

Chemische recycling

B.J. Vreugdenhil

Februari 2015
ECN-E--15-017



Verantwoording

Het Ministerie van Infrastructuur en Milieu organiseert het Ketenakkoord Kunststofkringloop. Dit akkoord bindt circa 65 partijen die gezamenlijk beogen concrete stappen te maken in de opzet van een systeem voor het gebruik, inzameling, hergebruik en recyclage van kunststoffen. Eén van de in dit kader opgerichte werkgroepen is de werkgroep “Meer en Betere Recycling” die weer een taakgroep “Chemische Recycling” omvat. Het Ministerie van IenM heeft in samenwerking met deze taakgroep opdracht gegeven voor een verkennende studie naar de mogelijkheden van chemisch recyclen van kunststofafval.

“Hoewel de informatie in dit rapport afkomstig is van betrouwbare bronnen en de nodige zorgvuldigheid is betracht bij de totstandkoming daarvan kan ECN geen aansprakelijkheid aanvaarden jegens de gebruiker voor fouten, onnauwkeurigheden en/of omissies, ongeacht de oorzaak daarvan, en voor schade als gevolg daarvan. Gebruik van de informatie in het rapport en beslissingen van de gebruiker gebaseerd daarop zijn voor rekening en risico van de gebruiker. In geen enkel geval zijn ECN, zijn bestuurders, directeuren en/of medewerkers aansprakelijk ten aanzien van indirecte, immateriële of gevolgschade met inbegrip van gederfde winst of inkomsten en verlies van contracten of orders.”



Inhoudsopgave

	Samenvatting	4
1	Introductie	5
1.1	Afbakening van de technologieën	5
1.2	Beoordelingscriteria	7
2	Chemisch oplossen	9
2.1	Technologie omschrijving	9
2.2	Beoordelingscriteria	10
3	Pyrolyse	12
3.1	Technologie omschrijving	12
3.2	Beoordelingscriteria	13
4	Vergassing	16
4.1	Technologie omschrijving	16
4.2	Beoordelingscriteria	17
5	Beoordeling	21
6	Conclusie	23
	Referenties	24



Samenvatting

Het Ministerie van Infrastructuur en Milieu organiseert het Ketenakkoord Kunststofkringloop. Dit akkoord bindt circa 65 partijen die gezamenlijk beogen concrete stappen te maken in de opzet van een systeem voor het gebruik, inzameling, hergebruik en recyclage van kunststoffen.

Eén van de in dit kader opgericht werkgroepen is de werkgroep 'Meer en Beter Recycling' die weer een taakgroep "Chemische Recycling" omvat. Het Ministerie van IenM heeft in samenwerking met deze taakgroep de opdracht gegeven voor de uitvoering van een verkennende studie naar de mogelijkheden van chemisch recycelen van kunststofafval.

De nadruk in dit document ligt op de afvalstroom afkomstig van de mechanische recycling, welke in de huidige situatie wordt verwerkt in AVI's. Uit de studie komt een aantal routes naar voren die het downcyclen van afval (verbranden) kunnen omdraaien en zo een chemische recycling bewerken.

Van de beschouwde technologieën komen pyrolyse en lage temperatuur vergassing als beste naar voren. De kracht van deze routes zit in het feit dat ze in staat zijn om juist die afvalstroom, afkomstig van de mechanische recycling en verontreinigd met biogeen en inerte delen, om te zetten in nieuwe producten. Ook is er een zekere status van de technologie, die het makkelijker maakt om snel voortgang te boeken.

In een vervolg fase zal de ontwikkeling van een chemische recycling plant verder moeten worden uitgediept. Het is aan te bevelen om in deze ontwikkeling niet te focussen op maximale recycling naar plastics, maar om coproductie routes te verkennen. Coproductie routes produceren naast de bouwstenen voor nieuw plastics, bijvoorbeeld ook transportbrandstof, gas, elektriciteit en/of warmte en hebben daarmee een economisch voordeel. Pyrolyse routes zijn namelijk prima geschikt om transportbrandstoffen te produceren en vergassingsroutes kunnen ook elektriciteit en/of gas productie combineren.

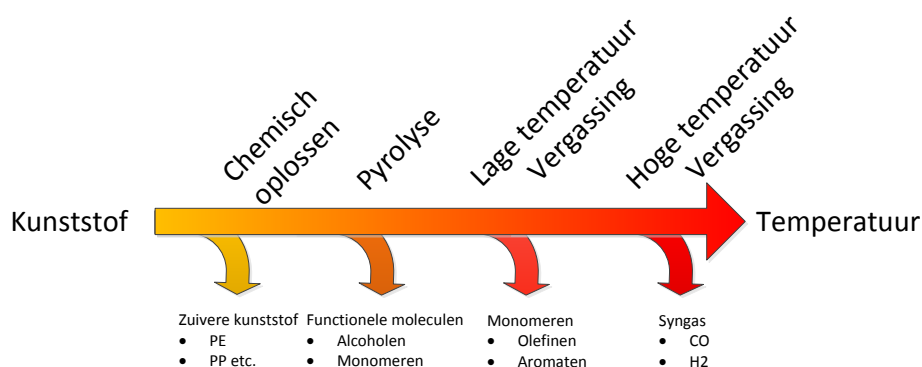
1

Introductie

1.1 Afbakening van de technologieën

Deze studie is uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van IenM in samenwerking met de taakgroep “Chemische Recycling”. Het uitgangspunt is een stroom afval, afkomstig van de mechanische recycling. Dit kunnen afvalstromen zijn die verontreinigd zijn met biogene en inerte delen, waardoor ze niet direct gerecycled kunnen worden. Een andere vorm is een afval stroom die een veelvoud aan kunststofsoorten bevat en daardoor niet meer te recyclen is op de gangbare manier. Binnen de studie is er een afbakening gemaakt dat er gekeken wordt naar de volgende vier technologische oplossingen, schematisch weergegeven in onderstaande figuur.

Figuur 1: Thermochemische recycling routes voor kunststof afvalstromen



Bovenstaande technologieën zijn heel breed te interpreteren en daarom is besloten om aan de hand van een globale beschrijving van de techniek alle mogelijke vormen te omvatten. Ook wordt in deze studie niet in gegaan op specifieke technologie leveranciers, wel wordt er een aantal voorbeelden genoemd [1,2].

Chemische oplossen

Chemisch oplossen beperkt de temperatuur en daarmee degradatie van de brandstof

Hieronder wordt verstaan de techniek waarbij plastic afval in een oplosmiddel (b.v. xyleen of NMP) wordt opgelost en waarbij de variatie in temperatuur zorgt voor het afzonderlijk oplossen van de verschillende plastics. Deze methode is bedoeld om plastics uit een mengsel af te scheiden en via precipitatie¹ als zuivere stroom terug te winnen.

Pyrolyse

Pyrolyse breekt brandstof in stukken (bouwstenen) door een warmte behandeling toe te passen.

Hieronder wordt verstaan de techniek van het opwarmen van plastic afval in de afwezigheid van zuurstof. De procestemperatuur blijft onder de 700 °C. Het gebruik van katalysatoren is een mogelijkheid om de samenstelling van het product te beïnvloeden. Het product van de technologieën is divers: functionele moleculen als er veel biogene verontreinig in de brandstof zit, meer olefinen en monomeren bij grote hoeveelheden plastics, met de mogelijkheid om een deel direct om te zetten in transport brandstoffen.

Lage temperatuur vergassing

Lage temperatuur vergassing produceert kleine bouwstenen uit de brandstof.

Hieronder wordt verstaan de techniek van het verwarmen van plastic afval naar temperaturen tussen 700 – 900°C. Voor vergassing is een beperkte hoeveelheid zuurstof noodzakelijk. De temperatuur is beperkt gehouden omdat deze optie de mogelijkheid biedt om meer waardevolle componenten te behouden. Routes, waarbij een brandstof eerst wordt gepyrolyseerd en waarbij vervolgens het gas wordt vergast vallen ook in deze (en volgende) categorie. Het product van deze technologie is vooral gas, waarin aromaten en olefinen aanwezig zijn.

Hoge temperatuur vergassing

Hoge temperatuur vergassing breekt de brandstof af naar de kleinste moleculen, dat heet syngas

Dit is vergassing bij temperaturen boven de 900°. Het doel hierbij is vooral het produceren van syngas (CO en H₂) uit plastic afval. Uit dit syngas kunnen via synthese routes allerlei producten worden geproduceerd.

In de volgende hoofdstukken worden deze routes nader bekeken, waarbij een beoordeling plaats vindt op basis van wat de literatuur te bieden heeft, technische expertise van ECN en feedback vanuit de stuurgroep.

¹ Precipitatie is het overgaan van opgeloste stof in een vloeistof naar een vaste stof door b.v. temperatuur of vloeistofsamenstelling te wijzigen. Het precipitaat (de vaste stof) kan dan eenvoudig uit de vloeistof worden afgescheiden.

1.2 Beoordelingscriteria

De generieke technologieën zullen worden beoordeeld aan de hand van de volgende criteria. In hoofdstuk 5 volgt een samenvattende tabel voor de afzonderlijke technologieën, waarbij de onderbouwing in voorgaande 3 hoofdstukken staat.

1. Brandstof robuustheid

Deze studie richt zich vooral op grondstofstromen die niet geschikt zijn voor mechanische recycling. Deze stroom wordt nu nog verbrand in AVI's en is juist daarom interessant voor chemische recycling. In de studie wordt niet ingegaan op monostromen. Technologie voor dit type afval wordt niet in staat geacht uitwisselbaar te zijn

2. Technologie status

In de studie wordt aangenomen dat er nog geen enkele chemische recycling technologie is die werkt voor het soort brandstof die hier beschreven wordt. Waar naar gekeken wordt zijn de afzonderlijke stappen die genomen moeten worden om tot een werkend systeem te komen. In beginsel gaat het dan vooral om de verwerking van de brandstof.

3. Recycling rendement

In hoeverre is de technologie in staat om de brandstof om te zetten in de plastics/bouwstenen van de plastics. Dit kan zijn om polyethyleen om te zetten in ethyleen, maar recycling is ook de omzetting naar propeen. Bij hogere temperatuur processen zal een deel van de brandstof verloren gaan voor energie, dit gaat ten koste van het recycling rendement.

4. Economisch rendement

Dit is een combinatie van verschillende factoren, complexiteit van het proces, waarde van het eindproduct, operationele kosten en omzettingsgraad. Omdat de processen niet bestaan is het een kwalitatieve berekening en niet een kwantitatieve.

5. Schaal

De hoeveelheid afval die geproduceerd wordt is typisch tussen de 10 – 40 kton/j. Daarmee zou een installatie maximaal 5 ton/u verwerken, met een verbrandingswaarde van ~15 MJ/kg komt dit op een schaal van 20 MW_{th}.

6. Kwaliteit en zuiverheid eindproduct

Het eindproduct van de technologie is dat wat uit de primaire verwerkingsstap komt. Dus de verdere opwerking die noodzakelijk is, wordt hier niet in mee genomen, want deze zit al verwerkt in het economisch rendement en recycling rendement.

7. Besparing fossiele brandstof

Dit is nauw gerelateerd aan het recycling rendement, gecombineerd met energetisch rendement. Het zal ook vooral een kwalitatieve analyse zijn, maar geeft wel een goed beeld van hoe goed het proces in staat is om de brandstof terug te brengen naar

bouwstenen voor nieuwe kunststoffen. De besparing op fossiele brandstoffen kan ook het milieurendement genoemd worden.

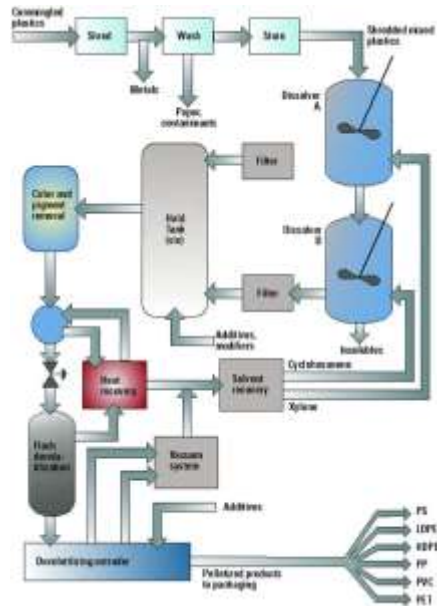
2

Chemisch oplossen

2.1 Technologie omschrijving

De technologie wordt in de regel vaak aangeduid met SDP (Selective Dissolution/Precipitation). Dit betekent dat een plastic-houdende afvalstroom in een oplosmiddel selectief wordt opgelost. In Figuur 2 is het proces schematisch weergegeven [3]. Het proces bestaat uit een wasstap, een oplosstap en een precipitatiestap. Voor iedere afzonderlijke type plastic is deze route noodzakelijk om selectief te kunnen scheiden, waarbij de combinatie van oplosmiddel en temperatuur zorgt voor selectieve afscheiding van een type plastic (PS, LDPE, HDPE, PP, PVC en PET) uit de mix. De precipitatiestap vindt in een tweede tank plaats, waarbij met behulp van een andere vloeistof de plastic als “zuivere” component wordt afgescheiden. Afhankelijk van de verschillende soorten plastic in het mengsel zijn meerdere tanks noodzakelijk om het op te lossen en af te scheiden.

Figuur 2: Schematische weergave van het SDP proces



2.2 Beoordelingscriteria

Brandstof robuustheid

De brandstof die in deze toepassing verwerkt kan worden bestaat uit 7 basis plastics. De 6 meest voorkomende soorten plastics (LDPE, HDPE, PS, PP, PVC en PET) en een verzameling voor de overige plastics. Er wordt gewerkt met 1 à 2 soorten oplosmiddelen voor de verschillende soorten plastics. Door stapsgewijs de temperatuur te verhogen kunnen de verschillende plastics selectief worden opgelost. Echter, in de literatuur is weinig tot geen informatie te vinden over het effect van echte mengsels in deze toepassing. Wanneer er meerdere soorten (meer dan 2) plastic in het afval zitten, hoe is dan de kruisvervuiling in de oplosstap. Dit is een cruciaal onderdeel van de technologie om marktwaarde voor de afgescheiden plastics te creëren. De eisen aan de brandstof input kant zijn dus hoog, qua zuiverheid en soorten plastics en wellicht andere componenten. Voor restafval, zoals RDF en MSW, is deze technologie moeilijk toe te passen.

Technologie status

Deze technologie is in de jaren 90 ontwikkeld, maar tot op heden is het vooral gebleven bij academische studies. Dit laat zien dat de toepassing van het principe voor sterk in samenstelling variërende brandstoffen niet aannemelijk is.

Recycling rendement

In de beschikbare literatuur [4] staat een toelichting op wat de terugwinning van plastics is, voor simpele mengsels. Voor binaire mengsels is de terugwinning >98%. Echter dit gaat over 50:50 mengsels, zonder verontreinigingen en ideale omstandigheden.

Economisch rendement

In [4] wordt een economische evaluatie gegeven, waarbij de auteurs een systeem van 3 verschillende polymeren doorrekenen en uitkomen op een bedrag van 0.8 \$/kg, wat overeenkomt met de prijs van nieuw materiaal. Echter, gezien de beperking in brandstof die dit geeft en tevens de mogelijkheid om andere scheidingen ook toe te passen, lijkt dit een redelijke onderschatting van wat het werkelijk zal kosten. Daarom is het een kwalitatieve beoordeling van het proces op basis van wat diezelfde literatuur te melden heeft voor een 2 componenten systeem.

1. Het oplosmiddel wordt voor 65% teruggewonnen met 97% zuiverheid
2. Het precipitatiemiddel wordt voor 98% terug gewonnen met 90% zuiverheid
3. Gebruik van het oplosmiddel per kg plastic is 1:10
4. Gebruik van het precipitatiemiddel per kg plastic is 1:30
5. Per plastic is er een droogstap nodig
6. Er is een destillatie unit nodig voor deze twee vloeistoffen
7. Het oplossen gebeurt bij 85°C en 135°C. Deze warmte komt niet uit het proces zelf.

Het verbruik van oplosmiddelen als xyleen, propanol, NMP en cyclohexaan (typische vloeistoffen genoemd in de literatuur) is een minpunt van de technologie. Vooral de terugwinning van xyleen is laag, wat genoemd wordt als oplosmiddel voor veel type plastics. Ook is de gebruikte hoeveelheid groot, wat betekent dat de vloeistofstromen in een proces aanzienlijk zijn, met name de bijbehorende pompen zijn dan groot. De zuiverheid voor 2 verschillende componenten is relatief hoog, maar wanneer een mengsel van >7 verschillende kunststoffen en/of biogene verontreinigingen aanwezig zijn, zal de zuiverheid afnemen en daarmee de marge op het proces eveneens.

Schaal

De schaal van deze technologie kan goed matchen met de hoeveelheid kunststofafval waar hier over gesproken wordt. Een totaal van 10 – 40 kton/j is ook de grootte die gehanteerd is in de economische evaluatie uit de literatuur.

Kwaliteit en zuiverheid eindproduct

De recycling van kunststoffen via SDP is hoog en ook de zuiverheid van het verkregen kunststof is hoog. Als de technologie gedemonstreerd op realistische afvalstromen dezelfde mate van kwaliteit en zuiverheid van het eindproduct behoudt, dan is het een sterk proces.

Besparing fossiel brandstof

Het rendement naar zuivere plastics is hoog volgens de literatuur. Het energie verbruik voor de rond te pompen vloeistofstromen en de droogstappen, zal extern moeten worden opgewekt. Echter, vanwege de lage temperaturen zullen de elektriciteitskosten voor deze stappen niet hoog zijn. Mits de technologie werkt voor de beschouwde brandstofstroom, zal de besparing op fossiele brandstof hoog zijn.

3

Pyrolyse

3.1 Technologie omschrijving

Pyrolyse is het opwarmen van een brandstof, zonder zuurstof, waarbij de brandstof wordt omgezet naar verschillende producten. De producten van pyrolyse zijn vast (koolstof), vloeibaar (pyrolyse olie) en gas. De condities van het proces bepalen de verdeling van deze componenten en om die condities te bereiken zijn er vele technologieën mogelijk. In de volgende tabel [5] worden deze methoden weergegeven, maar in dit hoofdstuk zal in generieke termen over het proces gesproken worden.

Tabel 1: Overzicht van verschillende pyrolyse methoden om verschillende producten te kunnen maken

Pyrolyse technologie	Verblijftijd	Opwarmingsnelheid	Temperatuur (°C)	Hoofdproduct(en)
Carbonisatie	dagen	Erg langzaam	400	Biochar
Conventionele	5-30 (min)	Langzaam	600	Bio-olie, gas, biochar
Fast	0.5-5 (s)	Snel	650	Bio-olie
Flash-liquid	<1 (s)	Erg snel	<650	Bio-olie
Flash-gas	<1 (s)	Erg snel	<650	Chemicaliën, gas
Ultra²	<0.5 (s)	Erg snel	1000	Chemicaliën, gas
Vacuüm	2-30 (s)	Gemiddeld	400	Bio-olie
Hydro-pyrolyse³	<10 (s)	Snel	<500	Bio-olie
Methano-pyrolyse⁴	<10 (s)	Snel	>700	Chemicaliën

Pyrolyse werd in de oudheid (Egypte) al gebruikt om teer te maken om boten waterdicht te maken en om producten voor het balsemen te verkrijgen. Tegenwoordig is een van de aandachtsvelden van pyrolyse de productie van biochar als

² Ultra pyrolyse = pyrolyse met een hoge degradatie graad

³ Hydro-pyrolyse = pyrolyse met water

⁴ Methano-pyrolyse = pyrolyse met methanol

bodemverbeteraar. Daarnaast is er de afgelopen decennia veel onderzoek gedaan naar de productie van vloeistoffen via pyrolyse. Zoals duidelijk wordt uit Tabel 1 zijn het vooral de snelle processen die meer pyrolyse olie (of chemicaliën) produceren.

Pyrolyse bevat twee belangrijke stappen. De eerste is het drogen van de brandstof, waarbij water verdampt wordt. Vervolgens wordt er snel of langzaam verder verwarmd, door extern warmte toe te voegen. Het doorwarmen van de brandstof zorgt voor de degradatie van de brandstof naar producten (koolstof, olie en gas), de snelheid, duur en temperatuur bepaalt de verdeling. Vanwege deze variabelen zijn er veel pyrolyse technologieën ontwikkeld, ieder met een specifiek doel.

Daarnaast kan het proces katalytisch of niet katalytisch worden uitgevoerd. Bij niet katalytische pyrolyse zijn de eisen aan de voeding minder kritisch. De tussenproducten van dit proces kunnen worden opgewerkt tot eindproducten. In deze opwerking kan indien nodig gebruik gemaakt worden van katalytische processen, omdat tussenproduct zich makkelijker laat reinigen van verontreinigen en meer homogeen is. De katalytische variant stelt hogere eisen aan de brandstof, omdat de vervuiling direct invloed heeft op de gebruikte katalysator. Het voordeel dat voorzien wordt bij katalytische pyrolyse is dat de opbrengst naar een bepaald product kan worden gemaximaliseerd.

De focus van pyrolyse ontwikkeling ligt vooral op de productie van transport brandstoffen. Pyrolyse van biomassa levert een vloeistof met veel reactieve groepen (alcoholen en zuren), vanwege de ingebouwde zuurstof (typisch >40 m%). Katalyse wordt dan gebruikt om de zuurstofmoleculen uit de vloeistof te verwijderen en beter kwaliteit transport brandstof te creëren. Bij pyrolyse van plastic bevat de vloeistof niet of nauwelijks zuurstof, wat deze makkelijker inzetbaar maakt als transport brandstof en het vloeibare product is minder corrosief. Verhogen van de temperatuur verlaagt de vloeistof opbrengst maar verhoogt de gas opbrengst. Omdat in deze studie de focus ligt op het chemisch recyclen van kunststofstromen, valt de langzame pyrolyse af, vanwege de productie van vooral koolstof. Alleen de technologieën die vloeistof/gas produceren komen aanmerking.

3.2 Beoordelingscriteria

Brandstof robuustheid

Chemische recycling richt zich op het terugwinnen van de waardevolle componenten van de plastics. Dit kan door productie van oligomeren, monomeren of een synthese gas. Het type pyrolyse dat hierbij past is de snelle, korte verblijftijd en relatief hoge temperatuur toepassingen, waarbij vloeistof en gas de voornaamste producten zijn. De mix aan componenten die ontstaat als vloeistof het voornaamste product is, is erg groot. Het vocht uit de brandstof komt in het condensaat terecht en bemoeilijkt het opwerken. Ook zal een grote variatie in plastics een grote variatie in vloeistof componenten geven, wat verdere opwerking bemoeilijkt. Het biogene deel van de afvalstroom zal voor zuren en alcoholen in de vloeistof zorgen, wat de stabiliteit beïnvloedt. Voor vloeistof productie zullen hogere eisen aan de brandstof gesteld moeten worden.

De andere optie is om vooral voor gas te gaan. De mix aan gas componenten wordt beperkter, waarmee de opwerking versimpelt en de eisen aan de brandstof wat soepeler kunnen zijn.

Het toepassen van een katalytische pyrolyse is mogelijk, maar dan zijn er wel strengere eisen aan de brandstof wat betreft de verontreinigingen. Componenten als chloor en zwavel zullen een katalysator in korte tijd inactief maken. Wanneer een niet-katalytische pyrolyse plaats vindt, dan is deze eis minder strikt.

Status van de technologie

Zoals eerder al genoemd is pyrolyse een wijd verbreide technologie. Ook worden op meerdere locaties Waste-to-Energy (WtE) systemen aangeboden op basis van pyrolyse. En zijn er ook toepassingen waarbij waste (autobanden e.d.) wordt omgezet in transportbrandstof (WtF). Deze toepassing is niet waar de studie zich op richt, maar laat wel zien dat de conversiestap van afval mogelijk is. Hoe de verdere opwerking dan gaat is afhankelijk van het kader waarbinnen deze plaats vindt. Het laat zien dat het pyrolyse proces voor afval niet onmogelijk is. Verschillende aanbieders zijn:

- Greenlight Energy Solutions www.glescorp.com WtE [6]
- Organic Power Solutions www.organicpowersolutions.com WtE
- GB Pyrolysis www.gbpyrolysis.com WtF

De katalytische pyrolyse als toepassing is minder ver. De brandstof waarvan wordt uitgegaan in deze studie is erg heterogeen, waarbij zwavel, chloor en andere verontreinigingen in aanzienlijke hoeveelheden aanwezig zijn en de technologie zullen hinderen.

Recycling rendement

Pyrolyse produceert altijd een mengsel van vast, vloeibaar en gas. Het proces wordt geoptimaliseerd naar vloeibaar en gas, omdat via de vaste route er geen recycling wordt voorzien. In het meest gunstige geval zal er 80% bruikbaar product worden gevormd, waarvan de helft direct als grondstof voor plastics kan dienen en het restant kan worden opgewerkt, maar met een beperkt rendement. Ook wordt een eigen elektriciteitsverbruik van 15% aangenomen. Het recycling rendement komt dan uit op ongeveer 60%. Voor katalytische processen is het aannemelijk dat er meer dan de helft beschikbaar komt, maar dan zijn er wel hogere eisen aan de voeding. Een verschuiving van 70% direct bruikbaar geeft een recycling rendement van 64%.

Economisch rendement

Het economisch rendement is afhankelijk van welke route gekozen wordt. Meer complexiteit betekent meer investering, maar waarschijnlijk ook een meerwaarde van je eindproduct en een hogere conversie. Hieronder zijn 3 mogelijke cases gedefinieerd, waarbij er of een positief economisch rendement of een negatief rendement uit komt.

1. Productie van een kraker feed via pyrolyse

Pyrolyse van afval wordt al toegepast in WtE systemen. Wanneer dit economisch uit kan, dan zal een pyrolyse installatie gekoppeld aan een nafta kraker (voor de productie van b.v. etheen) economisch ook uit kunnen. Hier zullen wel eisen worden gesteld aan het product wat de naftakraker in gaat, maar er wordt verondersteld dat het pyrolyse product minder verontreinigingen bevat dan de nafta voeding. Ook niche stromen zouden via deze route goed te recyclen zijn,

maar ook hier geldt dat er verontreinigingen ongewenst zijn. Het economisch rendement is positief.

2. Beperkte productie van monomeren

Deze route is een pyrolyse route, waarbij slechts een deel van het product direct gerecycled kan worden. Het restant wordt ingezet als transportbrandstof, synthese gas of gebruikt voor methaan productie. Dit zal uiteindelijk het recycling rendement verminderen, maar qua investeringen en complexiteit zal de installatie beperkt blijven en zal het ook een beter economisch rendement geven.

3. Maximale productie van monomeren

In de route wordt getracht alle componenten te gebruiken voor recycling. Hiervoor zijn strengere eisen aan de voeding, grotere investering en ook hogere operationele kosten nodig. De verwachting is dat dit een negatief economisch rendement heeft, omdat ondanks de hogere waarde van je eindproduct en de hogere opbrengt, de extra investeringen en operationele kosten het economisch rendement teniet doen.

Schaal

De schaal waarop pyrolyse nu plaats vindt (enkele tonnen per uur) is een prima match met de hoeveelheid afval beschikbaar. Hier zal geen concessie gedaan hoeven worden wat betreft technologie ontwikkeling.

Kwaliteit en zuiverheid eindproduct

De kwaliteit en zuiverheid van het eindproduct na pyrolyse of na katalytische pyrolyse is beperkt. Er zal nog altijd een aanzienlijke hoeveelheid synthese gas, kooldioxide en vloeibare componenten (transportbrandstof) aanwezig zijn. Alleen door een aanzienlijke reiniging van het pyrolyse product, kan een zekere kwaliteit worden verkregen. Wanneer de pyrolyse installatie wordt gebruikt om nafta feed te produceren, dan zal het uiteindelijke product, b.v. etheen, niet veel anders zijn dan de specificaties die nu geleverd worden.

Besparing fossiel brandstof

Pyrolyse is een stap die typisch een koudgasrendement heeft van <80%. Dit betekent dat 20% niet gerecycled wordt. Van de 80% energie componenten gaat ook een deel naar energie dragers die niet direct dienen als vervanger van plastic uit fossiel. Wanneer we aannemen dat de helft van deze energie na omzetting (inclusief E-verbruik) beschikbaar komt voor de productie van plastics, dan zal er ongeveer 40% bespaard kunnen worden op het gebruik van fossiele brandstof voor de productie van plastics. Een range van 25-65% recycling potentie lijkt dan aannemelijk om zo de mogelijkheden van kraker feed tot katalytische pyrolyse af te dekken. De andere helft van de energie zal een toepassing vinden in elektriciteitsproductie of in de transportbrandstoffen productie. Hiermee wordt een eenmalige besparing op fossiele brandstoffen gecreëerd.

4

Vergassing

4.1 Technologie omschrijving

Pyrolyse is het opwarmen van brandstof zonder zuurstof, vergassing doet dit met behulp van een beetje zuurstof. Afhankelijk van de input, het gewenste product, toepassing etc., zijn ook hier vele uitvoeringsvormen te bedenken. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de productie van aromaten, monomeren of syngas. Hiermee worden de soorten vergassing technologieën al enigszins beperkt.

Vergassing is een balans tussen energieproductie afkomstig uit verbranding van brandstof en energie nodig voor de omzetting van de brandstof in gas. Voor de energieproductie wordt een deel van de brandstof verbrand, typisch is dit 25 – 30%. Een simpele balans is hieronder weergegeven.

Energieproductie:	Brandstof + Lucht → Rookgas + Warmte	~25%
<u>Energieverbruik:</u>	<u>Brandstof + Warmte → Gas + Koolstof</u>	<u>~75% +</u>
Vergassing:	Brandstof + 25% Lucht → Productgas + Koolstof	

Het onderscheid dat gemaakt wordt in dit hoofdstuk is tussen lage temperatuur vergassing en hoge temperatuur vergassing. Lage temperatuur vergassing levert een gas waarin nog veel waardevolle componenten zijn, zoals benzeen, etheen en propaan. Hoge temperatuur vergassing levert een syngas (CO en H₂) wat gebruikt kan worden om synthese routes mee te bewandelen.

Bij lage temperatuur vergassing kunnen de reacties zoals hierboven beschreven plaats vinden in een enkele reactor (directe vergassing) of in twee gekoppelde reactoren (indirecte vergassing). De twee routes die hiervoor worden meegenomen zijn zo gekozen dat het geproduceerde gas geen verdunning heeft met stikstof afkomstig uit lucht.

Een O₂/H₂O geblazen vergasser produceert een midden-calorisch gas, waarin nauwelijks stikstof aanwezig is. Dit kan in een wervelbed vergasser of een circulerend wervelbed

vergasser. Een indirecte vergasser combineert twee reactoren, waarbij de verbranding van de geproduceerde koolstof de warmte levert voor de vergassing (met b.v. stoom) van de brandstof. Ook dit type vergasser produceert een midden-calorisch gas, maar gebruikt toch lucht i.p.v. zuivere zuurstof.

De hoge-temperatuur vergassing gebeurt door voldoende brandstof te verbranden met zuivere zuurstof. De temperatuur hiervoor is meer dan 1200°C en behalve dat de gasstroom vooral CO en H₂ bevat, is er ook veel hoge temperatuur warmte voorhanden. Een typische reactor hiervoor is een entrained flow reactor, veelvuldig toegepast voor poederkool vergassing. Een andere methode is het creëren van een plasma, met behulp van elektriciteit. Hiermee wordt een plasma van 5000°C gecreëerd, waar de brandstof door wordt opgewarmd naar eveneens >1200°C. Deze methode heeft als voordeel dat er geen zuurstof fabriek nodig is, maar kent wel een hoog elektriciteit verbruik.

In volgende paragraaf zullen de 4 verschillende routes tegelijk beoordeeld worden. Dit laat ook zien waar sterktes en zwaktes ten opzichte van elkaar zitten. Samenvattend zijn de 4 mogelijke routes.

Lage temperatuur → O₂/H₂O geblazen directe vergassing

Lage temperatuur → Lucht geblazen indirecte vergassing

Hoge temperatuur → Zuurstof geblazen entrained flow vergassing

Hoge temperatuur → Plasma vergassing

4.2 Beoordelingscriteria

Brandstof robuustheid

De vier verschillende technologieën kennen 3 gradaties wat betreft de brandstof robuustheid. Entrained flow vergassing wordt gekenmerkt door hoge temperaturen, snelle reacties en dus kleine deeltjes. Dit vraagt een goed gedefinieerde brandstof met zeer kleine deeltjes om in korte tijd opwarming, vergassing en verbranding te kunnen realiseren. Deze technologie is niet brandstof robuust.

De beide lage temperatuur vergassingstechnologieën vinden plaats in wervelbed toepassingen. Een kenmerk van wervelbed installaties is dat de deeltjes niet heel klein hoeven te zijn, er een mate van heterogeniteit mag zijn en de voeding mag ook nog fluctueren qua debiet. Wel binnen bepaalde grenzen uiteraard, maar deze technologieën zijn zeker brandstof robuust.

Plasma vergassing is indifferent wat betreft de voeding. De omzetting vindt plaats in een plasma die met elektriciteit wordt verkregen. Doordat het dan niet uitmaakt wat de voeding is, wat het formaat is en wat het debiet is, is deze technologie zeer brandstof robuust.

Status van de technologie

Alle vier de routes bestaan al, maar niet specifiek voor de brandstof uit deze studie, met het doel om te recyclen. Wervelbed vergassers draaien op allerlei soorten brandstof en ook afval. Dit type kent inmiddels een zekere status als vergasser van afval. Indirecte

vergassers zijn nieuwer en vooral getest op houtachtige brandstoffen. Er zijn wel ontwikkelingen gaande op afval en deze zien er positief uit, maar qua status ligt het wel beneden de directe vergassers. Ook zijn de toepassing vrijwel altijd voor de productie van elektriciteit en warmte. Een goed voorbeeld van grote installaties [7] van directe vergassers:

- Valmet → 160 MW CFB vergasser op afval in Lahti
- Kobelco Eco-Solutions → 100 MW BFB vergasser op afval in Minami

De indirecte vergassers wereldwijd draaien vooral op biomassa met de 8 MW_{th} in Güssing als beste voorbeeld, maar nu ook de 32 MW_{th} installatie in Göteborg voor 20 MW_{th} aardgas productie. Daarnaast is Dahlman bezig met een project in Grimsby waarbij een indirecte vergasser op afval zal draaien en elektriciteit produceren. Op deze locatie is ook de mogelijkheid om coproductie routes te ontwikkelen.

- Repotec → 32 MW_{th} indirecte vergasser op biomassa voor aardgas productie
- Dahlman → 24 MW_{th} indirecte vergasser op afval naar elektriciteit (verwacht)

Entrained flow vergassers draaien vooral op kolen. Er is een aantal varianten die op biomassa of afval draaien, maar dit zijn opties waarbij pyrolyse en lage temperatuur vergassing voorafgaan om de brandstof in de installatie te krijgen. Een voorbeeld (op biomassa) van een EF vergasser is van Mitsubishi Heavy Industries. Een haalbaarheidsstudie liet zien dat de installatie voor methanol productie al bij 20 MW_{th} input economisch haalbaar was, maar tot op heden is deze niet gebouwd.

Plasma vergassers bestaan er voor de elektriciteitstoepassing. Een goed voorbeeld is Teesside in Engeland. Hier bouwt Air Products een plasma vergasser op basis van de Westinghouse Plasma Corporation technologie. Een tweede installatie is inmiddels ook in aanbouw. Doormiddel van een plasma wordt de brandstof omgezet in syngas, wat vervolgens in een turbine elektriciteit levert.

- Air Products → 200 MW_{th} plasma vergasser op afval in Teesside (2^{de} in aanbouw)

Recycling rendement

Om een idee te krijgen wat het mogelijke recycle rendement is voor de vier afzonderlijke routes is een aantal aannames gemaakt. De conversie van brandstof naar bruikbaar gas is voor de lage temperatuur 80% en voor de hoge temperatuur vergassing is deze 80% bij EF en 90% bij de plasma route. Elke route heeft een eigen energie verbruik, dit verlies wordt meegenomen en is het hoogst voor de plasma, waar zeker 20% eigen E-verbruik is, ook de productie van zuurstof is een grote verbruiker. Bij lage temperatuur vergassing is een deel van het product (60%) na afscheiding inzetbaar voor plastic productie, waarbij de route via syngas nog een aantal katalytische stappen bevat. Deze laatste omzetting is voor alle routes aangenomen op 80%, maar gaat voor de lage temperatuur vergassing over 40% van de bruikbare gasstroom. In onderstaande tabel is het eindresultaat van deze vier mogelijke routes weergegeven en laat zien dat dit op 50 – 60% uit kan komen.

Tabel 2: Aannames voor het gehele proces van vergassing naar eindproduct

	Conversie naar bruikbaar gas	Verlies van wege eigen E- verbruik	Direct bruikbaar product	Verlies vanwege katalytisch omzetting	Recycle rendement
Indirect	80%	85%	60%	80%	<63%
Direct	80%	80%	60%	80%	<59%
EF	80%	80%	0%	80%	<51%
Plasma	90%	70%	0%	80%	<50%

Economisch rendement

Voor het economische rendement geldt dat het beter is om een klein systeem te hebben. Systemen met veel reactoren zullen duur zijn en ook het gebruik van zuurstof zal een negatief effect hebben op het economisch rendement. Vooral omdat de schaal waar het wordt toegepast beperkt is.

1. Productie van een kraker feed via vergassing
Vergassing van afval vindt al plaats. Een direct koppeling aan een kraker zou een goede eerste start zijn om zo de chemische recycling te creëren. Echter, net als met pyrolyse is de vraag wel, wat zijn de consequenties wanneer er wordt aangehaakt bij een bestaand kraker proces, met name het risico op verminderde beschikbaarheid. Ook hier wordt aangenomen dat de geproduceerde voeding minder verontreinigingen bevat dan de nafta voeding. Het economisch rendement is positief.
2. Monomeer productie en elektriciteit/warmte/synthese
In deze route worden de monomeren van het productgas gescheiden en wordt de rest behandeld om in te zetten voor E-productie. Daarnaast kan ook gekeken worden of sommige componenten via synthese routes in andere waardevolle producten worden omgezet. Deze combinatie geldt voor beide lage temperatuur routes. De combinatie maakt dat uit een dergelijk systeem ook een positief economisch rendement kan komen.
3. Maximale productie van monomeren
De route is mogelijk voor alle 4 de manieren van vergassen, voor de lage temperatuur routes is er al een fors deel monomeren na de vergassing. Vanuit het syngas kan er via een aantal synthese stappen een nieuw monomeer worden geproduceerd. Afhankelijk van technologie en eindproduct keuze is het mogelijk om ook hier nog rendement uit te halen, maar wanneer het gepaard gaat met investeringen in zuurstof fabrieken wordt het wel een lastig verhaal.

Schaal

De schaal van wervelbed vergassers is vergelijkbaar met de hoeveelheid beschikbare afval stromen waarover gesproken wordt in Nederland (enkele tientallen kton/j). De schaal waarop EF vergassing wordt toegepast is meestal orders groter dan de beschikbare afval, mede vanwege de grote investering die nodig is in een zuurstof fabriek.

Kwaliteit en zuiverheid eindproduct

Wanneer we kwaliteit en zuiverheid van het eindproduct definiëren na de vergasser, dan voldoen geen van de installaties aan dit criterium. Echter, vanuit syngas is een zeer

zuiver en hoge kwaliteit product te verkrijgen. Dit wordt als zeer positief beoordeeld. Via lage temperatuur vergassing wordt een mengsel van verschillende gas componenten verkregen. Sommige kunnen afgescheiden worden als monomeer, maar dienen nog wat verder opgewerkt te worden. Andere componenten kunnen via reforming omgezet worden in syngas en daarna naar monomeren. De lage temperatuur vergassingsroute levert daarom een iets mindere kwaliteit en zuiverheid van het eindproduct.

Besparing fossiel brandstof

Het recycling rendement zoals hierboven is beschreven ligt tussen de 50 en 65% voor dit type technologie. Omdat er altijd een deel warmte wordt gegenereerd, eigen verbruik voor de installaties, katalytisch conversie stappen nodig zijn en er een verscheidenheid aan producten wordt gegenereerd is de besparing nooit 100%. Dit is vergelijkbaar met pyrolyse.

5

Beoordeling

Bovenstaande hoofdstukken zijn samengevat in een tabel die de verschillende routes heeft gerangschikt op mate van toepasbaarheid als chemische recycling. Deze tabel laat zien dat sommige routes bijzonder goed scoren op bepaalde aspecten, maar ook een aantal minpunten hebben. Waarschijnlijk vinden deze routes dan eerder een toepassing in bepaalde niches, bijvoorbeeld voor de verwerking van monostromen. Binnen deze studie is de aandacht vooral uitgegaan naar afval stromen die qua hoeveelheid en vervuiling veelal in de AVI's verdwijnen. En dus plastics, biogeen en inerte delen bevatten.

Tabel 3: Overzicht van de verschillende technologische recycling mogelijkheden

	Brandstof robuustheid	Technologie status	Recycling Rendement	Economisch Rendement	Schaal	Kwaliteit eindproduct	Besparing fossiel
Chemisch oplossen	--	--	++	-/+	+	+++	++
Kat. Pyrolyse	-/+	-/+	+	-	+	++	+/-
Pyrolyse	++	+	+	+	+	+	+/-
O ₂ /H ₂ O vergassen	++	+	+	--	-	+	+
Indirecte vergassing	++	-/+	+	+	+	+	+
Plasma vergassing	+++	+	+	---	+	++++	+/-
EF vergassing	--	--	+	---	--	++++	-

Deze tabel laat zien dat vergassen en pyrolyse opties het beste scoren qua chemisch recycling overall. Een belangrijk argument voor deze routes is de grote brandstof

flexibiliteit en product flexibiliteit. Naast chemisch recyclen, wordt de optie behouden om deels elektriciteit, warmte of transportbrandstoffen te produceren. Dit is vooral voor het economisch rendement een sterke toepassing. Ook de mogelijkheid om pyrolyse of lage temperatuur vergassing rechtstreeks toe te passen op een bestaande nafta kraker en zo maximale recycling te realiseren, maakt deze technologische toepassing een zeer sterke.

Wat betreft mogelijke vervolg routes zijn de volgende kansrijke routes te identificeren.

Kunststof afval rijk aan biogene en/of inerte delen.

Pyrolyse en lage-temperatuur vergassing is de beste methode om dit om te zetten in bruikbaar gas. Daarna zijn er verschillende routes te bedenken, waaraan verschillende voor en nadelen kunnen zitten maar die wel kansrijk zijn.

1. Directe voeding op een nafta kraker. Hierbij zijn de vragen wat de gevolgen zijn voor de kraker. Dit geeft wel de laagste investering en op een eenvoudige manier een hoge recycling van het afval. Daarnaast is het ook een verduurzaming van de plastics, via het biogene deel dat binnen komt.
2. Pyrolyse of vergassing van de stroom, maar daarna een coproductie route. Het afscheiden van waardevolle componenten zoals benzeen en etheen, resulteert in een gas wat via een relatief eenvoudige manier kan worden opgewerkt naar aardgas, transport brandstof of energie.
3. Maximale productie van monomeren. Hiermee is wel een grotere investering gemoeid, maar heeft als voordeel dat er maximaal gerecycled wordt.

Kunststof afval wat ernstig verontreinigd is.

Voor dit afval is plasma waarschijnlijk de beste manier om het te verwerken. Door de hoge temperaturen kunnen de verontreinigingen worden geïnertiseerd. Het productgas kan vervolgens opgewerkt worden, maar wellicht is elektriciteitsproductie de beste methode om de kosten beperkt te houden.

Kunststof afval wat uit alleen plastics bestaat, maar in een niet recyclebare vorm.

Wanneer dit een beperkt aantal zuivere componenten betreft dan is de chemische oplosroute mogelijk. Hiermee kan dan waarschijnlijk de maximale recycling worden bereikt, met de minste inspanning. Echter, gezien de technologie status, zou een pyrolyse of lage temperatuur vergassing dan beter werken.

6

Conclusie

De studie laat zien dat er vele manieren zijn om afval chemisch te recyclen. Echter, wat ook duidelijk wordt is dat er heel veel factoren zijn die bepalen welke route verstandig is. De samenstelling van het restant uit de mechanische recycling bepaalt uiteindelijk in welke toepassing de grondstof terecht komt. Voor sommige stromen is nu de enige oplossing om het verbranden of te storten. Ook is het mogelijk dat het afval een zuivere plastic stroom is, maar dan wel een verzameling aan soorten en daardoor niet te recyclen. Ook zijn er afvalstromen die naast veel kunststoffen ook nog restanten biogeen, glas, metaal e.d. bevatten. Behoudens de verbranding van deze stromen, zijn er nog niet veel technologische verwerkingsopties.

Routes die gebruik maken van pyrolyse of lage temperatuur vergassing zijn het breedst inzetbaar. Wat gerealiseerd moet worden is dat maximale recycling van kunststof via deze routes ten koste gaat van het overall economisch en energetisch rendement. Het is meer voor de hand liggend om na de eerst omzettingstap, hetzij vergassing of pyrolyse, te kijken wat de meest economische route is. Voor een groot deel zal er uit kunststof een product ontstaan wat veel monomeren bevat, maar een deel zal ook worden omgezet in vloeibare voor transport geschikte brandstof (pyrolyse) of syngas en methaan (vergassing).

Daarnaast zijn er ook “niches” te definiëren voor afvalstromen die zich qua samenstelling wellicht via andere routes laten recyclen, maar omdat dit beperkte stromen zijn en de andere routes niet brandstof flexibel zijn is hier verder niet veel aandacht aan besteed. Het is wel aannemelijk dat een niche afvalstroom zich ook goed laat recyclen in een pyrolyse of vergassingsroute, maar dan wel met een ander overall rendement.



Referenties

1. UNEP: *Converting Waste Plastics into A Resource*, United Nations Environment Programme (2009).
2. B. & B. I. Gershman: *Gasification of Non-Recycled Plastics From Municipal Solid Waste In the United States* (2015).
3. S. Huyhua: *Recycling Plastics: New Recycling Technology and Biodegradable Polymer Development*. **XV**, (2015).
4. G. Pappa, C. Boukouvalas, C. Giannaris, N. Ntaras, V. Zografos, K. Magoulas, A. Lygeros and D. Tassios: *The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application*. Resources, Conservation and Recycling **34** (1) 33-44 (2001).
5. D. Mohan, C. U. Pittman and P. H. Steele: *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. Energy Fuels **20** 848-889 (2006).
6. Greenlight Energy Solutions: *Waste Conversion Pyrolysis*. (2014).
7. E4tech: *Review of technologies for gasification of biomass and wastes*, A project funded by DECC, project managed by NNFFC and conducted by E4Tech, 130 p. (2009).

ECN

Westerduinweg 3
1755 LE Petten

Postbus 1
1755 LG Petten

T 088 515 4949
F 088 515 8338
info@ecn.nl
www.ecn.nl