



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Petrokemian teollisuuden sivuvirrat ja niiden hyödyntämismahdollisuudet

Milla Lackman

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Syyskuu 2022

TIIVISTELMÄ

Petrokemian teollisuuden sivuvirrat ja niiden hyödyntämismahdollisuudet

Milla Lackman

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2022, 33 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Kaisu Ainassaari, Reeta Tolonen

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää, millaisia sivuvirtoja muodostuu petrokemian teollisuudessa ja miten niitä voidaan hyödyntää. Työ keskittyy peruspetrokemikaalien ja muovien valmistuksessa muodostuviin sivuvirtoihin, päästöihin ja muihin materiaalivirtoihin. Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena.

Työssä esitellään aluksi peruspetrokemikaalien tuotantoprosesseja eteenin ja propeenin valmistukselle. Muovien tuotannosta käsitellään erilaisten polyeteenien, polypropeenin, polyvinyylikloridin ja polystyreenin valmistusta. Samalla työssä käydään läpi, millaisia sivuvirtoja tuotantoprosessin aikana muodostuu.

Työssä esitellään tuotantoprosesseista muodostuvista sivuvirroista jo olemassa olevia teollisuudessa käytettäviä hyödyntämiskäytöksiä sekä tutkimuskohteita mahdollisille hyödyntämiskohteille. Työssä on selvitetty myös petrokemikaalien ja muovien tuotannossa muodostuville muille materiaalivirroille sekä päästöille mahdollisia talteenotto- ja hyödyntämiskäytöksiä. Vaihtoehtoisena näille työssä on esitelty päästöjen vähentämiskäytöksiä, kuten savukaasujen vähentäminen laitevalintojen avulla. Työssä on etsitty ympäristöystävällisempiä ja materiaalitehokkaampia käytöksiä petrokemian teollisuudessa sivuvirtojen hyödyntämiseksi päästöjen ja jätteiden minimoimiseksi.

Tässä kandidaatintyössä käy ilmi, miten monia petrokemian teollisuuden sivuvirtoja hyödynnetään teollisuudessa lähinnä tuotannon raaka-aineena tai energian tuotannossa. Esimerkiksi pyrolyysipolttoöljyä poltetaan voimalaitoksilla sekä pyrolyysibensiiniä käytetään bentseenin tuotannon syöttönä.

Vaihtoehtoisesti niille on tutkittu muita käyttömahdollisuuksia. Tällaisia tutkimuskohteita ovat pyrolyysipolttoöljyn erilaiset käyttötarkoitukset litiumioniakuissa sekä pyrolyysibensiinin vaikutukset polttoaineiden ominaisuuksiin. Työssä on käsitelty muovin tuotannon sivuvirtojen hyödyntämistä, kuten polyeteenivahan erilaisia käyttökohteita. Muiden materiaalivirtojen ja päästöjen osalta työssä on esitelty erilaisten käytettyjen katalyyttien, savukaasujen ja jätevesien talteenottoa ja hyödyntämistä. Esimerkiksi hiilidioksidin hyödyntämismahdollisuuksille raaka-aineena on monenlaisia vaihtoehtoja, kuten muovin ja synteettisen kumin valmistuksessa.

Asiasanat: Petrokemian teollisuus, muoviteollisuus, sivuvirrat, hyödyntämismahdollisuudet

ABSTRACT

Side streams and their utilization potentials in petrochemical industry

Milla Lackman

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis 2022, 33 pp.

Supervisors at the university: Kaisu Ainassaari, Reeta Tolonen

The aim of this bachelor's thesis is to find out what kind of side streams are formed in the petrochemical industry and how they can be utilized. The work focuses on side streams, emissions and other material flows formed in the production of basic petrochemicals and plastics. The study has been carried out as a literature review.

At the beginning of the work the production processes of basic petrochemicals to produce ethylene and propylene are presented. Regarding the production of plastics, the manufacturing of various polyethylenes, polypropylene, polyvinyl chloride and polystyrene are handled. Also, it is introduced what kind of side streams are formed during the production process.

In the work the utilization solutions that already exist in industry from side streams formed from production processes are presented, as well as research targets for possible utilization targets. There has also been clarified possible recovery and utilization solutions for other material flows and emissions formed in the production of petrochemicals and plastics. Alternatively, solutions for reducing emissions have been presented in the work, such as reducing flue gases by means of equipment choices. More environmentally friendly and material-efficient solutions for the utilization of side streams in the petrochemical industry to minimize emissions and waste have been searched.

In this bachelor's thesis, it is shown how many side streams of the petrochemical industry are utilized in the industry mostly as a raw material of the production or in the energy production. For example, pyrolysis fuel oil is burned at power plants,

and pyrolysis gasoline is used as a feedstock for benzene production. Alternatively, other possible uses for them have been studied. Such research targets include the different uses of pyrolysis fuel oil in lithium-ion batteries and the effects of pyrolysis gasoline on fuel properties. The utilization of side streams of plastic production, such as the various uses of polyethylene wax, is discussed. Regarding other material flows and emissions, the recovery and utilization of various used catalysts, flue gases and wastewater has been presented. For example, there are many options for utilizing carbon dioxide as a raw material, such as the manufacturing of plastic and synthetic rubber.

Keywords: Petrochemical industry, plastics industry, side streams, utilization potentials

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	6
2 Petrokemian teollisuus	7
2.1 Peruspetrokemikaalien tuotantoprosessit	8
2.2 Muovien tuotanto	9
3 Petrokemian teollisuuden sivuvirrat.....	10
3.1 Peruspetrokemikaalien sivuvirtojen muodostuminen	10
3.2 Muovien valmistusprosessit ja sivuvirrat.....	11
4 Sivuvirtojen hyödyntämismahdollisuudet	18
4.1 Olefiinituotannon sivuvirtojen hyödyntäminen teollisuudessa.....	18
4.2 Olefiinituotannon sivuvirtojen hyödyntämisen tutkimuskohteita.....	20
4.3 Muovin tuotannon sivuvirtojen hyödyntäminen	21
4.4 Muut materiaalivirrat ja päästöt	22
5 Yhteenveto	26
LÄHDELUETTELO.....	29

1 JOHDANTO

Työn aihe on valittu petrokemian teollisuuden ja siinä muodostuvien sivuvirtojen parista. Työssä pyritään löytämään ympäristöystävällisempiä ja materiaalitehokkaita ratkaisuja prosesseista muodostuvien sivu- ja muiden materiaalivirtojen hyödyntämiseksi olemassa olevan kirjallisuuden ja aiempien tutkimusten avulla. On tärkeää löytää muodostuville sivuvirroille hyödyntämiskohteita, jotta jätteiden ja päästöjen muodostuminen voidaan minimoida.

Työn tavoitteena on esitellä petrokemian teollisuuden tuotantoprosesseja ja niissä muodostuvia sivuvirtoja, sekä mihin niitä käytetään ja hyödynnetään. Työ keskittyy käsittelemään peruspetrokemikaaleja, kuten eteeniä ja propeenaa. Muovien tuotannosta esitellään polyeteenin, polypropeenin, polyvinyylikloridin ja polystyreenin valmistusta ja näissä muodostuvia materiaalivirtoja.

Petrokemian teollisuuden uskotaan kasvavan suureksi öljytuotteiden jalostajaksi tulevana vuosina. Petrokemian teollisuuteen kuuluvat erilaiset maakaasusta ja öljynjalostusteollisuuden tuotteista valmistetut kemikaalit ja muut tuotteet. Petrokemikaalien tuotantoprosesseissa muodostuu lopputuotteiden lisäksi erilaisia sivu-, päästö- ja muita materiaalivirtoja. Näistä osalle löytyy jo hyödyntämismahdollisuuksia teollisuudesta kierrättämällä niitä prosessien syötöksi, valmistamalla niistä uusia tuotteita tai polttamalla ne voimalaitoksissa. (International Energy Agency, 2018, s. 11; Riistama et al., 2003, s. 43–48)

Joillekin sivuvirtoina muodostuville yhdisteille on tutkittu mahdollisia vaihtoehtoisia hyödyntämiskohteita, mutta ne eivät ole teollisessa mittakaavassa välttämättä vielä kannattavia. Työssä esitellään myös tällaisia tutkimuksen alla olevia hyödyntämismahdollisuuksia. Tämän lisäksi muille prosesseissa muodostuville materiaalivirroille, kuten käytetyille katalyyteille on esitetty ratkaisuja, jotta niiden päätyemisestä jätteiksi voitaisiin välttyä. Prosesseissa muodostuville päästöillekin on tutkittu erilaisia talteenotto- ja hyödyntämismahdollisuuksia tai vaihtoehtoisesti niiden vähentämismahdollisuuksia, joita työssä myös käsitellään.

2 PETROKEMIAN TEOLLISUUS

Petrokemian teollisuus on kemianteollisuuden haara, joka pitää sisällään maakaasusta ja öljynjalostusteollisuuden tuotteista, kuten etaanista ja teollisuusbensiinistä, valmistettavat kemikaalit. Nämä raaka-aineet ovat erilaisia hiilivetyjä. Petrokemikaalit toimivat monesti lähtöaineina jatkojalostusprosesseille eli ne ovat teollisia välituotteita. Tällaisia kemikaaleja ovat eteeni, propeeni, butadieeni, bentseeni, tolueni, ksyleenit, metanoli, ammoniakki ja synteetikaasu, joita kutsutaan myös peruspetrokemikaaleiksi. (Riistama et al., 2003, s. 43)

Muihin petrokemikaaleihin luetaan kuuluvaksi kemikaalit, jotka ovat peruspetrokemikaalien jatkojalostustuotteita. Näitä kemikaaleja ovat muun muassa formaldehydi, muurahaishappo, formamidi, fenoli ja asetoni. (Riistama et al., 2003, s. 51)

Petrokemian teollisuuden tuotteita voidaan edelleen jatkojalostaa. Monien muovien, kumien, synteettisten kuitujen ja hartsin valmistus perustuukin pitkälti tähän. Näistä saadaan tuotettua monia mm. kodin, ajoneuvojen, rakennusten, elektroniikan, vaatteiden, pakkausten sekä lääketieteen tarpeiden raaka-aineita. Petrokemikaaleista voidaan valmistaa myös esimerkiksi lannoitteita, lääkkeitä sekä monia pesuaineita ja muita puhdistusaineita. (Allison & Mandler, 2018) Toisin sanoen monet arkipäivän hyödykkeet ovat petrokemian teollisuuden lopputuotteita, vaikka nykypäivänä neitseellisten raaka-aineiden käyttöä pyritään välttämään mahdollisimman paljon.

International Energy Agency:n (2018, s. 11) mukaan arviolta noin 90 % kemikaaleista on valmistettu öljystä ja maakaasusta. Petrokemian teollisuuden ennustetaan jopa kasvavan suurimmaksi öljyn kuluttajaksi tulevina vuosina. Sen uskotaan ohittavan bensiinin ja dieselin tuotannon öljyn kulutuksessa ajoneuvojen sähköistymisen, polttoainetehokkuuden ja hiilidioksidipäästöjen vähentämisen takia. Myös maakaasua on ennustettu kuluvan petrokemikaaleihin edelleen tulevaisuudessa suuri määrä. Petrokemian tuotteiden kysynnän nousuun vaikuttavat maailman talouden ja väestön kasvu sekä teknologian kehitys. Myös korvaavien vaihtoehtojen löytämisen haasteilla on vaikutusta

siihen, että öljystä ja maakaasusta valmistettujen tuotteiden käytöstä on haastavaa luopua. Etenkin eteenille ja propeenille on ollut kysyntää, ja tuotantolaitokset ovat kasvavan kysynnän mukana pyrkineet myös nostamaan tuotantokapasiteettejaan. (Dickson et al., 2019; International Energy Agency, 2018, s. 11–12)

Petrokemian teollisuudessa myös muovin kysyntä on ollut suurempaa kuin monien muiden bulk-materiaalien kysyntä. Vuosituhannen alusta alkaen kysynnän voidaan katsoa jopa lähes kaksinkertaistuneen. Teollisuusmaissa ja muissa taloudellisesti kehittyneissä maissa muovin ja lannoitteiden käyttö asukasta kohden on huomattavasti suurempaa kuin kehittyvissä maissa. Muoveja käytetään esimerkiksi elintarvikkeiden kuljetuksessa, säilönnässä ja kulutuksessa maailmanlaajuisesti. Lannoitteet puolestaan auttavat maatalouden sadon kasvattamisessa. (International Energy Agency, 2018, s. 11–16)

2.1 Peruspetrokemikaalien tuotantoprosessit

Petrokemian teollisuudessa käytetään erilaisia yksikköprosesseja, kuten krakkausta, tislausta ja reformointia. Höyrykrakkauksella voidaan pilkkoa pienemmiksi suuria hiilivetymolekyylejä höyryn avulla ja näin saadaan valmistettua olefiineja eli eteeniä ja propeenia sekä aromaattisia yhdisteitä eli bentseeniä, tolueenia ja ksyleeneitä (International Energy Agency, 2018, s. 17; Posch, 2011, s. 23) Propeeni ja aromaattiset yhdisteet voivat muodostua myös öljynjalostusoperaatioiden yhteydessä. Näitä muodostuu sivutuotteina etenkin leijukatalyyttisessä krakkauksessa (fluid catalytic cracking, FCC), joka perustuu katalyytin käytön avulla suurien ja painavien hiilivetymolekyylien pienentämiseen ja keventämiseen. Tämä tehdään usein yhdessä prosessissa ja raaka-aineena käytetään pääasiallisesti öljynjalostuksen tuotteita. (International Energy Agency, 2018, s. 25; Pihkala, 2011, s. 169)

Ammoniakkia ja metanolia puolestaan valmistetaan yleisemmin höyryreformoinnilla maakaasusta, vaikka niitä on mahdollista valmistaa myös öljystä. (International Energy Agency, 2018, s. 17) Höyryreformointi on prosessi, jossa vesi ja hiilivedyt toimivat vedyn lähteinä ja näiden reagoidessa saadaan

muodostumaan hiilen oksideja ja vetyä (Matar & Hatch, 2001, s. 112). Tuotettuja ammoniakkia ja metanolia voidaan sitten käyttää lopputuotteiden valmistukseen.

2.2 Muovien tuotanto

Muovit ovat petrokemian teollisuuden jatkojalostustuotteita. Muovien valmistus aloitetaan muodostamalla polymeeriketjuja monomeereistä, jotka ovat yksinkertaisia tyydyttymättömiä tai sopivia funktionaalisia ryhmiä sisältäviä alkuaineita. Muovimateriaalit muodostuvat, kun polymeereihin lisätään tarvittavat lisäaineet, kuten antioksidantit, UV-stabilisaattorit, pehmitteet, voiteluaineet ja lujiteaineet. Lisäaineiden on tarkoitus parantaa muovien ominaisuuksia ja jatkokäsittelyä. Nämä muovimateriaalit voidaan sitten muokata ja työstää käyttötarkoituksen mukaan erilaisiksi muovituotteiksi. (Riistama et al., 2003, s. 59–68)

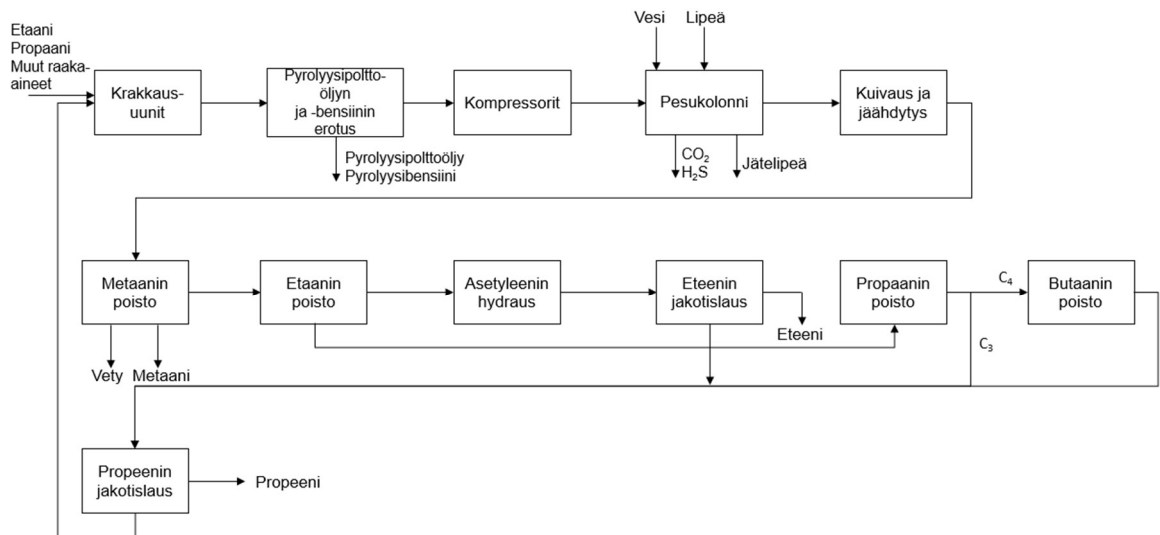
Muoveja, joita Suomessakin valmistetaan, ovat muun muassa polyeteeni (PE-LD, PE-LLD ja PE-HD), polypropeeni (PP), polyvinyylidikloridi (PVC) ja polystyreeni (PS). Lisäksi paperi-, maali, liima- ja tekstiiliteollisuuden polymeerilateksit ja -dispersiot, fenoli- ja ureahartsit, tyydyttymättömät polyesterihartsit, maaliteollisuuden alkydihartsit ja jotkut selluloosajohdannaiset luetaan kuuluvaksi muoviteollisuuteen. Suomessa valmistetaan myös erikoispolymeerejä ja -muoveja. (Riistama et al., 2003, s. 60)

3 PETROKEMIAN TEOLLISUUDEN SIVUVIRRAT

Kaikki materiaalit, jotka muodostuvat teollisuuden prosesseissa lopputuotteen lisäksi, ovat sivuvirtoja. Petrokemian teollisuudessa esimerkiksi olefiinien valmistuksessa sivuvirtoina muodostuu pyrolyysipolttoöljyä, pyrolyysibensiiniä, vetyä, metaania sekä butaani- ja buteenijakeita (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 11)

3.1 Peruspetrokemikaalien sivuvirtojen muodostuminen

Eteenin valmistuksessa voidaan käyttää öljyjalostuksesta saatavia raaka-aineita kuten teollisuusbensiiniä, n-pentaania, n-heksaania, butaania, propaania, etaania sekä muita jalostuksessa muodostuneita kaasuja ja jakeita. Kuvassa 1 on esitetty eteenin valmistusprosessin eteneminen pääpiirteissään. Eteenin lisäksi samassa yhteydessä voidaan tuottaa propeenia, butadieeniä, bentseeniä sekä muita petrokemikaaleja sivuvirtojen talteenoton sekä jatkojalostusmahdollisuuksien ansiosta. (Riistama et al., 2003, s. 45–47)



Kuva 1. Eteenin valmistusprosessi (mukailten Riistama et al., 2003, s. 47).

Kuvan 1 mukaisesti eteenin valmistusprosessi lähtee liikkeelle raaka-aineiden syöttämisestä krakkausuuneihin, joissa syötteen sisältämät hiilivedyt muuttuvat kevyemmiksi, tyydyttymättömiksi hiilivedyiksi (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 13). Prosessi jatkuu sitten erilaisilla tislauksilla, jotka perustuvat

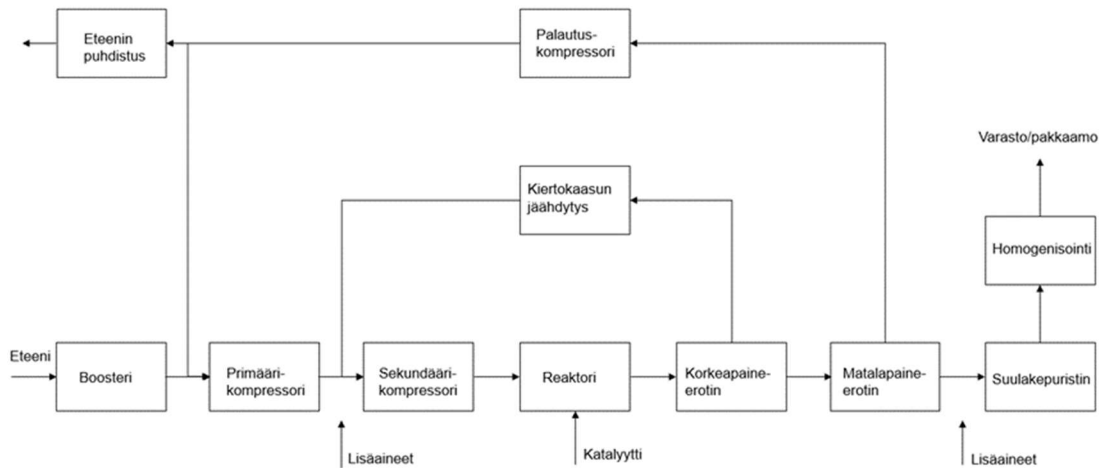
nesteidен erottamiseen eri kiehumispisteiden ansiosta. Niissä helpommin haihtuvat komponentit höyrystetään tisleeksi, kun vaikeammin haihtuvat komponentit jäävät alitteeksi eli pohjatuotteeksi nestefaasiin. (Pihkala, 2011, s. 128) Eteenin valmistuksessa hiilivedyistä erotetaan tislaamalla pyrolyysipolttoöljy ja pyrolyysibensiini. Hiilivetyvirta, joka erottui tislauksessa, komprimoidaan, pestään ja jäähdytetään. Pesurissa hiilivedyistä poistetaan lipeän avulla happamat kaasut kuten hiilidioksidi (CO_2) ja divetyysulfidi (H_2S). Tämän jälkeen hiilivetyvirta tislataan ja saadaan muodostettua eri tuotteita. Kaasuseoksesta poistetaan metaani kylmätislaamalla ja samalla erotetaan vety. C_2 -virta erotetaan tislaamalla kolme- ja nelihiihisistä hiilivedyistä koostuvista C_3 - ja C_4 -virroista etaanin poistovaiheessa. C_2 -virta sisältää asetyleenia eli etyyniä, jota hydrataan eli virtaan lisätään molekylaarista vetyä ja näin saadaan muodostumaan selektiivisesti eteeniä. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 14–52; Luoto, 1992a, s. 127; Riistama et al., 2003, s. 47–48) Tästä saadaan vielä puhdasta eteeniä jakotislauksen avulla niin, että seoksesta alimman kiehumispisteen omaava aine tislautuu aina, kun lämpötilaa nostetaan (Pihkala, 2011, s. 128). Eteeni johdetaan lopuksi kaasumaisena muovin tuotantoon.

C_3 - ja C_4 -virrat erotetaan toisistaan propaanin poistovaiheessa, mistä C_3 -virta jatkaa propeenin jakotislaukseen. C_4 -virta puolestaan johdetaan butadieenin talteenottoon. Siellä butaanin poistossa C_4 -jakeesta tislataan pois jäljellä olevat raskaammat hiilivedyt. (Riistama et al., 2003, s. 48)

C_3 -virrasta saadaan erotettua sen sisältämä propeeni muista kolmehiilisistä hiilivedyistä, joita virrassa on, tislaamalla se kahdessa kolonnissa. Pohjatuote voidaan syöttää takaisin krakkausuneihin. (Luoto, 1992b, s.128)

3.2 Muovien valmistusprosessit ja sivuvirrat

LD- eli low density -polyeteenin valmistus tapahtuu kaasufaasissa korkeapainemenetelmällä. LD-PE:n valmistus korkeapainemenetelmällä on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. LD-PE:n valmistus korkeapainemenetelmää käyttäen (mukailen Riistama et al., 2003, s. 61).

Kuten kuvasta 2 nähdään, prosessissa ensin käytetään booster-kompressoria kasvattamaan eteenin painetta ja sitten se syötetään synteesiyksiköihin, jossa sen painetta kasvatetaan vielä lisää kahdessa vaiheessa. Seuraavaksi korkeapaineinen eteeni polymeroidaan reaktorissa, eli eteenimolekyylit saatetaan pitkiksi eteeniketjuiksi. Reaktoriin lisätään myös peroksidit, jotka toimivat initiaattoreina eli ne katalysoivat polymerointia. Initiaattoreiden tehtävä on reaktion alullepano, mutta katalyyteistä eroten, initiaattorit kuluvat reaktiossa osallistuessaan siihen. Katalyytit puolestaan vaikuttaisivat reaktion etenemiseen, mutta ne eivät kuluisi reaktion edetessä. Reaktorin läpi virtaa kaasuylimäärää, jonka tarkoituksena on pitää reaktorissa oleva seos halutussa lämpötilassa. (Pettersson, 1992, s. 153; Pihkala, 2011, s. 164; Riistama et al., 2003, s. 61)

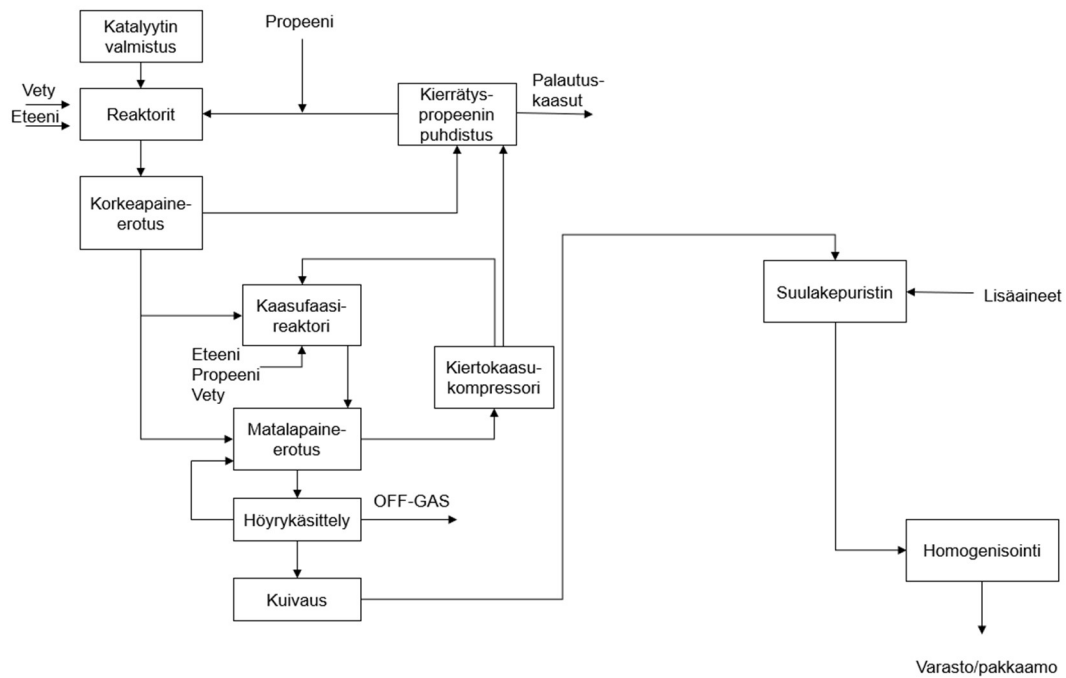
Korkeapaine-erottimessa paine lasketaan, jonka jälkeen polyeteenistä erotetaan ensimmäinen polymeroimatta jäänyt eteenikaasu. Paine lasketaan uudestaan, minkä jälkeen eteeni on lähes kokonaan erottunut polymeeristä. (Pettersson, 1992, s. 154; Riistama et al., 2003, s. 61)

Matalapaine-erottimesta polymeeri syötetään tuotantosuulakepuristimeen eli ekstruuderiin, jonka yhteydessä lisätään tarpeelliset lisäaineet polymeeriin. Polyeteeniin voidaan lisätä esimerkiksi UV-stabilisaattoreita, antioksidantteja ja työstöä helpottavia lisäaineita. Veden alla sijaitsevasta leikkurista polyeteenirakeet johdetaan erotettavaksi vedestä keskipakokuivaimen. Pneumaattisen kuljetuksen avulla rakeet johdetaan siiloalueelle, jota seuraa

ilmastus, sekoitus ja analysointi. Tämän jälkeen tuote voidaan pakata. (Pettersson, 1992, s. 154; Riistama et al., 2003, s. 62)

Tuotettaessa polyeteeniä matalapaineosessilla käytetään kahta reaktoria. Käytössä ovat loop-reaktori, jossa ylikriittinen propaani toimii reaktioväliaineena ja kaasufaasireaktori, jossa käytetään Ziegler-Natta-tyyppiä olevaa katalyyttiä. (Riistama et al., 2003, s. 62, 63) Tämän katalyytin kanssa käytetään lisäksi alumiinialkyyliyhdistettä, joka toimii kokatalyyttinä (Sormunen, 1992, s. 151). Matalapaineosessilla voidaan valmistaa polyeteeniä matalatiheyksisestä, eli PE-LLD (linear low density PE), korkeatiheyksiseen polyeteeniin, eli PE-HD (high density PE), sekä lisäksi sillä voidaan tuottaa kopolymeerejä, joilla tarkoitetaan kahdesta erilaisesta monomeeristä muodostunutta polymeeriä. (Matar & Hatch, 2001, s. 302; Riistama et al., 2003, s. 63)

Polypropeenia voidaan tuottaa esimerkiksi Spheripol-nimisellä osessilla. Sitä voidaan käyttää kolmen erityyppisen peruspolypropeenin valmistukseen. Niitä ovat homopolymeeri sekä polymeeriketjua pitkin jakautuneita monomeerimolekyylejä sisältävä random-kopolymeeri, ja heterofaasinen kopolymeeri. Nämä polymeerit saattavat sisältää jonkin verran eteeniä. Polypropeenin valmistusosessi on kuvattu kuvassa 3. (Matar & Hatch, 2001, s. 303; Riistama et al., 2003, s. 64)



Kuva 3. Polypropeenin valmistusprosessi (mukaillen Riistama et al., 2003, s. 64).

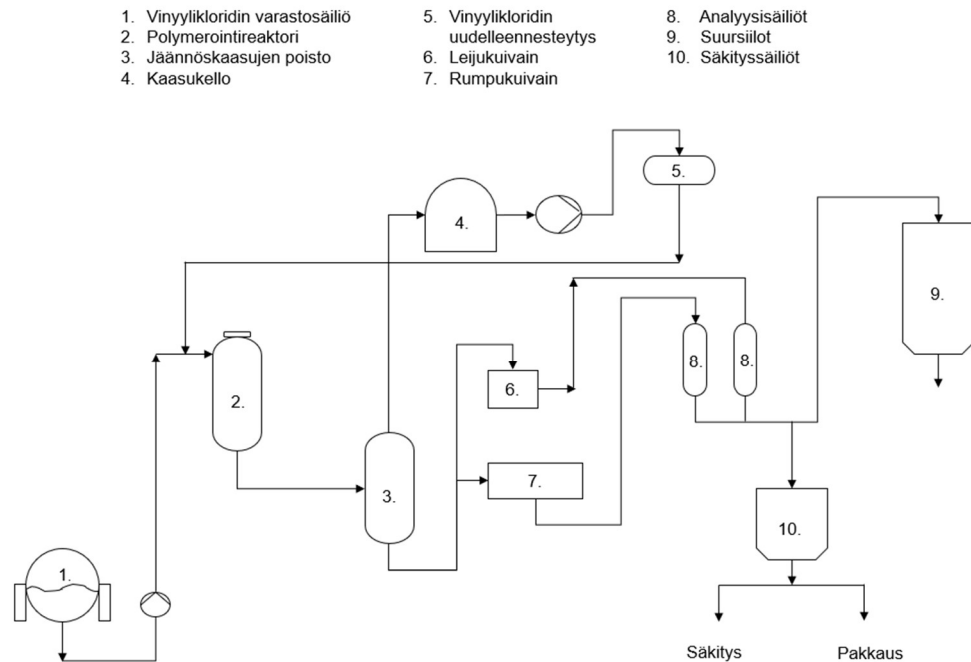
PP-muovin valmistusprosessissa lähtöaineina toimivat propeeni, eteeni ja vety. Propeeni johdetaan vedyn kanssa sarjaan kytkettyihin loop-reaktoreihin, joissa käytetään katalyyttinä Ziegler-Natta-tyyppistä titaanikloridikatalyyttiä (TiCl_4) magnesiumkloridilla (MgCl_2), ja kokatalyyttinä toimii jokin alumiinialkyyli, joka tavallisesti on trietyylialumiinia tai tri-isobutyylialumiinia, sekä silaanipohjainen donori säätelee polymeerin stereoselektiivisyyttä (Posch, 2011, s. 37; Riistama et al., 2003, s. 64; Velásquez-Barrios et al., 2019). Loop-reaktoreita on kaksi. Näihin molempiin reaktoreihin syötetään nestemäisessä muodossa olevaa propeenaa ja polymerointi alkaa tapahtua. (Pettersson, 1992, s. 155)

Polypropeenaa höyrystetään reaktoreiden jälkeen, jotta nestemäinen propeeni saadaan erotettua. Tässä prosessin kaasunerotusosassa on korkeapaine- ja matalapaine-erotukset. Trietyylialumiini poistetaan öljyn avulla propeenikaasusta. Propeeni syötetään polymerointiin uudelleen puhdistuksen jälkeen. Aktiivinen katalyytti tuhoetaan sitten matalapainehöyryn avulla höyrynkäsittelysäiliössä. Samalla polymeeriin lienneet hiilivedyt erotetaan strippaamalla, eli haihtuvat komponentit höyrystetään liuksesta. Lopuksi polymeeri kuivataan vedestä typpikaasulla. (Pettersson, 1992, s. 156; Riistama et al., 2003, s. 65)

Kuivauksen jälkeen tapahtuu jälkikäsitteily, johon kuuluu ensimmäisenä lisäaineiden syöttö. Tämän jälkeen polypropeenijauhe, joka typen avulla on kuivauksesta siirretty ekstruuderiin, homogenisoidaan, sulatetaan ja pelletoidaan vesitilassa olevalla leikkurilla. Pelleteistä erotetaan vesi, ne kuivataan keskipakokuivaimessa ja seulotaan. Tuote sekoitetaan ja analysoidaan, jonka jälkeen se voidaan pakata. (Pettersson, 1992, s. 156; Riistama et al., 2003, s. 65)

Random-kopolymeerin eli satunnaissekapolymeerin valmistuksessa käytetään myös loop-reaktoria, jonne syötetään eteeniä propeenin, vedyn ja katalyytin kanssa. Heterofaasinen kopolymeeri saadaan puolestaan aikaan propeenin, eteenin ja vedyn reagoidessa homopolymeerirakenteen huokosissa. Tämä tapahtuu kaasufaasireaktorissa. (Riistama et al., 2003, s. 65)

Polyvinyylidikloridia voidaan valmistaa suspensiomenetelmällä, jossa käytetään useampaa panosreaktoria. Polyvinyylidikloridin valmistusprosessi on esitetty kuvassa 4. Vinyylidikloridimonomeeri muodostaa veteen dispersion eli kahdesta faasista muodostuvan seoksen. Tässä käytetään apuna suspendoivaa ainetta kuten polyvinyylialkoholia tai selluloosajohdannaisia. Monomeerin liukoista orgaanista peroksidia, joka voi olla esimerkiksi dibentsoyyliperoksidi tai lauroyyliperoksidi, käytetään initiaattorina polymeroitumiseen. Suspendoiva aine suojaa vinyylidikloridimonomeeripisaroita, joissa polymerointi tapahtuu. (Fischer et al., 2014; Riistama et al., 2003, s. 66)



Kuva 4. Polyvinyylkloridin valmistus (mukailien Riistama et al., 2003, s. 67).

Lämpötila määrää pääosin polyvinyylkloridin polymeeriketjun pituuden. Eksotermisen polymeroitumisen paineen laskettua PVC-vesiseos höyrystripataan ja polymeroimaton monomeeri kerätään talteen, jotta se voidaan palauttaa prosessin lähtöaineeksi. Stripattu PVC-hiukkasia sisältävä seos sentrifugoidaan, kuivataan ja seulotaan. Puolivalmistetta olevaan polyvinyylkloridiin lisätään vielä oleelliset lisäaineet, joiden on tarkoitus helpottaa polymeerin työstöä ja parantaa sen lopputuotteiden ominaisuuksia. Käytettäviä lisäaineita ovat esimerkiksi pehmittimet, lämpöstabilisaattorit, voiteluaineet, lujiteaineet ja pigmentit. Lopuksi polyvinyylkloridi jatkojalostetaan tuotteiksi. (Fischer et al., 2014; Riistama et al., 2003, s. 66)

Valmistettaessa polystyreeniä käytetään myös suspensiopolymerointimenetelmää. Siinä syötetään styreenimonomeeri sekoittimilla varustettuun panosreaktoriin ionivaihdetun, suolattoman veden sekä muiden kemikaalien kanssa. Näitä muita kemikaaleja ovat muun muassa suspendoivat aineet, joita voivat olla polyvinyylipyrrolidoni, polyvinyylialkoholi, maa-alkalifosfaatit tai selluloosat sekä peroksidit, jotka toimivat polymeerin initiaattoreina (Maul et al., 2007; Riistama et al., 2003, s. 68). Reaktoriin syötetään pentaania suurimman osan styreenimonomeereistä ollessa polymeroitunut. Pentaanin on tarkoitus

diffundoitua polymeroitumisessa muodostuneisiin polystyreenihelmiin. Reaktioseosta jäähdytetään ja se johdetaan puskusäiliöön, josta se pumpataan kuivaukseen. Kuivauksessa suurin osa vedestä lingotaan pois polystyreenihelmien seasta ja jäljellä oleva kosteus saadaan haihdutettua lämpimällä ilmalla. Lopuksi helmet seulotaan ja pinnoitetaan lisäaineilla. (Riistama et al., 2003, s. 69)

4 SIVUVIRTOJEN HYÖDYNTÄMISMAHDOLLISUUDET

Petrokemian teollisuudessa on tavoitteena hyödyntää ja kierrättää prosessissa muodostuvia sivuvirtoja mahdollisimman paljon prosessin tarpeisiin. Muodostuneita hiilivety sivutuotteita pyritään ensisijaisesti käyttämään tuotannon raaka-aineena ja toissijaisesti ne hyödynnetään prosessin energian tuotantoon (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 52). Tämän lisäksi on tehty tutkimuksia, missä sivuvirtoina muodostuvia kemikaaleja voitaisiin hyödyntää jatkossa jo olemassa olevien ratkaisujen lisäksi.

Prosesseissa muodostuu myös muita materiaalivirtoja ja päästöjä. Näitä ovat esimerkiksi käytetyt katalyytit ja soihdutuksesta aiheutuvat kaasut, kuten hiilidioksidi ja typen oksidit. Niille kehitellään ratkaisuja talteenotolle ja hyödyntämiselle tai vaihtoehtoisesti niiden vähentämiselle, jotta jätteiden ja päästöjen muodostuminen voitaisiin minimoida.

4.1 Olefiinituotannon sivuvirtojen hyödyntäminen teollisuudessa

Eteenin tuotannon ensimmäisessä tislauksessa erotetut pyrolyysipolttööljy ja pyrolyysibensiini voidaan hyödyntää tuotannon tarpeisiin uudelleen. Pyrolyysipolttööljy voidaan polttaa voimalaitoksilla (Riistama et al., 2003, s. 47). Pyrolyysibensiini puolestaan voidaan syöttää bentseenin tuotantoon, jossa bentseeni sekä tolueni saadaan erotettua siitä uuttotislauksen avulla (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 16). Tätä bentseeniä voidaan myydä eteenpäin sellaisenaan tai siitä voidaan valmistaa sykloheksaania tekstiilikuituvalmistuksen tarpeisiin (Pitkänen, 1992, s. 135). Pyrolyysibensiini sopii lisäksi moottoribensiinikomponentiksi, kun se on vetykäsitelty eli siitä on poistettu tai vähennetty epäpuhtauksia vedyn avulla. Vetykäsiteltyyn pyrolyysibensiiniin voidaan joko jättää sen sisältämät aromaattisten yhdisteet tai ne voidaan kerätä talteen. (Matar & Hatch, 2001, s. 83; Zimmermann & Walzl, 2009)

Metaanin poistossa erotettu vety ja metaani voidaan hyödyntää myös uudelleen tuotantoprosesseissa. Metaani johdetaan lähinnä takaisin eteenilaitoksen uuneille polttokaasuksi, kun taas vety voidaan jalostamolle palauttamisen lisäksi

puhdistaa ja johtaa petrokemian tehtaille ja muovitehtaille omaan käyttötarkoitukseen, kuten hydraukseen tai polttoaineeksi. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 15; Riistama et al., 2003, s. 48; Zimmermann & Walzl, 2009) Vedyn avulla voidaan petrokemian teollisuudessa muun muassa hydrata bentseenistä sykloheksaania, sekä bentsoehaposta sykloheksaanikarboksyylihappoa. Vetyä käytetään asetyleenin selektiiviseen hydraukseen eteenin muodostamiseksi. (Matar & Hatch, 2001, s. 113)

C₂- ja C₃-virrat sisältävät asetyleeniä, joka voidaan joko ottaa talteen sellaisenaan ja myydä eteenpäin tai siitä voidaan hydrata kevyempiä olefiineja, kuten etaania, eteeniä, propaania ja propeenä (Zimmermann & Walzl, 2009). Asetyleeni on myös teollisuudessa merkittävä lähtöaine etenkin vinylointireaktioon, jossa asetyleeni reagoi vetyä luovuttavan yhdisteen kanssa ja näin saadaan muodostumaan vinyyliyhdiste (Pässler et al., 2011).

Etaani ja propaani voidaan hyödyntää kierrättämällä niitä krakkauksen raaka-aineena tai niitä voidaan käyttää polttokaasuina. Propaania ja propeenä saatetaan myös myydä eteenpäin muuta käyttötarkoitusta varten. (Zimmermann & Walzl, 2009)

Eteeni on monien muovien raaka-aine, mutta se sopii lähtöaineeksi tai alkyloivaksi aineeksi myös monille muille kemikaaleille. Samoin propeenä on polypropeenin raaka-aine, mutta toimii lisäksi lähtöaineena monille kemikaaleille, kuten isopropanolille ja glyserolille. (Matar & Hatch, 2001, s. 33–34)

C₄-jake sisältää sellaisia komponentteja, joista saadaan jalostettua butadieeniä, buteenä, isobutaania tai vaikka niiden seoksia (Zimmermann & Walzl, 2009). Lisäksi butadieenin talteenotossa poistetut butaani- ja buteenijakeet voidaan kierrättää prosessissa ja hyödyntää uudelleen jalostamalla olefiinituotannon raaka-aineena höyrykrakkauksessa (Matar & Hatch, 2001, s. 32; Riistama et al., 2003, s. 48).

Butaanin yleisimpiä käyttökohteita on käyttää sitä nestekaasuseoksessa polttokaasuna tai lähtöaineena joidenkin kemikaalien, kuten etikkahapon, valmistuksessa. Buteenit toimivat polymeerien ja kemikaalien lähtöaineina ja esimerkiksi isobuteeniä käytetään polttoaineiden lisäaineina. Isobutaanista

puolestaan voidaan dehydrata isobuteenia. Butadieeni itsessään taas toimii raaka-aineena synteettiselle kumille sekä siitä on mahdollista syntetisoida monia muitakin kemikaaleja (Matar & Hatch, 2001, s. 32–37). Jos näitä C₄-virrasta saatavia tuotteita ei haluta muodostaa, voidaan sen sisältämät dieenit ja olefiinit hydrata ja hyödyntää kierrättämällä ne krakkaukseen (Zimmermann & Walzl, 2009).

4.2 Olefiinituotannon sivuvirtojen hyödyntämisen tutkimuskohteita

Pyrolyysibensiinin hyödyntämistä setaani- ja oktaanilukujen parannukseen diesel- ja bensiinipolttoaineissa on tutkittu ja tulokset ovat osoittaneet, että toimiakseen teollisessa käytössä tarvitaan parempi katalyytti. Tutkimukset oli lisäksi toteutettu käyttäen tiettyä malliyhdistettä pyrolyysibensiinistä ja todellinen yhdiste antaisi parempaa kuvaa tuloksista teolliseen käyttöön. Pyrolyysibensiinistä on kuitenkin mahdollista valmistaa kevyempiä alkaaneja ja aromaattisia yhdisteitä, jotka sopivat polttoainesovelluksiin. (Galadima & Muraza, 2016)

Pyrolyysipolttoöljyn polttaminen voimalaitoksilla päästää ilmaan paljon kasvihuonekaasuja. Tämän takia sille on etsitty muita hyödyntämiskäytöksiä. Tutkimuksen kohteena on ollut esimerkiksi pyrolyysipolttoöljyn soveltumisen arviointi hiilen lähteeksi pehmeälle hiilelle (soft carbon), joka on eräänlaista amorfista hiiltä. Tutkimuksessa selvitettiin, miten pyrolyysipolttoöljystä valmistettu hiili soveltuu käytettäväksi anodimateriaalina litiumioniakuissa. Kon et al. (2016) mukaan hyvä vaihtoehto anodimateriaalille onnistuttiin valmistamaan, sillä valmistettu pehmeä hiili omasi ylivoimaisen suorituskyvyn. Lisäksi tutkimuksessa käytetty kestävä tapa valmistaa pyrolyysipolttoöljystä pehmeää hiiltä anodimateriaaliksi voisi soveltua myös kaupalliseen tarkoitukseen. (Ko et al., 2016)

Toisessa tutkimuksessa piioksidia oli päällystetty pyrolyysipolttoöljystä erotetulla hiilellä käyttäen fysikaalista kaasufaasipinnoitus -menetelmää (physical vapor deposition, PVD). PVD toteutettiin suhteellisen matalassa lämpötilassa. Siinä kaasun avulla pinnoitettiin hiili piioksidin pinnalle. Näin saatiin valmistettua

anodimateriaali litiumioniakulle. Tutkimus osoitti, että akun vakaus tehostui pyrolyysipolttoöljystä saatavalla hiilellä. (Kim et al., 2022)

Litiumioniakkuja varten on tehty tutkimuksia myös pyrolyysipolttoöljyn käyttämisestä nestekide pien (mesophase pitch) lähtöaineena. Nestekide piki sisältää polyaromaattisia hiilivetyjä ja sitä voidaan käyttää hyvin kehittyneitä grafiittirakenteita sisältävien hiilimateriaalien valmistamiseen. Tämän grafiittirakenteen ansiosta pikipohjaisella hiilikuidulla voi olla poikkeukselliset mekaaniset, termiset ja sähköiset ominaisuudet. Kon et al. (2018) mukaan pyrolyysipolttoöljy on suotuisa nestekide piki -synteesin lähtöaineeksi rakenteensa ansiosta. (Ko et al. 2018)

4.3 Muovin tuotannon sivuvirtojen hyödyntäminen

Polyeteenin tuotannossa sivuvirtana voi muodostua polyeteenivahaa. Osa siitä voidaan käyttää polyeteeni pellettien valmistukseen, mutta osa vahasta jää silti sivutuotteeksi, korkean viskositeettinsa takia. Polyeteenivaha toimii käytettäväksi monenlaisiin tarkoituksiin. Näitä ovat kaapelointi, sähkötekninen teollisuus, kumituotanto, PVC:n prosessointi, väriainetiivisteiden valmistus, painomusteet, lakka- ja tekstiiliteollisuus, bitumin ja parafiinin muokkaaminen, puupintojen hydrofobinen käsittely ja lannoitteiden valmistus. (Chaiya et al., 2020; Ciesinska et al., 2016)

Korkean viskositeetin omaavan polyeteenivahan on tutkittu sopivan nestemäiseksi polttoaineeksi. Polttoainetta voidaan valmistaa vahasta pyrolyysireaktiolla ilman katalyyttiä. Polyeteenivahasta valmistettu polttoaine täytti muuten dieselstandardin vaatimukset, mutta leimahduspistearvo oli liian matala suuren iso-parafiinimäärän vuoksi. (Chaiya et al., 2020)

Polyeteenivahasta on kokeiltu myös valmistaa aktiivihiiltä, jota voitaisiin käyttää adsorbenttina epäpuhtauksien poistossa nesteistä. Polyeteenivahaa on kokeiltu esimerkiksi sekoittaa fenoli-formaldehydihartsiin ja näin saatu aktiivihiiltä, jolla on hyvät adsorptio-ominaisuudet orgaanisiin epäpuhtauksiin. Tätä aktiivihiiltä voisi mahdollisesti hyödyntää myös vesien puhdistuksessa. (Stoycheva et al., 2022)

4.4 Muut materiaalivirrat ja päästöt

Tuotantoprosesseissa muodostuu myös muita materiaalivirtoja ja päästöjä. Muun muassa katalyytit menettävät vähitellen toimintakykyään ja näin ne helposti päätyvät jätteeksi. Jos prosessissa käytettävät katalyytit sisältävät jalometalleja, ne voidaan kierrättää metallien talteenottoon. Olefiinien tuotantoprosessissa jotkut katalyytit sisältävät pieniä määriä mm. palladiumia ja hopeaa. Ylipäättään metalleja sisältävät katalyytit pyritään toimittamaan metalleja talteen ottavalle teollisuudelle ennen muita vaihtoehtoja. On myös pyritty kehittämään käytettyjen katalyyttien uudelleenkäyttämähallintomahdollisuuksia palauttamalla deaktivoituneiden katalyyttien toimintakykyä erilaisilla menetelmillä, mutta tältä saralta löytyy vielä kehitettävää. (Al-Salem et al., 2019; Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 43–48).

Polypropeenin valmistuksessa käytettävät titaanikloridikatalyytit ovat myrkyllisiä yhdisteitä sisältäviä katalyyttejä. Näille voidaan kehittää kierrätys- ja talteenottomahdollisuuksia, mutta osa niistä jää kuitenkin jätteeksi. Katalyytit päätyvät käsittelyjen jälkeen jätevesien mukaan, kaatopaikalle tai alkyylien valmistuslaitoksille hävitettäväksi. (Gahleitner & Paulik, 2014)

Olefiinituotannosta jätteenä voi muodostua myös alumiinioksidimassaa (Al_2O_3), jota käytetään mm. katalyyttinä, C_3 -jakeen puhdistukseen propeenin jakotislauksessa sekä sen avulla voidaan kuivata hiilivetyvirtoja. Osa katalyyttimateriaalina käytetystä alumiinioksidista voi soveltua esimerkiksi Portland sementin valmistukseen, kun se reagoi korkeassa lämpötilassa piidioksidin ja kalkin kanssa. Jos alumiinioksidimassalle ei löydy muuta käyttötarkoitusta, toimitetaan se kaatopaikalle, joka pystyy vastaanottamaan sitä. Lipeää, jota käytetään pesemään syötettyä hiilivetyvirtaa, voidaan ensisijaisesti hyödyntää mustalipeän valmistuskemikaalina. Jos tämä ei kuitenkaan onnistu, toimitetaan lipeä jätteiden käsittelylaitokselle. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 44–52; Marafi & Stanislaus, 2008)

Jätteiden käsittelylaitoksilla pyritään kierrättämään, uudelleen käyttämään ja hyödyntämään raaka-aineina mahdollisimman paljon sinne toimitettuja erilaisia jätteitä ja materiaaleja. Jos materiaali ei sovi kierrätykseen, se hyödynnetään

jätevoimalassa polttamalla, jotta fossiilisten tai uusiutuvien polttoaineiden käyttöä sähkön ja lämmön tuotannossa on mahdollista vähentää. Materiaalit, joita ei ole mahdollista hyödyntää päätyvät kaatopaikalle. Vaaralliset jätteet puhdistetaan vaarallisista aineista, jotta loppusijoituksesta tulee mahdollisimman turvallista ja samalla saadaan tuotettua energiaa. (Fortum, 2022b, s. 53–54)

Yleisesti petrokemian tuotantoprosesseissa päästöjä muodostuu savukaasuista, joita syntyy uuneista ja soihdutuksesta. Soihdutuksessa poltetaan ei-toivottuja kaasuja ja jätteitä ilman, että niitä kerättäisiin talteen ja näin vältetään näiden kaasujen pääseminen suoraan ilmakehään. Päästöiksi lueteltavia kaasuja ovat typen oksidit (NO_x), rikkidioksidi (SO_2), hiilidioksidi (CO_2), haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ja hiukkaset. Esimerkiksi koksihiukkaset muodostuvat hiilivetyjä krakatessa sivutuotteina. (Borealis AG, 2022, s. 90; Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 34; Hagos et al., 2021; Myllymaa et al., 2006, s.44)

Soihdukaasuille on talteenottomahdollisuuksia, mutta niiden kannattavuudessa on vielä kehitettävää. Vaihtoehtoja ovat muun muassa petrokemian tehtaiden raaka-aineena käyttö, kaasujen nesteytys ja energian tuotanto (Hagos et al., 2021). Kuitenkin tutkimus on osittanut, että soihdukaasun käyttö maakaasun sijasta petrokemian teollisuudessa lannoitteen valmistuksessa ei ole taloudellisesti kannattavaa (Maung et al., 2012). Myös kaasun tiivistäminen nesteeksi on todettu olevan taloudellisesti kannattamatonta. Lisäksi talteenoton tehokkuus on tässä tapauksessa ollut heikko. Energian tuotannossa voidaan käyttää esimerkiksi laihaa polttoaineseosta, jonka on todettu paremmin torjuvan soihdutuksesta aiheutuvia päästöjä. (Hagos et al., 2021) Lisäksi verrattuna esimerkiksi kaasusta nesteeksi tiivistämiseen, soihdukaasun käyttäminen energian tuotantoon on taloudellisesti kannattavampaa (Rahimpour & Jokar, 2012).

Borealis Polymersin tehtailla on kokeilu polttaa koxsinpolttokaasuja krakkausuunien tulipesässä, jotta koxsinpolton hiukkaspäästöt pysyisivät mahdollisimman alhaisena. Koxsijäte itsessään voidaan toimittaa jätteiden käsittelylaitokselle. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 34–49)

Sivutuotteena muodostunutta hiilidioksidia voidaan kerätä talteen ja pyrkiä hyödyntämään erilaisiin sovelluksiin. Puhtaalle teollisuudessa sivutuotteena

muodostuneelle hiilidioksidille on käyttöä lannoiteteollisuudessa, öljyteollisuudessa sekä monenlaisissa muissa kaupallisissa sovelluksissa, kuten metallien ja kemikaalien tuotannossa. Hiilidioksidin uudelleen hyödyntämiseksi kehitellään myös uusia sovelluksia. Sitä voisi mahdollisesti hyödyntää mm. polttoaineisiin, kemikaaleihin, rakennusmateriaaleihin mineraaleista ja jätteistä sekä biologisten prosessien tuoton parantamiseen. Kemikaaleja, joihin hiilidioksidia voisi hyödyntää, ovat esimerkiksi monet orgaaniset yhdisteet huomioiden muovit, synteettisen kumin ja kuidut. (International Energy Agency, 2019, s. 1–21)

Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen laitoksella on kehitetty hanketta hyödyntää hiilidioksidia raaka-aineena uusien tuotteiden valmistukseen. Hiilidioksidi kerätään talteen ja siitä valmistetaan veden avulla metaania. Metaanista on tavoitteena valmistaa sitten muita tuotteita kuten erikoismuoveja. (Fortum, 2022a) Myös Linden (2021, s. 7–54) mukaan teollisuuden sivutuotteena tai päästönä muodostuvaa hiilidioksidia voidaan ottaa talteen ja hyödyntää erilaisiin tuotteisiin tai prosesseihin, kuten jätevesien käsittelyyn ja happojen korvaamiseen teollisissa prosesseissa.

VOC-päästöt ovat lähinnä hajapäästöjä, jotka johtuvat pienistä vuodoista esimerkiksi venttiileissä, pumpuissa ja näytteenotossa. Haihtuvia hiilivetyjä voidaan pyrkiä vähentämään komprimoimalla höyrystyviä kaasuja muovien valmistukseen tai varastosäiliöön. Nämä päästöt saatetaan myös polttaa hönkienpoltouunissa tai johtaa soihduun. Päästöjen vähentämiseen voi auttaa myös prosessissa käytettävien laitteiden valinta päästöjä vähemmän aiheuttavista vaihtoehdoista. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 32–33)

Myös muodostuville typen oksideille kehitetään ratkaisuja päästöjen vähentämiseksi muun muassa sopivilla laitevalinnoilla. Lisäksi tehtaan polttoaineen laadulla ja koostumuksella on vaikutusta NO_x-päästöjen muodostumiseen. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 34–92)

Jätevesisiksi olefiinituotannossa päätyy öljyisiä vesiä. Nämä johdetaan strippauksen jälkeen jätevesilaitoksille puhdistettavaksi. Jätevedet, joissa on hiilivetyjä, voidaan puhdistaa höyrystripperillä ja näin hiilivedyt voidaan kerätä talteen ja palauttaa prosessin syötöksi. Vedet voidaan käsitellä

jätevesilaitoksella. Vesi voidaan pyrkiä käyttämään uudelleen prosessin tarpeisiin. (Borealis AG, 2022, s. 94; Etelä-Suomen Aluehallintovirasto, 2017, s. 20–52; Äijälä, 1992, s. 134)

5 YHTEENVETO

Petrokemian teollisuuden tuotteisiin kuuluvat monet teollisuuden välituotteet, jotka valmistetaan pääasiassa öljyteollisuuden tuotteista tai maakaasusta. Muovit ovat myös petrokemian teollisuuden tuotteita, jotka valmistetaan polymeroimalla näitä välituotteita, kuten eteeniä ja propeenä.

Petrokemian tuotteille on kysyntää ja sen uskotaan edelleen kasvavan tulevaisuudessa. Tämän seurauksena petrokemian tuotteiden valmistus kasvaisi teollisuudessa merkittäväksi öljyn käyttäjäksi. Tämänhetkinen maailman tilanne pyrkii kuitenkin vähentämään neitseellisten raaka-aineiden käyttöä hyödyntämällä esimerkiksi jätemuovia muovin tuotannossa tai prosessin sivuvirtoja hyödynnetään tuotannon syöttöaineena. Myös biopohjaiset raaka-aineet öljyn jalostuksessa ja petrokemian teollisuudessa ovat lisääntyneet ja niitä pyritään kehittämään toimivammaksi ratkaisuksi raakaöljyn ja maakaasun tilalle.

Petrokemikaalien tuotanto pitää sisällään monenlaisia yksikköprosesseja, joiden avulla voidaan vaikuttaa hiilivetyketjujen pituuteen. Krakkaus on prosessi, jonka avulla ketjuja voidaan katkaista, kun taas polymerointia käytetään hiilivetyketjujen kasvattamiseen. Petrokemian teollisuus pitää sisällään myös monia muita prosesseja, joista yksi hyvin yleinen on tislauk.

Petrokemian teollisuuden sivuvirrat muodostuvat prosessin edetessä lähtöaineista lopputuotteiksi. Työssä on esitelty yhdestä näkökulmasta tuotantoprosessit eteenin ja samalla propeenin valmistukselle ja miten prosessin aikana muodostuu sivuvirtoja. Lisäksi on kuvattu muovin polymeroitumisprosessia eteenistä ja propeenista polyeteeniksi, polypropeeniksi, polyvinyylidikloridiksi sekä polystyreeniksi.

Olefiinituotannossa tuotteita valmistetaan joustavasti öljynjalostuksesta raaka-aineeksi saatavista hiilivedyistä. Sivuvirtoja tässä prosessissa ovat pyrolyysipolttoöljy, pyrolyysibensiini, vety, metaani, butaani- sekä buteenijakeet. Sivuvirtoja muodostuu etenkin hiilivetyjen krakkaus- ja tislaukprosesseista. Lopputuotteina muodostuu peruspetrokemikaaleja kuten eteeniä ja propeenä.

Muovien valmistus tapahtuu polymeroimalla monomeerejä polymeeriketjuiksi erilaisilla prosesseilla. Polymerointi tapahtuu yleensä reaktorissa, jota seuraa erilaisia yksikköprosesseja ja lopulta saadaan valmista polymeeriä eli muovia pakattavaksi. Erilaisia muoveja on mahdollista valmistaa esimerkiksi korkeapainemenetelmällä LD-polyeteeniä, matalapaineprosessilla polyeteeniä matalatiheyksisestä korkeatiheyksiseen polyeteeniin, Spheripol-prosessilla polypropeenia sekä suspensiomenetelmällä polyvinyylidikloridia ja polystyreeniä. Näissä menetelmissä syntyy erilaisia materiaalivirtoja esimerkiksi katalyyttijätteistä sekä ylijääneistä eteenistä ja propeenista, joita yleensä kierrätetään takaisin polymerointireaktoriin.

Työssä on esitelty myös joitakin ratkaisuja sivuvirtojen hyödyntämiselle. Monille sivuvirroille on jo olemassa olevia ratkaisuja, miten ne saadaan hyödynnettyä prosessin tarpeisiin uudelleen esimerkiksi syöttönä, kuten etaani ja propaani, tai ne saattavat soveltua polttokaasuiksi tai voimalaitokselle, kuten pyrolyysibensiini, metaani ja vety. Jotkut sivuvirrat soveltuvat muiden kemikaalien valmistukseen. Näitä ovat esimerkiksi pyrolyysipolttoöljy, metaani ja vety. On kuitenkin tehty myös tutkimuksia sivuvirtana muodostuvista tuotteista, kuinka ne soveltuvat muihin erilaisiin käyttötarkoituksiin. Työssä on esitelty tutkimuksen alla olevia mahdollisia ratkaisuja pyrolyysipolttoöljylle ja pyrolyysibensiinille. Polyeteenin tuotannossa sivutuotteena muodostuu esimerkiksi polyeteenivahaa, jolle on kehitelty erilaisia käyttökohteita muun muassa nestemäisen polttoaineen ja aktiivihiiilen valmistuksessa.

Prosessin edetessä muodostuu myös muita materiaalivirtoja ja päästöjä. Myös näille pyritään kehittämään ratkaisuja kerätä niitä talteen ja hyödyntää uusien tuotteiden tuotantoon tai vähintään energian tuotantoon, etteivät ne päätyisi jätteiksi tai päästöiksi ilmaan ja vesistöihin. Tällä saralla on kuitenkin vielä kehitettävää, että mahdollisimman moni päästö- ja materiaalivirta saataisiin hyödynnettyä. Esimerkiksi soihukaasujen talteenoton kehittämistä kannattavammaksi voitaisiin vielä tutkia, jotta kaasujen vapauttamiselta ilmakehään voitaisiin välttyä. Tällä hetkellä mahdollisuuksia on olemassa, mutta monien ratkaisujen on todettu olevan taloudellisesti kannattamattomia. Vastaavasti esimerkiksi hiilidioksidipäästöjen talteenottoa ja tätä kautta niiden hyödyntämistä erilaisten tuotteiden lähtöaineena on tutkittu ja kehitetty ja sen kautta erilaisia ideoita on luotu. Vaihtoehtoisesti kehitellään tuotantoprosesseihin

ratkaisuja esimerkiksi laitevalintojen kautta, jotta päästöjen ja jätteiden määrää voitaisiin vähentää.

LÄHDELUETTELO

Allison, E., & Mandler, B. 2018. Non-Fuel Products of Oil and Gas Plastics, fertilizers, synthetic fibers, pharmaceuticals, detergents, and more. AGI. Saatavissa: www.americangeosciences.org/critical-issues [viitattu 3.2.2022].

Al-Salem, S. M., Constantinou, A., Leeke, G. A., Hafeez, S., Safdar, T., Karam, H. J., Al-Qassimi, M., Al-Dhafeeri A. T., Manos, M. & Arena, U., 2019. A review of the valorization and management of industrial spent catalyst waste in the context of sustainable practice: The case of the State of Kuwait in parallel to European industry [verkkodokumentti]. SAGE Publications Ltd. Saatavissa: <https://ktisis.cut.ac.cy/bitstream/10488/23779/1/0734242x19876689.pdf> [viitattu 21.7.2022].

Borealis AG, 2022. Combined Annual Report 2021 [verkkodokumentti]. Wien: Borealis AG. Saatavissa: <http://www.borealisgroup.com> [viitattu 13.7.2022]. 258 s.

Chaiya, C., Pankumpet, N., Buapibal, B. & Chalermssinsuwan, B., 2020. Alternative liquid fuel from pyrolysis of polyethylene wax [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.045> [viitattu 19.8.2022].

Ciesinska, W., Liszynska, B. & Zielinski, J., 2016. Selected thermal properties of polyethylene waxes [verkkodokumentti]. J Therm Anal Calorim 125, 1439–1443 (2016). Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5706-1> [viitattu 19.7.2022].

Dickson, D., Hussain, A. & Kumpf, B., 2019. The Future of Petrochemicals: Growth Surrounded by Uncertainty [verkkodokumentti]. US: Deloitte. Saatavissa: <https://www2.deloitte.com/us/en/pages/energy-and-resources/articles/base-chemicals-transform-petrochemicals-industry.html> [viitattu 10.8.2022].

ETELÄ-SUOMEN ALUEHALLINTOVIRASTO, 2017. Borealis Polymers Oy:n petrokemian laitosten ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen sekä

toiminnan muuttaminen [verkkodokumentti]. Porvoo. Saatavissa: <https://ylupa.avi.fi/fi-FI/asia/851119> [viitattu 24.5.2022]. 151 s.

Fischer, I., Schmitt, W. F., Porth, H., Allsopp, M. W. & Vianello, G., 2014. Poly(Vinyl Chloride). Teoksessa: Bohnet, M. (toim.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [verkkodokumentti]. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527306732

Fortum, 2022a. Fortum, Fortum launches a ground-breaking pilot project – aims to produce new materials from the CO₂ emissions of waste incineration [verkkodokumentti]. Fortum. Saatavissa: <https://www.fortum.com/media/2022/04/fortum-launches-ground-breaking-pilot-project-aims-produce-new-materials-co2-emissions-waste-incineration> [viitattu 21.6.2022].

Fortum, 2022b. Sustainability 2021. [Verkkodokumentti]. Espoo: Deloitte Oy. Saatavissa: <https://www.fortum.fi/files/fortum-sustainability-2021-engl/download?attachment%3Fattachment#page=7> [viitattu 22.6.2022]. 102 s.

Gahleitner, M. & Paulik, C., 2014. Polypropylene. Teoksessa: Bohnet, M. (toim.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [verkkodokumentti]. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527306732

Galadima, A., & Muraza, O., 2016. Ring opening of hydrocarbons for diesel and aromatics production: Design of heterogeneous catalytic systems. In Fuel (Vol. 181, pp. 618–629). Elsevier Ltd. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.024> [viitattu 10.6.2022].

Hagos, F. Y., Abd Aziz, A. R., Zainal, E. Z., Mofijur, M. & Ahmed S. F., 2021. Recovery of gas waste from the petroleum industry: a review [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01345-1> [viitattu 1.8.2022].

International Energy Agency, 2019. Putting CO₂ to Use. [verkkodokumentti] France: IEA. Saatavissa: https://iea.blob.core.windows.net/assets/50652405-26db-4c41-82dc-c23657893059/Putting_CO2_to_Use.pdf [viitattu 11.7.2022]. 83 s.

International Energy Agency, 2018. The Future of Petrochemicals Towards more sustainable plastics and fertilisers Together Secure Sustainable [verkkodokumentti]. France: IEA. Saatavissa: www.iea.org/t&c/ [viitattu 31.1.2022]. 130 s.

Kim, D., Kim, K. H., Lim, C. & Lee, Y., 2022. Carbon-coated SiO_x anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve lithium-ion batteries with high cycling stability [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1007/s42823-021-00314-6> [viitattu 8.8.2022].

Ko, S., Choi, J., Yim, H., Miyawaki, J., Yoon, S. & Jeon Y., 2018. Improved understanding of the molecular structure of pyrolysis fuel oil: towards its utilization as a raw material for mesophase pitch synthesis [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1007/s42823-019-00027-x> [viitattu 8.8.2022].

Ko, S., Lee, C. W. & Im, J. S., 2016. Petrochemical-waste-derived high-performance anode material for Li-ion batteries [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.036> [viitattu 8.8.2022].

Linde, 2021. Sustainable Development Report 2020 [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.linde.com/-/media/linde/merger/documents/sustainable-development/2020/sustainable-development-report.pdf> [viitattu 12.7.2022]. 118 s.

Luoto, H., 1992a. Eteenilaitos. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Neste Oy. S. 127. ISBN 952-9553-06-4

Luoto, H., 1992b. Propeenilaitos. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Neste Oy. S. 128. ISBN 952-9553-06-4

Marafi, M. & Stanislaus A., 2008. Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.02.004> [viitattu 19.7.2022].

Matar, S. & Hatch, L. F., 2001. Chemistry of Petrochemical Processes. 2 painos. Gulf Professional Publishing, Elsevier. ISBN 978-0-88415-315-3. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-88415-315-3.X5000-7>. 392 s.

Maul, J., Frushour, B. G., Kontoff, J. R., Eichenauer, H., Ott, K. & Schade, C., 2007. Polystyrene and Styrene Copolymers. Teoksessa: Bohnet, M. (toim.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [verkkodokumentti]. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527306732

Maung, T., Ripplinger, D., McKee, G. & Saxowsky, D., 2012. Economics of Using Flared vs. Conventional Natural Gas to Produce Nitrogen Fertilizer: A Feasibility Analysis [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://ageconsearch.umn.edu/record/133410> [viitattu 9.8.2022].

Myllymaa, T., Tohka, A., Dahlbo, H. & Tenhunen, J., 2006. Ympäristönäkökulmat jätteen hyödyntämisessä energiana ja materiaalina. Valtakunnallinen jätesuunnitelma vuoteen 2016: Taustaselvitys, Osa III [verkkodokumentti]. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: <http://hdl.handle.net/10138/39707> [viitattu 11.7.2022]. 72 s. ISBN 952-11-2391-5

Pettersson, M., 1992. Tuotanto Suomessa. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Espoo: Neste Oy. S. 153–156. ISBN 952-9553-06-4

Pihkala, J., 2011. Prosessitekniikka: prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Helsinki: Opetushallitus. 287 s. ISBN 978-952-13-4614-9

Pitkänen, P., 1992. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Espoo: Neste Oy. S. 135. ISBN 952-9553-06-4

Posch, W., 2011. Polyolefins. Teoksessa: Kutz, M. (toim.) (2011). Applied Plastics Engineering Handbook. USA: Andrew, W., Elsevier. S. 23–48. ISBN 978-1-4377-3514-7

Pässler, P., Hefner, W., Buckl, K., Meinass, H., Meiswinkel, A., Wernicke, H., Ebersberg, G., Müller, R., Bässler, J., Behringer, H. & Mayer, D., 2011.

Acetylene. Teoksessa: Bohnet, M. (toim.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [verkkodokumentti]. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527306732

Rahimpour, M. R. & Jokar, S. M., 2012. Feasibility of flare gas reformation to practical energy in Farashband gas refinery: No gas flaring [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.017> [viitattu 9.8.2022].

Riistama, K., Laitinen, J. & Vuori, M. 2003. Suomen kemianteollisuus. Helsinki: Chemas Oy. 270 s.

Sormunen, P., 1992. Polyeteenikatalyytit. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Espoo: Neste Oy. S. 153–156. ISBN 952-9553-06-4

Stoycheva, I., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Georgiev, G., Budinova, T., Petrov, N., Trzebicka, B., Pusz, S., Kumanek, B. & Szeluga, U., 2022. Investigation of the Possibilities for Removal of Phenolic Toxic Compounds from Water by Nanoporous Carbon from Polymer By-Products [verkkodokumentti]. Appl. Sci. 2022, 12, 2243. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/app12042243> [viitattu 19.7.2022].

Velásquez-Barrios, A., Rueda-Duran, C., Marín-Valencia, P., Mogollón-Rincón, E., Alvarez-Giraldo, J., Cardona-Cabarcas, R., Giraldo-Osorio, Ó. H., & Cardona-Alzate, C. A. 2019. Analysis of the environmental impact using the waste reduction algorithm in polypropylene production by applying grade transitions strategies in Colombia [verkkodokumentti]. Environmental Science and Pollution Research, 26 (35), 35533–35542. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05493-4> [viitattu 11.3.2022].

Zimmermann, H. & Walzl, R., 2009. Ethylene. Teoksessa: Bohnet, M. (toim.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [verkkodokumentti]. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527306732

Äijälä, M., 1992. Ympäristönsuojelu. Teoksessa: Hästbacka, K. (toim.) Neste - öljystä muoveihin. 3 painos. Espoo: Neste Oy. S. 153–156. ISBN 952-9553-06-4