85-90 %, kun taas PP:llä ja LDPE:llä ja HDPE:llä saanto oli 80 %. Kaikilla muovilaaduilla kiinteän jäännöksen määrä jäi alle 1 %:n Lee et al. toteuttamissa kokeissa. HDPE- ja PP-muoveista saatu nestemäinen öljy sisälsi 10 % parafiineja, 80 % olefiineja ja 10 % aromaatteja. LDPE-muoviöljylle saatiin taas 25-30 % parafiineja, 45-55 % olefiineja, 5 % nafteeneja ja 15-20 % aromaatteja. Käytetty FCC-katalyytti tuotti polttoaineelle erittäin hyödyllisiä olefiineja enemmän kuin terminen pyrolyysi. Toisaalta myös haitallisten aromaattien osuus tuotteesta nousi, erityisesti polystyreenin pyrolyysissä, jossa aromaattien osuus oli 97 %. Käytetty FCC-katalyytti on halvempaa kuin tuore katalyytti, ja sitä käyttämällä on saavutettu saman tasoisia muovin konversioita kuin tuoreella katalyytillä. Lisäksi käytetty katalyytti tuottaa prosessissa vähemmän koksia, kuin happamampi tuore katalyytti (Wong et al. 2015).

Zeoliittikatalyytit ovat pienihuokoisia ja happamia kiteisiä katalyyttejä. Zeoliittikatalyytit koostuvat SiO_2 ja Al_2O_3 molekyyleistä tietyssä suhteessa. Pieni $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde merkitsee katalyytin korkeaa happamuutta, joka kasvattaa pyrolyysin tehokkuutta (Anuar Sharuddin et al. 2016). Katalyytin pienten huokosten vaikutuksesta pyrolyysissä syntyy enemmän pieniä molekyyliä kuten kevyitä olefiineja, ja aromaattisia yhdisteitä, jotka yhdessä muodostavat pyrolyysin seurauksena syntyvän kaasufaasin (Kunwar et al. 2016). HZSM-5 katalyytti tuottaa enemmän kaasumaisia tuotteita (katso taulukko 9) kuin muut zeoliittikatalyytit. Muissa kirjallisuudessa esiintyvissä tutkimuksissa käytetyt zeoliittikatalyytit kuten H-ultrastable Y-zeoliitti (HUSY) ja HMOR tuottivat verrattaessa hieman enemmän nestemäistä tuotetta, mutta toisaalta myös kiinteä sakkaa (Al-Salem et al. 2017). Marcilla et al. (Marcilla et al. 2009) vertailivat tutkimuksessaan HDPE ja LDPE muovien pyrolyysiä HZSM-5- ja HUSY-katalyyteillä. Pyrolyysi suoritettiin $500\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, jolloin tuotteeksi saatiin nestemäistä öljyä HUSY-katalyytillä 41,0 massa-% HDPE-jätemuoviraaka-aineelle ja 61,6 massa-% LDPE-jätemuoviraaka-aineelle, kun toisaalta HZSM-5-katalyytillä samat lukemat olivat 17,3 massa-% ja 18,3 massa-% (Anuar Sharuddin et al. 2016). Zeoliittikatalyyttien käyttö ei siis välttämättä ole optimaalisinta tehokkuudestaan huolimatta, kun halutaan maksimoida nestemäisen öljyn määrä tuotteessa polttoaineeksi jatkojalostusta varten.

Silika-alumiinikatalyytit ovat rakenteeltaan amorfisia eli kiteytymättömiä, ja koostuvat yleisesti Lewisin haposta elektronin vastaanottajana ja Brønstedin haposta vetyionin ionisoijana. Myös silika-alumiini-katalyytin happamuus määritellään sen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteesta, mutta verrattaessa zeoliittikatalyytteihin suhdeluku on huomattavasti suurempi eli katalyytin happamuus on pienempi. Matalasta happamuudesta ja katalyytin amorfisesta rakenteesta johtuu silika-alumiini-katalyytin taipumus tuottaa jätemuovin pyrolyysissä prosentuaalisesti enemmän nestemäistä öljyä kuin kaasumaisia tuotteita. Wang et al. (Wang et al. 2014) käytti tutkimuksessaan raaka-aineena kotitalouksista kerättyä PP:n, PE:n ja PS:n muovijätesekoitusta ja katalyyttinä nikkeli-silika-alumiinikatalyyttiä Ni/Si-Al. Suurin öljysaanto eli 54,34 % saatiin lämpötilassa $410\text{ }^\circ\text{C}$. Syntyneestä öljystä 44,52 % oli bensiiniin soveltuvia $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ hiilivetyjä. Kuvassa 3 on esitetty Wang et al. käyttämä koejärjestely kaavakuvana. Reaktorissa (1.) toteutettiin terminen pyrolyysi, jossa jätemuovit sulavat ja pilkkoutuminen alkaa. Massan siirryttyä toiseen reaktoriin (2.), prosessiin lisättiin nikkeli-silika-alumiinikatalyytti ja reaktio eli hiilivetyketjujen hajoaminen tapahtui. Muodostuneen kaasun sisältämät lauhtuvat aineet

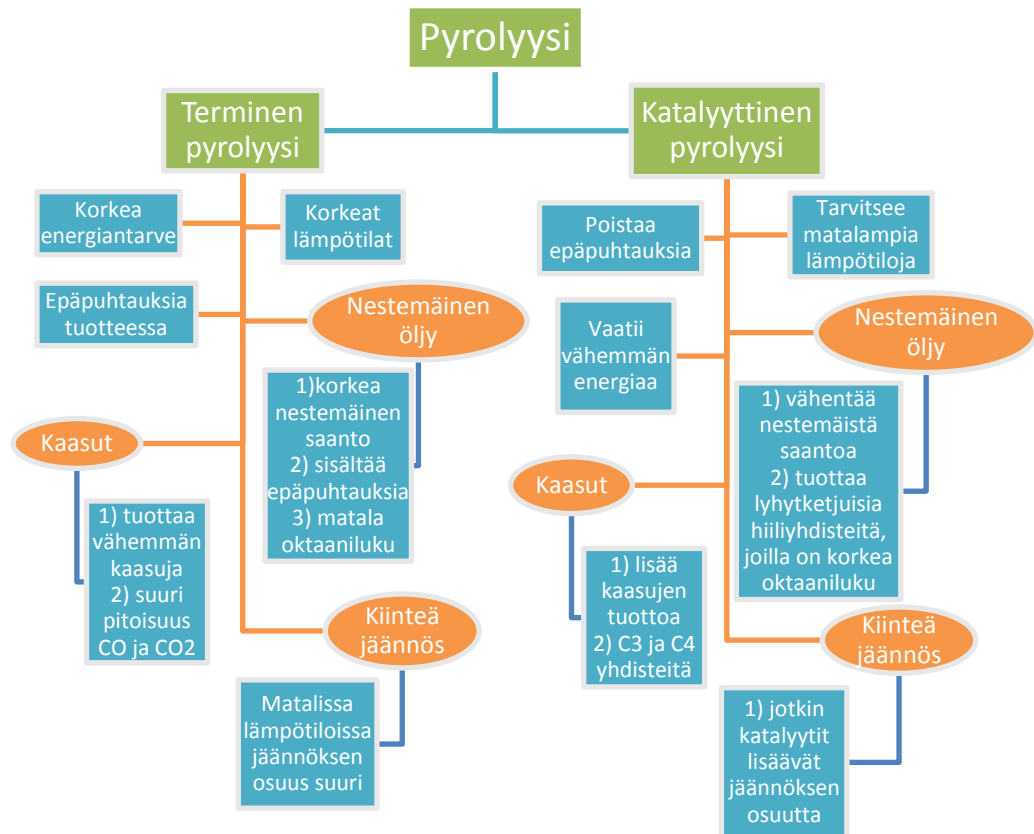
kondensoitiin tämän jälkeen (3.) ja nestemäinen tuote kerättiin erilliseksi jakeeksi (4.). Lopuksi nesteseoksen bensiinijakeet eroteltiin muusta nestemäisestä öljystä tislaamalla (5.).



Kuva 3. Katalyyttisen pyrolyysin koejärjestely, mukailten (Wang et al. 2014).

Kahden katalyytin yhtäaikaista käytettävyyttä prosessissa on tutkittu tuoteöljyn laadun parantamiseksi. Uemichi et al. (Uemichi et al. 1999) ryhmän tutkimuksessa käytettiin yhdessä HZSM-5-katalyyttiä ja toista $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalyyttiä, joiden vaikutuksesta pyrolyysissä muodostuneen öljyn bensiiniluokan hiilivetyjen osuus kasvoi ja öljyn oktaaniluku nousi korkeammaksi. Tuloksen pääteltiin johtuvan zeoliittikatalyytin happamuudesta ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalyytin mesohuokoisuudesta. (Kunwar et al. 2016)

Kuvassa 4 on esitetty yhteenvetona tärkeimpiä katalyyttisen pyrolyysin eroavaisuuksia sekä tuotteiden ominaisuuksia verrattuna termiseen pyrolyysiin. Suurimmat hyödyt katalyytin käytössä on energiantarpeen vähentyminen käsittelyssä tarvittavan alemman reaktiolämpötilan ansiosta ja tuotteena saatavan öljyn puhtaampi koostumus. Katalyyttinen pyrolyysi lisäksi tuottaa korkeamman oktaaniluvun muoviöljyä kuin termisen pyrolyysi. (Miandad et al. 2016)



Kuva 4. Termisen ja katalyyttisen pyrolyysin eroavaisuudet ja tuotteiden ominaisuudet. Mukailtu lähteestä (Miandad et al. 2016).

4.3 Ali- ja ylikriittinen vesi

Puhtaan veden kriittinen piste on 374 °C ja 22,05 MPa. Alikriittisellä vedellä tarkoitetaan tässä korkeassa, mutta alle sen kriittisen pisteen, lämpötilassa olevaa korotetussa paineessa olevaa nestemäistä vettä. Ylikriittinen vesi toisaalta tarkoittaa yli kriittisen pisteen lämpötilassa nestemäisessä faasissa olevaa vettä. Kun veden lämpötila nousee, sen dielektrisyysvakio pienenee ja sen ionisoituminen lisääntyy. Ionisoitumisen ja dipoli-dipoli vetovoimien vähenemisen seurauksena sekä yli- että alikriittinen vesi toimivat hyvinä liuottimina. Vesi toimii myös hyvin kemiallisten reaktioiden katalyyttinä, sillä sen ionitulo kasvaa yli kolminkertaiseksi lämpötilan noustessa 25 °C:sta 250 °C:een. (Silander 2002)

Prosesseja, joissa käytetään nesteyttämiseen alikriittistä tai ylikriittistä vettä kutsutaan kuumavesinesteytys-prosesseiksi (engl. hydrothermal liquefaction process, HTL-process). Prosessissa vesi voi toimia joko liuottimena, katalyyttinä tai reaktanttina.

Lämpötila ja paine ovat tyypillisesti kuumavesinesteytyksessä 280-380 °C:ssa ja 7-30 MPa:ssa. (Chen et al. 2019)

Chen et al. (Chen et al. 2019) käyttivät polypropeenin (PP) nesteyttämiseen ylikriittistä vettä 380-500 °C:en lämpötilassa reaktioajalla 0,5-6 h. Kokeessa käytettiin panosreaktoria, johon syötettiin 1 g polymeeriä eri tutkimusolosuhteissa. Suurin öljysaanto eli 91 massa-% saavutettiin 425 °C:en lämpötilassa 0,5-4 h reaktioajalla tai vaihtoehtoisesti 450 °C:ssa 0,5-1 h reaktioajalla. Reaktiolämpötilaa nostamalla ja reaktioaikaa pidentämällä muodostui enemmän kaasumaisia tuotteita ja nestemäinen öljyn saanto väheni. Reaktioajan ollessa 4-6 h kaasun määrä tuotteessa nousi 10 massaprosentista 17 massaprosenttiin. (Chen et al. 2019) Muita tutkimuksia kuumavesinesteytyksen käytöstä jätemuovien muovien nesteyttämiseen on hyvin vähän, eikä niistä ole julkaistu vertailukelpoisia tuloksia.

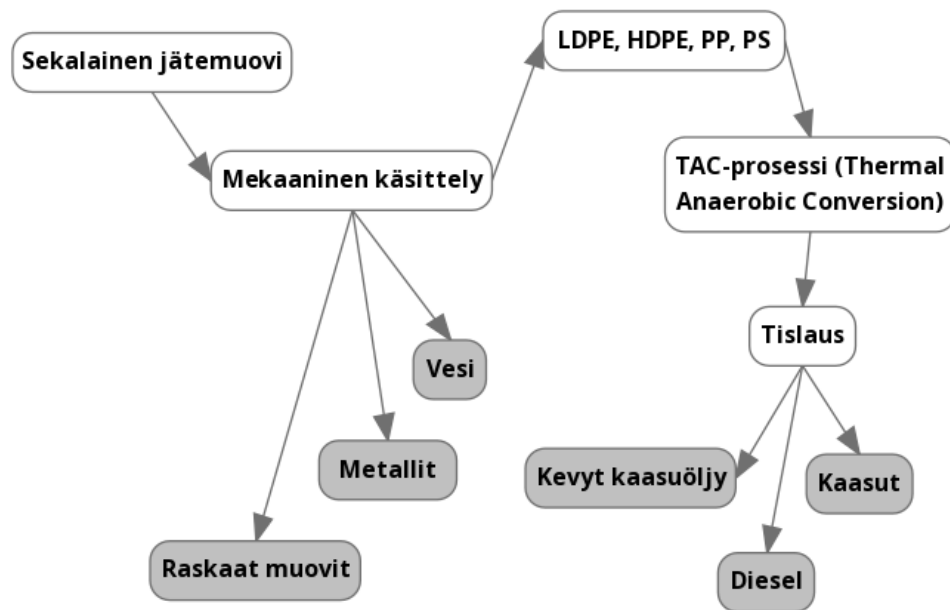
Optimaalisessa lämpötilassa kuumavesinesteytyksen tuotteena saadaan siis pyrolyysimenetelmiin verrannollinen korkea öljysaanto. HTL-teknologian etuja verrattuna toisiin menetelmiin ovat kumminkin se, että syöttövirta voi sisältää vettä ja olla jopa nestemäisessä muodossa sekä menetelmää käyttämällä voidaan käsitellä myös orgaanista jätettä. Lisäksi ylikriittisen veden taipumus luovuttaa vetyioneja erottaa rikkiä öljytuotteesta ja stabiloi koksia muodostavia radikaaleja. (Chen et al. 2019)

4.4 Teolliset prosessit

Erilaisista muovien nesteytysmenetelmistä on useita patenteja kuten WO02070635A2 (Philipson 2019) ja WO2016197180A1 (Humphreys, Rowlands 2016) sekä muutamia jo kaupallisia prosesseja, joiden tarkoitus on hyödyntää muovista koostuvia jätevirtoja energianlähteenä. Markkina-alue on uusi, ja useat yritykset pyrkivät omilla menetelmillään alalle kovaa vauhtia.

Englantilainen PLASTIC ENERGY™ käyttää LDPE, HDPE, PS ja PP jätemuovien konversiossaan patentoitua Thermal Anaerobic Conversion (TAC) teknologiaa (kuva 5). Yrityksellä on kaksi kierrätystehdasta Espanjan Selvillessä ja Almeirassa, joissa jokaista jätemuovitonnia kohden voidaan tuottaa 850 litraa nestemäistä TACOIL -öljyä. Tehtaan tuotantokapasiteetti on noin 20 tonnia päivässä (Oasmaa 2019). Prosessissa jätemuoveille tehdään alkuvaiheessa mekaaninen käsittely, jossa siitä poistetaan

metallit, muut raskaammat muovit sekä kosteus. Mekaanisen kierrätyksen tuloksena saatu, puhtaampi LDPE, HDPE, PS ja PP jätemuovivirta nesteytetään termisellä pyrolyysillä. Tuotteena muodostuneet hiilivetykaasut johdetaan jatkojalostukseen ja muut kaasut käytetään prosessissa energiana. Prosessin seuraavassa vaiheessa pyrolyysin tuottama hiilivetyseos tislataan eri keskitisleiksi kuten dieseliksi ja kevytkaasuöljyksi. Saatu bensiini ja diesel myydään raaka-aineeksi petrokemianteollisuuteen jatkojalostettavaksi. Yritys laajentaa toimintaansa Euroopan ulkopuolelle Indonesiaan, jonne sillä on aikomus rakentaa viisi uutta tehdasta. (Plastic Energy 2019)

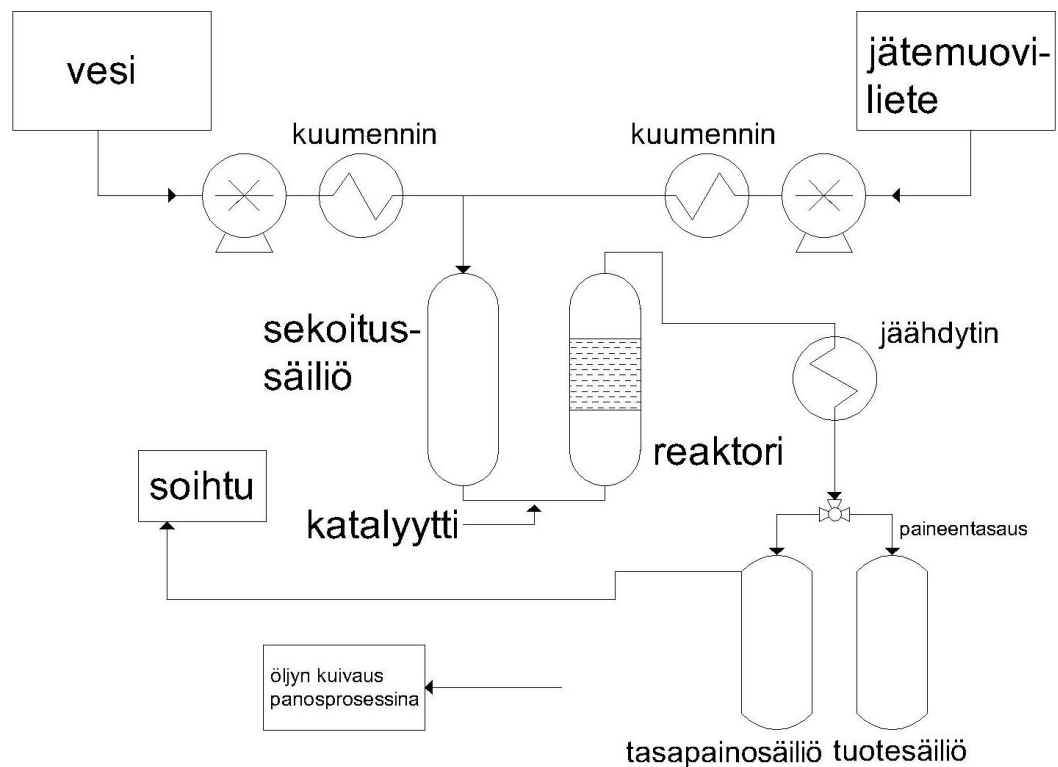


Kuva 5. Thermal Anaerobic Conversion (TAC) teknologian prosessikuvaus, mukailtu lähteestä (Plastic Energy, 2019).

Nexus Fuels (USA) käyttää termistä pyrolyysiä jätemuovin nesteyttämiseen ja sen hyödyntämiseen polttoaineiden kuten bensiinin, dieselin ja kerosiinin raaka-aineena. Raaka-ainevirtana voidaan käyttää HDPE, LDPE, PP ja PD muoveja. Atlantassa sijaitseva tehdas pystyy tuottamaan 50 tonnia öljyä päivässä (Nexus Fuels 2019). Hieman isommalla kapasiteetillä 60 tonnia päivässä, VadXX (Ohio, USA) tuottaa termisen pyrolyysin pääasiassa keskitisleitä kuten dieseliä, petrokemianteollisuuteen sekoitettavaksi (Oasmaa 2019).

Suomalainen Neste Oy on solminut kehitysprojektille yhteistyösopimuksen brittiläisen kierrätysyhtiö ReNew ELP ja australialaisen teknologiakehittäjä Licellan kanssa, jonka

katalyyttinen hydrotermien Cat-HTR™ (Hydro Thermal Reactor) -nesteytysteknologia (kuva 6) käyttää katalyyttia ja ylikriittistä vettä, ja on testattu toimivaksi maailman ensimmäisessä ison mittakaavan jatkuvatoimisessa pilot-mittakaavan tehtaassa Australian New South Walesissa (Neste Oyj 2018). Prosessin ensimmäisessä vaiheessa jätemuovit revitään ja puhdistetaan epäpuhtauksista kuten lasista, metalleista ja kivistä. Jätemuovit kuumennetaan ja tiivistetään fluidiksi, johon sen jälkeen ohjataan ylikriittinen vesihöyry ja katalyytti, sekä lämmitetään lisää. Reaktio tapahtuu Cat-HTR™ -reaktorissa, jossa ylikriittinen vesi korkeassa lämpötilassa ja paineessa pilkkoo hiilivetyketjuja lyhyemmiksi. Reaktioaika on noin 20 minuuttia, jonka jälkeen reaktiopaine lasketaan ja saadut tuotteet erotetaan. Teknologian etuja ovat raaka-aineen kuivaamisen tarpeettomuus verrattuna pyrolyysiprosesseihin, jatkuvatoimisen prosessin taloudellisuus, käytettävän katalyytin matala hinta sekä katalyytin mahdollistamat matalammat reaktiolämpötilat kuin termisessä pyrolyysissä. Lisäksi menetelmä sallii erittäin heterogeenisen raaka-ainevirran ja korkean tuhkapitoisuuden. ReNew ELP yhtiön suunnitteilla olevan, kaupallisen mittaluokan tehtaan Englannin Teessidessä, kapasiteetiksi on ilmoitettu olevan 80 000 tonnia muovijätettä vuodessa. (RenewELP 2019)



Kuva 6. Cat-HTR™ -teknologian prosessikaavio. Mukailten patenttia nro. WO2016197180A1 (Humphreys, Rowlands 2016).

5 MUOVIÖLJYN OMINAISUUDET

Jätemuovin nesteyttämisestä saatujen nestemäisten öljyjen ominaisuuksia olisi järkevintä verrata raakaöljyjen ominaisuuksiin, koska teollisessa mittaluokassa kannattavinta olisi jätemuovin hyödyntäminen öljynjalostamoiden syöttönä nesteytys-esikäsitteilyn jälkeen. Jotta ominaisuuksiltaan raakaöljyä vastaavaa muoviöljyä voitaisiin hyödyntää polttoaineena, sitä täytyy vielä jatkojalostaa modernissa öljynjalostamossa. Jätemuovien nesteyttämisen tuotteena syntyneiden nestemäisten muoviöljyjen fysikaaliset ominaisuudet ovat suurelta osin hyvin samankaltaiset kuin raakaöljystä tuotettujen dieselin ja bensiinin ominaisuudet. Taulukossa 10 on esitetty Mani et al. tutkimusryhmän (Mani et al. 2009) katalyyttisen eri muovilaaduista koostuvan muovijätteen pyrolyysin tuloksena saadun nestemäisen öljyn ominaisuuksia verrattuna dieselin vastaaviin ominaisuuksiin.

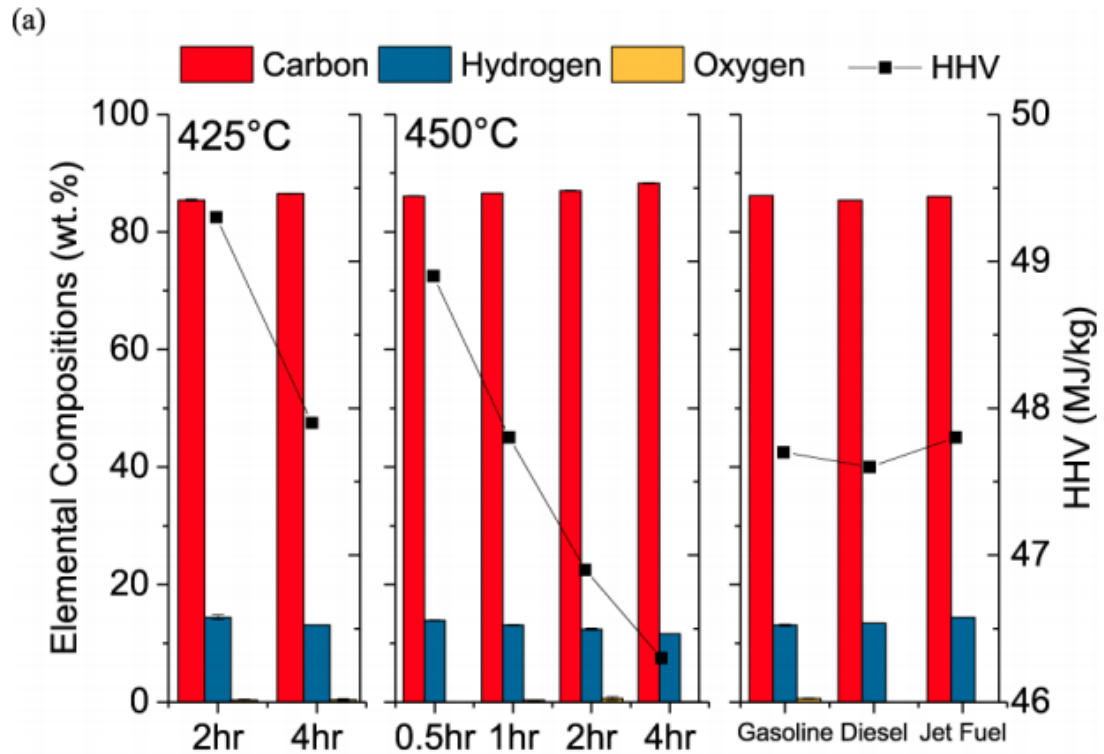
Taulukko 10. Katalyyttisen pyrolyysin tuloksena saadun jätemuoviöljyn ja dieselin fysikaalisia ominaisuuksia (Mani et al. 2009).

Ominaisuus	Muoviöljy	Diesel
Tiheys (30 °C)	0,8355	0,84
Tuhkapitoisuus (%)	0,00023	0,045
HHV (kJ/kg)	44,34	46,5
Setaaniluku	51	55
Leimahduspiste (°C)	42	50
Syttymispiste (°C)	45	56
Rikki (%)	0,03	0,045*
Tislauslämpötila (°C)		
85 %	344	328
95 %	362	340

*Euroopassa sallittu 0,001 % (taulukko 4).

Taulukosta 10 on havaittavissa, että muoviöljyn tiheys on hyvin lähellä dieselin tiheyttä. Toisaalta leimahdus- ja syttymispiste lämpötilojen ja tislauslämpötilojen välillä muoviöljyn ja dieselin eroavaisuus on suurempaa. Muoviöljy palaa matalimmissa lämpötiloissa, mutta sen tislauksen 95%-piste on hieman korkeampi kuin laissa määritetty 360 °C (katso taulukko 4). Sen sijaan muoviöljyn ylempi lämpöarvo (HHV) jää vain hieman dieselin vastaavasta. Hyviä tuloksia muoviöljyn lämpöarvolle on saatu myös aikaisemmin esitellyssä Chen et al. (Chen et al. 2019) ryhmän HTL-teknologiaa

hyödyntävässä tutkimuksessa, jossa polypropeenin nesteytettiin ylikriittisellä vedellä. Kuvassa 5 on esitetty tuotteena saadun muoviöljyn lämpöarvot ja alkuainepitoisuudet eri prosessiolosuhteissa verrattuna bensiiniin ja dieseliin.



Kuva 7. Ylikriittisen veden avulla nesteytetyn polypropeenin alkuainepitoisuudet ja ylempi lämpöarvo vertailtuna bensiinin, dieselin ja kerosiinin vastaaviin. Kuvan käyttämiseen on omistajan (Chen et al. 2019) lupa. Tekijänoikeus (2019) American Chemical Society.

Kuvasta 7 nähdään, että lämpöarvo HHV saa lyhyellä reaktioajalla (0,5-2 h) muoviöljylle jopa suurempia arvoja (46,3-49,3 MJ/kg) kuin vertailukohteina olevat bensiini ja diesel. Kuvaajassa on nähtävillä myös öljytuotteen hiili-, vety- ja happipitoisuudet eri olosuhteissa. Trendinä näkyy muoviöljyn kemiallinen samankaltaisuus vertailukohteisiin. Merkittävin koostumusero näkyy hapen pitoisuuksissa. Dieselissä ja kerosiinissa ei ole merkittävästi happea, kun taas osassa käsittelyolosuhteita muoviöljyssä on havaittavissa happea. Muoviöljyjen kemiallista samankaltaisuutta on havaittu myös termisen pyrolyysin tuloksena. Kalargaris et al. (Kalargaris et al. 2017) sekoitusjätemuoville toteuttaman termisen pyrolyysin tuloksena saadun nestemäisen öljyn kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty alla olevassa taulukossa 11.

Taulukko 11. Sekalaisen muovijätteen termisen pyrolyysin tuloksena saadun nestemäisen öljyn ominaisuuksia raakaöljyyn ja dieseliin verrattuna. (Kalargaris et al. 2017, Elkilani et al. 2010)

Ominaisuus	Raakaöljy	Muoviöljy	Diesel
Alkuainepitoisuudet:			
C (massa-%)	83,0-87,0	87,9	86,57
H (massa-%)	10,0-14,0	8,5	13,38
O (massa-%)	0,05-2,0	3,3	0,05
S (massa-%)	0,005-6,0	0,155	0,0014
Aromaattipitoisuus (%)		65,5	29,5
Tiheys @ 15 °C (kg/l)		0,9813	0,8398
Leimahduspiste (°C)		13	59,5
Tuhkapitoisuus (%)		0,166	<0,001
Tislausjäte (%)		4,83	<0,01

Kuten taulukosta 11 on nähtävissä, muoviöljyn happipitoisuus on raakaöljylle ja dieselille tavanomaista happipitoisuutta suurempi. Muut pitoisuudet toisaalta vastaavat hyvin läheisesti toisiaan. Rikkipitoisuus muoviöljyssä voi olla jopa pienempi kuin raakaöljyssä. Tosin rikkiä on poistettava merkittävästi, jotta päästäisiin dieselin vastaaviin rikkipitoisuuksiin. Termisen pyrolyysin tuloksena saadun muoviöljyn leimahduspiste on toisaalta huomattavasti alhaisempi kuin katalyyttisen pyrolyysin tuottaman öljyn 42 °C. Lisäksi tuhkapitoisuus on suurempi termisen pyrolyysin tuottamassa muoviöljyssä kuin katalyyttisen pyrolyysin tuottamassa (katso taulukko 10).

Eri nesteytysmenetelmien seurauksena muoviöljyjen hiilivedyt pilkkoutuvat lyhyemmiksi yhdisteiksi. Menetelmästä riippuen syntyneiden hiilivety-yhdisteiden laatu voi vaihdella paljonkin. Taulukossa 12 on esitetty polypropeenille kolmen eri nesteytysmenetelmän; termisen pyrolyysin, katalyyttisen pyrolyysin ja HTL-tekniikan tuloksena saatujen nestemäisten öljyjen PONA-analyysin eli parafiini-, olefiini, nafteni ja aromaattipitoisuus -analyysin tulokset.

Taulukko 12. Eri nesteytysmenetelmien tuottamat hiilivety-yhdisteiden osuudet nestemäisessä tuotteessa pyrolysoitaessa polypropeenaa. (Demirbas 2004, Lee et al. 2002, Chen et al. 2019)

	Terminen pyrolyysi (Demirbas et al.)	Katalyyttinen pyrolyysi (Lee et al.)	Ylikriittinen vesi (Chen et al.)
Parafiinit	29,6	10,0	7,0
Nafteenit	23,5	0,0	0,0
Olefiinit	35,5	80,0	93,0
Aromaattit	10,2	10,0	0,0

Yllä esitetystä taulukosta 12 nähdään, että termisen pyrolyysin tuloksena saadun muoviöljyn hiilivety-yhdisteiden jakauma eroaa huomattavasti katalyyttisen pyrolyysin ja ylikriittisen veden käytön vastaavista arvoista. Katalyyttisessä pyrolyysissä ja ylikriittisen veden tapauksessa muoviöljyn polymeeriketjut pilkkoutuvat selektiivisemmin parafiineiksi ja nafteeneiksi, jolloin syntyy kaksoissidoksen sisältäviä olefiineja. Katalyyttinen pyrolyysi tuottaa kuitenkin aromaattisia yhdisteitä saman verran kuin terminen pyrolyysi. Ylikriittisen veden käyttö eli HTL-teknologia tuottaa aromaattisia yhdisteitä vasta korkeammilla lämpötiloilla (Chen et al. 2019). Matala aromaattipitoisuus on ideaalista polttoaineelle, sillä sen määrä on polttoaineissa rajoitettu 35 til-% ja polyaromaateille 8 til-% (katso taulukoita 3 ja 4). Korkea olefiinipitoisuus myös nostaa polttoaineen lämpöarvoa (HHV) olefiinien sisältämien kaksoissidoksien lämpöarvojen ansioista (Lee et al. 2002).

6 HAASTEET JA TULEVAISUUDENNÄKYMÄT

Jätemuovien nesteytyksen käytännön toteutuksessa on useita haasteita. Kaikkia näitä käytännön toteutuksen haasteita ei ole otettu huomioon tehdyissä laboratoriomittakaavan tutkimuksissa. Suurimassa osassa kirjallisuudessa tehdyissä laboratoriomittakaavan tutkimuksissa, raaka-aineena käytetty muovi jouduttiin ennen pyrolyysiä pesemään ja kuivaamaan ylimääräisen rasvan ja lian poistamiseksi. Eri rasvojen hiilivety-yhdisteet voivat vaikuttaa polttoaineen kemiallisiin ominaisuuksiin negatiivisesti (Tulashie et al. 2019). Toisaalta ylikriittistä vettä käytettäessä muovin käsittelyssä syötettä ei tarvitse kuivata ja puhdistaa ennen prosessiin syöttämistä. Pyrolyysissa tasaisen lämpenemisen saavuttamiseksi jätemuovit ovat tutkimuksissa usein myös pilkottu pieniksi, samankokoisiksi palasiksi, joka lisää esikäsittelykustannuksia.

Muovilaatujen välillä on suuria eroavaisuuksia siinä, miten ne soveltuvat öljyksi jalostamiseen. Nestemäinen saanto saattaa jäädä pieneksi riippuen syötön laadusta ja konversion tehokkuudesta. Etenkin PET muodostaa pyrolyysin tuloksena pääasiallisesti kaasua noin 52-77 massa-%, kun tuotteen nestemäinen osuus jää 24-40 massa-% (Anuar Sharuddin et al. 2016). Katalyytin käyttö prosessissa lisää myös kaasufraction osuutta, jolloin katalyytin optimaalinen valinta prosessiin nestemäisen öljyn määrän maksimoimiseksi nousee tärkeäksi. Katalyytin käyttö pyrolyysissa vaatisi myös halvan katalyyttivaihtoehdon löytämisen, jonka tulisi olla myös uudelleen käytettävissä (Kunwar et al. 2016).

Yksi ehdottomasti suurimmista haasteista jätemuovien pyrolyysissa on kuitenkin PVC:n ja erilaisten muovien lisäaineiden kuten pehmentimien raaka-ainevirtaan tuomat klooriyhdisteet. Sekä PVC:tä että klooriyhdisteitä kuumennettaessa muodostuu suolahappoa HCl. Suolahappo aiheuttaa prosessilaitteissa ja moottorissa korroosiota, jonka vuoksi se täytyy erottaa raaka-ainevirrasta (Punkkinen et al. 2011). Kirjallisuudessa tehdyissä tutkimuksissa ovat pystyty poistamaan PVC:n klooria käyttämällä HCl absorbentteja muovin esikäsittelyssä (Kunwar et al. 2016). Myös sink-float -menetelmää ja erilaisia vaahdotuksia on tutkittu PVC:n erottelumenetelmäksi (Al-Salem et al. 2017). Mineraalin prosessoinnissa yleisemmin käytetyssä sink-float -menetelmässä partikkelit erottuvat tiheydensä perusteella väliaineessa kelluvaksi jakeeksi ja säiliön pohjaan uppoavaksi jakeeksi. Okuda et al. (Okuda et al. 2007) käytti

tutkimuksessaan otsonointia vaahdotuksen esikäsittelynä, ja onnistui erottelemaan PVC:n muovisekoituksen joukosta. Myös muoveihin valmistusvaiheessa lisättävät raskasmetallit täyte- ja lisäaineina tuottavat öljylle ongelmia, sillä valmis polttoaine ei voi sisältää raskasmetallijäämiä. Raskasmetallien erottaminen prosessissa aiheuttaa lisäkustannuksia ja ylimääräisiä prosessivaiheita.

Kaupallisessa mittaluokassa muovin nesteyttämismenetelmien haasteita ovat raaka-ainevirran laadun ja jatkuvan saannin takaaminen. Jätemuovien lajittelu ja kerääminen ovat vielä pienimuotoista, joka hankaloittaa vakaan raaka-ainevirran saavuttamista. Lisäksi teollisuudenalaan liittyvä lainsäädäntö on vielä puutteellista sekä pääomakulut suuria (Stenmarck et al. 2017).

7 YHTEENVETO

Kasvavan muovijäteongelman ratkaisemiseksi on kehitteillä monenlaisia menetelmiä muovien tertiääriseen kierrätykseen eli raaka-aineen hyödyntämiseen. Tässä työssä tehdyssä kirjallisuusselvityksessä on tarkasteltu muovin mahdollista hyödyntämistä vaihtoehtona fossiiliselle raakaöljylle ja edelleen muoviraakaöljyn hyödyntämismahdollisuutta liikenteen polttoaineiden valmistuksessa. Vertailun perusteella jätemuovien ja raakaöljyn kemialliset ominaisuudet ovat lähellä toisiaan, joskin muoveihin valmistusvaiheessa lisättävät täyte- ja lisäaineet tuovat raaka-ainevirtaan halogeeneja ja raskasmetalleja, jotka aiheuttavat ongelmia jo prosessointivaiheessa ja joiden poistaminen tuotteesta aiheuttaa lisäkustannuksia ja lisää tarvittavien prosessivaiheiden määrää.

Tutkituista muovien nesteytysmenetelmistä terminen pyrolyysi, katalyyttinen pyrolyysi ja kuumevesinesteytys ovat nousseet useissa selvityksissä pääasiallisiksi tarkastelun kohteiksi. Terminen pyrolyysi tuottaa enemmän nestemäistä öljyä muovijätteestä kuin katalyyttinen pyrolyysi, mutta katalyytin käyttö prosessissa tuottaa enemmän polttoaineelle hyödyllisiä hiilivety-yhdisteitä. Katalyytin käyttö pyrolyysissa myös laskee tarvittavia prosessilämpötiloja ja näin ollen kustannuksia. Kuumavesinesteytys tuottaa hiilivetyjakaumaltaan samanlaista muoviöljyä kuin katalyyttinen pyrolyysi. Menetelmän merkittävin etu on se, ettei raaka-ainevirtaa tarvitse kuivata.

Vaikka muovien hyödyntämistä raakaöljyn vaihtoehtona on tutkittu jonkin verran, ei tutkimuksissa ole saavutettu tuloksia, joissa muoviöljy olisi tuotteena valmista sekoitettavaksi polttoaineen joukkoon. Useiden tutkimuksien perusteella muovien nesteyttäminen polttoaineen raaka-aineksi olisi mahdollista, mutta vaatii toteutuakseen vielä enemmän tietoa ja kokeita. On selvää, että käsittelyksi ei riitä pelkästään nesteytys, vaan nesteytetyn muoviöljyn voisi parhaimmassa tapauksessa sen jälkeen hyödyntää modernin öljynjalostamon raaka-ainevirrassa. Muutamia pienen mittaluokan prosesseja on jo käytössä ja uusia koe- ja tuotantolaitoksia on suunnitteilla rakennettavaksi lähiaikoina. Kaupallisesti muovipolttoainetta ei valmisteta todennäköisesti vielä kumminkaan vuoteen, vaikkakin ala on herättänyt suurta kiinnostusta.

LÄHDELUETTELO

ACEA EUROPEAN AUTOMOBILE MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2016. Differences Between Diesel and Petrol. Saatavilla: <https://www.acea.be/news/article/differences-between-diesel-and-petrol> [Viitattu 4.10.2019].

ALMEIDA, D. ja MARQUES, M.D.F., 2016. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, **26**(1), s. 44-51.

AL-SALEM, S.M., ANTELAVA, A., CONSTANTINOU, A., MANOS, G. ja DUTTA, A., 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, **197**, s. 177-198.

ALSTON, S.M., CLARK, A.D., ARNOLD, J.C. ja STEIN, B.K., 2011. Environmental Impact of Pyrolysis of Mixed WEEE Plastics Part 1: Experimental Pyrolysis Data. *Environmental science & technology*, **45**(21), s. 9380-9385.

ANUAR SHARUDDIN, S.D., ABNISA, F., WAN DAUD, WAN MOHD ASHRI ja AROUA, M.K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, **115**, s. 308-326.

CHEN, W., JIN, K. ja LINDA WANG, N., 2019. Use of Supercritical Water for the Liquefaction of Polypropylene into Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**(4), s. 3749-3758.

DEMIRBAS, A., 2004. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**(1), s. 97-102.

EKOKEM & ARCADA, 2015. Jätemuovin koostumus. *Uusiouutiset 4/2015*.

ELKILANI, A.S., ALSAHHAF, T.A. ja FAHIM, M.A., 2010. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Amsterdam: Elsevier Science.

EUROPEAN PARLIAMENT, 2009. Directive 2009/30/EC. *Chemical Business Newbase*.

HAHLADAKIS, J.N., VELIS, C.A., WEBER, R., IACOVIDOU, E. ja PURNELL, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, **344**, s. 179-199.

HÄSTBACKA, K., 1992. *Neste : öljystä muoveihin*. 3. painos, s. 71. ISBN 952-9553-06-4.

HUMPHREYS, J.L. ja ROWLANDS, W.N., 2016. *Upgrading residues, heavy oil and plastics*. Patentti nro. WO2016197180A1.

JÄRVINEN, P., 2017. *Muovit ja muovituotteiden valmistus*. Söderkulla: Muovifakta Oy. ISBN 978-952-93-8690-1.

- KALARGARIS, I., TIAN, G. ja GU, S., 2017. Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, **157**, s. 108-115.
- KUMAR, S. ja SINGH, R.K., 2011. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **28**(4), s. 659-667.
- KUNWAR, B., CHENG, H.N., CHANDRASHEKARAN, S.R. ja SHARMA, B.K., 2016. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **54**, s. 421-428.
- LEE, K., NOH, N., SHIN, D. ja SEO, Y., 2002. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, **78**(3), s. 539-544.
- MANI, M., SUBASH, C. ja NAGARAJAN, G., 2009. Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil. *Applied Thermal Engineering*, **29**(13), s. 2738-2744.
- MARCILLA, A., BELTRÁN, M.I. ja NAVARRO, R., 2009. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **86**(1), s. 78-86.
- MASON, A.S., WELCH, V. ja NERATKO, J., 2018. Synthetic polymer contamination in bottled water. *State University of New York at Fredonia*.
- MIANDAD ET AL., 2016. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, **102**, s. 822-838.
- NESTE OYJ, 2019. Neste Futura Diesel. Saatavilla: <https://www.neste.fi/neste-futura-diesel> [Viitattu 11.12.2019].
- NESTE OYJ, 2018. Neste, Renew ELP ja Licella aloittavat yhteistyön jätemuovin hyödyntämiseksi raaka-aineena. Saatavilla: <https://www.neste.com/fi/tiedotteet-ja-uutiset/neste-renew-elp-ja-licella-aloittavat-yhteistyon-jatemuovin-hyodyntamiseksi-raaka-aineena> [Viitattu 13.12.2019].
- NESTE OYJ, 2016. *Bensiiniopas*.
- NEXUS FUELS, 2019. About Us. Saatavilla: <https://www.nexusfuels.com/> [Viitattu 11.12.2019].
- NOWAK, J.A., SHRESTHA, P.M., WEBER, R.J., MCKENNA, A.M., CHEN, H., COATES, J.D. ja GOLDSTEIN, A.H., 2018. Comprehensive Analysis of Changes in Crude Oil Chemical Composition during Biosouring and Treatments. *Environmental science & technology*, **52**(3), s. 1290-1300.
- OASMAA, A., 2019. Pyrolysis of plastic waste: opportunities and challenges.

OKUDA, T., KUROSE, K., NISHIJIMA, W. ja OKADA, M., 2007. Separation of Polyvinyl Chloride from Plastic Mixture by Froth Flotation after Surface Modification with Ozone. *Ozone: Science & Engineering*, **29**(5), s. 373-377.

PHILIPSON, J., 2019. *Conversion of municipal solid waste to high fuel value*. Patentti nro. WO02070635 (A2).

PLASTIC ENERGY, 2019. Technology. Saatavilla: <https://plasticenergy.com/technology/> [Viitattu 11.12.2019].

PLASTICS EUROPE, 2019. *Plastics: the facts 2019 : An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Plastics Europe.

PUNKKINEN, H., TEERIOJA, N., MERTA, E., MOLIIS, K., MROUEH, U. ja OLLIKAINEN, M., 2011. *Pyrolyysin potentiaali jätemuovien käsittelymenetelmänä. Ympäristökuormitukset ja kustannusvaikutukset*. VTT.

RENEW ELP, 2019. Our Process. Saatavilla: <https://renewelp.co.uk/our-process/> [Viitattu 13.12.2019].

SARKER, M., 2011. Converting Waste Plastic to Hydrocarbon Fuel Materials. *Energy Engineering*, **108**(2), s. 35-43.

SILANDER, S., 2002. *Alikriittisen veden käyttö kromatografisessa erotuksessa*, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

STENMARCK, Å, BELLEZA, E.L., FRÅNE, A. ja BUSCH, N., 2017. *Hazardous substances in plastics:—ways to increase recycling*. Nordic Council of Ministers.

TULASHIE, S.K., BOADU, E.K. ja DAPAAH, S., 2019. Plastic waste to fuel via pyrolysis: A key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana. *Thermal Science and Engineering Progress*, **11**, s. 417-424.

UEMACHI, Y., NAKAMURA, J., ITOH, T., SUGIOKA, M., GARFORTH, A.A. ja DWYER, J., 1999. Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica–Alumina and HZSM-5 Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**(2), s. 385-390.

WANG, B., HUANG, Y. ja ZHANG, J., 2014. Hydrothermal liquefaction of lignite, wheat straw and plastic waste in sub-critical water for oil: Product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **110**, s. 382-389.

WASILEWSKI, R. ja SIUDYGA, T., 2013. Energy recovery from waste plastics. *Chemik*, **67** (2013), **67**, s. 435-445.

WILLIAMS, P.T. ja SLANEY, E., 2007. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, **51**(4), s. 754-769.

WONG, S.L., NGADI, N., ABDULLAH, T.A.T. ja INUWA, I.M., 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **50**, s. 1167-1180.

WWF, 2019. Merten muoviroska. Saatavilla: <https://wwf.fi/uhat/merten-muoviroska/> [Viitattu 18.9.2019].

XU, F., WANG, B., YANG, D., HAO, J., QIAO, Y. ja TIAN, Y., 2018. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion and Management*, **171**, s. 1106-1115.

Liite 1. Muovien lisäainetaulukko (Hahladakis et al. 2018).

Lisäaine	Määrä (massa-%)	Sisältö	Lisätietoja
Pehmentimet	10-70	Klooratut alkaanit: lyhytketjuiset (C ₁₀ -C ₁₃ , SCCP), keskipituiset (C ₁₄ -C ₁₇ , MCCP) ja pitkäketjuiset (C ₁₈ -, LCCP) Di-isoheptyyliftalaatti (DIHP) C ₂₂ H ₃₄ O ₄ Bentsyylibutyyliftalaatti (BBP) C ₁₉ H ₂₀ O ₄	Yleisin käyttökohde PVC
Liekinestoaineet	3,0-25	Klooratut alkaanit (SCCP/MCCP/LCCP) Boorihappo H ₃ BO ₃	
Stabilisaattorit, Antioksidantit ja UV stabilisaattorit	0,05-3	Bisfenoli A (BPA) C ₁₅ H ₁₆ O ₂ Kadmium- ja lyijy-yhdisteet Tris(nonyylifenyylifosfaatti)fosfaatti (CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₃ PO	Vähiten polyolefiineissa (HDPE, LDPE)
Lämmönkestävyyden muodostajat	0,5-3	Kadmium- ja lyijy-yhdisteet Barium- ja kalsiumsuolat	Pääosin PVC
Liukuaineet	0,1-3	Rasvahappoamiinit, rasvahappoesterit Metalliset stearaatit esim. sinkkistearaatti	Muovikohtaista
Kovettimet	0,1-2	4,4-diaminofenyylimetaani (MDA) C ₁₃ H ₁₄ N ₂ 2,2-dikloori-4,4-metyylidianiini (MOCA) C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ Formaldehydin ja aniliinin reaktiotuotteet	
Liukoiset väriaineet	0,25-5	-	Läpinäkyvät muovit
Orgaaniset väriaineet	0,001-2,5	Koboltti(II)diasetaatti	
Epäorgaaniset väriaineet	0,01-10	Kadmium-, kromi ja lyijy-yhdisteet sinkkisulfiitti, sinkki ja rautaoksidit Alumiini- ja kuparijauhe	
Täyteaineet	jopa 50	Kalsiumkarbonaatti Talkki, savi, metallijauheet, asbesti	