



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Pyrolyse van **kunststofafval**

Zeer zorgwekkende stoffen in pyrolyse-olie voor de kunststofketen

Pyrolyse van kunststofafval

Zeer zorgwekkende stoffen in pyrolyse-olie voor de kunststofketen

RIVM-briefrapport 2024-0184

Colofon

© RIVM 2025

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2024-0184

F. Heens (auteur), RIVM
J. Bakker (auteur), RIVM
L. de Boer, (auteur), RIVM
M. Broekman (auteur), RIVM
M. Janssen (auteur), RIVM
M. Sanders (auteur), RIVM
J. Lijzen (auteur), RIVM

Contact:

Johannes Lijzen
Duurzaamheid, Milieu en Gezondheid
Johannes.lijzen@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in het kader van het project "Adviezen zorgstoffen CE- en afvalbeleid 2023-2027" in opdracht van Rijkswaterstaat. Rijkswaterstaat doet dit in opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland

www.rivm.nl

Publiekssamenvatting

Pyrolyse van kunststofafval

Zeer zorgwekkende stoffen in pyrolyse-olie voor de kunststofketen

Pyrolyse is een manier om kunststoffen te recyclen en zal de komende jaren steeds meer worden gebruikt. Het houdt in dat afval van kunststof snel wordt verhit zonder zuurstof toe te voegen. Hieruit ontstaat een vloeibaar product, de pyrolyse-olie. Deze olie kan worden gebruikt om nieuwe kunststoffen te maken. Het is daarmee een aanvulling op mechanische recyclingstechnieken (versnipperen en omsmelten) van kunststoffen.

Voordat bedrijven pyrolyse-olie uit afval kunnen gebruiken, moet wettelijk het etiket 'afval' van het materiaal wordt gehaald. Dan is het materiaal weer een grondstof. Om te kunnen bepalen of pyrolyse-olie geen afval meer is, moet onder andere worden gecontroleerd of het materiaal voldoet aan eisen over veiligheid. Het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) heeft voor bedrijven en vergunningverleners een Handreiking gemaakt om deze 'check' te ondersteunen. Voor deze Handreiking onderzocht het RIVM welke stoffen in het afgedankte kunststofafval zitten en waar dit afval vandaan komt. Verder is onderzocht of er Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) in de pyrolyse-olie zitten.

Uit het onderzoek blijkt dat verwerkers vooral het afval van kunststof verpakkingen van huishoudens en bedrijven gebruiken om pyrolyse-olie van te maken. Deze verpakkingen zijn het meest geschikt voor pyrolyse vanwege het type plastic waarvan ze zijn gemaakt. Volgens de wetenschappelijke literatuur zijn er Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) in de pyrolyse-olie te verwachten. Deze stoffen kunnen ook ontstaan tijdens het pyrolyseproces. Het RIVM heeft een overzicht gemaakt van de chemische stoffen die in dit afval zitten, inclusief de ZZS. Het overzicht van ZZS in pyrolyse-olie kan veranderen als er meer data beschikbaar komen.

Om pyrolyse-olie geschikt te maken als vervanger van fossiele grondstoffen wordt het nabehandeld. Dat is nodig om stoffen die het productieproces kunnen verstoren te verwijderen, zoals verschillende stoffen waar chloor in zit. Het onderzoek laat zien dat de nabehandeling ook belangrijk is om de aanwezige ZZS te verwijderen. Welke concentraties van ZZS daarna nog in de pyrolyse-olie achterblijven, is niet bekend.

Het RIVM adviseert dat bedrijven meer metingen gaan doen naar ZZS in de pyrolyse-olie en deze openbaar te maken. Als bepaalde concentraties chloor worden overschreden, is verder onderzoek nodig om te bepalen om welke chloorhoudende ZZS het gaat.

Kernwoorden: recycling, kunststofafval, pyrolyse, ZZS, Zeer zorgwekkende stoffen, circulaire economie

Synopsis

Pyrolysis of plastic waste

Dutch substances of Very High Concern in pyrolysis oil for the plastics chain

Pyrolysis is a method for recycling plastics that will be used increasingly in the coming years. Pyrolysis involves the rapid heating of plastic waste without access to oxygen. This produces a liquid known as pyrolysis oil. This oil can be used in the production of new plastics. As such, pyrolysis supplements existing recycling techniques, such as mechanical recycling (shredding and remelting plastics).

Before companies can use pyrolysis oil derived from waste, the label of 'waste' must be removed from the material, so that it legally qualifies as a raw material. In order to determine whether pyrolysis oil is no longer considered waste, it must be verified, among other things, that the material meets safety requirements. The Ministry of Infrastructure and Water Management has issued a Guidance to help companies and permit authorities carry out this 'check'.

For the purpose of this Guidance, RIVM investigated which substances are present in discarded plastic waste and where this waste comes from. The pyrolysis oil was also examined for the presence of 'Zeer Zorgwekkende Stoffen' (ZZS, the Dutch Substances of Very High Concern).

It was found that waste processors will use plastic packaging waste from households and companies to produce pyrolysis oil. These packaging materials are the most suitable for this process, thanks to the type of plastic they are made of. According to the scientific literature, this pyrolysis oil can be expected to contain ZZS. They can also be unintentionally being formed during the pyrolysis process. RIVM has created a list of chemical substances found in this waste, including ZZS. The list of ZZS in pyrolysis oil can change as more data become available.

Pyrolysis oil is subjected to post-treatment to make it suitable as a substitute for fossil raw materials. Post-treatment is necessary to remove substances that could disrupt the production process, such as various substances containing chlorine. The study shows that post-treatment is also important for the removal of ZZS. It is not clear what concentrations of ZZS remain in the pyrolysis oil after post-treatment.

RIVM recommends that companies carry out more measurements of pyrolysis oil and publish the results. If certain limits for chlorine levels are exceeded, further research is required to identify the chlorine-containing ZZS concerned.

Keywords: recycling, plastic waste, pyrolysis, Substances of Concern, ZZS, Circular Economy

Inhoudsopgave

Samenvatting — 9

1. Introductie en aanpak — 15

- 1.1. Introductie — 15
 - 1.1.1. Context — 15
 - 1.1.2. Beleidscontext — 16
- 1.2. Doel en onderzoeksvragen — 17
- 1.3. Aanpak — 19
 - 1.3.1. Interviews — 19
 - 1.3.2. Literatuuronderzoek — 19
 - 1.3.3. Opbouw van het rapport — 20
- 1.4. Afbakening — 20
- 1.5. Nationaal en internationaal stoffenbeleid — 21
 - 1.5.1. Het verdrag van Stockholm en de POP-verordening — 21
 - 1.5.2. REACH-verordening — 22
 - 1.5.3. Zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) — 22

2. Pyrolyse en de verwerkingsketen van kunststofafval — 25

- 2.1. De verwerkingsketen van kunststof rondom pyrolyse — 25
- 2.2. Pyrolyse — 28
 - 2.2.1. Pyrolyse proces en eigenschappen — 28
 - 2.2.2. Upgrade-stappen (nabehandeling) — 29

3. Geschiede en beschikbare kunststofstromen als grondstof voor pyrolyse — 33

- 3.1. Polymeren geschikt voor pyrolyse — 33
- 3.2. Herkomst kunststofstromen geschikt voor pyrolyse — 34
 - 3.2.1. Huidige input voor pyrolyse — 34
 - 3.2.2. Beschikbaarheid van kunststofstromen geschikt voor pyrolyse — 35
- 3.3. Conclusie geschiede en beschikbare kunststofstromen — 40

4. ZZS in kunststoffen voor pyrolyse — 41

- 4.1. Oorzaken van ZZS in kunststofstromen — 41
- 4.2. Informatiebronnen over ZZS in kunststofafval — 41
- 4.3. Resultaten — 44
 - 4.3.1. Hoeveelheden ZZS in kunststoffen — 44
 - 4.3.2. Relevantie ZZS in kunststoffen — 46
 - 4.3.3. Selectie van meest relevante ZZS — 52
 - 4.3.4. Experimentele studies — 53
 - 4.3.5. ZZS - halogenen in kunststoffen — 53
- 4.4. Conclusie — 54

5. ZZS in pyrolyse-olie — 57

- 5.1. Chemisch-fysische processen tijdens pyrolyse die van invloed zijn op afbraak en vorming van ZZS — 57
 - 5.1.1. Factoren die tijdens pyrolyse van invloed zijn op degradatie van stoffen — 57
 - 5.1.2. Thermische degradatie van relevante zorgstoffen in kunststoffen — 58
 - 5.1.3. Vorming van ZZS tijdens het pyrolyseproces — 63
 - 5.1.4. Conclusie relevante ZZS — 65

- 5.2. Toetsing van de gehalte aan chemische stoffen in pyrolyse-olie op basis van productspecificaties en grenswaarden — 66
 - 5.2.1. Acceptatiegrenswaarden — 66
 - 5.2.2. Methodiek — 68
 - 5.2.3. Resultaat berekeningen — 69
 - 5.2.4. Toetsing gemeten concentraties aan de grenswaarden. — 72
- 5.3. Experimentele studies van pyrolyse van kunststofafval — 73
 - 5.3.1. Resultaten interviews — 73
 - 5.3.2. Resultaten literatuuronderzoek — 74
 - 5.3.3. Lot van ZZS in de nabehandeling van het pyrolyseproces — 77
- 5.4. Kwaliteit pyrolyse-olie ten opzichte van nafta olie — 85
 - 5.4.1. Nafta-olie versus pyrolyse-olie: fysische en chemische eigenschappen — 85
 - 5.4.2. Nafta-olie versus pyrolyse-olie: ZZS — 86
- 5.5. Conclusie — 88

- 6. REACH-verplichtingen voor pyrolyse-olie — 91**
 - 6.1. Registratieverplichting en andere wetgeving bij terugwinning — 91
 - 6.2. Voorbeelden — 92
 - 6.3. Vragen over REACH-registratie — 93

- 7. Discussie en conclusie — 95**
 - 7.1. Algemene discussie — 95
 - 7.2. Conclusies per onderzoeksvraag — 97
 - 7.3. Slotconclusie en aanbevelingen — 100

Bronnen — 103

Woorden- en definitielijst — 109

Bijlage 1 Grenswaarden voor POP's — 111

Bijlage 2 Experimentele studies van de pyrolyse van kunststofafval — 113

Bijlage 3 Tabel 1 uit Bartsch et al. (2018) inclusief identificatie van afbraakproducten als ZZS. — 122

Samenvatting

Aanleiding en doel

Het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (IenW) stelt met ondersteuning van Rijkswaterstaat (RWS-WVL) een handreiking op voor de beoordeling van de einde-afvalstatus voor de pyrolyse van kunststofafval. Hierin staat wat relevante gegevens zijn om de status 'afvalstof' of 'niet-afvalstof' te bepalen voor het chemisch recycleren van kunststoffen via pyrolyse. Pyrolyse is, mede door Europese doelstellingen voor recycling van kunststofverpakkingen, aan een opmars bezig met tientallen pilots en kleine demofabrieken in Nederland. Het gaat hier om het toepassen van pyrolyse-olie (naast de grondstof nafta) in een stoomkraker voor de productie van ethyleen en propyleen, waaruit nieuwe kunststoffen worden gemaakt. Chemische recycling is een aanvulling op mechanische recycling. Hoewel daar geen vergelijk mee gemaakt is, blijkt uit andere studies dat bij mechanische recycling de hoeveelheid herwonnen materiaal hoger is en minder energie kost. Daarnaast is ook de technische en economische haalbaarheid van belang voor het maken van een keuze van de meest geschikte recyclingtechnologie voor een bepaalde afvalstroom. Volgens de productgroepanalyse van kunststof verpakkingen kan een duidelijke visie van de Rijksoverheid over de inzet van chemische recyclingtechnologieën in relatie tot mechanische recycling helpen de overgang naar een circulaire economie te versnellen.

Het doel van deze rapportage is om antwoord te geven op vragen over het pyrolyseproces, de samenstelling van het kunststofafval en van pyrolyse-olie en het vóórkomen van zeer zorgwekkende stoffen (ZZS). Ook wordt aangegeven wat bekend is over de afbraak en vorming van ZZS tijdens het pyrolyseproces en de nabehandeling, en wordt ingegaan op de verplichtingen die voortkomen uit de REACH-verordening. Meer specifiek gaat het om de volgende vragen:

- welke ZZS kunnen aanwezig zijn in kunststofstromen die geschikt zijn voor pyrolyse?
- welke ZZS worden tijdens het pyrolyseproces waarschijnlijk wel/niet verwijderd en kunnen aanwezig zijn in pyrolyse-olie?
- welke ZZS worden mogelijk gevormd tijdens het maken van pyrolyse-olie en de nabehandeling?
- wat mag verwacht worden van de informatie die beschikbaar is op het moment dat een REACH-registratie is ingediend?

Op basis van literatuuronderzoek en zes interviews met stakeholders is onderzocht wat momenteel bekend is over deze onderwerpen.

Beschrijving van het pyrolyseproces

Pyrolyse is een vorm van chemische recycling die wordt ontwikkeld voor het verwerken van o.a. kunststofafvalstromen, in aanvulling op mechanische recycling¹. Pyrolyse is het (snel) verhitten van

¹ Het gaat niet om pyrolyse die gericht is op de productie van brandstoffen of het terugwinnen van energie. Dit valt niet onder de definitie van recycling zoals opgenomen in het LAP <https://lap3.nl/beleidskader/deel-f-bijlagen/bijlage-3-termen/>

koolstofhoudend materiaal zonder zuurstof. Gebruikelijke temperatuur trajecten voor de pyrolyse van kunststofmaterialen zijn die tussen 350 en 550°C. Tijdens het pyrolyseproces breken de polymeren uit het kunststofafval af tot kleinere moleculen. Daarbij ontstaan pyrolyse-olie en bijproducten, zoals gas en een residu van vaste stof.

Grondstoffen voor pyrolyse

Technisch gezien zijn de polymeren PE en PP het meest geschikt voor het produceren van pyrolyse-olie om in te zetten als voeding (feedstock) voor stoomkrakers en hebben deze de voorkeur van petrochemische bedrijven. Alle polymeren die zuurstof of stikstof bevatten beschouwt de chemische industrie als niet wenselijk; vanwege een negatieve invloed op het productieproces moeten deze onder een bepaald percentage aanwezig zijn. Dat geldt bijvoorbeeld voor de polymeren PET (bevat zuurstof), ABS en PU (bevatten beide stikstof). De polymeren PE en PP worden gebruikt in meerdere toepassingen en sectoren en zijn dus in verschillende afvalstromen aanwezig. Uit interviews en geraadpleegde literatuur blijkt dat voor pyrolyse men zich met name richt op kunststof verpakkingsmaterialen die niet of minder geschikt zijn voor mechanische recycling. Deze studie richt zich verder specifiek op deze afvalstroom.

ZZS in kunststofafval voor pyrolyse

Er is gebruik gemaakt van verschillende databases en literatuurstudies om te achterhalen welke ZZS er in de grondstoffen voor pyrolyse (kunststofafval) aanwezig kunnen zijn. Deze bronnen geven informatie over de aanwezigheid van chemicaliën in verschillende typen plastics. Vervolgens zijn de meest relevante stoffen en/of stofgroepen geïdentificeerd die een ZZS zijn en waarvan verwacht wordt dat deze aanwezig kunnen zijn in de grondstof(fen) voor pyrolyse. Dit zijn ftalaten, (alkyl)fenolen, benzotriazolen (UV-stabilizator), formaldehyde, metalen (bijvoorbeeld lood), PAK's en PFAS. Deze lijst is een analyse op basis van (beperkt) beschikbare literatuur, en is niet gebaseerd op metingen van kunststofafval bedoeld voor pyrolyse. Het ontbreekt aan data van (te verwachten) concentraties van de stoffen in het materiaal.

Afbraak en vorming van ZZS tijdens pyrolyse

De thermische afbraak van een aantal ZZS die in het plastic afval aanwezig kunnen zijn is onderzocht. Tijdens pyrolyse vindt thermische afbraak plaats van bepaalde ZZS. Bij lage temperaturen (bij 350°C) geldt dat afbraak minder volledig is, zoals voor de ftalaat DEHP. Voor benzotriazolen en alkylfenolen ontbreekt het aan gegevens. Metalen breken niet af en ook PAK's kunnen deels in de pyrolyse-olie achterblijven. De meeste metalen en vooral de zwaardere PAK's komen in de vaste fractie (char) terecht. Tijdens de afbraak van PFAS kunnen fluorhoudende afbraakproducten ontstaan en nieuwe fluorhoudende stoffen worden gevormd die ook onder de PFAS-definitie kunnen vallen.

Tijdens pyrolyse kunnen nieuwe ZZS ontstaan door afbraak van polymeren, additieven, en vervuiling van het kunststofafval en de chemische reacties die plaatsvinden. De reacties die plaatsvinden tijdens pyrolyse zijn afhankelijk van veel factoren. Op basis van literatuuronderzoek en expert opinies zijn een aantal ZZS groepen

geselecteerd die voor kunnen komen in de pyrolyse-olie:

- aromatische koolwaterstoffen (benzeen);
- naftaleen en andere PAK's;
- ZZS gechloreerde benzenen
- ZZS van overige gechloreerde en/of gebromeerde koolwaterstoffen;
- ZZS dioxines;
- polychloorbifenylen (PCB's);
- polychloornaftalenen (PCN's);
- 6,6'-di-tert-butyl-2,2'-methylenedi-p-cresol (een afbraakproduct van een anti-oxidant);
- DEHP;
- PFAS
- ZZS metalen

Het gehalte aan aromatische koolwaterstoffen in pyrolyse-olie is uitgebreid onderzocht. Pyrolyse-olie gemaakt van pure polyolefinen als grondstof, bevat lage gehalten aan aromatische verbindingen, terwijl de aanwezigheid van PET, PVC en PS in afvalstromen leidt tot hogere concentraties aromatische koolwaterstoffen.

Er zijn geen metingen beschikbaar waarin de aanwezigheid van de andere ZZS is geanalyseerd. Wel er is door één van de chemische bedrijven gerapporteerd over een onderzoek naar gechloreerde en gebromeerde dioxinen en furanen. Op basis van een beperkt aantal monsters is geconcludeerd dat de meetwaarden van deze stoffen voldoen aan de nationale Duitse wetgeving (ChemVerbotsV).

Vergelijk van concentraties chloor, broom en fluor met UTC-grenswaarden en concentratiegrenswaarden van POP-stoffen

In gepubliceerde experimentele studies is op basis van chemische analyse de samenstelling op elementniveau (chloor, broom, fluor) van de ruwe pyrolyse-olie onderzocht. Hieruit blijkt dat vooral de chloorconcentratie in pyrolyse-olie hoger is dan in nafta-olie. Gemeten concentraties van chloor in pyrolyse-olie zijn 50 tot 500 ppm, afhankelijk van het type kunststofafval. Op basis van beperkte gegevens en gegevens uit de interviews blijkt dat broom en fluor incidenteel aanwezig zijn (tot 25 ppm).

POP's (persistant organic pollutants) zijn stoffen die onder het Verdrag van Stockholm zijn aangemerkt als persistente organische verontreinigende stof. Dit zijn bijvoorbeeld dioxines & PCB's (met chloor), de broomhoudende brandvertrager HBCDD (met broom) en PFAS verbindingen (met fluor). Bijlage I van Europese de POP-verordening bevat een lijst met stoffen met concentratiegrenzen (Unintentional Trace Contaminant limits; verder 'UTC-grenswaarden') in stoffen, mengsels en voorwerpen. Onder de UTC-grenswaarde, wordt de POP-stof beschouwd als "onopzettelijke sporenverontreiniging". Bijlage IV geeft de grenswaarden aan van POP's in afval; boven deze grenswaarden wordt het afval als POP-houdend afval geclassificeerd. Er zijn geen wetenschappelijke studies bekend waarin POP-stoffen in pyrolyse-olie zijn gemeten. Daarom is via een theoretische benadering een inschatting gemaakt of POP's boven de van toepassing zijnde grenswaarden aanwezig kunnen zijn. Hiervoor zijn de UTC-

grenswaarden (bijlage I) en de concentratiegrenswaarde (bijlage IV) voor de relevante stoffen omgerekend naar een (maximale) waarde voor het betreffende element (chloor, broom of fluor). Deze waarden zijn vergeleken met metingen van het element in pyrolyse-olie. Hieruit blijkt dat het niet is uit te sluiten dat chloorhoudende POP-stoffen de grenswaarden van bijlage I (UTC-limits) en de concentratiegrenswaarden uit bijlage IV overschrijden. Voor de broomhoudende POP's is er geen indicatie van een overschrijding. Voor fluorhoudende POP's zijn detectielimieten van de gebruikte meetmethoden in de studies te hoog om een inschatting te kunnen maken. Dit brengt wel het risico met zich mee dat deze stoffen in pyrolyse-olie aanwezig kunnen zijn in concentraties boven de UTC, maar niet worden gesignaleerd.

Kwaliteit van pyrolyse-olie in vergelijking met nafta

Nafta-olie bevat paraffinen, isoparaffinen, naftenen, olefinen en aromaten met koolstofketens in een bandbreedte van C4 tot en met C12. Nafta-olie bevat met 5 massaprocent olefinen (onverzadigde koolwaterstoffen) een aanzienlijk kleiner aandeel olefinen dan ruwe pyrolyse-olie (met een fractie van 40-90 massaprocent olefinen). In nafta-olie kunnen sporen van organochloorverbindingen voorkomen als gevolg van vervuiling in de productieketen. De concentratie totaal chloor in ruwe pyrolyse-olie is hoger dan in nafta-olie. Op basis van literatuuronderzoek en het gebrek aan metingen is de aanwezigheid van ZZS-organochloorverbindingen² in pyrolyse-olie niet uit te sluiten. Pyrolyse-olie bevat ook hogere concentraties metalen dan nafta-olie.

Belang van nabehandeling van pyrolyse-olie

Voordat de pyrolyse-olie in een naftakraker kan worden gebracht moet een zuivering worden toegepast. De voornaamste proces belemmerende stoffen voor stoomkrakers zijn zuurstof, metalen en halogenen (Cl). Het zuiveringsproces zal naar verwachting ook de concentraties van ZZS metalen en ZZS organochloorverbindingen verlagen. De nabehandeling bestaat onder andere uit 'hydrotreatment' (naast andere technieken), ofwel een toevoeging van waterstof in aanwezigheid van een katalysator aan de pyrolyse-olie. Chloorhoudende stoffen worden daarbij in waterstofchloride omgezet en afgescheiden.

REACH registratie

Een pyrolyse-olie die als een niet-afvalstof in de handel wordt gebracht heeft in principe een REACH registratie nodig. In het geval van terugwinning en als er al een registratiedossier bestaat, kan er een uitzondering voor de registratieplicht gelden. Wel moet de producent de nodige informatie beschikbaar hebben, waaronder het aantonen van de gelijkheid ('sameness') met een reeds geregistreerde stof. Het gelden ook alle andere uit wetgeving volgende verplichtingen. De REACH registratie betekent dat aan enkele basale verplichtingen is voldaan, maar het betekent geen vrijstelling van andere door wetgeving opgelegde verplichtingen. Er dient dus ook te worden voldaan aan bijvoorbeeld de POP verordening (zie eerdergenoemde bijlages) en REACH (o.a. restrictielijst (Bijlage XVII) en de autorisatieverplichtingen (stoffen in

² ZZS dioxines, polychloorbifenylen (PCB's), polychloor-naftalenen (PCN's), ZZS gechlloreerde benzenen en overige ZZS gechlloreerde koolwaterstoffen

bijlage XIV)). Door de wetgever (Europese Commissie), noch door het Europees Agentschap voor chemische stoffen (ECHA) wordt controle uitgevoerd op de implementatie. Dat is aan de handhavingsinstanties van de lidstaten. ECHA voert wel een controle uit of het ingediende registratiedossier alle verplichte informatie bevat (conformiteit).

Aanbevelingen

Naast PE en PP uit huishoudelijk afval en vergelijkbaar bedrijfsafval zijn andere kunststofstromen zoals landbouwplastics en rubber van autobanden zijn ook geschikt voor pyrolyse, maar deze zijn niet onderzocht.

De aanbeveling is om bij het gebruik van andere afvalstromen dan verpakkingsafval, meer onderzoek te doen naar ZZS in de betreffende afvalstromen en welke ZZS kunnen ontstaan tijdens pyrolyse.

Op basis van literatuur is een overzicht opgesteld van ZZS die naar verwachting in pyrolyse-olie aanwezig zijn. Dit overzicht van ZZS in pyrolyse-olie kan veranderen als er meer data beschikbaar komen. We bevelen aan de in het overzicht genoemde stoffen te meten in de pyrolyse-olie. We adviseren Rijkswaterstaat om de lijst van ZZS en het advies om deze te meten, op te nemen in de Handreiking "Einde-afval voor pyrolyse-olie".

Uit een berekening op basis van gemeten chloorgehalten komt naar voren dat een overschrijding van grenswaarden uit de POP-verordening niet uit te sluiten is. Welke concentraties van ZZS in de pyrolyse-olie achterblijven na de nabehandeling, is niet bekend. We bevelen daarom aan om naast totaalconcentraties van het element chloor, voor stofgroepen die de omgerekende grenswaarden overschrijden, ook metingen uit te voeren om de chloorhoudende stoffen in ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie te identificeren en na te gaan of het ZZS betreft.

De beschikbare wetenschappelijke literatuur richt zich met name op de proces belemmerende stoffen voor pyrolyse. Over de aanwezigheid van ZZS stoffen (inclusief SVHC en POP stoffen) in pyrolyse-olie is weinig bekend in de wetenschappelijke literatuur. De verwachting is dat komende jaren meer data gegenereerd zal worden door de chemische bedrijven die bezig zijn de opschaling van pyrolyse. De aanbeveling aan de bedrijven is om kennis over ZZS in ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie te delen. Indien vertrouwelijkheid een belemmering is voor het delen van data, adviseren we dat overheid, bedrijfsleven en kennisinstellingen in gesprek gaan over oplossingen hoe hier mee om te gaan.

Daarnaast is het van belang om ook andere reactieproducten van het pyrolyseproces, zoals de gassen en de vaste fractie te onderzoeken op aanwezigheid van ZZS. Zo kan er een volledig beeld gevormd worden van het lot van ZZS, zoals bijvoorbeeld chloorhoudende verbindingen.

1. Introductie en aanpak

1.1. Introductie

1.1.1. Context

Er komt in Nederland veel kunststofafval vrij. In de transitie naar een circulaire economie is het behouden van deze grondstoffen belangrijk. Daarom wordt er ingezet op het recyclen van deze kunststoffen. Pyrolyse is een vorm van chemische recycling die wordt ontwikkeld voor het verwerken van o.a. kunststofafvalstromen, naast mechanische recycling dat al wordt gedaan³. Pyrolyse is het (snel) verhitten van koolstofhoudend materiaal zonder zuurstof. In deze studie richten we ons op kunststofafval als grondstof voor pyrolyse. Kunststofafval bestaat, afhankelijk van de herkomst, uit verschillende soorten polymeren (zie Figuur 1.1). In verpakkingsafval is bijvoorbeeld vooral polyethyleen (PE), polypropyleen (PP) en polyethyleentereftalaat (PET) te vinden. PE is een verzamelnaam voor low-density polyethyleen (LDPE) en high-density polyethyleen (HDPE).



Figuur 1.1 Veelvoorkomende polymeren in kunststoffen met hun recyclingcodes en chemische structuren (Chang, 2023).

Tijdens het pyrolyseproces breken de polymeren uit het kunststofafval af tot kleinere moleculen. Daarbij ontstaan pyrolyse-olie en

³ Het gaat niet om pyrolyse die gericht is op de productie van brandstoffen of het terugwinnen van energie. Dit valt niet onder de definitie van recycling zoals opgenomen in het LAP <https://lap3.nl/beleidskader/deel-f-bijlagen/bijlage-3-termen/>

bijproducten, zoals gas en vaste stof residu. Vanwege onder andere de hoge procestemperatuur en de variabele samenstelling van pyrolyse-olie leek pyrolyse lange tijd niet commercieel interessant. Pyrolyse is echter aan een opmars bezig met tientallen pilots en kleine demofabrieken in Nederland (Rebel, 2023).

De pyrolyse-olie kan worden toegepast als grondstof in de petrochemische productieroutes van basischemicaliën. Een belangrijke route is het bijmengen van pyrolyse-olie in een stoomkraker voor de productie van ethyleen en propyleen. Dit zijn grondstoffen voor de productie van PE en PP en andere chemicaliën. De verwachting is dat pyrolyse kan bijdragen aan het produceren van gerecyclede kunststoffen met eigenschappen die lijken op die van virgin kunststoffen, zoals bijvoorbeeld voedselveilige kunststoffen (Eunomia, 2022).

Chemische recycling is een belangrijke aanvulling op mechanische recycling, dat tot meer materiaalbehoud leidt en daardoor als hoogwaardiger verwerking wordt gezien (Lange et al., 2024). De methode die voorkeur verdient zou gebaseerd moeten worden op 1. maximalisatie van de materiaal herwinning met minimale milieu-impact, 2. de technische haalbaarheid voor een specifieke afvalstroom en 3. de economische haalbaarheid (Garcia-Gutierrez et al., 2023). Een duidelijke visie vanuit de rijksoverheid over de rol en de inzet van chemische recyclingtechnologieën (zoals pyrolyse) kan helpen de overgang naar een circulaire economie te versnellen en concreet uit te voeren (Spanbroek et al., 2024). Dit geeft bedrijven duidelijkheid over noodzakelijke innovaties en mogelijke markten/verdienmodellen in de toekomst.

1.1.2. *Beleidscontext*

Ter ondersteuning van bedrijven en bevoegd gezag stelt het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (hierna IenW) generieke instrumenten op om vast te kunnen stellen of materialen een afvalstof of 'niet-afvalstof' zijn. Eén van de instrumenten is een handreiking. In een handreiking staat voor een specifiek materiaal en toepassing wat in dat geval relevante gegevens zijn om de status ('afvalstof of niet-afvalstof') te bepalen.

IenW is met ondersteuning van Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving (RWS-WVL), afdeling Circulaire economie en afval (CE&A) bezig met het opstellen van een handreiking voor de pyrolyse van kunststofafval. Het gaat hierbij om het chemisch recyclen van kunststoffen via pyrolyse, waarbij de pyrolyse-olie wordt gebruikt als grondstof om monomeren te maken, waaruit nieuwe kunststoffen worden gemaakt. De pyrolyse-olie is dan (gedeeltelijk) een vervanger van primaire grondstoffen zoals nafta. Deze nieuwe kunststoffen kunnen in allerlei toepassingen waaronder voedselcontactmaterialen en speelgoed gebruikt worden. De handreiking gaat dus expliciet niet om pyrolyse-olie gebruikt als brandstof.

Voor het opstellen van de handreiking heeft RWS contact met de sector om informatie te krijgen. Het gaat dan om partijen die de pyrolyse uitvoeren en ook afnemers van pyrolyse-olie. Uit deze contacten wordt onder meer duidelijk welke kunststoffen verwerkt kunnen worden tot

pyrolyse-olie, en welke processen bij verwerkers en afnemers van de pyrolyse plaatsvinden. De ontvangers van de pyrolyse-olie willen deze graag ontvangen als geen afvalstof. RWS-CE&A heeft ook contacten met omgevingsdiensten (OD's) die vragen krijgen of bepaalde pyrolyse-olie een afvalstof blijft of een eind-afvalstatus kan krijgen. RWS adviseert de OD's hierover en ontvangt van hen informatie hierover.

1.2. Doel en onderzoeksvragen

Doel

Rijkswaterstaat vraagt, mede namens IenW, advies rond pyrolyse van kunststoffen naar grondstoffen voor kunststofproductie (geen rubber) en mogelijke aanwijzingen die van belang kunnen zijn bij het bepalen van de status van een materiaal (bijproduct, einde-afval, product of afval).

Doel van deze rapportage is om antwoord te geven op de vragen die er zijn over de veiligheid en samenstelling van pyrolyse-olie en daarmee een achtergronddocument te zijn voor een door RWS op te stellen handreiking 'pyrolyse van kunststofafval'. Het doel van de studie is inzicht te geven in:

- welke Zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) aanwezig kunnen zijn in kunststofstromen die geschikt zijn voor pyrolyse;
- welke ZZS tijdens het pyrolyseproces waarschijnlijk wel/niet verwijderd worden en aanwezig kunnen zijn in pyrolyse-olie;
- welke ZZS mogelijk gevormd kunnen worden tijdens het maken van pyrolyse-olie en de nabehandeling;
- wat verwacht mag worden van de informatie die beschikbaar is op het moment dat een REACH-registratie is ingediend.

Wanneer er mogelijk nog ZZS in de olie aanwezig zijn, zal daar aandacht aan besteed moeten worden (bijvoorbeeld in de vorm van metingen/risicoanalyse) om een oordeel te geven over een einde-afval status.

Onderzoeksvragen

Rijkswaterstaat heeft een aantal specifieke onderzoeksvragen gesteld. Om antwoord te kunnen geven op deze vragen hebben we op basis van het onderzoeksdoel en de gestelde onderzoeksvragen de onderzoeksopzet bepaald. In dit rapport gaan we achtereenvolgens in op de volgende onderwerpen:

- Pyrolyse en de verwerkingsketen van kunststof (hoofdstuk 2);
- Geschikte en beschikbare kunststofafvalstromen voor pyrolyse (hoofdstuk 3);
- ZZS in kunststoffen geschikt voor pyrolyse (hoofdstuk 4);
- ZZS in pyrolyse-olie: de afbraak en het ontstaan van ZZS tijdens pyrolyse (hoofdstuk 5);
- Kwaliteit (ZZS) van pyrolyse-olie ten opzichte van fossiele nafta-olie (hoofdstuk 5);
- REACH-verplichtingen van pyrolyse-olie (hoofdstuk 6).

In de algemene conclusie gaan we in op de volgende vragen die RWS-WVL heeft gesteld:

1. *Geef een korte omschrijving van wat pyrolyse is en welke procesomstandigheden invloed hebben op uitgangstromen en welke stromen in het algemeen uit het proces komen?*
Vragen 2, 3 en 4 zijn om af te bakenen en om eventueel bepaalde afvalstromen uit te sluiten.
2. *Welke (groepen van) kunststoffen zijn wel of niet geschikt voor het pyrolyseproces?*
3. *Welke groepen van zorgstoffen worden verwacht gezien de herkomst van de reststromen?*
4. *Zijn er (groepen van) kunststoffen aan te wijzen waarbij er geen zorgstoffen in de pyrolyse-olie te verwachten zijn die afwijken van primaire grondstoffen.*
5. *Toelichting: Met (groepen van) kunststoffen is het type polymeer én de oorspronkelijke toepassing (dus bijvoorbeeld consumentenverpakkingen, automotive, WEEE, bouw, landbouwfolies, enz.) bedoeld. Bij zorgstoffen gaat het om stoffen die in of op de kunststoffen zelf zitten, maar ook om vervuiling, waarbij het mogelijk is dat ze na pyrolyse in de pyrolyse-olie voor kunnen komen.*
6. *Zijn er (groepen van) kunststoffen aan te wijzen waar het waarschijnlijk is dat er zorgstoffen aanwezig zijn die na pyrolyse ook nog aanwezig kunnen zijn in de olie die afwijkend zijn van primaire grondstoffen (incl. vorming tijdens het pyrolyseproces)? Toelichting: Indien er zulke zorgstoffen aanwezig kunnen zijn, om welke zorgstoffen kan het dan gaan. En kan aangegeven worden of deze mogelijk nog aanwezige zorgstoffen in het verdere proces niet terecht komen in de monomeren waaruit kunststof gemaakt gaat worden? Toelichting: Deze vraag is bedoeld om na te gaan of er zorgstoffen zijn, waarvoor in de handreiking aandacht voor nodig is (van belang is ook om te weten of analysemethoden beschikbaar zijn).*
7. *Is het waarschijnlijk dat een pyrolyse-olie die als een niet-afvalstof in de handel wordt gebracht een REACH registratie nodig heeft?*
8. *Indien stof of een zogenaamde UVCB-stof⁴ een REACH registratie krijgt, moet er dan voldaan worden aan POP bijlage I en REACH bijlagen XIV en XVII (voor zover relevant voor de toepassing)? Moet voor een registratie in het dossier analyses worden ingediend om aan te tonen dat wordt voldaan aan POP en REACH. Indien moet worden voldaan aan POP en REACH, wordt er dan door ECHA een controle/toets/inschatting gedaan of POP- of REACH-stoffen aanwezig kunnen zijn? Voor toetsing aan bijlage I van POP, hoe wordt door ECHA omgegaan met een UTC als '-' (Unintentional Trace Contaminant; 'onopzettelijke sporenverontreiniging')? Toelichting: De achterliggende vraag hier is of met een REACH registratie er voldoende zekerheid is dat ook daadwerkelijk wordt voldaan aan geldende wetgeving van POP en REACH om het materiaal als een product in de handel te brengen.*

⁴ Volgens de systematiek van REACH is pyrolyse olie geen mengsel, maar een 'UVCB-substance' (mixture of multiple (>100) organic substances of Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials). In deze rapportage gebruiken we ook het woord mengsel, maar niet in de zin van REACH

1.3. Aanpak

1.3.1. Interviews

Via de Versnellingstafel Chemische recycling hebben leden aangegeven bereid te zijn in een interview mee te werken aan het onderzoek.

Met semi-gestructureerde interviews zijn gesprekken gevoerd met de volgende bedrijven en organisaties: Shell, Neste, Dow, Clariter, BASF, Sabic en Exxon-Mobil. Daarbij is ingegaan op de activiteiten die op het gebied van pyrolyse worden uitgevoerd, de samenstelling van de gebruikte afvalstromen, de beschikbare informatie over de aanwezigheid van ZZS in de afvalstromen en de pyrolyse-olie, en in het bijzonder de beschikbaarheid van metingen daarvan.

Naast de literatuur zijn meetgegevens/informatie vanuit de sector van analyserapporten van de chemische analyse van kunststofafvalstoffen en van pyrolyse-olie van belang.

1.3.2. Literatuuronderzoek

In aansluiting op de interviews is literatuur gezocht om de onderzoeksvragen te beantwoorden.

Dit is uitgevoerd door met trefwoorden te zoeken naar de relevante wetenschappelijke publicaties in bibliografische literatuurbestanden (Scopus, Google Scholar en RIVM Bibliotheek). Als trefwoorden zijn gebruikt: pyrolysis, plastic, waste, chemical recycling, petroleum, refinery, steam cracking en nafta oil. Ook zijn wetenschappelijke artikelen verzameld en bestudeerd op grond van literatuurverwijzingen in de bestudeerde publicaties.

Voor het onderdeel samenstelling plastic afval (hoofdstuk 3) waren de trefwoorden: composition, plastic waste, packaging waste, recycling, chemical recycling, plastic feedstock, kunststoffen, afval.

Voor het onderdeel zorgstoffen in plastics (hoofdstuk 4) waren de trefwoorden: plastic(s), additives, chemical composition, chemicals of concern, plastic chemicals, packaging, waste, recycling.

Voor de afbraak en vorming van ZZS tijdens pyrolyse (hoofdstuk 5) waren de trefwoorden: thermal stability, thermal decomposition, thermal degradation, pyrolysis, polymer additives. Dit is gedaan in combinatie met stofgroepen zoals: phthalates, polycyclic aromatic hydrocarbons, bisphenol A, alkylfenol, formaldehyde, benzotriazoles, UV stabilizers, PFAS.

Verder zijn chemische handboeken, stoffendatabanken en relevante websites over het onderwerp pyrolyse van kunststofafval bezocht voor ondersteunende informatie. Te noemen zijn de websites van: RIVM (bijvoorbeeld ZZS-lijst), Rijkswaterstaat, UN environment programme, Concawe (wetenschappelijk onderzoek van de vereniging van aardoliemaatschappijen), nationale en Europese wetgeving (bijvoorbeeld REACH en POP verordening) en het LAP III (Landelijk afvalbeheerplan).

De ongeveer 120 verzamelde publicaties zijn afhankelijk van de informatie onderverdeeld in verschillende samenhangende onderwerpen zoals; algemeen, aardolie raffinage en stoomkraken, samenstelling

plastics, plastic afvalstromen, pyrolyse proces, nabewerking pyrolyse olie en samenstelling pyrolyse-olie.

1.3.3. *Opbouw van het rapport*

Op basis van literatuuronderzoek is een omschrijving gegeven van hoe pyrolyse van kunststoffen uitgevoerd wordt, welke stappen nodig zijn, welke stromen uit het proces komen en welke procesomstandigheden invloed hebben op uitgangstromen (zie hoofdstuk 2).

Vervolgens is nagegaan welk type kunststof wel, mogelijk en niet via pyrolyse verwerkt kunnen worden tot pyrolyse-olie (paragraaf 3.1). Op basis van wetenschappelijke literatuur, rapporten, databases en webpagina's is nagegaan in welke afvalstromen deze typen kunststof aanwezig zijn en wat de herkomst is van het kunststofafval dat in Nederland kan worden verwerkt via pyrolyse (paragraaf 3.2).

Voor de geschikte kunststoffen is onder meer in de wetenschappelijke literatuur nagegaan of, en welke, (groepen) ZZS in de kunststofstromen aanwezig kunnen zijn (hoofdstuk 4). De aanwezigheid van geschikte informatie is een voorwaarde voor het kunnen beantwoorden van de onderzoeksvragen. Daarbij bakenen we zorgstoffen af tot ZZS in kunststoffen. Bij het onderzoek hebben we waar mogelijk onderscheid gemaakt in het soort kunststof en de oorspronkelijke toepassing van de kunststoffen.

Om te bepalen welke ZZS er mogelijk in pyrolyse-olie aanwezig zijn (hoofdstuk 5), hebben we enerzijds nagegaan wat er vanuit theoretische kennis bekend is over wat er gebeurt met ZZS uit de kunststoffen en over het mogelijke ontstaan van ZZS tijdens het pyrolyseproces (paragraaf 5.1 en 5.2). Anderzijds zijn we op basis van literatuuronderzoek gedaan naar experimentele studies op laboratoriumschaal over de aanwezigheid en het lot van ZZS in pyrolyse-olie. Hiervoor is literatuur doorgenomen over het pyrolyseproces, thermische stabiliteit van stoffen en de methoden voor nabehandeling van pyrolyse-olie (zodat het geschikt is als feedstock voor de kraker)(paragraaf 5.3). De resultaten over de (mogelijke) aanwezigheid van ZZS in pyrolyse-olie vergelijken we met gegevens over de specificaties van fossiele nafta-olie (paragraaf 5.4).

Voor de vragen over wat een REACH-registratie betekent in de zin van veiligheid van pyrolyse-olie (hoofdstuk 6) is onder meer nagegaan wat hierover in de REACH verordening en de bijbehorende guidances staat. We beschrijven onder meer wat nodig is voor een REACH-registratie, wie verantwoordelijk is voor de documentatie, en in hoeverre de registrant moet voldoen aan andere wetgeving.

Hoofdstuk 7 bevat de conclusies en aanbevelingen.

1.4. **Afbakening**

Pyrolyse van kunststoffen

Pyrolyse is een vorm van chemische recycling van kunststoffen. We focussen op het pyrolyseproces dat gebruikt wordt voor kunststoffen. In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op het pyrolyseproces en de nabehandeling

van pyrolyse-olie om (gedeeltelijk) als vervanging van krakervoeding te dienen voor de productie van nieuwe plastics.

Stoffen en risico's

We onderzoeken welke chemische stoffen in kunststof afvalstromen aanwezig kunnen zijn, wat er gebeurt met deze stoffen tijdens pyrolyse en welke nieuwe chemische stoffen gevormd kunnen worden. We richten ons daarbij op een specifieke groep van chemische stoffen, namelijk de Zeer zorgwekkende stoffen (ZZS), zie paragraaf 1.5 voor een toelichting op ZZS.

Risico's van chemische stoffen door het toepassen van pyrolyse-olie in het kraakproces is geen onderdeel van deze studie. We richten ons op de aanwezigheid van ZZS en een vergelijking met de samenstelling van nafta-olie.

Afvalstromen

We onderzoeken de kunststofafvalstromen die geschikt zijn voor pyrolyse en waarbij de pyrolyse-olie geschikt is als krakervoeding (feedstock) voor het produceren van olefinen. Buiten de scope valt het pyrolyseren van autobanden. Dit leidt tot een andere samenstelling van de olie waar we ons hier niet op richten. Ook richten we ons niet op pyrolyse van biomassa.

Toepassing pyrolyse-olie

Aangezien we ons richten op het gebruik van pyrolyse-olie voor het produceren van kunststoffen valt pyrolyse-olie die wordt toegepast in andere petrochemische processen buiten de scope van dit onderzoek. Vanuit de sector was de vraag of de beoogde toepassing in de handreiking breder kan zijn dan alleen grondstof om olefines te maken (bijvoorbeeld ook andere monomeren). Als de pyrolyse-olie niet alleen als grondstof dient voor de productie van kunststoffen, maar ook voor basischemicaliën in het algemeen, dan zal nader gekeken moeten worden om welke toepassing het gaat. Dit valt nu buiten de scope van deze studie.

1.5. Nationaal en internationaal stoffenbeleid

1.5.1. Het verdrag van Stockholm en de POP-verordening

Het Verdrag van Stockholm heeft als doel bescherming van mens en milieu door het beperken van productie en gebruik van persistente organische verontreinigende stoffen (POP's, Persistente organische verontreinigende stoffen). Het is een verdrag van de Verenigde Naties. Er zijn 186 landen aangesloten bij het verdrag. Het verdrag van Stockholm is geïmplementeerd in de EU via de POP-verordening (EU) 2019/1021. Bijlage I van de verordening omvat de lijst met stoffen, diens concentratiegrenzen (Unintentional Trace Contaminant limits; verder 'UTC-grenswaarden'), en daarnaast specifieke vrijstellingen voor gebruik in producten. Bijlage IV geeft de grenswaarden aan van POP's in afval (Low POP Content Limits; LPCL); boven deze grenswaarden wordt het afval als POP-houdend afval geclassificeerd. Indien dit het geval is, dienen de POP's vernietigd of onomkeerbaar te worden omgezet conform gespecificeerde technieken (bijlage V).

1.5.2. *REACH-verordening*

REACH staat voor: Registratie, Evaluatie, Autorisatie en restrictie van Chemische stoffen (REACH verordening (EG) nr. 1907/2006). Deze verordening geldt voor alle landen van de Europese Unie (en andere landen van de Europese Economische Ruimte). Op termijn streeft de EU naar vervanging van de meest gevaarlijke chemische stoffen door minder gevaarlijke alternatieven, dit gebeurt onder andere middels het autorisatieproces. Hierbij moet een bedrijf of producent toestemming vragen om een stof te mogen gebruiken. Wanneer een stof als SVHC (Substance of Very High Concern; Europese Zeer zorgwekkende stof) is aangemerkt, komt deze op de REACH kandidaatslijst van Zeer Zorgwekkende Stoffen voor autorisatie en wordt deze in principe en op termijn opgenomen in de autorisatielijst (Bijlage XIV). Naast autorisatie, is het tweede spoor voor het reguleren van stoffen via restrictie (beperking van vervaardiging, invoer en/of gebruik). De restrictie stelt eisen en voorwaarden aan chemische stoffen en mengsels en/of hun toepassing in voorwerpen. Stoffen waarvoor restricties gelden zijn opgenomen in bijlage XVII van de REACH Verordening.

Afvalstoffen vallen niet binnen het werkveld van REACH. Materialen en producten die ervan worden geproduceerd wel.

1.5.3. *Zeer zorgwekkende stoffen (ZZS)*

De Nederlandse overheid pakt ZZS met voorrang aan. ZZS zijn stoffen die gevaarlijk zijn voor mens en milieu omdat ze bijvoorbeeld de voortplanting belemmeren, kankerverwekkend zijn of zich in de voedselketen ophopen. Het overheidsbeleid is vastgelegd in het Besluit Activiteiten Leefomgeving (Bal). Dit verplicht bedrijven hun lozingen en uitstoot van ZZS naar lucht en water te vermijden. Ook in het afvalbeleid (Landelijk Afvalbeheersplan dat wordt opgevolgd door het Circulair Materialenplan, CMP) is een beleidslijn over ZZS opgenomen. Het beoordelen of een materiaal een afvalstof is of niet vraagt om een analyse in hoeverre er sprake is van risico's voor de menselijke gezondheid en het milieu. Om dit te kunnen bepalen moet op de eerste plaats worden vastgesteld in hoeverre ZZS in een afvalstof voorkomen.

Definitie ZZS

Een Zeer Zorgwekkende stof (ZZS) is een stof die voldoet aan een of meer van de criteria of voorwaarden, bedoeld in artikel 57 van de REACH-verordening. Dit zijn stoffen die bijvoorbeeld kankerverwekkend zijn of zich ophopen in het milieu. Hier vallen de SVHC stoffen onder, maar ook andere stoffen die voldoen aan deze criteria en niet als zodanig al op de REACH Kandidaatslijst staan. Het beleid voor ZZS kent geen limitatieve lijst, maar werkt met gevaarscriteria om te beoordelen of een stof als ZZS wordt aangemerkt. De criteria zijn ontleend aan de Europese of internationale beleidskaders voor prioritering van chemische stoffen, zoals hieronder besproken. Ter ondersteuning van het Nederlandse ZZS-beleid heeft het RIVM de ZZS gebundeld in één lijst. Op dit moment zijn ruim 2000 stoffen of stofgroepen als ZZS geïdentificeerd, zie de website 'Risico's van Stoffen' (www.rivm.nl/rvs).

Er zijn verschillende internationale verdragen en wettelijke kaders die regels stellen voor stoffen en die gebruikt worden om te bepalen wel

stoffen voldoen aan de ZSS-criteria. Naast de REACH- en POP-verordening, zijn het internationale OSPAR-verdrag⁵ en de Europese Kaderrichtlijn Water⁶ van kracht waarin lijsten van stoffen zijn opgenomen waarvan het gebruik en/of de uitstoot moet worden verminderd.

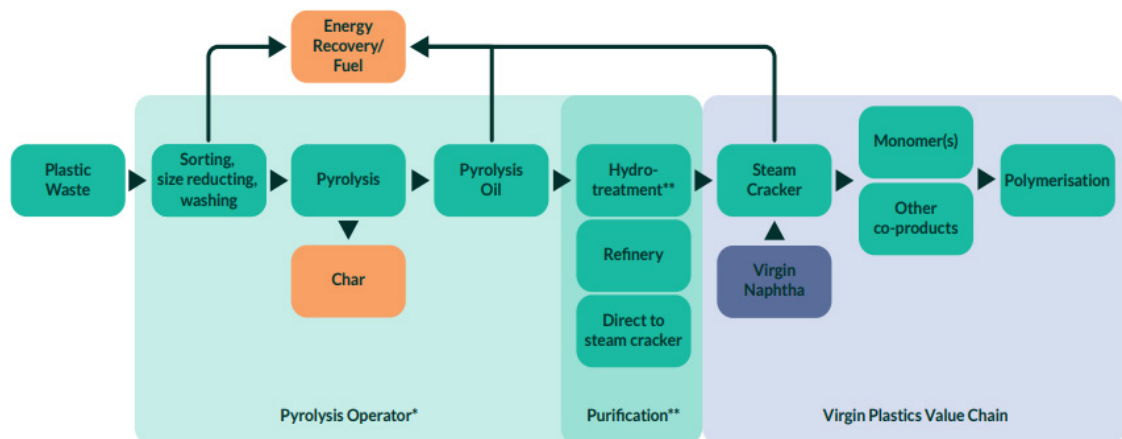
⁵ [Het Ospar-Verdrag | EUR-Lex \(europa.eu\)](#)

⁶ [Water Framework Directive - European Commission \(europa.eu\)](#)

2. Pyrolyse en de verwerkingsketen van kunststofafval

2.1. De verwerkingsketen van kunststof rondom pyrolyse

Pyrolyse is een chemische recyclingtechnologie die voor kunststofafval kan worden gebruikt. In figuur 2.1 is de kunststofwaardenketen weergegeven rondom pyrolyse. In deze paragraaf beschrijven we kort de processen in deze keten, startende bij kunststofafval, vervolgens pyrolyse, zuivering en toepassing in de productie van nieuwe kunststoffen. Hierbij ligt de focus op de processen die relevant zijn voor de verontreinigingen die het pyrolyse-proces en de kwaliteit van de pyrolyse-olie kunnen beïnvloeden.



*De pyrolyse-operator kan zelf de sorteerstap uitvoeren, of dit uitbesteden aan een ander bedrijf. De pyrolyse-olie kan behandeld/gezuiverd worden op locatie van de pyrolyseplaat, of de pyrolyse-olie kan direct verkocht worden aan een derde partij.

** Er zijn verschillende mogelijkheden om te zuiveren zoals hydrotreatment (of hydrogenering: waterstofbehandelingsproces waarmee heteroatomen uit de ruwe aardoliefracties worden verwijderd door een reactie met waterstof).

Figuur 2.1 Positionering van pyrolyse in de plastic waardeketen (Eunomia, 2022).

Er zijn verschillende mogelijkheden in de keten om verontreinigingen te voorkomen. Dat begint bij ontwerp van de kunststofverpakkingen. Het volledig uitfaseren van PVC-verpakkingen zou bijvoorbeeld de kwaliteit van pyrolyse-olie kunnen verbeteren. Dergelijke maatregelen zijn complex (denk bijvoorbeeld aan de import van medicijnverpakkingen), en kosten tijd.

Kunststofafval

Om verontreinigingen in de pyrolyse-olie zoveel mogelijk te voorkomen, wordt het kunststofafval gesorteerd en vervolgens behandeld. Sortering vindt plaats door de sorteerbijbedrijven, waarbij kunststofafval wordt gesorteerd in fracties zoals folies en gemengde kunststoffen. Gangbare technieken voor het geschikt maken van gemengd kunststofafval voorafgaand aan pyrolyse zijn:

- shredderen en sorteren van kunststofsoorten op basis van verschillen in soortelijke massa van de verschillende kunststof polymeren inclusief hun additieven, bijvoorbeeld in waterbassins. Op deze manier kunnen halogeenhoudende kunststoffen zoals

- PVC of PVDC (met hogere soortelijke massa's) gescheiden worden van PE, PP of PS;
- scheiden van aanhangende verontreinigingen door wassen van het kunststofafval met water of alternatieve was-/oplosmiddelen, of "droogwassen" (centrifuge met hete lucht);
 - drogen van het kunststofafval door blazen met lucht en scheiden van verschillende materialen op basis van verschil in dichtheid. Daarna kan nog een agglomeratie stap plaatsvinden door de plastics kort te verhitten, waardoor het materiaal compacter wordt.

Op basis van de interviews blijkt dat afnemers van pyrolyse-olie eisen stellen aan de samenstelling van het kunststofafval in de vorm van specificaties. De specificaties zijn vertrouwelijk en variëren per afnemer. De afnemers van het kunststofafval hanteren sorteerspecificaties waarin opgenomen is wat de samenstelling van het kunststofafval is. In opdracht van de 'Alliance to end plastic waste' is onderzoek gedaan naar de specificaties die pyrolyse-operators hanteren in Europa en US (Eunomia, 2022). Deze zijn samengevat, tot een "modelspecificatie", met deze acceptatie-eisen:

- Minimum 85% PE of PP;
 - Maximum vochtgehalte: 7% ;
 - Maximum aan totale vervuiling: 15%;
- Dit is het totaalgehalte, er is een individuele grenswaarde voor de volgende materialen/types van vervuiling:
- Polyvinylchloride (PVC)/ Polyvinylidene chloride (PVDC): 1%;
 - PET/ Ethyleenvinylalcohol (EVOH)/ Nylon: 5%;
 - Polystyreen (PS): 7%;
 - metaal/glas/vuil/ deeltjes: 7%;
 - Papier/ organisch materiaal: 10%.

Zoals aangegeven kunnen bovengenoemde grenswaardes verschillen, dat is afhankelijk van o.a. de sorteer- en nabehandelingsstappen, de specificaties van de afnemers en de pyrolysetechnologie. Ook is het mogelijk dat deze specificaties veranderen in de loop van de tijd door optimalisaties van bepaalde processtappen (Eunomia, 2022). Verontreinigingen en aanhangend vocht kunnen verwijderd worden door middel van de hierboven beschreven technieken zoals sorteren, wassen en drogen.

Pyrolyse

Het pyrolyseproces wordt beschreven in paragraaf 2.2.1. Pyrolyse wordt door de chemische industrie gezien als een veelbelovende vorm van chemische recycling die met grote volumes kan omgaan. Verschillende partijen werken aan de ontwikkeling en operationalisering van pyrolyseproces. Uit een inventarisatie van Rebel group blijkt dat de geplande inputcapaciteit in Nederland (de hoeveelheid verwerkte kunststoffen in het pyrolyseproces) voor 2025 circa 327 Kton is (Rebel, 2023).

Zuivering van pyrolyse-olie

Chemische bedrijven die pyrolyse-olie toepassen, kopen de pyrolyse-olie in, of hebben geïnvesteerd in technologiebedrijven gespecialiseerd in pyrolysetechnologie. De pyrolyse-olie kan ter plaatse (waar pyrolyse plaatsvindt) gezuiverd worden, of eerst getransporteerd en dan vervolgens gezuiverd.

Er zijn verschillende mogelijkheden om pyrolyse-olie te zuiveren, zodat het voldoet aan de specificaties van de kraker. Een van de mogelijkheden is hydrotreatment. Pyrolyse-olie kan daarnaast ook toegevoegd worden in het aardolieraffinageproces en zo middels de zuiveringsprocessen die daarbinnen plaatsvinden worden behandeld. Deze twee technieken (raffinage en hydrotreatment) worden al lang toegepast in de petrochemische industrie, en worden nu doorontwikkeld om pyrolyse-olie geschikt te maken als krakervoeding en opschaling mogelijk te maken. In de huidige fase van ontwikkeling, kan pyrolyse-olie ook direct in minimale hoeveelheden toegevoegd worden aan de stoomkraker. Als er kleine hoeveelheden pyrolyse-olie aan de nafta-olie worden toegevoegd voor het stoomkraken is behandeling van de pyrolyse-olie niet noodzakelijk (Eunomia, 2022). De zuiveringstechnieken en de ontwikkelingen worden verder beschreven in paragraaf 2.2.2.

Toepassing in productie nieuwe kunststoffen

Er zijn grote hoeveelheden van hoge kwaliteit pyrolyse-olie nodig om te voldoen aan de operationele schaal van de huidige industriële stoomkrakers. Een naftakraker verwerkt gemiddeld meer dan 100.000 ton nafta per jaar (Kusenbergh, Eschenbacher, Djokic, et al., 2022). Stoomkrakers hebben een stabiele en voorspelbare krakervoeding (feedstock) nodig (qua kwaliteit en kwantiteit). Dit is moeilijker te bereiken met pyrolyse-olie van plastic afval omdat de samenstelling hiervan varieert al naar gelang de samenstelling van het kunststofafval, de sorteerefficiëntie en het consumentengedrag. Pyrolyse-oliën uit kunststofafval kunnen verschillende verontreinigingen bevatten die kunnen leiden tot technische problemen bij stoomkraken. Denk bijvoorbeeld aan elementen als calcium (toegepast als vulstof in kunststoffen) maar ook chloor (afkomstig van o.a. vervuiling van afvalstromen met PVC). In deze studie zullen we dit type van verontreiniging aanduiden als "proces belemmerende stoffen".

Daarom worden pyrolyseproducten gemengd met fossiele feedstock (nafta), in plaats van deze volledig te vervangen of deze toe te passen in een aparte specifieke installatie. Hierdoor zullen verontreinigingen, indien aanwezig, verdund worden. De verhouding voor het bijmengen varieert, en op dit moment is er sprake van een overgang van pilotfase naar opschaling. Verschillende chemische bedrijven hebben doelen gesteld wat betreft het toepassen van pyrolyse-olie, en investeringen gedaan om de verwerkingscapaciteit van pyrolyse-olie uit te breiden. Er zullen dus steeds grotere hoeveelheden (nabewerkte) pyrolyse-olie gemengd worden met nafta. In de praktijk betekent dit dat de koplopers wat betreft pyrolyse, op korte termijn tot ongeveer 1% van de nafta-olie kunnen vervangen door pyrolyse-olie bij het kraakproces (bron: interviews). Opschaling en optimalisaties in het proces kunnen ertoe leiden dat inputspecificaties voor het pyrolyseproces veranderen.

2.2. Pyrolyse

2.2.1. *Pyrolyse proces en eigenschappen*

Pyrolyse is een thermochemisch proces waarbij materialen zonder toetreding van zuurstof in een inerte atmosfeer worden verhit tot temperaturen tussen 350-800°C (Martínez-Narro et al., 2024). Gebruikelijke temperatuur trajecten voor de pyrolyse van kunststofmaterialen zijn die tussen 350 en 550°C. Onder deze omstandigheden van depolymerisatie valt het materiaal van polymeren uiteen in stoffen die uit minder grote moleculen zijn opgebouwd. Als voorbeeld van een inerte omgeving is pyrolyse onder stikstof.

Bij pyrolyse ontstaan diverse producten zoals gassen, olie, waxen en vaste stof residuen. De verdeling van deze producten is afhankelijk van verschillende factoren, zoals de procestemperatuur, de verblijftijd in de reactor, het gebruik en de eigenschappen van een katalysator, de soort reactor, de samenstelling van het kunststofafval en de daarin aanwezige chemische stoffen en verontreinigingen. De procestemperatuur en verblijftijd bepalen in grote mate de productie van gasvormige componenten. Bij hogere temperaturen en langere verblijftijden is het relatieve aandeel van de fractie niet-condenseerbare gassen in de verhouding tot de overige productfracties groter.

Het doel van pyrolyse van kunststofafval is het bereiken van een maximale opbrengst van de ruwe pyrolyse-olie. De herkomst van de grondstoffen bepaalt in hoge mate de samenstelling van het verkregen product van de pyrolyse. Als de grondstof veel polyethyleen bevat, zal het product na pyrolyse meer alkanen ofwel (iso) paraffinen bevatten. Dit zijn vertakte en lineaire ketens van verzadigde alifatische koolwaterstoffen. Pyrolyse van polypropyleen zal meer alkenen ofwel olefinen opleveren. Dit zijn vertakte en lineaire ketens van onverzadigde alifatische koolwaterstoffen. Bij pyrolyse van polystyreen (PS) zullen er meer aromatische verbindingen ontstaan. Dit kunnen grotendeels monocyclische aromatische koolwaterstoffen ofwel alkylbenzenen zijn en bij relatief hogere pyrolysetemperatuur ook polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's). Voor alle drie genoemde kunststofsoorten geldt dat er ook andere koolwaterstoffen kunnen worden gevormd. Dit is afhankelijk van de combinatie van de eerdergenoemde procesomstandigheden.

De vloeibare en waxachtige producten van de pyrolyse van kunststofafval kunnen worden gecategoriseerd in verschillende bandbreedten van koolstofketens zoals benzine (C4-C12), kerosine (C10-C18), diesel (C12-C23) en zware stookolie (C23-C40). Hoge gehalten van waxachtige componenten (C17-C37) kunnen verstoppingen veroorzaken in pijpleidingen, waardoor verwarming tijdens transport noodzakelijk is.

Bij gebruik van geschikte katalysatoren, zoals zeolieten en silica-aluminium, kan de zware fractie (waxen) worden omgezet in lichtere koolwaterstoffen (benzine en diesel). Bij de toepassing van deze katalysatoren kan de omzetting van plastic afval in lichtere oliefracties gerealiseerd worden bij temperaturen die 200-300°C lager zijn dan de temperaturen die nodig zijn zonder katalysatoren (Kusenber,

Eschenbacher, Delva, et al., 2022; Martínez-Narro et al., 2024; Martínez-Narro et al., 2022).

2.2.2. *Upgrade-stappen (nabehandeling)*

In deze paragraaf beschrijven we een aantal van de in-situ technieken en nabehandelingstechnieken. Maar om te kunnen begrijpen aan welke eisen moet worden voldaan voordat de pyrolyse-olie in een naftakraker kan worden gebracht, geven we ook een toelichting van de productie en verwerking van nafta-olie in een aardolieraffinaderij.

Pyrolyse-olie is een vloeistof met een complexe samenstelling van koolwaterstoffen met een brede verdeling in ketenlengte.

Verontreinigingen in de plastic afvalstromen verminderen de kwaliteit van de pyrolyse-olie. Voor het stoomkraken van pyrolyse-olie uit kunststoffen is een feedstock nodig die voldoet aan eisen van de kraakinstallatie. Naast eisen wat betreft fysische eigenschappen en moleculaire samenstelling (bijv. gehalte aan (iso)paraffinen en aromatische verbindingen) zijn er ook acceptatiegrenswaarden van toepassing voor bepaalde stoffen (zie Tabel 5.3).

Volgens Kusenbergh, Eschenbacher, Djokic, et al. (2022) is nabehandeling van de pyrolyse-olie altijd nodig om hoge kwaliteit feedstock te bereiken, vergelijkbaar met fossiele nafta. Dat blijkt ook uit de interviews.

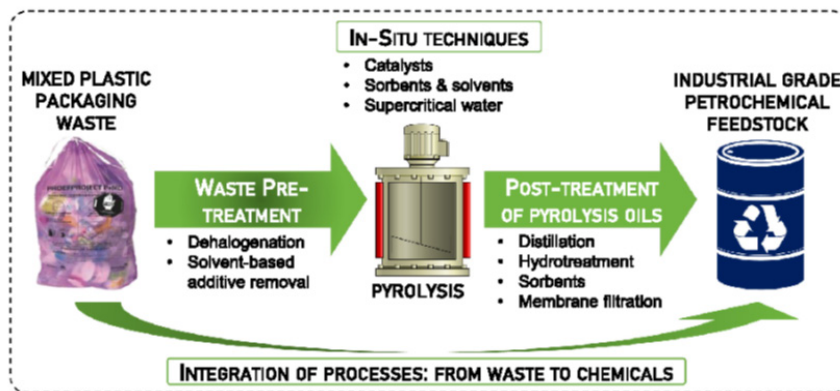
De specificaties van de feedstock zijn cruciaal voor de opbrengsten van de stoomkraker omdat ze invloed hebben op de cokesvorming, vervuiling en corrosie van de leidingen en installatie, en de werking van katalysatoren. De mate van aanwezigheid van 'proces belemmerende' stoffen is een bepalende factor voor de succesvolle toepassing van pyrolyse-olie als grondstof voor de kraker. De belangrijkste verontreiniging in de feedstock zijn de heteroatomen stikstof (N), zwavel (S), zuurstof (O), chloor (Cl), alsook metalen.

De pyrolyse van gemengd kunststofafval (zie voor de samenstelling daarvan hoofdstuk 3) levert in de regel een ruwe pyrolyse-olie van lage kwaliteit die niet direct kan worden gebruikt als vervanger van nafta-olie in een nafta- of stoomkraker voor de productie van monomeren zoals etheen, propeen, buteen en 1,3-butadieen. Een nabehandeling van dergelijke pyrolyse-olie is daarom noodzakelijk. Er is volop ontwikkeling en belangstelling om de thermochemische processen en nabehandelingstechnieken effectiever en efficiënter te maken. Dit blijkt uit de omvang van beschikbare wetenschappelijke publicaties over dit onderwerp.

In Figuur 2.2 is een totaaloverzicht gegeven van technieken om een hoge kwaliteit pyrolyse-olie voor toepassing in een naftakraker te kunnen produceren. In het overzicht is onderscheid gemaakt in:

- a. voorbehandelingstechnieken van het inputmateriaal van kunststofafval (zie paragraaf 2.1),
 - b. in-situ technieken tijdens de pyrolyse en
 - c. nabehandelingstechnieken van de ruwe pyrolyse-olie.
- Een combinatie van de genoemde behandelingstechnieken is ook mogelijk.

Uit de interviews blijkt dat chemische bedrijven pyrolyse-olie inkopen en zelf investeren in installaties voor nabehandeling. SABIC en Plastic Energy bouwen momenteel een demofabriek op de Brightlands Chemelot Campus. Shell Chemicals Park Moerdijk investeert in een zogeheten *upgrader*. Neste werkt aan het ombouwen van de olieraffinaderij in Finland, om pyrolyse-olie na te behandelen.



Overview of upgrading techniques along the process chain from post-consumer plastic waste towards a high-quality petrochemical feedstock.

Figuur 2.2 Schema met een overzicht van voorbehandeling-, in-situ en nabehandelingstechnieken voor het maken van hoge kwaliteit pyrolyse-olie voor toepassing in een naftakraker (Kusenbergh, Eschenbacher, Delva et al., 2022).

Productie en verwerking nafta-olie

In de procesbeheersing is monitoring op een aantal belemmerende stoffen onderdeel van de kwaliteitscontrole van een olieraffinaderij. Nafta-olie ontstaat als destillaat uit de aardolieraaffinage. De olie is te onderscheiden in een lichte (C4 tot C6) en zware (C6 tot C12) variant, waarbij de chemische samenstelling van koolwaterstoffen niet exact hetzelfde is. Voordat de nafta-olie in een naftakraker kan worden gebracht moet een zuivering op proces belemmerende stoffen (zoals metalen, chloor, zuurstof, stikstof en zwavel) worden toegepast. Hiervoor gebruikt men onder andere *hydrotreatment* ofwel een toevoeging van waterstof aan de nafta-olie waarbij de proces belemmerende stoffen in gasen of dampen zoals water, ammoniak, waterstofchloride en waterstofsulfide kunnen worden omgezet en afgescheiden. De chemische omzettingen gebeuren vrijwel altijd in aanwezigheid van geschikte katalysatoren, zodat men spreekt van *catalytic hydrotreatment*. In 5.2.1 wordt verder ingegaan op de acceptatiegrenswaarden van proces belemmerende stoffen in nafta-olie voor de stoomkraker. Een veel voorkomende vervuiling is de vorming van cokes in de oven, de buisleidingen en katalysatoren tijdens het stoomkraakproces van nafta-olie. Hydrotreatment werkt effectief in het verminderen en verwijderen van de cokes. Hydrotreatment wordt ook ingezet als technologie voor het zuiveren van pyrolyse-olie.

Dehalogenatie

Kunststofafval vervuild met halogenen (fluor-, broom- en chloorhoudende stoffen) kan geschikt gemaakt worden voor pyrolyse door dehalogenatie (het verlagen van de concentratie halogenen). Dit kan plaatsvinden door middel van verschillende technieken voorafgaand

aan pyrolyse of als onderdeel van het pyrolyseproces. Eén van de methodes (voorafgaand aan pyrolyse) is een thermisch proces waarbij gebruikt wordt gemaakt van het stapsgewijze afbraakmechanisme van PVC. In de eerste afbraakstap wordt waterstofchloride (HCl) gevormd bij een temperatuur van 240°C tot 340°C graden. In de tweede stap vindt afbraak van de polymeerstructuur plaats tussen 350°C en 450°C. (M. Kusenberg, A. Eschenbacher, L. Delva, et al., 2022). Tijdens pyrolyse kunnen absorbeermiddelen worden toegevoegd om HCl te binden, dit is echter meer gericht op de bescherming van de procesapparatuur tegen corrosie dan het zuiveren van de pyrolyse-olie (Kusenberg, Eschenbacher, Delva et al., 2022).

Katalytische pyrolyse

Er wordt veel onderzoek gedaan naar de inzet van vaste stof katalysatoren ofwel katalytische pyrolyse. De opbrengst van de fractie pyrolyse-olie vergeleken met die van de vaste stof residuen en de gassen kan hiermee aanmerkelijk worden vergroot tot percentages tussen 80 en 90 procent van het totaal van de pyrolyseproducten. Tegelijkertijd kan daarbij de procestemperatuur aanmerkelijk lager zijn.

De uitdaging in het wetenschappelijk onderzoek is om meer inzicht te krijgen welke type katalysatoren het meest geschikt zouden kunnen zijn voor katalytische pyrolyse van gemengd kunststofafval. Daarbij speelt onder meer de matrix en de porositeit van het katalysatormateriaal een grote rol. Een risico dat kan optreden is cokesvorming en contaminatie van de katalysator waardoor de werking van de katalysator afneemt met als gevolg dat de katalysatoren vaker moeten worden schoongemaakt voor hergebruik.

Catalytic hydrotreatment

Catalytic hydrotreatment is één van de meest effectieve beschikbare nabehandelingstechniek van nafta-olie en daarmee ook van ruwe pyrolyse-olie. Een belangrijke functie is de omzetting van olefinen, naftenen en aromaten in paraffinen. Een extra effect naast de zuivering van proces belemmerende stoffen zoals zuurstof, zwavel en stikstof is de zuivering op halogenen zoals chloor en broom. Dit gebeurt door een chemische omzetting in waterstofchloride en waterstofbromide gevolgd door afscheiding (absorptie) van deze gassen.

Ook tijdens de pyrolyse kan *catalytic hydrotreatment* volgens Martínez-Narro et al. (2024) een verbetering opleveren. Als in-situ techniek verwijdert het effectief de halogenen en andere verontreinigende heteroatomen uit plastic afval. Geschikte katalysatoren zijn zure vaste-stof katalysatoren. De combinatie van tegelijkertijd werkende functies van kraken en hydrogeneren maakt de pyrolyse effectief waarbij het vaste residu van pyrolyseproducten tot 66-68% reduceert vergeleken met katalytische pyrolyse in inerte omgeving zonder hydrogenering. Gedurende 1 uur bij een temperatuur van 390 °C is 90% omzetting van PE en PS haalbaar naar 78 massa% olie en 12 massa% gassen.

Hydride-ionen (waterstof in anionische vorm) die gevormd worden uit de waterstof remt de vorming van cokes af en verhoogt de selectiviteit voor aromaten met één ring tijdens pyrolyse. De aanwezigheid van nikkel (Ni) in de katalysator vermindert het olefinegehalte tijdens het

hydrokraken van de ontstane pyrolyse-olie van PE- en PP door het bevorderen van hydrogeneringsreacties. Daarmee wordt tevens oligomerisatie geremd. Hierin is oligomerisatie het ontstaan van polymeren die slechts een klein aantal monomeren bevatten.

Zelfs polystyreen (PS) kan met *catalytic hydrotreatment* over een bifunctionele Pt/H-Beta-katalysator effectief chemisch worden omgezet in een olie samengesteld uit grotendeels paraffinen, isoparaffinen, en naftenen.

Waterextractie

Veelbelovend is de ontwikkeling van een in-situ techniek waarbij subkritische (*hydrothermal liquefaction, HTL*) en superkritische waterextractie (*supercritical water liquefaction, SWL*) van de olie tijdens de pyrolyse mogelijk is. Door water toe te passen onder heersende procestemperatuur en zeer hoge druk (100-500 bar) krijgt water als het ware andere unieke chemische eigenschappen. Het water:

- fungeert als reactiemedium door hydrolyse van polymeren;
- is een apolair oplosmiddel door zijn sub/super kritische eigenschappen;
- heeft een goede warmteoverdracht;
- is een waterstofdonor waarmee het kraakproces wordt gestimuleerd en;
- heeft zure en basische eigenschappen.

In het uitgebreide review van Martínez-Narro et al. (2024) is vastgesteld dat HTL zich minder goed leent voor polyolefinen zoals HDPE, LDPE, PP en PS. Daarentegen is SWL vanaf >375 °C en >230 bar wel voldoende geschikt. Zo kan van PP bij 450 °C en een reactietijd van 0,5-1 uur een opbrengst geven van 91% olie dat samengesteld is uit vooral nafta-, kerosine- en diesel fracties. SWL van HDPE bij 425 °C levert lineaire paraffinen en 1-alkenen in de olie, terwijl de zuurstofhoudende stoffen (2-propanon, 2-butanon, 2-propanon en 2-butanon) in de waterfase voorkomen.

Overige nabehandelingstechnieken

De volgende nabehandelingstechnieken zijn verder te onderscheiden:

- destillatie ofwel fractionering om specifiek de lichtere fracties van ruwe pyrolyse olie te kunnen maken en te isoleren. Een bijkomend effect is dat de aanwezige onoplosbare deeltjes in de ruwe pyrolyse-olie grotendeels achterblijven in de residuale oliefractie waardoor de lichtere destillaatfracties nauwelijks nog deeltjes zullen bevatten. In de keuze van sorptiematerialen zijn zowel vaste stof als vloeibare sorptiematerialen mogelijk;
- sorptiematerialen waaraan verontreinigende stoffen zich kunnen hechten bij het zuiveren van de ruwe pyrolyse-olie;
- membraan- of diepte filtratie om kleine onoplosbare deeltjes in een bandbreedte van 1-500 µm zoals metalen en hun verbindingen van de ruwe pyrolyse-olie af te kunnen scheiden;
- zuurbehandeling voor verwijdering van metalen.

Daarnaast leidt verdunnen/mengen met nafta-olie ook tot lagere concentraties aan proces belemmerende stoffen.

3. Geschikte en beschikbare kunststofstromen als grondstof voor pyrolyse

3.1. Polymeren geschikt voor pyrolyse

In Tabel 3.1 is een overzicht gegevens van de geschiktheid van veel voorkomende kunststoffen voor pyrolyse. Pyrolyse is beter geschikt om vervuilde stromen te verwerken ten opzichte van mechanische recyclingprocessen. Vervuiling in deze context is vervuiling met ander afval (organisch afval) of inkten, additieven en andere polymeren (Systemiq, 2020).

De geschiktheid van polymeren voor pyrolyse is mede afhankelijk van de reactieproducten die ontstaan. Het pyrolyseren van PVC is bijvoorbeeld wel mogelijk maar resulteert in de vorming van grote hoeveelheden waterstofchloride, wat zeer corrosief is. Daarom is PVC in tabel 3.1 als niet geschikt beoordeeld voor pyrolyse.

PET is als niet geschikt beoordeeld, omdat het zuurstof bevat en er zuren en aromatische stoffen gevormd worden. Er vindt wel wetenschappelijk onderzoek plaats naar de mogelijkheden om pyrolyse in te zetten voor PET, bijvoorbeeld met de inzet van katalysatoren (Li et al., 2021).

Naast geschiktheid voor pyrolyse is ook gekeken naar de bruikbaarheid van de pyrolyse-olie in het stoomkraakproces (laatste kolom van tabel Tabel 3.1). Technisch gezien zijn de polymeren PE en PP het meest geschikt voor het produceren van pyrolyse-olie om in te zetten als krakervoeding en hebben deze de voorkeur van petrochemische bedrijven (bron: interviews, (Systemiq, 2020)). Alle polymeren die zuurstof of stikstof bevatten beschouwt de chemische industrie als niet wenselijk, want deze moeten onder een bepaald percentage aanwezig zijn om CO₂ en NO₂ vorming te voorkomen (interviews, (Systemiq, 2020)). Dat geldt bijvoorbeeld voor de polymeren PET (bevat zuurstof), ABS en PU (bevatten beiden stikstof).

Tabel 3.1 Overzicht van geschikte kunststoffen voor pyrolyse en geschiktheid van pyrolyse-olie voor de productie van polyolefinen (Systemiq, 2020); (Vollmer et al., 2020).

	Pyrolyse van schone gesorteerde stromen	Pyrolyse van vervuilde stromen	Pyrolyse-olie geschikt voor productie polyolefinen
PET	×(1)	×	×
HDPE	✓	✓	✓
PP	✓	✓	✓
LDPE + LLDPE	✓	✓	✓
PVC	×(2)	×	×
PS	✓	~	✓ (indien aanwezig als onderdeel van PE/PP stromen tot bepaald percentage)
Laminaten	✓	~	✓
PMMA	~	Niet bekend	×(3)
ABS	~	Niet bekend	×(4)
PU	~	Niet bekend	×(5)

Legenda:

✓ Technisch mogelijk

~ Technisch mogelijk onder bepaalde omstandigheden

× Technisch niet mogelijk

*Laminaten bestaan uit verschillende polymeren zoals PE of PP gecombineerd met PET, aluminium, EVOH en nylon.

(1) Pyrolyse wordt in de praktijk belemmerd doordat tijdens de reactie zuren gevormd worden die corrosief zijn.

(2) Pyrolyse van PVC is een energie-intensief proces, en tijdens pyrolyse komt waterstofchloride vrij.

(3) Via pyrolyse van PMMA kan het monomeer methyl methacrylaat verkregen worden (Vollmer et al., 2020). PMMA is geschikt voor de productie van plastics of andere producten (acrylgaren, acrylverf en spuitgiet-onderdelen).

(4) Bij pyrolyse van ABS zijn de belangrijkste producten styreen, toluen, ethylbenzeen, methylstyreen en andere aromatische verbindingen (Szabo et al., 2011).

(5) De kennis van PU-pyrolyse is nog steeds beperkt, waardoor het moeilijk is om inzicht krijgen in de veelheid aan reacties die plaatsvinden en de reactieproducten (Oenema et al., 2022).

3.2. Herkomst kunststofstromen geschikt voor pyrolyse

3.2.1. Huidige input voor pyrolyse

De polymeren PE en PP worden gebruikt in meerdere toepassingen en sectoren en zijn dus in verschillende afvalstromen aanwezig.

Uit interviews en geraadpleegde literatuur blijkt dat voor pyrolyse men zich met name richt op plastic verpakkingsmaterialen zoals:

- Folie (DKR⁷ 310)
- Gemengde plastics (DKR 350), dit is een restmix van kunststofafval die overblijft nadat alle goed en makkelijk bruikbare plastics uit de PMD-fractie zijn gefilterd.
- Gemengde polyolefinen (DKR 323)

⁷ DKR zijn standaarden die de kwaliteit van een baal plastic aangegeven. In zowel Duitsland als Nederland moeten gesorteerde fracties plastic afval die verhandeld worden voldoen aan de DKR specificaties.

- Flexibele polyolefines (DKR 323-2)

In deze afvalstromen zijn zowel voedselcontactmaterialen en niet-voedselcontactmaterialen aanwezig. Voedselcontactmaterialen zijn strenger gereguleerd als het gaat om aanwezigheid van gevaarlijke stoffen.

In een studie van KPMG wordt vermeld dat op kort termijn de gesorteerde stroom "gemengde folies" (DKR 310) de meest wenselijke grondstof is voor pyrolyse. Dit zal naar verwachting veranderen naar "gemengde plastics" (DKR 350) omdat voor "gemengde folies" met andere recyclingtechnologieën hogere recyclingpercentages te behalen zijn (KPMG, 2023).

3.2.2.

Beschikbaarheid van kunststofstromen geschikt voor pyrolyse

Pyrolyse-technologie is volop in ontwikkeling en aan het opschalen. Dat betekent dat er ook nog ontwikkelingen mogelijk zijn als het gaat om het toepassen van bepaalde afvalstromen voor pyrolyse. Denk bijvoorbeeld aan afvalstromen waarin veel van de polymeren PE en PP aanwezig zijn, maar nu (nog) niet als inputmateriaal voor pyrolyse gebruikt worden omdat bijvoorbeeld de logistiek m.b.t. inzameling en sortering nog onvoldoende is ingericht. Of omdat deze stromen te vervuild zijn met ZZS of andere polymeren.

Hieronder geven we een samenvatting van de beschikbare informatie over in welke toepassingen en sectoren polymeren worden gebruikt en in afvalstromen deze terecht komen. Hierbij ligt de focus op PP en PE.

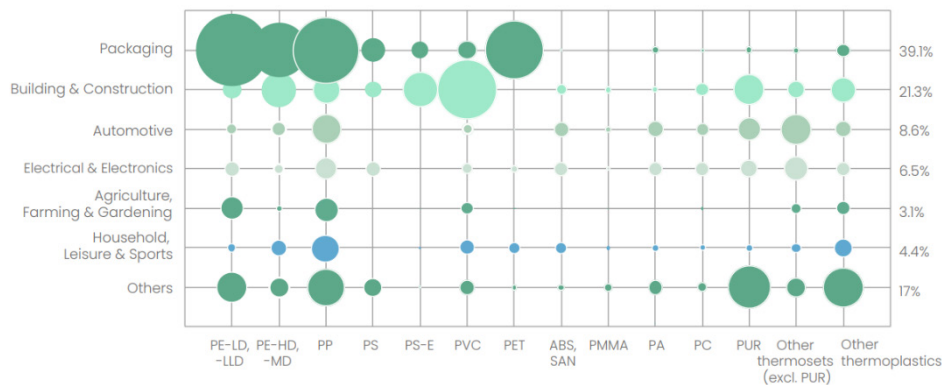
Toegepaste polymeren in sectoren (productiefase)

Veel informatie over de toepassing van polymeren is afkomstig van de industrie, zoals Plastics Europe. In Europa is van de geproduceerde hoeveelheid kunststoffen circa 17% PP en 24% PE (Plastics Europe, 2022). Het overgrote deel hiervan wordt gebruikt voor verpakkingsmateriaal, zie Figuur 3.1. CE Delft (2019) verwacht dat deze cijfers ook representatief zijn voor Nederland⁸.

Naast verpakkingen, wordt PE met name toegepast in de bouw (vooral HDPE en in mindere mate LDPE) en in de landbouw (LDPE). PP wordt in veel sectoren toegepast, naast verpakkingen is dit de bouw, auto's, elektronica, landbouw, en huishoudelijk gebruik/vrije tijd en sport.

Verpakking die niet opgenomen zijn in Figuur 3.1, zijn f-HDPE flessen ('containers'). Daarbij worden fluorgassen gebruikt voor de behandeling van het oppervlak. Deze containers worden gebruikt voor het bewaren van chemische stoffen maar ook voedsel (ECHA, 2023a). Er zijn residuen van PFAS aangetroffen in de verpakking en de verpakte inhoud (ECHA, 2023a).

⁸ Behalve dat er in Nederland naar verwachting minder PET wordt gebruikt omdat we voor drinkwater minder flessen gebruiken.



Figuur 3.1 Belangrijkste toegepaste polymeren in verschillende sectoren (Plastics Europe, 2022)

Polymere in afvalstromen

Informatie over het gebruik van bepaalde polymeren (Figuur 3.1) kan worden gebruikt om iets te zeggen over in welke afvalstromen deze aanwezig zullen zijn. Maar de levensduur van verschillende kunststofproducten verschilt sterk, waardoor deze informatie niet direct gebruikt kan worden om de volumes van vrijkomende kunststoffen te bepalen (CE Delft, 2019).

Er zijn meerdere onderzoeken gedaan naar de plasticstromen in Nederland, Europa en de wereld. CE Delft heeft in 2019 onderzoek gedaan naar plasticgebruik en verwerking van plastic afval in Nederland (CE Delft, 2019). Hiervoor hebben ze een inschatting gemaakt van de samenstelling en omvang van plastic afvalstromen in Nederland, en hoe deze verwerkt worden. Zij stellen, net als Lobelle et al. (2024), dat er onvoldoende inzicht is in het lot van kunststoffen die vrijkomen bij bedrijven, waaronder de bouw en industrie. In Nederland worden huishoudelijke en gescheiden ingezamelde afvalstromen gemonitord. Maar er is geen goed beeld van de volumes kunststoffen in overige afvalstromen (CE Delft, 2019; Lobelle et al., 2024). Hieronder wordt de beschikbare informatie samengevat.

Kunststoffen in huishoudelijk afval, bedrijfsafval en bouw en sloopafval
KPMG heeft onderzoek gedaan naar kunststofstromen die beschikbaar zijn voor recycling in Nederland (KPMG, 2023). Het onderzoek maakt de omvang van plastic afvalstromen in Nederland inzichtelijk, waarvan een groot deel momenteel nog wordt verbrand of geëxporteerd. Ook wordt er gekeken naar plastic afval uit Europa als grondstof voor de Nederlandse industrie. Hierin onderscheiden ze een viertal stromen die gescheiden worden ingezameld (gesorteerd huishoudelijk afval (PMD en statiegeld), ander gesorteerd consumentenafval (bijvoorbeeld milieustraat), bedrijfsafval en bouw- en sloopafval) en een drietal gemengde afvalstromen (restafval, niet-gesorteerd bedrijfsafval en niet-gesorteerd bouw- en sloopafval). Kunststoffen toegepast in auto's, elektronica en die in GFT of papier terechtkomen worden niet in het onderzoek meegenomen.

In Tabel 3.2 en Tabel 3.3 is te zien dat er veel voor pyrolyse geschikte polymeren aanwezig zijn in huishoudelijk- en bedrijfsafval, maar dat het overgrote deel daarvan in de gemengde afvalstromen aanwezig is.

KPMG stelt dat er in Nederland een disbalans ontstaat tussen het aanbod kunststofafval en de vraag daarvoor voor recycling. De vraag naar gerecyclede grondstoffen voor kunststoffen zal een vlucht nemen als gevolg van de (verwachte) Europese bijmengverplichting. Zowel voor mechanische recycling (van monostromen) als voor pyrolyse (met gemengde folies en gemengde kunststoffen als input) zal er volgens de inschatting in 2030 al meer vraag dan aanbod zijn. Kansen liggen er onder andere in het importeren van kunststofafval en in het nasorteren van al het huishoudelijk restafval in Nederland en het geïmporteerde huishoudelijk restafval (KPMG, 2023).

Tabel 3.2 Vracht (kiloton) kunststoffen in verschillende afvalstromen in Nederland (2020), met daarbij de verdeling van de sortering (KPMG, 2023).

		kt (2020)	Mono- stroom [%]	Mixed films** [%]	Mixed plastics [%]	Onge- sorteerd [%]
Gescheiden ingezameld	huishoudelijk	230	40	20	40	
	overig huishoudelijk (oa milieustraat)	28	90	5	5	
	bedrijven en industrie	293	85		15	
	bouw en sloop	22	95	1	4	
Gemen- gd afval	huishoudelijk	359	5	10	5	80
	bedrijven en industrie	716				100
	bouw en sloop	51	10	5		85
	Overig*	104				

* automotive, WEEE, plastic in GFT of papier

** van de mixed films uit gemengde afvalstromen is de verwachting dat deze geheel voor pyrolyse gebruikt worden, omdat deze stromen te vervuild zijn voor mechanische recycling (KPMG, 2023)

Tabel 3.3 Percentage aanwezige polymeren in verschillende afvalstromen in Nederland (2020) (KPMG, 2023)

		HDPE [%]	LDPE [%]	PP [%]	HDPE-PP mix [%]	Films [%]	anders of onbekend [%]
Gescheiden ingezameld	huishoudelijk	10	50	20			20
	overig huishoudelijk (o.a. milieustraat)	15			13		72
	bedrijven en industrie		60		10		30
	bouw en sloop						100
Gemengd afval	huishoudelijk	4	50	15			31
	bedrijven en industrie	10	60	10	2		18
	bouw en sloop					38	62
	Overig*						100

* automotive, WEEE, plastic in GFT of papier

Tabel 3.4 Percentage aanwezige polymeren in gemengde plastic afvalstromen uit de sortering van ingezameld PMD-afval in Nederland (2020) (KPMG, 2023)

%	PE-film	PP	Overig PO	PET	EPS	Hard plastic	PVC	Overig ^a
Gemengd plastic	30	18	14	6	2	1 (PE)	<1	29
Gemengde folies	84	4				4		8

(a) betreft andere soorten plastic, papier, metaal en residu (vuil)

De samenstelling van gemengde plastics en gemengde films (folies) die vrijkomen bij de sortering van de vooraf gescheiden ingezamelde PMD-afval staat in Tabel 3.4. In 2020 ging het om 99 kiloton gemengde plastics en 45 kiloton gemengde folies. Voor een aanzienlijk deel (29%) is de samenstelling van het gemengd plasticafval onbekend. De fractie bestaat uit andere soorten plastic, papier, metaal en residu. Het residu bestaat uit organisch materiaal, glas, zand. Het aandeel overige plastics in deze afvalstromen is daarmee eveneens onbekend.

In het onderzoek van CE Delft wordt DKR 350 kunststof gezien als eventuele input voor chemische recycling omdat de huidige recycling van dit materiaal relatief laagwaardig is (CE Delft, 2019). Het recycleert wordt namelijk vooral gebruikt in toepassingen zoals bankjes, tafels en tegels. DKR 350 is een gemengde kunststofstroom die ontstaat uit de sortering van verpakkingen uit de bronscheiding van huishoudelijk afval (CE Delft, 2023). De precieze samenstelling van deze stroom is niet bekend. Wel gelden er voor deze stroom, zoals voor elke DKR-stroom, vastgestelde specificaties: zo is er een maximale vervuiling van 10% toegestaan (CE Delft, 2019). In het rapport wordt aangegeven dat een groot deel (ongeveer 1/3) van alle ingezamelde huishoudelijke kunststof

verpakkingen uiteindelijk terecht komt in de 'mix kunststoffen' stroom na sortering.

Om meer inzicht te krijgen in de samenstelling van plasticafval is in het onderzoek van Roosen et al. (2020) onderzocht wat de samenstelling is van kunststofverpakkingsmaterialen. Daarbij is een aantal verpakkingen onderzocht die veel in ingezameld kunststofafval voorkomen. Daarbij is gekeken uit welke polymeren de verpakkingen bestaan en welke andere materialen (papier, organisch materiaal) erin aanwezig zijn. Verder is gekeken naar het gehalte van chemische elementen in de verpakkingen waaronder stikstof, zuurstof en zwavel, metalen en halogenen. De analyse geeft een beeld van de herkomst van de verschillende kunststoffen en de samenstelling van het residu. Kunststof verpakkingen bestaan vaak uit meerdere onderdelen die van verschillende materialen zijn gemaakt zoals de houder, een dop, etiket en restanten van de inhoud. De houder bestaat vaak uit één type polymeer. De dop vaak uit twee soorten polymeer en het etiket bestaat vaak uit meerdere materialen waaronder veelal papier. De hoeveelheid papier varieert van minder dan 1% (PET fles) tot meer dan 10% (12,5%) voor meerlaagse folies.

Uit de analyse blijkt dat PV(D)C voornamelijk afkomstig is uit meerlaagse folies en wordt gebruikt als geur en gas barrière. In deze folies blijken verder o.a. aluminium (blisterverpakkingen) en EVOH, PA (polyamide) en papier aanwezig te zijn. PUR (polyurethaan), PA, PV(D)C en EVOH blijken niet of nauwelijks in andere typen verpakking (flessen, bakjes, schalen en enkellaagse folie) aanwezig te zijn.

De hoeveelheid residu in gemengd kunststofafval kan voor een deel verklaard worden uit de analyse van Roosen et al. (2020). Voor een deel is dat papier, in de orde van enkele procenten voor de gemengde plastics uit tabel 3.3, maar mogelijk ook meer afhankelijk van het aandeel gemengde folies. Een ander deel bestaat uit restanten van de inhoud van de verpakking. De hoeveelheid residu varieert van iets minder dan 2% tot iets meer dan 9% (Roosen et al., 2020). Aan de hand van deze getallen is met name voor de gemengde plastics uit Tabel 3.4 het aandeel overig nog niet verklaard.

Automotive industrie

Het RIVM heeft in 2022 onderzoek gedaan naar recyclingopties voor kunststoffen uit voertuigen (RIVM, 2022). Het aandeel PP en PE in deze afvalstroom (exclusief banden) is respectievelijk 32% en 5%. Na het verwijderen van een aantal onderdelen, waaronder de bumpers, worden oude auto's geshredderd. Een groot deel van de plastics uit auto's kan na het shredderen verder worden gescheiden met Post Shredder Technologie (PST). Uit de PST-fabriek komen drie dichtheidsfracties, waarvan de lichtste (<1,1 g/cm³, ca 3 kiloton/jaar) o.a. PP, PE, PS en ABS bevat en (mechanisch) gerecycled wordt na verdere sortering. Uit de interviews blijkt dat er op korte termijn geen plannen zijn om deze afvalstromen te verwerken met pyrolyse.

Dat geldt wel voor de afvalstroom van afgedankte autobanden. De pyrolyseolie die voortkomt uit (auto)banden kan worden gebruikt als grondstof voor de productie van koolwaterstoffen, zoals isopreen, limoneen, benzeen,

ethylbenzeen, toluen en xylenen (Lijzen et al., 2023), dit zijn basischemicaliën in de (petro)chemische industrie. Een van de geïnterviewde bedrijven geeft aan dat pyrolyse-olie van autobanden niet geschikt is als krakervoeding (en vervanging van nafta), vanwege de samenstelling.

Elektronica

De verwerking van elektrische en elektronische apparaten wordt jaarlijks gerapporteerd door het Nationaal (W)EEE Register. Hierin wordt de kunststoffractie echter niet onderscheiden. Inschattingen daarvan lopen uiteen: CE Delft heeft berekend dat in WEEE circa 22,5 kiloton kunststof aanwezig was in 2017 (CE Delft, 2019), Lobelle et al. (2024) rapporteren circa 75 kiloton. In elektronica worden vooral PP, PUR en thermoharders (o.a. epoxy en polyester) toegepast (Plastics Europe, 2022). Uit de interviews blijkt dat er op korte termijn geen plannen zijn om deze afvalstromen te verwerken met pyrolyse.

Landbouw

Een groot deel van het land- en tuinbouwplastic wordt ingezameld met het (gemengde) restafval. Dit komt voornamelijk van de markt als bedrijfsafval. Hier zitten de land- en tuinbouwplastics dan tussen het andere agrarische afval afkomstig van agrarische bedrijven. Folies vormen de grootste stroom binnen de land- en tuinbouwsector. Deze folies zijn voornamelijk gemaakt van LDPE. Uit onderzoek van Kort et al. (2024) blijkt dat verschillende partijen testen hebben uitgevoerd of nog laten uitvoeren om de geschiktheid van LDPE-folies via pyrolyse te onderzoeken. De testen wijzen uit dat het technisch kan en dat er een product (olie) uit het proces komt dat weer als grondstof kan dienen voor nieuw plastic. Tegelijkertijd leidt het vocht (kan 10-20% van het gewicht zijn) en aanhangend vuil (kan 40-50% van het gewicht zijn) tot hoge inspanningen om dit te verwijderen en mogelijke verstoring van het proces wanneer dit er toch onvoldoende uit wordt gehaald (Kort et al., 2024).

3.3. Conclusie geschikte en beschikbare kunststofstromen

Samenvattend kan gesteld worden dat beschikbare afvalstromen die geschikt zijn voor de productie van pyrolyse-olie als krakervoeding, momenteel bestaan uit gesorteerd huishoudelijk (verpakkings)afval en bedrijfsafval met hoog polyolefinengehalte (PP, PE). Dit blijkt ook uit de interviews.

Autobanden wordt in sommige interviews ook genoemd als grondstof voor pyrolyse-olie, maar het is niet helemaal duidelijk of de output (pyrolyse-olie) ook als vervanger van nafta in het stoomkraakproces zal worden toegepast, of als grondstof voor andere productieprocessen. Autobanden vallen buiten de scope van dit onderzoek.

Landbouwplastics lijken op langere termijn een mogelijke bron voor pyrolyse, mits deze schoongemaakt worden en gescheiden worden ingezameld.

Uit de interviews blijkt dat andere afvalstromen nog niet worden ingezet voor pyrolyse. Dit heeft te maken met zowel de beperkte beschikbaarheid van gesorteerde stromen met hoge gehalten aan PE/PP als met de specificaties van de kraker qua vervuilingsgraad. Er zijn wel technologieën in ontwikkeling qua voorbehandeling van polymeren, bijvoorbeeld voor het verwijderen van broomhoudende brandvertragers.

4. ZZS in kunststoffen voor pyrolyse

In dit hoofdstuk gaan we in op de aanwezigheid van ZZS in kunststofstromen die gebruikt worden als input voor het pyrolyseproces.

4.1. Oorzaken van ZZS in kunststofstromen

De (kans op) aanwezigheid van ZZS is afhankelijk van verschillende factoren. Het type kunststof en de toepassing (herkomst) bepaalt onder andere welke grondstoffen en hulpstoffen nodig zijn om de gewenste eigenschappen te behalen. Eigenschappen van kunststoffen worden aangepast door toevoeging van additieven zoals weekmakers, brandvertragers, antioxidanten, vulmiddelen en kleurstoffen. Het aantal toevoegingen en het type hangt nauw samen met het soort kunststof. Voor PVC worden andere additieven gebruikt dan voor polypropyleen.

Daarnaast zijn kunststoffen bij inzameling verontreinigd met bijvoorbeeld voedselresten of restanten van reinigingsmiddelen of cosmetica waar mogelijk sporen van ZZS in aanwezig kunnen zijn, denk bijvoorbeeld aan biociden (Komen & Wezenbeek, 2022). Deze vorm van verontreiniging is echter heel divers en deels afhankelijk van het gedrag van consumenten (mate van verontreiniging), en valt buiten de scope van dit onderzoek.

Het is ook mogelijk dat bij het inzamelen verontreiniging optreedt als onbedoeld toch andere producten bij afvalinzameling terechtkomen. Denk bijvoorbeeld aan medicijnverpakkingen of PVC buizen. Hulpstoffen die in deze polymeren toegepast zijn, komen op deze manier in de grondstoffen voor pyrolyse terecht. Ook deze vorm van verontreiniging wordt gezien als incidenteel en valt niet in de scope van het onderzoek.

Bij de beschouwing van de aanwezigheid van ZZS wordt rekening gehouden met de herkomst van het kunststofafval. We gaan ervanuit dat deze afkomstig is van afval van huishoudens (uit nasortering of gescheiden inzameling) en bedrijven en voornamelijk bestaat uit verpakkingsmaterialen van PE en PP, en in minder mate uit polymeren zoals PVC, EPS, PS.

4.2. Informatiebronnen over ZZS in kunststofafval

Er is gebruik gemaakt van verschillende databases en literatuurstudies om te achterhalen welke ZZS er in de grondstoffen voor pyrolyse (kunststofafval) aanwezig kunnen zijn. Deze geven informatie over de aanwezigheid van chemicaliën in verschillende typen plastics.

Momenteel bestaat er geen openbaar beschikbare informatiebron die een allesomvattend, gemakkelijk toegankelijk overzicht biedt van alle chemicaliën die verband houden met plastic verpakkingen en/of plastics in andere toepassingen. De beschikbare informatie is onvolledig en verspreid over meerdere bronnen. Bijlage I bij Verordening (EU) nr. 10/2011 van de Commissie (EU, 2011), is bijvoorbeeld 'een positieve lijst' van monomeren en additieven die zijn toegestaan voor gebruik in

kunststofmaterialen die met levensmiddelen in contact komen. Deze lijst is echter niet specifiek voor kunststof voedselverpakkingen, want het behelst alle kunststof die in contact kunnen komen met voedsel zoals kookgerei. De positieve lijst van additieven en monomeren is een verplichting voor plastic voedselcontactmaterialen. Voor andere plastic verpakkingen zijn er geen positieve lijsten. Er is dus minder bekend als het gaat om samenstelling van niet-voedselcontactmaterialen (UNEP, 2023).

Verpakkingen van (gerecyclede) plastics kunnen naast bewust toegevoegde stoffen (intentionally added substances (IAS) ook chemische stoffen bevatten die niet opzettelijk zijn toegevoegd. Tijdens het productieproces kunnen onbedoeld nieuwe stoffen ontstaan als gevolg van chemische reacties waardoor bijproducten of afbraakproducten gevormd worden. Voor deze vorm van verontreiniging wordt de Engelse term NIAS gebruikt (non-intentionally added substances). Het gaat daarbij bijvoorbeeld om residuen uit het productieproces zoals niet gereageerde monomeren, katalysatoren en oplosmiddelen. NIAS zijn vooral een aandachtspunt voor voedselverpakkingen omdat NIAS naar de verpakte levensmiddelen kunnen migreren. Er zijn verschillende studies waarbij gekeken is welke IAS en NIAS extraheerbaar zijn en/of kunnen migreren uit verpakkingen en zo in het voedsel terecht kunnen komen.

De FCCmigex5F⁹ database is opgezet om alle wetenschappelijke data wat betreft de migratie van stoffen weer te geven, o.a. gebaseerd op wetenschappelijke studie zoals deze van (Geueke et al., 2023). Geueke et al. (2023) vond meer dan duizend verschillende stoffen waarvan gekend is dat deze kunnen migreren vanuit voedselcontactmaterialen. Het aantal stoffen is waarschijnlijk veel hoger aangezien veel stoffen niet getest zijn of niet bekend is dat deze voor kunnen komen (NIAS). Niet alle NIAS zijn ZZS.

Om te achterhalen welke ZZS er in kunststofafval aanwezig kunnen zijn maken we onder meer gebruik van de PlastChem-database (Wagner, 2024). Een andere grote studie naar de aanwezigheid van stoffen in kunststoffen is die van (UNEP, 2023). Daarnaast is gebruik gemaakt van een studie naar veelvoorkomende additieven in polymeren (Bartsch et al., 2019). De drie studies worden hieronder toegelicht. In paragraaf 4.2. wordt verder ingegaan op de informatie uit de publicaties die voor dit RIVM onderzoek is gebruikt en geanalyseerd.

PlastChem database

In 2024 zijn resultaten van het PlastChem-project gepubliceerd (Wagner, 2024). Het project had tot doel om een uitgebreid overzicht te geven van alle bekende stoffen in plastics, en om de risico's van de stoffen in kaart te brengen voor wetenschappelijk gebaseerde beleidsontwikkeling. In totaal hebben ze meer dan 16.000 stoffen geïdentificeerd die in plastics aanwezig kunnen zijn. Ook zijn de gevaarseigenschappen en andere aspecten van deze stoffen geïnventariseerd. Deze informatie is beschikbaar in de PlastChem-database.

⁹ Database on Migrating and Extractable Food Contact Chemicals

In de database zijn gegevens uit verschillende andere databases en onderzoeken gecombineerd. Er zijn zowel stoffen opgenomen die bewust toegevoegd zijn in plastics (bv additieven of hulpstoffen) als stoffen die er niet bedoeld in terecht zijn gekomen (NIAS). Bij de stoffen is - wanneer beschikbaar- tevens additionele informatie gegeven over bijvoorbeeld de polymeren waarin de stoffen aanwezig kunnen zijn, de functie van de stof en productievolumes.

De onderzoekers hebben op basis gevaarseigenschappen en een groepsaanpak de stoffen ingedeeld in 15 'priority groups' en ca 4200 stoffen als 'chemical of concern' aangewezen. Van deze stoffen zijn circa 3600 stoffen nog niet wereldwijd gereguleerd.

Een belangrijk punt om te adresseren is dat het in de PlastChem-database niet inzichtelijk is of de stoffen momenteel nog in plastics aanwezig zijn (er zitten ook in de EU verboden stoffen tussen), of dit ook in Nederland te verwachten is, en in welke concentraties.

UNEP-studie

Doel van de studie van de Verenigde Naties (UNEP, 2023) was om een overzicht te verkrijgen van welke type stoffen aanwezig kunnen zijn en de relevante stoffen en stofgroepen te identificeren vanwege mogelijke schadelijke gevolgen voor het milieu en de gezondheid van de mens en waarmee rekening dient te worden gehouden wanneer plastics als zodanig weer worden hergebruikt (mechanische recycling) of weer worden ingezet als grondstof voor de productie chemicaliën (chemische recycling).

In deze studie zijn naast bepaalde monomeren tien groepen van chemicaliën geïdentificeerd als zorgstoffen vanwege aangetoonde schadelijke eigenschappen en hun potentieel om vrij te komen uit plastics. Het gaat om brandvertragers, UV-stabilisatoren, ftalaten, bisfenolen, alkylfenolen en alkylfenol ethoxylaten, biociden, metalen en metalloïden (boor, antimoon, arseen, silicium), PAK's en dioxines.

In de UNEP-studie is eveneens gekeken naar de aanwezigheid van bepaalde chemicaliën in plastics en wat dat betekent voor zowel de mechanische en chemische recycling van kunststof.

Onderzoek Bartsch et al. (2019)

Bartsch et al. (2019) hebben de thermische stabiliteit onderzocht van 11 veel toegepaste kunststof-additieven. Daartoe hebben zij pyrolyse experimenten uitgevoerd onder zowel inerte als een zuurstof bevattende atmosfeer. Als matrix zijn lage dichtheid polyethyleen (LDPE) en polyamide gebruikt. Met de keuze van de additieven wordt een grote verscheidenheid aan consumentenproducten gedekt.

Doel van het onderzoek was om na te gaan welke afbraakproducten gevormd kunnen worden tijdens de verwerking van polymeren tot producten (voorwerpen) bij verhoogde temperatuur. De gevormde afbraakproducten kunnen in het product achterblijven als niet doelbewust toegevoegde stof waaraan consumenten blootgesteld kunnen worden. Tijdens het gebruik van het product kunnen de additieven reageren met zuurstof waardoor er andere verbindingen

worden gevormd. Om te testen welke verbindingen worden gevormd is de doorgaans langzame veroudering en afbraakreactie versneld door de additieven kortdurend (20 sec) bloot te stellen aan een hoge temperatuur van 700°C.

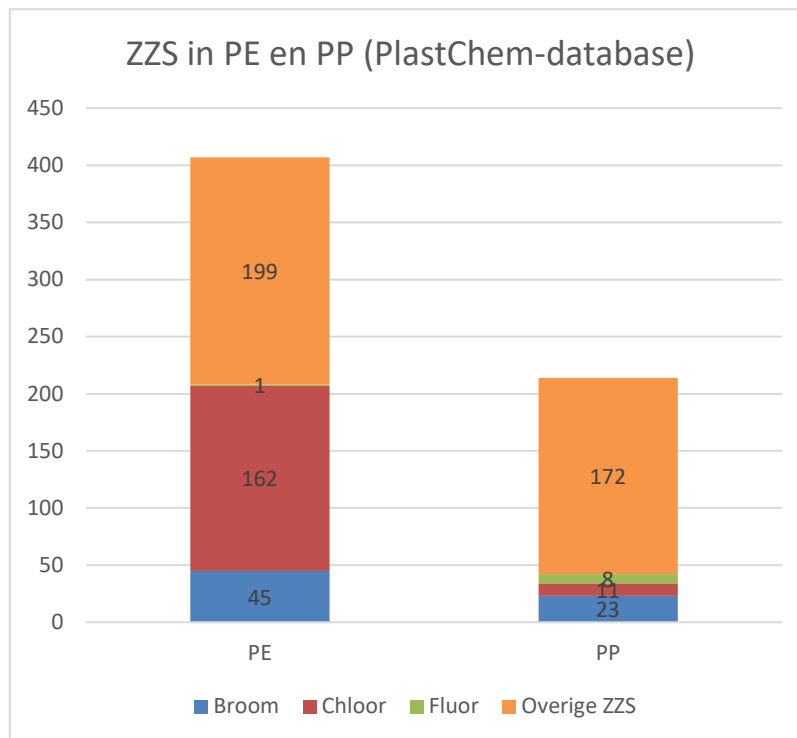
4.3. Resultaten

4.3.1. Hoeveelheden ZZS in kunststoffen

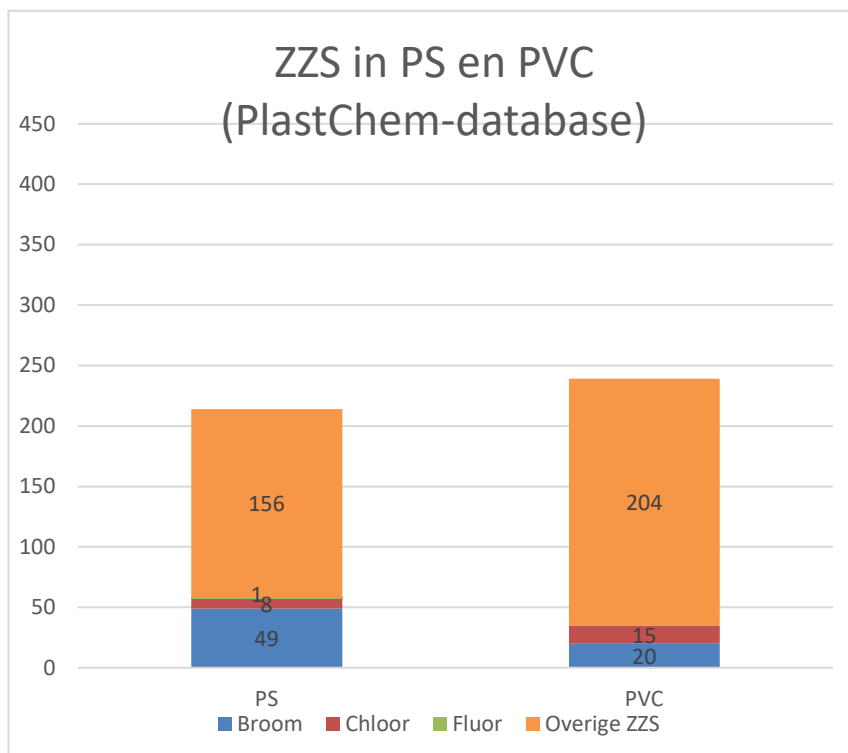
Wagner et al. hebben op basis van gevaarseigenschappen en groepering een selectie gemaakt van 15 prioritaire stofgroepen en meer dan 4200 stoffen waarvoor een zorg is. De definitie en criteria die zij hanteren voor zorgstoffen zijn ruimer dan de ZZS-criteria (zie paragraaf 1.5.2). Aangezien onze focus ligt op ZZS hebben we uit de volledige database de ZZS gefilterd. We hebben hiervoor de database gekoppeld met de ZZS-lijst op basis van het CAS-nummer. Hiermee kunnen we de meeste ZZS identificeren, maar dit werkt niet voor stoffen die ZZS zijn omdat ze tot een bepaalde chemische stofgroep behoren. Niet alle ZZS zijn namelijk als individuele stof met CAS-nummer op de ZZS-lijst opgenomen, maar er staan ook stofgroepen op, zoals cadmiumverbindingen, waarbij alle stoffen die tot die groep behoren ZZS zijn. Daarom hebben we ook alle stoffen die in de PlastChem-database behoren tot de groepen arseen-, cadmium-, kwik-, nikkel- en loodverbindingen, en de groepen PCB, PBDD, PBDF, PCDD en PCDF als ZZS aangemerkt. In totaal komen we dan uit op 1167 ZZS die in de PlastChem-database vermeld staan.

Uit de PlastChem-database is op te maken dat er ruim 400 ZZS in PE en ruim 200 ZZS in PP aanwezig kunnen zijn (zie Figuur 4.1). Zoals eerder vermeld gaat het om een brede inventarisatie, waardoor ook stoffen die intussen niet meer zijn toegestaan opgenomen zijn in de lijst van ZZS. Ook gaat het om PE en PP in diverse toepassingen, dus niet alleen als verpakkingsmateriaal.

In de kunststofstromen die gebruikt worden voor het pyrolyseproces, die hoofdzakelijk uit PP en PE bestaan, komen ook andere kunststoffen voor zoals PVC en PS. Het gaat weliswaar om kleinere percentages, maar hierdoor kunnen andere chemische stoffen geïntroduceerd worden in het pyrolyseproces. In Figuur 4.2 is het aantal ZZS dat voorkomt in PS en PVC weergegeven. Ook hier geldt dat het gaat om een brede inventarisatie (inclusief stoffen waarvoor een verbod geldt, en toepassing in alle sectoren).



Figuur 4.1 Aantal ZZS in PE en PP, gespecificeerd voor ZZS waarin broom, chloor en fluor aanwezig zijn (bron: PlastChem-database, bewerking RIVM)



Figuur 4.2 Aantal ZZS in PS en PVC van verschillende herkomst. (bron: PlastChem-database, bewerking RIVM)

4.3.2. *Relevantie ZZS in kunststoffen*

Om de relevantie van deze ZZS in PE, PP, PS en PVC te beoordelen, is het UNEP-rapport (UNEP, 2023) gebruikt. Voor de tien groepen van zorgstoffen die zijn geïdentificeerd is in het UNEP-rapport aangegeven om welke stoffen het gaat en in welke plastics en toepassingen die worden gebruikt (zie Tabel 4.1).

Wanneer van een afvalstroom bekend is uit welk type kunststof het bestaat en wat de herkomst is, is het mogelijk om de kans op aanwezigheid in de afvalstroom in te schatten. Sommige stoffen zijn inmiddels in Europa (en soms ook in andere landen) verboden, zoals bepaalde gebromeerde brandvertragers^{6F}¹⁰. Afhankelijk van de producten waarin ze zijn toegepast en de levensduur van deze producten kunnen deze stoffen nog steeds voorkomen in kunststofafvalstromen.

In het onderzoek van Bartsch et al. (2019) is één anti-oxidant als ZZS geïdentificeerd. Deze wordt toegepast in natuurlijk rubber (latex) en wordt dus niet relevant geacht voor de kunststoffen beoogd als grondstof voor pyrolyse.

¹⁰ Dat geldt bijvoorbeeld voor de productie en toepassing van HBCDD (een vlamvertrager toegepast in EPS). Deze stof is in Europa uitgefaseerd in de periode 2014 tot 2016.

Tabel 4.1 Voorkomen van groepen ZZS per type kunststof en toepassing (bron: UNEP, 2023, aangevuld met in tabel vermelde bronnen)

Groep	Stof	Kunststof	Toepassing/Sector
Brandvertragers	Gebromeerde brandvertragers:	EPS/PUR/ Polyesters (textiel)	o.a. elektronica, automotive, meubels textiel, Bouw (isolatie schuim)
	Gechloreerde brandvertragers: SCCPs/MCCPs/LCCPs		
	Organofosfaten: TCEP/TDCPP/TCPP		
	Anorganische stoffen: aluminium, magnesium hydroxide, boor		
PFAS	Polymeren met geperfluoreerde zijketens (SCFP=side chain fluorinated polymers): Gefluoreerde acrylaten, urethanen en oxetaan-polymeren	Toegepast op kunststofvezels zoals: polyesters en polyamides	Coaten van kunststofvezels in textiel, tapijt, meubelbekleding om te water en vuilafstotend te maken.
	Proceshulpstoffen (fluoropolymers): PFOA, GenX, ADONA	Als verontreiniging aanwezig. Gebruikt als proceshulpstof bij de productie van o.a. PTFE (teflon) en andere fluoropolymeren: FEP (gefluoreerd ethyleen propyleen), Polyvinylideenfluoride (PVDF)	Allerlei toepassingen: Voedselcontact materialen bv.: bekleding van bakpannen, Technische toepassingen zoals slangen, afdichtingsringen etc.
	f-HDPE	Het materiaal van de verpakking wordt met fluor behandeld , zowel aan de binnen- als buitenkant.	Een van de toepassingen van f-HDPE zijn plastic HDPE containers die gebruikt worden voor het bewaren van chemische

Groep	Stof	Kunststof	Toepassing/Sector
			stoffen maar ook voedsel en cosmetica (ECHA, 2023a).
	PFAS als proceshulpstof bij de productie van PE en PP folies.	PE en PP folies	Verpakkingen (inclusief voedselverpakkingen)(ECHA, 2023a) PFAS kan ook worden gebruikt als hulpstof in inkten en kunnen daarmee aanwezig zijn in etiketten van plastic verpakkingen.
Weekmakers	Ftalaten	PVC	Speelgoed, vloerbedekking (laminaat, zeil) bouwmaterialen (kozijnen, regenpijpen etc.). Medische toepassingen (slangen, bloedzakken). Verpakking en transport (krimpfolie).
Bisfenolen	Bisfenol A	Polycarbonaten en epoxyharsen (residu monomeer), Antioxidant in PVC	*Polycarbonaat: veiligheid (helmen, schilden, helmvizieren), Bouw (ramen, gevelbekleding reclamebakken), Voedselcontact (drinkflessen), Elektronica (behuizing mobiele telefoons. LCD TVs), Meubilair Epoxy: lijmen verven en printplaten in elektronica PVC: zie ftalaten
		Crosslinkers in PP en PE	Toepassing in PP en PE wordt genoemd in het UNEP-rapport en andere publicaties zoals Wang et al. (2021). De toepassing wordt als onwaarschijnlijk ingeschat (onjuiste interpretatie van García et al. (2006) of het gaat om zeer specialistische toepassingen zoals in warmtekrimpfolies, (Roja et al., 2017) in (Wang et al., 2021)

Groep	Stof	Kunststof	Toepassing/Sector
	Bisfenol S	BPS ook gebruikt in kunststoffen. UNEP noemt niet welke. Monomeer in thermoharders (polyester en epoxyharsen) en polysulfonen (thermoplast)	Polyesters: o.a garen/vezels (textiel, doek), autobanden, transportbanden Epoxy: lijmen verven en printplaten in elektronica Polysulfonen: Bouw (leidingstukken) elektronica, automotieve, medisch en voedselcontact (kommen en schalen voor in de magnetron en diepvriezer)
	Bisfenol F	BPF ook gebruikt in kunststoffen. UNEP noemt niet welke.	
Alkylfenolen en alkylfenoethoxy-laten	Nonylfenol	Stabilisator (hitte) in PVC (barium- en calciumzouten van nonylfenol)	PVC krimpfolie
	Langketenige alkylfenolen	Antistatische middelen in PE films, geschuimd PE en PP.	Geschuimd PE en PP wordt toegepast als isolatiemateriaal in de bouw en net als PE films gebruikt bij verpakking en transport van goederen.
	4- <i>tert</i> -octylfenol	Monomeer/intermediair Additief	Formaldehyde harsen (PBPF) wordt voornamelijk gebruikt als lijm en impregneermiddel voor hout, papier, textiel en rubber (Amphia, 2023; ZGT, 2024)
Biociden	o.a. Alcoholen Organische zuren Aldehydes Amines Quaternaire ammoniumverbindingen		Voedselcontactmaterialen Sommige aldehydes zoals formaldehyde en glutaaraldehyde zijn ZZS. Op de positieve lijst van voedselcontactmaterialen staan formaldehyde en benzaldehyde vermeld. Alleen formaldehyde staat op de ZZS-lijst
	Triclosan	PE, PP, PVC	PE en PP worden veel gebruikt als verpakkingsmateriaal

Groep	Stof	Kunststof	Toepassing/Sector
	Tributyltin (TBT) en tributyltinoxide (TBTO)	PUR en PVC	Er zijn in de EU geen toelatingen meer voor het gebruik van tributyltin verbindingen als biocide TBT kan ook worden toegepast als stabilisator in PVC TBTO is een ZZS (PBT) en onder REACH geregistreerd als intermediair
PAK's	PAK's in proces(extender)oliën	Lossingsmiddel en weekmaker bij de productie voorwerpen van rubber	Rubberen voorwerpen zoals autobanden en transport-/sorteerbanden, matten etc.
	Antraceen (150-900 µg/kg)	Onbedoeld bijproduct dat ontstaat tijdens het productie/verwerkingsproces van EPS	EPS wordt o.a. voor verpakking van voedingsmiddelen en als verpakkingsmateriaal bij transport van goederen. Wellicht ook relevant voor XPS (schuimschaaltjes voor vleeswaren) en standaard PS
UV-stabilisatoren	Benzofenonen (BP) BP-3 CASnr. 131-57-7	Bezofenonen worden o.a. gebruikt in polyolefines, PVC maar ook in polyesters, styrenen, ABS, PVC, MMA.	Gezien de brede toepassing van BP's, BZT's en HALS is het de verwachting dat ze in plasticverpakkingen aanwezig zijn
	Benzotriazolen (BZT): UV-320 UV-327 UV-328 UV-350	Benzotriazolen: vooral toegepast in ABS, HIPS, PVC, PC, PUR etc.	
	Sterisch gehinderde aminen (HALS): Tinuvin 770 Chimassorb 944	HALS vooral gebruikt in polyolefinen, styrenen, PA	
Metalen*	lood	Toepassing als pigment en stabilisator in PVC, PE, PP,	Gezien de beperkingen op het gebruik van deze stoffen, is de verwachting dat deze

Groep	Stof	Kunststof	Toepassing/Sector
	cadmium,	Toepassing als pigment en stabilisator in PVC, PE, PP	stoffen niet of sporadisch in zeer lagen concentratie voorkomen.
	chromium VI	Katalysator in PVC, PE, PP en andere kunststoffen	
	kwik	Katalysator in PVC, PE, PP en andere kunststoffen	

*Metalen en metalloïden zijn beperkt uitgewerkt omdat metalen thermisch gezien niet afbreken en er verschillende onderzoeken zijn gedaan naar het gehalte aan metalen in (ruwe)pyrolyse-olie.

4.3.3. Selectie van meest relevante ZZS

De in het UNEP rapport genoemde stofgroepen hebben een zekere zorg maar het gaat niet altijd om stoffen met een ZZS-status.

Op basis van bovenstaande Tabel 4.1 zijn in Tabel 4.2 de meest relevante stoffen en/of stofgroepen geïdentificeerd die ZZS zijn en waarvan verwacht wordt dat deze aanwezig kunnen zijn in:

- de kunststoffen die als grondstof geschikt zijn voor pyrolyse (PE/PP) of;
- de kunststoffen die samen met PE en PP ingezameld worden (PVC, PS) of;
- andere materialen die bij verpakkingen terecht komen, incidenteel als vervuiling (ABS, PC, PUR, HIPS, EPS).

Tabel 4.2 Meest relevante ZZS per type kunststof ⁽¹⁾

Stofgroep	Stoffen	Kunststof
Ftalaten	Er zijn 23 ftalaten als ZZS geïdentificeerd, zie https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/ZZSlijst/ZZSgroep/ZZS_ftalaten	PVC
Fenolen	Bisfenol A (BPA)	PVC
Langketenige alkylfenol	Het gaat om een breed scala aan stoffen waaronder nonylfenol en 4-tert-octylfenol, Meer informatie over ZZS fenolen: https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/ZZSlijst/ZZSgroep/ZZS_fenolen	PVC, PE folies en geschuimd PE en PP
Aldehydes ⁽²⁾	Formaldehyde	Voedselcontactmaterialen
PAK's	Antraceen	EPS
UV-stabilisatoren ⁽³⁾	Benzotriazolen	Voedselcontactmaterialen, ABS, HIPS, PVC, PC, PUR etc.
PFAS	Eind 2024 zijn PFAS als groep toegevoegd aan de lijst voor prioritaire actie van OSPAR. Deze lijst is één van de wettelijke bronnen voor identificatie van ZZS. Door deze aanvulling zijn alle PFAS nu als ZZS aangemerkt.	Proceshulpstoffen voor folies en f-HDPE

(1) Triclosan kan gebruikt worden als biocide in kunststofverpakkingen (PP, PE en PVC) maar is niet in de tabel opgenomen omdat het geen ZZS betreft.

(2) Formaldehyde en benzaldehyde zijn opgenomen in de positieve lijst van grondstoffen¹¹ voor de productie van kunststoffen in de EU. Van deze twee aldehydes staat alleen formaldehyde op de ZZS-lijst.

(3) Recent (2023) is een UV-stabilisator toegevoegd aan de lijst van POP-stoffen, namelijk UV-328. De stof is aangetroffen in voedselverpakkingen, o.a. in LDPE (Tauw, 2024). In een studie naar het voorkomen van POP-stoffen in (gerecyclede) producten in opdracht van I&W, adviseert TAUW om meer onderzoek te doen naar de aanwezigheid van benzotriazolen (UV-stabilisatoren) die SVHC zijn¹². Dit geldt voor plastics breed, en specifiek ook voor de landbouwplastics.

¹¹ Bijlage I bij Verordening (EU) nr. 10/2011 van de Commissie (EU, 2011)

¹² UV-320, UV-327, UV-350, UV-326 en UV-329

4.3.4. *Experimentele studies*

De meeste studies wat betreft chemische stoffen in kunststof verpakkingen gaan over de migratie van stoffen naar levensmiddelen, dit omwille van het risico voor consumentenproductveiligheid. In een review studie van Gerassimidou et al. (2023) zijn 116 migratiestudies (in dit geval migratie van chemische stoffen uit PE verpakkingsmaterialen naar voedsel) verzameld en geanalyseerd. Voorbeelden van ZZS waarvan migratie is aangetoond zijn ftalaten (DEHP, DBP), en lood (Gerassimidou et al., 2023). DEHP en DPB zijn vermeld op de positieve lijst voor voedselcontactmaterialen in de EU, omdat deze stoffen gebruikt kunnen worden in de productie van het polymeer als technische hulpstof. Er gelden echter beperkingen qua toepassing, concentratie (0,05% tot 0,1%, afhankelijk van de stof) en migratielimiet. Lood staat niet op de positieve lijst.

Uit de resultaten blijkt dat bij het merendeel van de chemische stoffen waarvan migratie is aangetoond, het gaat om niet-toegelaten stoffen in de EU (Gerassimidou et al., 2023). De auteurs tonen d.m.v. meerdere studies aan dat deze niet-toegelaten stoffen (niet vermeld op de positieve lijst) migreren vanuit andere verpakkingscomponenten zoals inkten. Naast lood gaat het bijvoorbeeld om toluen, ethylbenzeen en propylacetaat. Deze stoffen zijn geen ZZS. In het artikel van Gerassimidou et al. (2023), wordt benoemd dat de geografische herkomst van de verpakkingsmaterialen migratie kan beïnvloeden. De kwaliteit van kleurstoffen geproduceerd in landen als China en India is lager t.o.v. Europa. Dit is bijvoorbeeld aangetoond voor de migratie van lood uit kleurstoffen voor voedselcontactmaterialen.

In het artikel wordt ook een studie vermeld waarbij migratie van PAK's (bijvoorbeeld benzo(a)pyreen) is aangetoond bij het gebruik van kleurstoffen in plastic verpakkingen. PAK's kunnen (afhankelijk van de kwaliteit) als productieresidu (vervuiling) aanwezig zijn in zwarte kleurstof ("carbon black"). Voor toepassing in voedselcontactmaterialen hebben producenten de mogelijkheid om een kwaliteit carbon black te kopen die voldoet aan de voedselcontactwetgeving (met dus lage PAK-gehalten).

4.3.5. *ZZS - halogenen in kunststoffen*

Organische halogeenvverbindingen zijn stoffen met broom, chloor en/of fluor in de chemische structuur. Een aantal organische halogeenvverbindingen zijn POP-stoffen, zoals bepaalde broomhoudende vlamvertragers. Tijdens thermische processen kunnen andere organische halogeenvverbindingen worden gevormd. Het gaat dan om (groepen van) stoffen zoals dioxinen, furanen en polychloorbifenylen, chloorbenzenen en polychloornaftalenen.

Broom

Voorbeelden van broomhoudende POP-stoffen (en ZZS) zijn hexabroomcyclododecaan (HBCDD), hexabroombiphenyl, en de polybroomdifenyl ethers (PBDEs), commerciële penta-BDE en octa-BDE en decaBDE.9F¹³ Afhankelijk van de gebruiksduur kunnen WEEE plastics deze broomhoudende vlamvertragers bevatten. Deze stoffen worden

¹³ Om na te gaan of deze stoffen aanwezig zijn wordt meestal het totaalgehalte aan broom gemeten middels XRF spectrometrie, in plaats van de individuele stoffen.

niet verwacht aanwezig te zijn in afgedankte kunststofverpakkingen (PE/PP) in huishoudelijk afval. Ze kunnen mogelijk wel in kunststofafvalstromen terecht komen bijvoorbeeld doordat consumenten zich niet houden aan geldende sorteerregels. Een andere mogelijke bron van deze stoffen is het gebruik van recyclaat. Dit is aangetoond in analyses van zwarte kunststof gebruikt als voedselcontactmateriaal (bijvoorbeeld thermocupps en plastic pollepels) (Puype et al., 2015). Ook in andere producten gemaakt van kunststofrecyclaat zijn verhoogde concentraties broomhoudende vlamvertragers aangetoond (Turner & Filella, 2017).

Chloor

Uit metingen van verschillende kunststofafvalstromen (waaronder PE flessen, PP flessen, PP schaaltes, PS schaaltes, éénlaagse films en meerlaagse films) blijken al deze stromen over het algemeen een verhoogde concentratie aan chloor bevatten. Deze varieert tussen 132 ppm en 2904 ppm. De meerlaagse films hebben de hoogste chloorconcentratie (Roosen et al., 2020).

Het chloorgehalte is voornamelijk te verklaren door het gebruik van PVC of PVDC als verpakkingsmateriaal. Deze polymeer is an sich geen ZZS, maar kan wel ZZS additieven bevatten (zie tabel 4.2).

Chloor (en mogelijk ook broom) is ook onderdeel van een veel gebruikt groen pigment "koper ftalocyanine" ((Turner & Filella, 2017), geen ZZS), wat een deel van het chloorgehalte van bepaalde kunststofverpakkingen kan verklaren.

Het chloorgehalte van plastic afval is een belangrijke parameter omdat het een indicatie kan geven of PVC (en dus ZZS) aanwezig is, maar ook of ZZS gevormd kunnen worden bij thermische reacties zoals bepaalde organische chloorverbindingen (zie paragraaf 5.1.2).

Fluor (PFAS)

PFAS is een verzamelnaam voor een groep organische fluorverbindingen (per- en polyfluoralkylstoffen). PFAS worden gebruikt voor de productie van plastic verpakkingen als hulpstof bij (dunne) folies, zowel in voedselverpakkingen als andere verpakkingen (ECHA, 2023a). PFAS-residuen kunnen aanwezig zijn. Een andere toepassing is het gebruik van fluorgassen voor de behandeling van het oppervlak van plastic containers (HDPE). Deze containers worden gebruikt voor het bewaren van chemische stoffen maar ook voedsel (ECHA, 2023a). Bij deze toepassing zijn residuen van PFAS aangetroffen in de verpakking en de verpakte inhoud (ECHA, 2023a). PFAS wordt ook gebruikt als hulpstof in inkt. Alle PFAS die vallen onder de brede definitie van de OECD zijn opgenomen in de lijst van prioritaire stoffen van de OSPAR conventie en zijn dientengevolge ZZS. Er is geen goed beeld van het vóórkomen van deze toepassingen van PFAS in verpakkingen in Europa.

4.4. Conclusie

Een belangrijk deel van de kunststoffen dat geschikt is voor pyrolyse (PE en PP) zijn voedselverpakkingen, waarvan de samenstelling gereguleerd is conform Verordening (EU) nr. 10/2011. Daaruit blijkt dat de ZZS ftalaten in zeer lage concentraties voor kunnen komen als residu van het

gebruik als hulpstof¹⁴, de concentratie is in die gevallen echter vaak beperkt tot, in het geval van ftalaten, 0,05% tot 0,1%, afhankelijk van de stof. Deze stoffen zijn ook aangetoond in migratie-experimenten. Naast toegelaten stoffen, laten meerdere studies zien dat ook niet-toegelaten stoffen kunnen migreren naar voedsel, en deze dus aanwezig zijn in verpakkingsmaterialen.

Over het vóórkomen van ZZS in verpakkingen die niet geschikt of bedoeld zijn voor voedselcontact is minder bekend. Er is een vrij recente studie en database (Wagner, zie paragraaf 4.2.1), waarin een uitgebreide inventarisatie is gedaan naar het gebruik van chemische stoffen in kunststoffen. De resultaten (Tabel 4.1) laten zien dat het potentieel gaat om heel veel stoffen.

De scope is echter zo breed (geografisch en temporeel), dat het niet mogelijk is om specifiek aan te geven welke ZZS te verwachten zijn in PE en PP, in de gesorteerde afvalstromen¹⁵ die voor pyrolyse geschikt zijn. Daarnaast moet ook rekening gehouden worden dat de kunststofafvalstromen naast PE en PP ook andere kunststoffen (PVC, PS, andere), lijmen, inkten, etc. bevatten.

Dit alles beschouwend is, op basis van de geraadpleegde studies en deskundigenoordeel van het RIVM, een selectie gemaakt van ZZS die mogelijk aanwezig kunnen zijn:

- ZZS ftalaten
- ZZS fenolen (bisphenol A) en langketenige alkylfenolen
- Aldehydes (Formaldehyde)
- PAK's
- UV-stabilisatoren (Benzotriazolen)
- Metalen (bijvoorbeeld lood)
- PFAS

Broomhoudende vlamvertragers kunnen incidenteel aanwezig zijn, afhankelijk van de herkomst, het sorteergedrag van consumenten en de sorteerprocessen die plaatsvinden voorafgaand aan pyrolyse (bijvoorbeeld wel of niet een dichtheidsscheiding). Broom wordt over het algemeen standaard gemeten om de kwaliteit van pyrolyse-olie vast te stellen, net als chloor en fluor.

Deze lijst is een analyse op basis van (beperkt) beschikbare literatuur, en is niet gebaseerd op metingen van kunststofafval bedoeld voor pyrolyse. Het ontbreekt aan data van de (te verwachten) concentraties van de stoffen in het materiaal (boven of onder de 0,1% wat een gangbare concentratiegrenswaarde is voor ZZS in afval).

Doordat ingezamelde kunststoffen geen homogene stromen zijn, zal er ook verdunning optreden van chemische stoffen in het materiaal.

¹⁴ Er zijn ook extra voorwaarden voor bijvoorbeeld materialen die met vette levensmiddelen in contact komen en zuigelingenvoeding

¹⁵ DKR 310, DKR 350, DKR 323 en DKR 323-2

5. ZZS in pyrolyse-olie

Dit hoofdstuk gaat in op de afbraak en het ontstaan van ZZS tijdens pyrolyse en maakt een vergelijking in de kwaliteit van pyrolyse-olie ten opzichte van fossiele nafta-olie. Eerst gaan we in op afbraak (zie 5.1.1) en vorming van ZZS (zie 5.1.2) op basis van theoretische kennis uit de literatuur. Vervolgens gaan we in op (theoretisch) maximale gehalten van POP-stoffen in pyrolyse-olie op basis van specificaties voor nafta-olie (zie 5.2). In 5.3 gaan we in op gegevens uit experimentele studies van pyrolyse van kunststofafval. In 5.4 vergelijken we de kwaliteit van de pyrolyse-olie ten opzichte van nafta-olie als krakervoeding. In paragraaf 5.5. worden conclusies voor hoofdstuk 5 op een rij gezet.

5.1. Chemisch-fysische processen tijdens pyrolyse die van invloed zijn op afbraak en vorming van ZZS

5.1.1. *Factoren die tijdens pyrolyse van invloed zijn op degradatie van stoffen*
Tijdens pyrolyse vinden diverse chemische reacties plaats, waardoor verschillende afbraakproducten (chemische stoffen) gevormd worden uit polymeren, additieven en verontreinigingen die in het kunststofafval aanwezig zijn. Er zijn verschillende factoren die van invloed zijn op de reacties die plaatsvinden tijdens pyrolyse, zoals temperatuur, verblijftijd, aanwezigheid van katalysatoren, reactortype, samenstelling van het plastic afval en verontreinigingen (Martínez-Narro et al., 2024). In het geval van gemengde kunststofafvalstromen, is de reactiekinetiek complexer dan bij zuivere kunststofstromen.

Het pyrolyseproces waarbij vooral polyolefinen als grondstof dienen, vindt gebruikelijk plaats bij een temperatuur van tussen de 350 en 550°C (zie paragraaf 2.2.1). Verder worden voor de pyrolyse van plastics typische reactietijden aangehouden van 0,5 tot 1 uur. Van belang daarbij is hoe de temperatuur zich over de inhoud van de reactor verdeelt in de tijd. De temperatuurverdeling of -opbouw in de reactor hangt onder andere af van het type reactor en dan vooral de manier waarop de inhoud wordt verwarmd en mate waarin de inhoud wordt gemengd tijdens het pyrolyseproces en in welke mate de voeding is voorverwarmd. Vaak gaat het bij de vermeldde temperaturen om de verblijftijden. Dat wil niet zeggen dat de gehele reactorinhoud gedurende die tijd aan de opgelegde temperatuur is blootgesteld. Bij het ontwerp van de reactoren moet er verder rekening worden gehouden met de lage thermische geleidbaarheid van de meeste polymeren (Martínez-Narro et al., 2024). Het onderzoek van Hartulistiwa et al. (2015) laat zien dat een reactor, waarin geen menging plaatsvindt, het lang duurt (60 minuten of meer) voordat de inhoud van de reactor een eindtemperatuur (steady-state) heeft bereikt (Hartulistiwa et al., 2015). Daarnaast kan er afhankelijk van hoe de reactor wordt verwarmd vanwege de beperkte thermische geleiding van plastics een zeker mate van gelaagdheid optreden in de temperatuurverdeling.

De reactieproducten (en mogelijk ZZS) die ontstaan na afbraak van de polymeren en additieven kunnen, afhankelijk van eigenschappen zoals kookpunt, oplosbaarheid en (a)polariteit, in de olie (of was), vaste of

gasfractie terechtkomen. Vaak gaat het daarbij om een evenwicht waarbij stoffen in "gas en olie" of "olie en vaste fractie" terechtkomen.

Om het lot van stoffen tijdens pyrolyseproces te begrijpen is de thermische stabiliteit een belangrijke parameter. Dat is onderzocht voor de stoffen die geselecteerd zijn in hoofdstuk 4, namelijk de ftalaten, (alkyl)fenolen, benzotriazolen, formaldehyde, PAK's en PFAS. De resultaten hiervan zijn opgenomen in paragraaf 2.

In paragraaf 3. is een overzicht geschetst van ZZS die kunnen ontstaan tijdens pyrolyse.

De meeste metalen komen in de vaste fractie van de pyrolyse output terecht (char), maar ook de (ruwe) pyrolyse-olie bevat aanzienlijke hoeveelheden metalen (Kusenbergh, Eschenbacher, Djokic et al., 2022). Dit wordt verder toegelicht in paragraaf 5.3.

5.1.2.

Thermische degradatie van relevante zorgstoffen in kunststoffen

Als maat voor de thermische stabiliteit kan de temperatuur waarbij een stof uiteenvalt, de thermische decompositietemperatuur worden gebruikt. Voor zover bekend zijn hiervoor geen databestanden beschikbaar. REACH-registratiedossiers bevatten deze informatie mogelijk wel. De beschrijvingen in de samenvatting van de onderzoeksresultaten in de REACH-dossiers zijn vaak te summier om de resultaten goed te kunnen interpreteren. Daarvoor zouden de betreffende studies moeten worden opgevraagd bij het ECHA. Daarnaast kan via literatuuronderzoek informatie worden vergaard over de thermische stabiliteit en de mate waarin stoffen afbreken. Naast de thermische decompositietemperatuur kan er informatie beschikbaar zijn over de snelheid waarmee stoffen bij een bepaalde temperatuur afbreken, de zogenaamde decompositiereactiekinetiek. Om dit voor alle relevante kunststoffen en alle mogelijk aanwezige additieven te doen voert voor dit onderzoek te ver, het gaat potentieel om duizenden stoffen, zie Figuur 4.1. Daarom is ingezoomd op de meest relevante stoffen, die in Tabel 4.2 zijn geïdentificeerd. Dat zijn ftalaten, PAK's, BPA, langketenige alkylfenolen zoals 4-n-Nonylphenol (NP) and 4-n-octylphenol (OP), benzotriazolen en PFAS. Voor metalen (lood) is dit niet relevant.

Ftalaten

Saido et al. (2001) hebben onderzoek gedaan naar de thermische decompositie reactiekinetiek van een zestal veel gebruikte ftalaten. De invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid kan worden beschrijven aan de hand van de vergelijking van Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

Hierin is A de pre-exponentiële factor of de frequentiefactor (dimensieloos) en E_A de activeringsenergie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). R en T zijn respectievelijk de gasconstante ($3,814 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en de temperatuur (K) waarbij de reactie plaatsvindt.

Met de voor een bepaalde temperatuur berekende reactiesnelheidsconstante kan de mate van afbraak voor een bepaalde

tijdsduur worden berekend. Voor de ftalaten is dat gedaan voor twee temperaturen (350 en 550°C) welke typische waarden zijn voor de onder en bovengrens van de temperatuur waarbij olefinen worden gepyrolyseerd. Voor de pyrolyse van plastics worden typisch reactietijden aangehouden van 0,5 tot 1 uur. In de berekeningen is uitgegaan van een reactietijd van een halfuur.

De mate van afbraak kan als volgt worden berekend:

$$\frac{A_t}{A_0} = e^{-k \cdot t}$$

Hierin is A_t de hoeveelheid stof op tijdstip t en A_0 de hoeveelheid stof bij aanvang.

De resultaten in Tabel 5.1 laten zien dat DEHP en DOP thermisch gezien het meest stabiel zijn en dat alle ftalaten vrijwel volledig worden afgebroken. Alleen voor DEHP (ZSS) en DOP (geen ZSS) geldt dat er bij 350°C nog enkele procenten van de stof aanwezig kunnen zijn.

Tabel 5.1 Temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheidsconstante voor de thermische degradatie van een aantal ftalaten en de mate van afbraak onder verschillende procesomstandigheden

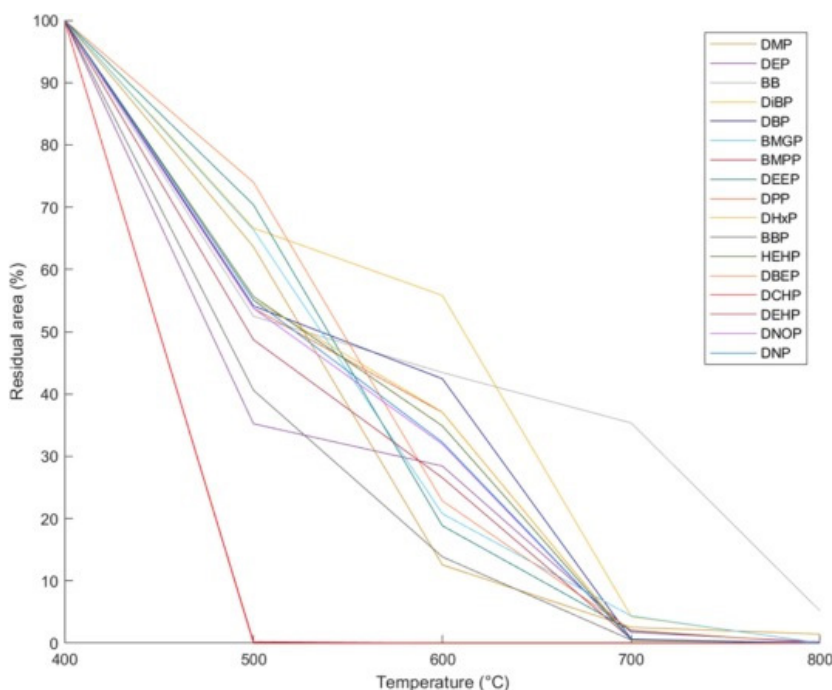
Stof	Ea (kcal/mol)	A	k (s ⁻¹) afhankelijk van de temperatuur		Mate van afbraak (%) bij verblijftijd van 30 min.	
			350°C	550°C	350°C	550°C
Dibutylftalaat (DBP)	22,4	2,00E+09	28	2255	100	100
Dihexylftalaat (DHP)	38,4	2,10E+11	0,007	13,4	100	100
Di-(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	40,6	4,59E+11	0,003	7,6	99	100
Dioctylftalaat (DOP) ¹	45	1,17E+13	0,002	13,2	97	100
Didecylftalaat (DCP) ¹	35,4	1,62E+10	0,006	6,5	100	100
Dilaurylftalaat (DLP) ¹	24,2	1,00E+09	3,3	375	100	100

1) De ftalaat is geen ZSS (bron: [ZZS-lijst | Risico's van stoffen](#))

Torres-Agullo et al. (2024) hebben een experimentele studie uitgevoerd naar de afbraak van ftalaatesters bij verschillende pyrolysetemperaturen in een traject van 400 tot 800°C en een pyrolyse-verblijftijd van een 0,5 minuut. De monsters waarmee de studie is verricht gaat uit van ftalaatesters opgelost in een geschikt oplosmiddel. Er zijn geen monsters van (gemengd) kunststofafval gebruikt. In het onderzoek is de target analyse van 17 verschillende ftalaatesters toegepast en zijn non-target analyses uitgevoerd naar onbekende stoffen met een pyrolyse geïntegreerde analysetechniek, te weten Pyr-GC-Orbitrap MS. De afkorting staat voor een geschakelde techniek van pyrolyse, gaschromatografie en massaspectrometrie uitgerust met een elektron impact (EI) en positief chemische ionisatie (CI) modus. Vervolgens is de verzamelde ruwe data aan de hand van een chemometrische methode geanalyseerd en geïnterpreteerd.

Een duidelijke uitkomst van deze studie is dat de meerderheid van de 17 individuele ftalaatesters tot circa 550°C voor ten minste 50 procent intact blijven en vanaf 600°C degraderen tot bijna volledige afbraak bij een temperatuur van 800°C (zie figuur 5.1). Helaas is in deze experimentele studie de tijdsafhankelijkheid van de thermische degradatie niet onderzocht.

Op grond van de experimenteel bepaalde reactiekinetiek (Saido et al., 2001) mag echter worden verondersteld dat de degradatie van vrijwel alle ftalaten bij een temperatuur van 550°C gedurende een verblijftijd van 30 minuten volledig zal zijn.



Figuur 5.1 Thermische degradatie van 17 ftalaatesters als functie van de pyrolyse-temperatuur bij een verblijftijd van een 0,5 minuut
Bron: Torres-Agullo et al, 2024

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)

PAK's zijn thermisch stabiele verbindingen. Ze worden gevormd tijdens onvolledige verbranding van organisch materiaal. De vorming van PAK's is het meest efficiënt in het temperatuurbereik van 660-740°C (Luch & Baird, 2010). Het onderzoek van Gai et al. (2016) laat zien dat antracene en naftaleen in het temperatuurbereik van 700 tot 900°C thermisch degraderen. Een PAK is stabiel naar mate het meer aromatische ringen bevat. In ieder geval boven de temperatuur waarbij PAK's worden gevormd zullen PAK's thermisch kunnen gaan afbreken. Op basis van de informatie uit Luch and Baird (2010) is dat bij een temperatuur boven 600°C.

Op grond van de definitie bestaat de stofgroep van PAK's uit duizenden verschillende PAK-verbindingen met een flinke bandbreedte in molecuulmassa, smeltpunt, kookpunt, dampdruk en log Kow (octanol-water partitie-coëfficiënt). Deze specifieke fysische eigenschappen verklaren de temperatuur waarbij PAK's worden gevormd en afgebroken. Zo kan naftaleen bij een bepaalde temperatuur worden

afgebroken en tegelijkertijd zwaardere PAK verbindingen bij deze of lagere temperatuur worden gevormd.

Bisfenol A

Volgens Han et al. (2023) begint bisfenol uiteen te vallen bij een temperatuur van 260°C.

Alkylfenolen

Voor nonylfenol en andere alkylfenolen is via een korte literatuuronderzoek geen informatie gevonden over de thermische stabiliteit. Voor nonylfenolen en 4-tert-octylfenol zijn de REACH-registratiedossiers geraadpleegd maar ook deze bevatten geen informatie over de thermische stabiliteit. In één veiligheidsinformatieblad voor 4-tert-octylfenol staat een thermische decompositie temperatuur vermeld van 158°C (LGC, 2024).

Biociden

In het REACH-registratiedossier van 17 mei 2023 van formaldehyde staat onder thermische stabiliteit vermeld dat de onset temperatuur 220°C is. De onset temperatuur is de temperatuur waarbij een verbinding uiteen begint te vallen in kleinere fragmenten. Op basis van deze informatie wordt verwacht dat bij een temperatuur vanaf 350 °C, minimum temperatuur waarbij pyrolyse plaatsvindt, formaldehyde afbreekt.

Benzotriazolen

In het UNEP rapport worden vier benzotriazolen genoemd (zie Tabel 5.2).

Tabel 5.2 Overzicht van benzotriazolen uit het UNEP rapport. Gegevens zijn de chemische en commerciële naam, het CAS-nummer en op welke internationale lijsten van zorgstoffen ze staan vermeld.

Stofnaam	Commerciële naam	CAS-nummer	Status
2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	UV-320	3846-71-7	SVHC, geen REACH registratie, REACH Annex XIV
5-Chloor-2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	UV-327	3864-99-1	SVHC, geen REACH registratie, REACH Annex XIV
2-(3,5-di-tert-amyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	UV-328	25973-55-1	POP, SVHC, REACH registratie, REACH Annex XIV
2-(3-sec-butyl-5-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	UV-350	36437-37-3	SVHC, geen REACH registratie, REACH Annex XIV

Een andere benzotriazool UV-stabilisator die niet in het UNEP-rapport wordt genoemd maar wel op de ZZS-lijst staat is UV-327 (2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloorbenzotriazool-2-yl)fenol) met CAS-nummer 3864-99-1. Deze stof heeft geen REACH-registratie, maar staat wel in Annex XIV van REACH (autorisatielijst).

Voor UV-328 staat in het REACH registratiedossier beperkte informatie over de thermische stabiliteit. Onder de rubriek chemische en fysische eigenschappen staat het volgende vermeld "No thermal effect on test substance found below 150°C". De hoeveelheid (tonnage band) waarvoor de stof is geregistreerd is ≥ 100 tot < 1000 ton per jaar. Een korte literatuuronderzoek heeft verder geen publicaties opgeleverd met informatie over de thermische stabiliteit van deze stoffen. Deze stof is recent toegevoegd aan het verdrag van Stockholm wat betekent er een verbod komt op de productie en toepassing. Er is reeds een autorisatieverplichting vanuit REACH op deze stof (Annex XIV).

PFAS

Bakker et al. (2021) hebben een literatuuronderzoek gedaan naar de thermische afbraak van PFAS. Thermische afbraak van sommige PFAS kan al bij relatief lage temperatuur, zoals de ondergrens van de temperatuur van het pyrolyseproces van polyolefines (350 °C) plaatsvinden. De temperatuur waarbij PFAS worden afgebroken verschilt per type PFAS en de ketenlengte van het PFAS molecuul. PFOS wordt bij een temperatuur ≥ 450 °C afgebroken terwijl dat voor PFOA 350 °C is. Verder zijn moleculen met een korter gefluoreerde keten thermisch gezien doorgaans stabiel.

Thermische afbraak van PFAS resulteert meestal in vorming van kleinere fluorhoudende moleculen. Hoe hoger de temperatuur hoe kleiner de gevormde moleculen. Het gaat dan bijvoorbeeld om gasvormige stoffen zoals perfluoralkenen (tetrafluoretheen, hexfluorpropeen), perfluoralkanen (perfluormethaan en perfluorethaan) en perfluoraldehydes (o.a. carbonylfluoride). Uit gevormde aldehydes kunnen na reactie met water perfluorcarbonsuren worden gevormd. Perfluoralkaanverbindingen zijn zeer stabiele verbindingen die alleen bij hoge temperaturen (≥ 700 °C) worden afgebroken. Tetrafluoretheen en carbonylfluoride vallen overigens niet onder de PFAS definitie. Verder kunnen er allerlei fluorhoudende radicalen worden gevormd (zoals CHF₂, CF₃ en C₃F₃) die weer kunnen samengaan met andere (niet fluorhoudende moleculen) en zo nieuwe fluorhoudende moleculen vormen die deels weer als PFAS kunnen worden beschouwd. Bij hogere temperaturen zullen dus naar verhouding meer kleine PFAS moleculen worden gevormd die voornamelijk in het gevormde pyrolyse gas terecht zullen komen. Bij lagere temperaturen zullen er naar verhouding grotere PFAS moleculen achterblijven in het gevormde pyrolyse-olie.

Conclusie

De thermische afbraak van een aantal ZZS is onderzocht die in het plastic afval aanwezig kunnen zijn. Hieruit blijkt dat tijdens pyrolyse thermische afbraak plaatsvindt van bepaalde ZZS. Echter bij lage temperaturen (bij 350°C) geldt dat afbraak minder volledig is zoals voor de ftalaat DEHP.

Voor benzotriazolen en alkylfenolen ontbreekt het aan data. Door thermische afbraak van PFAS worden andere (kleinere) fluorhoudende moleculen gevormd. Metalen breken niet af en ook PAK's kunnen deels in de pyrolyse-olie achterblijven.

Belangrijke kanttekening is dat de additieven ingebed zijn in een polymeermatrix. De verdeling van warmte in het kunststofafval tijdens

het pyrolyseproces heeft tijd nodig waardoor de inhoud van de reactor niet instantaan en uniform de gewenste pyrolysetemperatuur bereikt. Dat is mogelijk ook van invloed op de afbraak van additieven, met andere woorden, de pyrolyse-temperatuur alleen is een indicatie maar geen garantie dat desbetreffende stof volledig wordt afgebroken.

5.1.3. *Vorming van ZZS tijdens het pyrolyseproces*

Bij pyrolyse kunnen tal van verbindingen ontstaan en het is niet mogelijk exact vast te stellen welke verbindingen kunnen worden gevormd. Het is wel mogelijk een aantal groepen van stoffen aan te wijzen die als reactieproducten mogelijkwijs zullen ontstaan. Naast literatuur over pyrolyse van kunststoffen, is er ook literatuur geraadpleegd over (pyrolyse-) experimenten om emissies van schadelijke stoffen bij branden te kunnen voorspellen (Mennen & van Belle, 2007). Bij branden vinden verschillende thermische processen plaats, waaronder pyrolyse als er nauwelijks tot geen toetreding is tot zuurstof.

Vanuit deze expertise is het mogelijk ZZS stof(groepen) te benoemen die typische reactieproducten zijn van pyrolyseprocessen. Het gaat om:

- koolmonoxide;
- aromatische koolwaterstoffen (zoals de ZZS benzeen);
- formaldehyde en acetaldehyde;
- ZZS PAK's¹⁶ ;
- dioxines bij aanwezigheid van broom/chloor¹⁷;
- ZZS gechloreerde benzenen bij aanwezigheid van broom/chloor
- ZZS gechloreerde en/of gebromeerde koolwaterstoffen¹⁸ bij aanwezigheid van broom/chloor
- vinylchloride (afbraakproduct van PVC);
- polychloorbifenylen (PCB's);
- polychloornaftalenen (PCN's);
- PFAS¹⁹ ;
- ZZS metalen (bijvoorbeeld lood, cadmium, chroom VI, kwik, kobalt, arseen en nikkel).

Een aantal van bovengenoemde stoffen is vluchtig en zal niet in pyrolyse-olie maar in de gasfractie terecht komen (bijvoorbeeld koolmonoxide). Stoffen die gasvormig zijn bij atmosferische omstandigheden en tegelijkertijd ook (zeer) goed oplosbaar zijn in pyrolyse-olie kunnen deels in de vloeistof blijven (bijvoorbeeld vinylchloride en formaldehyde). Er stelt zich een dynamisch evenwicht in van de gasvormige stof in de oliefase en van die in de luchtdampfase. Ter illustratie zijn hieronder twee stofgroepen verder uitgewerkt.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)

PAK's zijn een groep organische stoffen die ontstaan door onvolledige verbranding. Het zijn verbindingen die bestaan uit gekoppelde aromatische ringen (bijvoorbeeld benzeenringen) en geen heteroatomen of functionele groepen bevatten.

¹⁶ [ZZS polycyclische aromatische koolwaterstoffen \(PAKs\) - Detail ZZS-lijst | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](#)

¹⁷ [ZZS dioxinen, PCBs/PCB's en dioxineachtige verbindingen](#)

¹⁸ [ZZS gechloreerde en gebromeerde koolwaterstoffen - Detail ZZS-lijst | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](#)

¹⁹ Alle PFAS die vallen onder definitie van de OECD zijn ZZS.

PAK's worden gevormd door het pyrolyseproces (Zhou et al., 2015) en PAK's komen met name in de vaste fractie terecht. Uit literatuur blijkt dat aromatische structuren van onder andere PS en PET aanleiding kunnen geven tot de vorming van aromatische ringen die tijdens pyrolyse PAK's kunnen vormen (Zhou et al. 2015). Bij de afbraak van ftalaten worden ook PAK's gevormd.

Uit onderzoeken van één van de chemische bedrijven wat betreft de samenstelling van pyrolyse-olie blijkt dat PAK's op ppm niveau in de pyrolyse-olie terug te vinden zijn (bron: interviews).

Dioxines

In het pyrolyseproces worden gebromeerde en gechlloreerde additieven grotendeels afgebroken, en komen vrij in de vorm van HBr en HCl (UNEP, 2023). Daarnaast kunnen ook gechlloreerde en gebromeerde koolwaterstoffen ontstaan (o.a. broombenzeen/chloorbenzeen/chloorfenol/broomfenol). Onder bepaalde condities kunnen dioxinen gevormd worden zoals polychloordibenzo-p-dioxinen (PCDD)/ polychloordibenzofuranen (PCDFs) en gebromeerde dioxines en furanen (PBDD/PBDFs) (Weber and Kuch 2003; Mei et al. 2017) in (UNEP, 2023). Dioxinevorming is afhankelijk van de procesomstandigheden (temperatuur, verblijftijd, zuurstofgehalte) en de concentraties chloor/broom en fluor. Verder zijn er metalen die de dioxinevorming bevorderen, zoals koper.

Het mechanisme van dioxinevorming en de mate van dioxine-emissies is uitgebreid onderzocht als het gaat om de verbranding van huishoudelijk afval. Wat betreft de relatie tussen pyrolyse condities en dioxinevorming is de wetenschappelijke literatuur beperkt.

Vorming van ZZS na afbraak kunststofadditieven

In aanvulling op de bovenstaande informatie worden hier de resultaten uit het onderzoek van Bartsch et al. (2019) besproken. Bartsch et al. (2019) hebben de thermische stabiliteit onderzocht van 11 veel toegepaste kunststof-additieven. In deze studie is onderzocht welke degradatieproducten ontstaan bij verhitting. Dat is gedaan voor zowel de stoffen als zodanig als de stoffen aanwezig in verschillende matrices. Verder is er gekeken naar de invloed van zuurstof en de vorming van afbraakproducten onder inerte atmosfeer. Bij de beschouwing van de resultaten moet in acht worden genomen dat de blootstellingstemperatuur (700°C) en vooral de duur van de blootstelling (20 seconden) niet geheel representatief zijn voor de omstandigheden waaronder plastics doorgaans worden gepyrolyseerd. In het onderzoek van Bartsch et al. (2019) is verder onderzocht in welke mate de additieven afbreken onder de betreffende omstandigheden. De resultaten geven dus alleen maar inzicht in welke stoffen worden gevormd maar niet in welke mate onder de gangbare omstandigheden tijdens het pyrolyseproces.

Van de gevormde degradatieproducten die zijn weergegeven in Tabel 1 in Bartsch et al. (2019), is nagegaan welke zijn opgenomen in de ZZS-lijst (versie dd. 15-07-2024). Het meest relevant voor het pyrolyseproces zijn de afbraakproducten die gevormd worden onder inerte atmosfeer en in aanwezigheid van een polymeer matrix. Het overzicht is opgenomen in bijlage 3. De afbraakproducten van de stoffen als zodanig zijn hierin ook meegenomen. Tijdens de thermische

degradatie onder inerte atmosfeer worden er onder experimentele omstandigheden ((700°C) en 20 seconden)) verschillende ZZS gevormd. Bij veel additieven wordt benzeen als afbraakproduct gevormd. Naast benzeen blijkt dat er PAK's (naftaleen, benz[k]fluorantheen en 1H-indeen) worden gevormd. Opvallend is dat deze stoffen niet worden gevormd in aanwezigheid van een polymeer matrix. Verder wordt de stof DEHP gevormd uit de weekmaker TOTM (Tris (2-Ethylhexyl) Trimellitate). DEHP wordt nagenoeg geheel afgebroken bij een temperatuur van 550°C en een verblijftijd van 30 minuten. De ZZS 6,6'-di-tert-butyl-2,2'-methylenedi-p-cresol is een thermisch afbraakproduct dat wordt gevormd uit het additief Antioxidant 2246. Torres-Agullo et al. (2024) hebben in hun experimentele studie op basis van de non-target analyse aangetoond dat er bij de thermisch afbraak van ftalaten andere organische componenten worden gevormd en zijn geïdentificeerd. Te noemen zijn;

- PAK verbindingen zoals naftaleen, dihydronaftaleen, 2-methylnaftaleen, 1,2 dihydro-acenaftyleen en fenantreen
- andere ftalaten
- indaan (ofwel dehydro-indeen)
- 1,1'-(1-isocyaan-1,2-etheendiyl) bis-, (Z)-benzeen,
- 2-phenylethenyl-benzonitrile (2 isomeren)
- 3,3-difenyyl-2-propeennitrile

5.1.4. Conclusie relevante ZZS

In hoofdstuk 4 zijn een aantal ZZS geïdentificeerd die vanuit de ingezamelde kunststoffen in de pyrolyse-olie terecht kunnen komen namelijk de ftalaten, (alkyl)fenolen, benziotriazolen, formaldehyde, PAK's en PFAS. Uit de beperkte beschikbare literatuur, blijkt dat tijdens pyrolyse thermische afbraak plaatsvindt. Echter bij lage temperaturen (bij 350°C) geldt dit niet volledig voor de ftalaten DEHP en DOP. Voor benzotriazolen en alkylfenolen ontbreekt het aan data.

Metalen en PAK's breken niet af en kunnen deels in de pyrolyse-olie achterblijven.

Stoffen die volgens de PFAS-definitie vallen binnen de omvangrijke stofgroep PFAS breken onder de besproken pyrolyse-condities waarschijnlijk niet volledig af. Bij lage pyrolysetemperatuur zullen de concentraties van PFAS met langere koolstofketens in de pyrolyse-olie hoger zijn dan die bij hogere temperatuur. Tijdens de afbraak van PFAS kunnen fluorhoudende afbraakproducten ontstaan en nieuwe fluorhoudende stoffen worden gevormd die ook onder de PFAS-definitie kunnen vallen. De meeste metalen en vooral de zwaardere PAK's komen in de char terecht. Naftaleen met een kookpunt van 218°C en fenantreen en antraceen hebben een kookpunt van 340°C en zullen daarmee naar verwachting vooral in de middelste (diesel) fractie met een kooktraject van 150 – 370°C aanwezig zijn.

Er zijn ZZS die kunnen ontstaan tijdens pyrolyse door afbraak van polymeren, additieven, en vervuiling van het kunststofafval. De reacties die plaatsvinden tijdens pyrolyse zijn afhankelijk van veel factoren. Op basis van literatuur en expert opinies zijn een aantal ZZS groepen geselecteerd die voor kunnen komen in de pyrolyse-olie:

- aromatische koolwaterstoffen (benzeen);
- naftaleen en andere PAK's;
- ZZS Dioxines;

- ZZS gechloreerde benzenen²⁰
- ZZS gechloreerde en/of gebromeerde koolwaterstoffen^{16F}²¹
- polychloornaftalenen (PCN);
- polychloorbifenylen (PCB's);
- ZZS metalen
- ZZS PFAS^{17F}²².
- 6,6'-di-tert-butyl-2,2'-methylenedi-p-cresol is een afbraakproduct van een anti-oxidant.
- DEHP als afbraakproduct van TOTM.

Let wel, dit gaat om een analyse op basis van wetenschappelijke literatuur, labstudies en expert opinies, en niet op basis van metingen in pyrolyse-olie zelf. De beschikbare data zijn echter zeer beperkt. Het ontbreekt bijvoorbeeld aan data over het lot van halogeenverbindingen (chloor, broom, fluor) tijdens pyrolyse.

Experimentele studies worden in paragraaf 5.3 besproken.

Deze stoffen kunnen ontstaan als reactieproduct zijn naar verwachting grotendeels te vinden in de gasfractie, maar kunnen deels in de pyrolyse-olie te vinden zijn: Vinylchloride (afbraakproduct van PVC); formaldehyde en acetaldehyde.

5.2. Toetsing van de gehalte aan chemische stoffen in pyrolyse-olie op basis van productspecificaties en grenswaarden

Om een inschatting te kunnen maken of en welke ZZS aanwezig kunnen zijn in pyrolyse-olie, is een theoretische benadering gevolgd aan de hand van grenswaarden voor stoffen in afval en deze te vergelijken met:

- acceptatiegrenswaarden voor nafta-olie;
- gemeten concentraties van elementen in pyrolyse-olie, waarbij onder elementen metalen, halogenen (chloor, broom en fluor).

Een dergelijke aanpak is enkel mogelijk voor een specifieke groep van ZZS, namelijk de POP-stoffen die chloor, broom en/of fluor bevatten in de chemische structuur. In deze paragraaf geven we eerst een toelichting op de acceptatiegrenswaarden (paragraaf 5.2.1) en vervolgens op de methodiek voor de berekening (paragraaf 5.2.2). Daarna volgen de resultaten (paragraaf 5.2.3).

5.2.1. Acceptatiegrenswaarden

In Tabel 5.3 staan acceptatiegrenswaarden van nafta-olie. De proces belemmerende stoffen veroorzaken onder meer corrosie, vervuiling en cokesvorming van essentiële onderdelen en leidingen van de naftakraker en cokesvorming van de gebruikte katalysatoren waardoor deze minder effectief worden.

²⁰ [ZZS gechloreerde benzenen - Detail ZZS-lijst | Risico's van stoffen](#)

²¹ [ZZS gechloreerde en gebromeerde koolwaterstoffen - Detail ZZS-lijst | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](#)

²² Alle PFAS die vallen onder definitie van de OECD zijn ZZS

Tabel 5.3 Acceptatiegrenswaarden van proces belemmerende elementen in nafta- & olie bij de industriële stoomkraakprocessen uitgedrukt in ppm (mg/kg). Bron: (Kusenberg, Eschenbacher, Djokic, et al., 2022).

belemmerende elementen	Acceptatie grenswaarden
<i>metalen</i>	
Arseen (As)	0,005
Calcium (Ca)	0,5
Koper (Cu)	50
IJzer (Fe)	0,001
Kwik (Hg)	0,005
Natrium (Na)	0,125
Nikkel (Ni)	100
Lood (Pb)	0,05 - 0,1
Silicium (Si)	0,5 - 1
Vanadium	0,05
<i>Niet-metalen</i>	
Stikstof (N)	100 in lichte nafta 2000 in zware nafta
Zwavel (S)	500
Zuurstof (O)	100
Chloor (Cl)	3
Fluor (F)	2
Oxygenates ^a	100
fosfor	0,5

a) Oxygenates zijn geen elementen maar zuurstofhoudende koolwaterstoffen zoals alcoholen, ethers, ketonen etc. Oxygenates zijn bijvoorbeeld brandstofadditieven.

De acceptatiegrenswaarden kunnen per kraakinstallatie/bedrijf verschillen (ArgusMedia, 2024). Dat hangt samen met technische en economische afwegingen zoals bijvoorbeeld de onderhoudscycli van de kraakinstallaties. In Kusenberg, Eschenbacher, Djokic, et al. (2022) worden acceptatiegrenswaarden gegeven voor verontreinigingen in de grondstoffen in stoom/naftakrakers. De getallen voor bijvoorbeeld chloor en fluor zijn gebaseerd op een survey onder ethyleen producenten. De gegeven grenswaarden in Kusenberg, Eschenbacher, Djokic, et al. (2022) voor chloor en fluor zijn respectievelijk 3 en 2 ppm. Zij geven eveneens aan dat er voor broom (nog) door de industrie geen grenswaarde bekend is. Volgens de Platts open markt specificaties voor nafta (S&P Global, 2024) wordt een gehalte van 10 ppm chloor gehanteerd en mag het gehalte organochloorverbindingen 3 ppm zijn. Er worden bij de specificaties voor nafta geen gehalten aan broom en fluor vermeld. De acceptatiegrenswaarde is overigens geen vast gegeven en kan per producent verschillen^{18F23}.

²³ <https://www.argusmedia.com/en/news-and-insights/latest-market-news/2542202-editorial-argus-launches-pyrolysis-oil-assessments>

5.2.2. *Methodiek*

De gemeten gehalten of acceptatiegrenswaarde van elementen (chloor, broom, fluor) kunnen worden teruggerekend naar gehalten aan stoffen. Deze theoretisch berekende gehalten kunnen vervolgens worden vergeleken met UTC-grenswaarden voor POP's in stoffen, mengsels en voorwerpen (bijlage I) en concentratiegrenswaarden voor POP's in afvalstoffen (bijlage IV). Andersom kunnen de grenswaarden voor POP's in stoffen, mengsels en voorwerpen (bijlage I) en in afvalstoffen (bijlage IV) voor de verschillende chemische stoffen ook worden omgerekend naar een waarde voor het betreffende element. Deze laatste kan dan direct worden vergeleken met de gemeten gehalten van een element.

Het terugrekenen wordt hier gedaan via de tweede manier aan de hand van het gehalte van het element in de betreffende chemische stof middels de molverhouding in de chemische formule. Het gemeten gehalte van het element wordt vergeleken met de voor die stof geldende grenswaarde die is omgerekend naar een hoeveelheid van het halogeenelement. Voor de berekeningen zijn de UTC-grenswaarden uit bijlage I en concentratiegrenswaarden uit bijlage IV van de POP-verordening gebruikt (zie paragraaf 1.5.1 voor een toelichting op deze bijlages). In Tabel 5.4 staan de (omgerekende) voor POP's in afval in bijlage IV POP. De grenswaarde voor de verbinding is omgerekend naar een grenswaarde op basis van het halogeen element in de betreffende verbinding. In Tabel 5.5 staan de omgerekende UTC-grenswaarden van bijlage I POP. De volledige berekeningen zijn opgenomen in bijlage 1.

Sommige grenswaarden voor POP's hebben betrekking op een groep van stoffen. Dat wil zeggen dat dient te worden uitgegaan van de som van de gehalten van de individuele verbindingen van de groep. Dat geldt o.a. voor de groep polybroomdifenylethers (PBDE's), polychloorbifenylen (PCB's) en polychloornaftalenen (PCN's). Hoewel er van hexabroomcyclododecaan een aantal structuur- en (stereo)isomeren zijn (net als voor hexachloorcyclohexaan (stereo— isomeren)), is de molecuulformule en dus het halogeengehalte van de individuele verbinding (isomeren) gelijk. Er dient daarom geen onderscheid te worden gemaakt tussen de individuele verbindingen (isomeren). Voor de groep polychloordibenzo-p-dioxinen en dibenzofuranen en dioxineachtige PCB's moet verder rekening worden gehouden met de toxische equivalentiefactoren (TEF's) van de individuele verbindingen binnen de groep van verbindingen.

Omdat bij het terugrekenen niet op voorhand kan worden uitgegaan van een bepaalde verhouding van de individuele verbindingen is als veilige benadering uitgegaan van de verbindingen uit de groep met het laagste gehalte aan het betreffende element. Dit geeft namelijk het hoogste gehalte van de individuele verbinding uit de groep. Indien er rekening moet worden gehouden met TEF's (toxiciteit-equivalentiefactor) is dat eveneens meegenomen. Uiteindelijk is er voor elke stofgroep dus één verbinding die geldt als uitgangspunt voor de terugrekening.

Hiervoor is het van belang om te weten welke individuele verbindingen onderdeel uitmaken van de groep. Voor PCN's maken de stoffen met één chlooratoom geen onderdeel uit van de groep. Voor PCB's geldt in principe hetzelfde echter worden de PCB's met één chlooratoom vaak

wel meegenomen bij de beschrijving van de groep. In de beoordeling is uitgegaan van PCN's en PCB's met twee chlooratomen. Bij de bepaling van de gidsstof is voor de groep PCDD's/PCDF's en dioxineachtige PCB's wordt uitgegaan van de stoffen met TEF's zoals opgenomen in Bijlage V en VI van de POP-verordening: EU/2022/2400 (EC, 2022).

Voor de PBDE's wordt de afvalgrenswaarde volgens bijlage IV van de POP-verordening in stappen aangescherpt tot een uiteindelijke waarde van 200 mg/kg in het jaar 2027. Deze waarde is als uitgangspunt genomen. Deze grenswaarde geldt voor elk van de groepen van PBDE's zijnde de tetra-, penta-, hexa-, hepta-, en decabroomdifenylothers. In de beoordeling is echter alleen uitgegaan van tetrabroomdifenylother omdat deze het laagste gehalte aan broomatomen bevat.

5.2.3. Resultaat berekeningen

Van grenswaarde POP naar aandeel element

Voor de POP-stoffen, uitgezonderd de bestrijdingsmiddelen, is uitgerekend hoeveel ppm er van het betreffende element (chloor, broom, fluor) in ruwe en opgewerkte pyrolyse-olie aanwezig mag zijn, om overschrijding van de grenswaarde uit te kunnen sluiten. Voor de stofgroepen is dat zoals hierboven aangegeven een trigger op basis van het laagste aandeel van het betreffende element en rekening houdend met de relatieve toxiciteit. De omgerekende grenswaarden van deze elementen zijn weergegeven in Tabel 5.4 (bijlage IV POP) en Tabel 5.5 (bijlage I POP). De berekende waarde kan worden vergeleken met het gemeten gehalte van het betreffende element (zie Tabel 5.6).

Tabel 5.4 Concentratiegrenswaarden (CGW) voor POP's in afval in bijlage IV van de POP verordening. De grenswaarde voor de verbinding is omgerekend naar een grenswaarde op basis van het halogeen element (Cl, Br of F) in de betreffende verbinding. De onderliggende gegevens van de berekening staan in bijlage 1 (tabel B 1.1).

	Concentratiegrenswaarde van de verbinding uit bijlage IV POP in mg/kg			Omgerekende grenswaarde van het element in mg/kg		
	Cl	Br	F	Cl	Br	F
Chloorverbindingen						
<i>Dioxines</i>						
2,3,7,8-TCDD*	0,005			0,0022		
<i>PCB's</i>						
Dichloorbifenylen	50			15,9		
Hexachloorbutadieen	100			82		
<i>PCN's</i>						
dichloornaftalenen	10			3,6		
Hexachloorbenzeen	50			37		
Pentachloorbenzeen	50			35		
Pentachloorfenol	100			67		
Mirex	50			39		
Chlooralkanen (SCCP's)*	1500			720		
Broomverbindingen						

	Concentratiegrenswaarde van de verbinding uit bijlage IV POP in mg/kg			Omgerekende grenswaarde van het element in mg/kg		
	Cl	Br	F	Cl	Br	F
<i>Polybroombifenylethers</i>						
Tetrabroomdifenylethers*		200			132	
<i>Overige broomverbindingen</i>						
Hexabroombifenyl		50			38	
Hexabroomcyclododecaan*		500			374	
Fluorverbindingen						
PFOS			50			32
PFOA*			1			0,69
PFHxS			1			0,62

*[Regulation - 2022/2400 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2022/2400/oj)

Tabel 5.5 Unintentional Trace Contaminant, UTC-grenswaarde) voor POP's (Bijlage I van de POP verordening). De UTC voor de verbinding is omgerekend naar een waarde op basis van het halogeen element (Cl, Br of F) in de betreffende verbinding. De onderliggende gegevens van de berekening staan in bijlage 1 (tabel B.1.2).

	UTC grenswaarde van de verbinding in ppm			Omgerekende grenswaarde van het element in ppm		
	Cl	Br	F	Cl	Br	F
Chloorverbindingen						
Hexachloorbenzeen	10			7,5		
Pentachloorfenol	5			3,3		
Chlooralkanen (SCCP's)	10000			4800		
Broomverbindingen						
PBDEs (Tetrabroomdifenylethers)		500			330	
Hexabroomcyclododecaan		100			74,7	
Fluorverbindingen						
PFOS			10			6,46
PFOA			0,025			0,017
PFHxS			0,025			0,015

Een overschrijding van de berekende grenswaarde van chloor, broom en/of fluor kan erop duiden dat bepaalde stoffen in een te hoog gehalte in de pyrolyse-olie aanwezig zijn. Dat hoeft niet daadwerkelijk zo te zijn omdat het betreffende element ook in andere organische verbindingen aanwezig kan zijn, waarvoor bijvoorbeeld geen grenswaarde van toepassing is of een veel hogere waarde. Daarnaast kan het element ook nog in anorganische vorm aanwezig zijn. Een op deze wijze berekende overschrijding geeft een indicatie en er dienen aanvullende analyses te worden gedaan om eenduidig aan te tonen om welke verbindingen het hier gaat.

Op deze wijze kunnen grenswaarden voor halogeen elementen worden opgesteld. Deze waarden moeten worden gezien als een signaal waarbij er aan de hand van chemische analyse nagegaan zal moeten worden of grenswaarde voor de betreffende POP-verbindingen wel of niet wordt overschreden.

De omgerekende grenswaarden in ppm zijn vergeleken met de gemeten concentraties uit het onderzoek van Zeb et al. (2023) en de acceptatiegrenswaarden voor chloor, zoals vermeld in deze paragraaf (zie Tabel 5.3-).

Zeb et al. (2023) hebben zowel de ruwe pyrolyse-olie als de lichte, middelzware en zware pyrolyse-oliefracties verkregen met vacuümdestillatie, beproefd op onder meer halogenen. In dit onderzoek zijn tevens metingen in fossiele olie (nafta, diesel en aardolie) meegenomen. De oliefracties hebben geen nabehandeling, zoals hydrotreatment, ondergaan.

De meetgegevens uit Zeb et al. (2023) die zijn weergegeven in Tabel 5.6, laten zien dat er vooral chloor wordt aangetroffen en dat de gehalten aan broom en fluor beneden de detectielimiet liggen. De detectielimieten zijn respectievelijk 5,6 ppm voor chloor, 6,7 ppm voor broom en 5,1 ppm voor fluor. Omdat broom en fluor niet zijn aangetroffen boven detectielimiet worden de omgerekende grenswaarden vergeleken met deze detectielimieten.

Tabel 5.6 Gemeten concentraties van elementen in verschillende monsters van pyrolyse-olie en in drie referenties volgens het onderzoek van Zeb et al. (2023). LODs (Limits of detection) voor chloor, broom en fluor zijn respectievelijk 5,6 ppm, 6,7 ppm en 5,1 ppm. De grondstoffen voor het pyrolyseproces zijn harde kunststoffen. De chemische samenstelling van de PP harde kunststoffen is PP:87.5%, PE:12.5% en andere (PET, PA, EVA, EVOH, PVC) < 0.1%, terwijl gemengde polyolefines (gemengde PO) bestaat uit PP: 46.2%, PE: 52.9% en andere (PS, PET, PA, EVA, EVOH, PVC) 0.9%.

Monster	Elementanalyse (%)					Halogenen (ppm)		
	C	H	N	O	S	Cl	Br	F
PP lichte fractie	85,2	14,1	0,5	0,1	<LOD	170	< LOD	< LOD
Gemengde PO lichte fractie	87,3	12,3	0,3	<LOD	<LOD	116	< LOD	< LOD
Petroleum nafta	84,3	15,7	<LOD	<LOD	<LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PP middelzware fractie	85,6	14,2	0,1	0,1	<LOD	59	< LOD	< LOD
gemengde PO middelzware fractie	85,7	14,2	0,1	<LOD	<LOD	106	< LOD	< LOD
Petroleum diesel	86,5	13,2	<LOD	<LOD	0,3	< LOD	< LOD	< LOD
PP zware fractie	85,7	14,3	<LOD	<LOD	<LOD	160	< LOD	< LOD
Gemengde PO zware fractie	85,7	14,3	<LOD	<LOD	<LOD	184	< LOD	< LOD
PP zware pyrolyse-olie	85,4	14,2	0,3	0,1	<LOD	137	< LOD	< LOD
Gemengde PO pyrolyse-olie	85,8	13,7	0,4	0,1	<LOD	474	< LOD	< LOD
Fossiele ruwe olie	86,6	12,4	0,2	<LOD	0,8	7	< LOD	< LOD
Char						444	< LOD	< LOD

5.2.4. Toetsing gemeten concentraties aan de grenswaarden.

Wanneer gemeten concentraties (Tabel 5.6) worden getoetst aan bijlage IV van de POP-verordening (Tabel 5.4) is het volgende zichtbaar. Voor broom blijkt dat uitgaande van de detectielimieten de concentratiegrenswaarden voor broomhoudende POP's niet wordt overschreden. Voor fluor ligt de detectielimiet te hoog om een uitspraak te doen. Voor chloorhoudende POP's zijn bij de toetsing de bestrijdingsmiddelen niet meegenomen, omdat deze niet worden toegepast in plastics en niet wordt verwacht dat deze stoffen gevormd zouden kunnen worden tijdens het pyrolyseproces.

Voor de overige chloorhoudende stoffen blijkt dat bij de gemeten chloorgehalten in de verschillende fracties van de ruwe pyrolyse olie, de omgerekende concentratiegrenswaarden voor de meeste chloorhoudende POP's worden overschreden behalve voor de SCCP's (Short-chain chlorinated paraffins). Zeb et al. (2023) vermeldt naast de gemeten gehalten voor ruwe pyrolyse-olie eveneens de gehalten in drie aardolieproducten te weten nafta, diesel en ruwe aardolie. Voor deze

aardolieproducten geldt dat de gemeten chloorgehalten hoger liggen dan de teruggerekende concentratiegrenswaarden voor polychlooraftalenen (PCN's) en dioxinen.

Wanneer de gemeten concentraties (Tabel 5.6) worden getoetst aan bijlage I van de POP-verordening (zie Tabel 5.5) dan blijkt het volgende. Voor broom blijkt dat uitgaande van de detectielimieten de UTC-grenswaarden voor broomhoudende POP's niet wordt overschreden.

Voor fluor ligt de detectielimiet in het onderzoek van Zeb et al., 2023 te hoog om een uitspraak te doen over het wel of niet voldoen aan de UTC-grenswaarden van PFOA en PFHxS.

Voor chloorhoudende stoffen blijkt dat bij de gemeten chloorgehalten in de verschillende fracties van de ruwe pyrolyse olie, de omgerekende UTC-grenswaarde voor pentachloorfenol en hexachloorbenzeen kan worden overschreden.

Toetsing aan acceptatiegrenswaarden

De gemeten gehalten worden verder vergeleken met acceptatiegrenswaarden. De acceptatiegrenswaarden liggen in de bandbreedte van 10 – 3 ppm. De gemeten chloorgehalten liggen ruim boven de open markt acceptatiegrenswaarden van 10 ppm. Uitgaande van een acceptatiegrenswaarde van 10 ppm chloor kunnen er potentieel nog zo veel dioxines en PCN's aanwezig zijn dat de gehalten hoger liggen dan de concentratiegrenswaarden voor POP-houdend afval. Bij 3 ppm zijn alleen dioxines mogelijk nog problematisch.

Conclusie

Voor de ruwe pyrolyse-olie en de daarvan afgeleide oliefracties op basis van vacuümdestillatie kan niet worden uitgesloten dat de grenswaarden voor POP's worden overschreden. Dat geldt voor specifiek voor de chloorhoudende en fluorhoudende POP's. Het gaat om een indicatie van een mogelijke overschrijding, omdat het betreffende element ook in andere organische en anorganische verbindingen aanwezig zijn, waarvoor bijvoorbeeld geen grenswaarde van toepassing is of een veel hogere waarde.

De bevindingen zijn een aanleiding om verdere analyses te doen naar de aanwezigheid van betreffende verbinding(en) en duidt eveneens op de noodzaak om ruwe pyrolyse-olie na te behandelen om het chloorgehalte te verlagen tot het gewenste niveau.

5.3. Experimentele studies van pyrolyse van kunststofafval

5.3.1. Resultaten interviews

BASF heeft een meetprogramma opgezet en de conclusies zijn publiek toegankelijk gemaakt.^{19F²⁴} Alle stromen die vrijkomen bij pyrolyse, zijn onderzocht, op aanwezigheid van 85 stoffen:

- dioxinen en furanen, (17 chloorhoudende en 17 broomhoudende verbindingen);
- PCB's (12 dioxineachtige PCB's and 6 niet-dioxineachtige PCB's);

²⁴ <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling/lca-for-chemcycling>

- PAK's (16 PAK van US EPA lijst + Benzo[e]pyreen
Benzo[j]fluorantheen;
- metalen (15).

Tot nu toe zijn meer dan 10 monsters van pyrolyse-olie onderzocht afkomstig van gemengd kunststofafval en afgedankte autobanden. De meetwaarden van gechlorideerde en gebromeerde dioxinen en furanen zijn vergeleken met de nationale Duitse wetgeving (ChemVerbotsV). Uit de analyse blijkt dat deze niet worden overschreden. Voor de andere stoffen zijn de conclusies minder duidelijk. De meetresultaten van de chemische analyses zijn niet openbaar gepubliceerd en daarom niet in dit rapport beoordeeld.

5.3.2. Resultaten literatuuronderzoek

Inleiding

In de wetenschappelijke literatuur zijn publicaties te vinden van onder meer Kusenberg et al. (2022), Zeb et al. (2023), Thi et al. (2021), Giri et al. (2024), Liu et al. (2023) en Brunetti et al. (2023) over experimentele onderzoeken van de pyrolyse van kunststofafval. Daarbij zijn verschillende samenstellingen van kunststofafval beproefd zoals polypropyleen (PP) kunststofafval, polyethyleen (PE) kunststofafval en kunststofafval van een mengsel van beide polyolefinen PE en PP, *mixed rigid polyolefin fraction* (MPO). Het kunststofafval bevat in deze voorbeelden ook andere kunststofsoorten zoals PS, PVC, PET, PA, EVA, EVOH, PVC in een bandbreedte tussen 0,1 en 2 massaprocent. Het kunststofafval is voorafgaand aan de pyrolyse zoveel mogelijk op dezelfde wijze behandeld als de wijze waarop het in de praktijk op grote schaal gebeurt. De gangbare voorbehandelingsstappen staan toegelicht in 2.1.

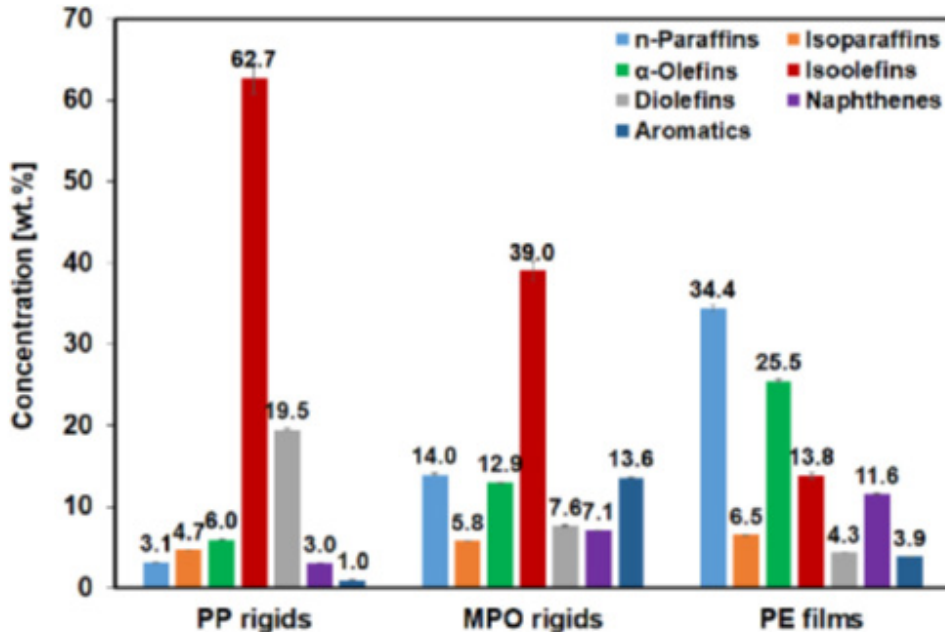
We lichten de belangrijkste bevindingen kort toe, waarbij we aandacht geven aan het onderzoek naar de massaverhouding van de te onderscheiden verzadigde en onverzadigde koolwaterstoffenfracties, en het onderzoek naar de aard en hoeveelheid van (zeer zorgwekkende) stoffen in de ruwe pyrolyse-olie.

De metingen in de experimentele onderzoeken zijn met verschillende analysemethoden uitgevoerd. Er zijn instrumentele analysetechnieken toegepast waaronder GCxGC-FID en GCxGC-MS voor kwantificering en kwalificering van de koolwaterstoffen. Daarbij zijn ook voor stikstof en zwavel selectieve detectoren in de meetsystemen gebruikt voor de meting van organostikstof – en organozwavelverbindingen. CIC is gebruikt voor de kwantitatieve analyse van halogenen zoals chloor, broom en fluor. De kwantitatieve elementenanalyse waaronder de zware metalen is uitgevoerd met ICP-MS. De elementenanalyse van metalen en halogenen is uitgevoerd met XRF.

Chemische samenstelling ruwe pyrolyse-olie

In de experimentele onderzoeken van onder meer Kusenberg et al. (2022) zijn metingen verricht van de massaverhouding van verschillende koolwaterstoffenfracties. Dit betreft de metingen van ruwe pyrolyse-olie verkregen na pyrolyse van PP, PE en MPO kunststofafval.

In figuur 5.2 staat de koolwaterstoffsamenstelling van de ruwe pyrolyse-olie van de studie van (Kusenber, Zayoud et al., 2022) weergegeven.



Figuur 5.2 Chemische samenstelling van de koolwaterstoffen in de ruwe pyrolyse-olie kwantitatief geanalyseerd met GCxGC-FID Bron: (Kusenber, Zayoud et al., 2022; Kusenber et al., 2022)

Het aandeel verzadigde koolwaterstoffen zoals paraffinen, isoparaffinen en naftenen in de pyrolyse-olie van PP (somgehalte 10,8%) is aanzienlijk kleiner dan die van PE (somgehalte 52,5%). Voor MPO ligt het somgehalte met 26,9% tussen beide waarden in. Daar staat tegenover dat het somgehalte van olefinen ofwel onverzadigde koolwaterstoffen duidelijk hoger is in de olie van PP en MPO. In de olie van MPO zien we verder het relatief hoogste gehalte aan aromaten met 13,6% tegen 1,0% (PP) en 3,9% (PE).

Pyrolyse-olie met te hoge gehalten olefinen moeten als *feedstock* in een nafta-stoomkraker tot een maximaal tolerantiegehalte van 2% worden teruggebracht (Kusenber, 2023). De drie ruwe pyrolyse-oliën bevatten aanzienlijk hogere gehalten van de som van α-, β- en iso-olefinen en in het specifieke geval van de MPO-olie het gehalte aromaten. Het verlagen van dit totaalgehalte is te realiseren door *hydrotreatment* (of door verdunning met nafta-olie). In relatie tot het onderzoek naar ZZS in de pyrolyse-olie is te verwachten dat vooral monocyclische aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen, cumeen, en polycyclische aromatische koolwaterstoffen, zoals indeen, quinoline, en andere PAK's in de aromatische koolwaterstoffenfractie aanwezig zullen zijn. In het onderzoek van Liu et al. (2023) is de aanwezigheid van chloorbenzenen aangetoond (5 mg/kg in de pyrolyse-olie).

Het is mogelijk dat door *catalytic hydrotreatment*, maar zeker door verdunning met naftaolie de ZZS-concentraties zullen afnemen voor de *feedstock* in de nafta-stoomkraker.

Proces belemmerende stoffen

Op grond van de experimentele studies van Kusenberg et al. (2022), Zeb et al. (2023), Dao Thi et al. (2021), Giri et al. (2024) en Brunetti et al. (2023) is aangetoond dat de chemische samenstelling van ruwe pyrolyse-olie concentraties belemmerende stoffen bevat met hetero-atomen, zoals halogenen (waaronder chloor), metalen, zuurstof, zwavel, fosfor en stikstof. Het gaat om een grote verscheidenheid van chemische stoffen met bovengenoemde hetero-atomen verdeeld in verschillende, voor het merendeel, organische stofgroepen. De gemeten concentraties van de hetero-atomen in de pyrolyse-olie overschrijden grotendeels de in Tabel 5.3 genoemde acceptatiegrenswaarden van de feedstock voor het kraakproces. In Tabel 5.7 zijn de gevonden meetwaarden van heteroatomen weergegeven.

Tabel 5.7 Meetwaarden van heteroatomen in ruwe pyrolyse-olie van PP, PE en MPO kunststofafval uitgedrukt in ppm (Kusenberg, Zayoud et al., 2022)

	Acceptatie grenswaarde (ppm)	PE-olie (ppm)	PP-olie (ppm)	MPO-olie (ppm)
O	100	2100	<1000	<1000
N	100 (lichte nafta)	40	29	1144
	2000 (zware nafta)	40	29	1144
S	500	<500	<500	<500
Cl	3	143	137	474
F	2	<LOD	<LOD	<LOD
Br	geen	22	<LOD	<LOD
P	0,5	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.; niet bepaald

(a) Voor de verschillende metalen in de ruwe pyrolyse-olie is vastgesteld dat As, Ca, Cu, Fe, Na, Ni, Hg, Pb, Si en V de acceptatiegrenswaarden van de *feedstock* van een nafta-stoomkraker overschrijden. Voor Hg en As geldt dat de acceptatiegrenswaarden lager zijn dan de corresponderende LOD (limit of detection) van het metaal zodat een toetsing niet goed mogelijk is.

Volgens Kusenberg, Zayoud, et al. (2022) zijn O, Cl, Fe, Na, Si de meest proces-kritische belemmerende stoffen in de pyrolyse-olie, waardoor een extra bewerking van de ruwe pyrolyse-olie voorafgaand aan het voeden van de nafta-stoomkraker noodzakelijk is.

Ftalaten / ftalaatesters

In de theoretische beschouwing over de pyrolytische degradatie van ftalaatesters in paragraaf 5.1.1. is een vrijwel volledige afbraak te verwachten bij een temperatuur van 350 tot 550°C gedurende 30 minuten. Torres et al (2024) tonen in hun experimentele studie over de thermische afbraak van 17 ftalaatesters aan dat rond 550°C de helft van de ftalaatesters nog in tact zijn bij een relatief korte verblijftijd van een 0,5 minuut. Hieruit blijkt dat bij een gekozen temperatuur vooral de verblijftijd grote invloed heeft op het verloop van de thermische degradatie van de ftalaatesters. De onderzoekers hebben ook laten zien dat er andere stoffen worden gevormd uit de ftalaatesters die zijn afgebroken. Dit is in paragraaf 5.1.2. toegelicht. De bevindingen van de experimentele studie tonen aan dat ftalaten in ruwe pyrolyse-olie worden afgebroken waarbij er andere stoffen worden gevormd.

Vanwege de verwachting dat een onvolledige afbraak van ftalaten bij lagere temperatuur en kortere verblijftijden tijdens de pyrolyse van kunststofafval mogelijk is, zijn metingen van ZZS-ftalaten in ruwe pyrolyse-olie aan te bevelen.

Dioxines

De vorming van polychloordibenzodioxinen en -furanen (PCDD's en PCDF's) en de aanwezigheid in de vaste fractie is aangetoond bij pyrolyse van (zuiver) PVC (McNeill et al., 1998). Dit maakt dat de vorming van PCDD's en PCDF's mogelijk is tijdens de pyrolyse van gemengd kunststofafval, waarin PVC-fracties kunnen vóórkomen. Er zijn tijdens het literatuuronderzoek geen publicaties gevonden waarmee dit kon worden bevestigd.

Metalen

Wat betreft de metalen en hun verbindingen is een (uitgebreide) uitwerking in paragraaf 5.3.3. gegeven inclusief het effect van nabehandeling van ruwe pyrolyse-olie op de metaalgehalten.

5.3.3. *Lot van ZZS in de nabehandeling van het pyrolyseproces*

In de experimentele onderzoeken is het effect van verschillende nabehandelingstechnieken onderzocht zoals *catalytic hydrotreatment*, diepte- en membraanfiltratie, sorptie, (vacuüm)destillatie en vloeistofextractie. Daarbij is aangetoond dat een zuivering van de ruwe pyrolyse-olie mogelijk is met een factor 10 tot 100 lagere concentratie van proces belemmerende en verontreinigende stoffen (Brunetti et al., 2023). Dit kunnen ook zeer zorgwekkende stoffen zijn. Een combinatie van bewerkingstechnieken levert het hoogste zuiveringsrendement.

Hydrotreatment

Chloor-, broom- en fluorverbindingen in pyrolyse-olie worden bij hydrotreatment omgezet in respectievelijk waterstofchloride, waterstofbromide en waterstoffluoride gevolgd door afscheiding (absorptie) van deze gassen.

Uit openbare literatuur blijkt dat het totaal gehalte chloor (ruim) boven de detectielimiet in pyrolyse-olie aanwezig is. Broom en fluor komen veelal niet boven hun detectielimieten voor (Zeb et al., 2023). Hierbij ligt de detectielimiet van het totaalgehalte per halogeen in pyrolyse-olie in orde grootte op een concentratieniveau van 5 ppm. In een ander onderzoek is een broomconcentratie gemeten van 22 ppm in PE folies (Kusenbergh, Zayoud, et al., 2022).

Ook uit de interviews blijkt dat chloor het meest dominant aanwezig is ("soms tot honderden ppm"). Volgens onderzoeken van een van de chemische bedrijven, is broom meestal <LOD en fluor meestal <10 ppm, en gezamenlijk nooit meer dan 20 ppm (bron: interviews). Dit ligt overigens nog boven de UTC-concentratiegrenswaarde van fluor (zie Tabel 5.5).

Chloor en broom zijn reactiever en makkelijkst te verwijderen via hydrotreatment. Het doel is daarbij de kwaliteit te halen die voldoet aan de specificatie van de kraker (bron: interviews).

Dieptemembraanfiltratie

In het onderzoek van Kusenberget al. (2023) is als voorbeeld het effect van *diepte(membraan)filtratie* bestudeerd op het gehalte aan metalen. Het grootste deel van het totaal van de metalen komt voor als anorganische metaalverbindingen in onopgeloste deeltjes in de ruwe pyrolyse-olie. Slechts een klein deel komt als oplosbare organometaalverbindingen voor in de olie. De aanname in dit experimenteel onderzoek is dat de metaalgehalten van de ruwe pyrolyse-olie substantieel kunnen worden verlaagd als een aanzienlijk aandeel van onopgeloste deeltjes in de olie met filtratie kan worden verwijderd. De gehalten van veel metalen in ruwe pyrolyse-olie overschrijden de door de industrie vastgestelde acceptatiegrenswaarden van de *feedstock* van de nafta-stoomkraker. Dit betekent dat zoals eerder in dit rapport is gemeld een nabehandeling van ruwe pyrolyse-olie nodig is. Volgens Kusenberget al. (2023) spelen aanwezige metaalgehalten in de *feedstock* van een nafta-stoomkraker een grote rol in de cokesvorming van onderdelen van de stoomkrakerinstallatie en de verontreiniging van de gebruikte katalysatoren. Een verlaging van het gehalte metalen zal een gunstig effect hebben op een vermindering van cokesvorming en contaminatie van de katalysatoren.

In het experimentele onderzoek is ruwe pyrolyse-olie van gemengd kunststofafval met hoofdbestanddelen PE en PP behandeld met drie verschillende filtermedia, te weten membranen van cellulose (9 tot 20 μm), diatomeeënaarde (5 tot 12,5 μm) en polymeerhars (2,5 tot 4 μm). Hiervoor is de ruwe pyrolyse-olie onder verhoogde druk door de filters geleid. De metaalgehalten zijn kwantitatief gemeten met inductief gekoppelde plasma optische emissiespectrometrie (ICP-OES). De verzamelde filterresiduen ofwel het totaalstof (*total suspended particles -TSP-*) zijn aan de hand van scanning-elektronenmicroscopie (SEM) gekoppeld met energie dispersieve Röntgen fluorescentiespectrometrie (EDXRF) onderzocht op de metalen en hun vóórkomen ofwel speciatie. Het blijkt dat ruwe pyrolyse-olie effectief kan worden gezuiverd van de metalen en hun verbindingen. De bandbreedte van het zuiveringseffect in de pyrolyse-olie is 81,5% (fijn filter) tot 25% (grof filter) van het totaal aan metaalgehalten in de ruwe pyrolyse-olie.

In Tabel 5.8 is het overzicht van de gemeten metaalgehalten en de somgehalten van de ruwe pyrolyse-olie en de drie verschillende filtraten gegeven. Hoewel voor de meeste metalen na filtratie over het fijnste filtermedium (< 2,5 μm) een verlaging van de gehalten is aangetoond blijken de gehalten van vijf van in totaal negen metalen waarvoor acceptatiegrenswaarden gelden deze nog te overschrijden. Hierbij is overigens niet duidelijk wat de invloed is van de meetonzekerheid.

Tabel 5.8 Gemeten metaalgehalten (ppm) met ICP-OES van ruwe pyrolyse-olie van gemengd polyolefinen kunststofafval en drie filtraten op basis van dieptemembraanfiltratie met verschillende filtermedia (grof-, medium- en fijnfilter). ZZS-metalen zijn vet gedrukt. Grijs gearceerd zijn de elementen waarvoor een acceptatiegrenswaarde van toepassing is.

Element	Industrie acceptatiegrenswaarde (ppm)	Ruwe pyrolyse-olie (ppm)	Groffilter (9-20µm) (ppm)	Mediumfilter (5-12,5µm) (ppm)	Fijnfilter (2,5-4µm) (ppm)
Aluminium (Al)		12,37	12,37	8,41	2,56
Arseen (As)	0,005	0,31	0,24	0,22	0,12
Calcium (Ca)	0,5	16,75	13,25	5,07	2,08
Cadmium (Cd)		0,17	0,15	0,15	<0,01
Kobalt (Co)		0,11	0,35	0,78	0,09
Chroom (Cr)		1,81	1,89	2,06	1,65
Koper (Cu)	50	3,73	4,87	1,57	0,87
IJzer (Fe)	0,001	6,57	5,81	3,54	1,42
Magnesium (Mg)		0,56	0,63	0,84	0,24
Mangaan (Mn)		0,06	0,03	0,03	<0,01
Natrium (Na)	0,125	18,83	10,29	6,98	1,72
Nikkel (Ni)	100	0,15	<0,01	<0,01	<0,01
Lood (Pb)	0,05 - 0,1	0,11	<0,01	<0,01	<0,01
Antimoon (Sb)		2,10	0,50	1,62	0,83
Seleen (Se)		0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Silicium (Si)	0,5 - 1	2,00	1,38	<0,04	0,59
Strontium (Sr)		0,11	0,13	0,04	<0,02
Titanium (Ti)		0,24	0,16	0,18	0,14
Tallium (Tl)		0,17	<0,01	<0,01	<0,01
Vanadium (V)	0,05	0,10	<0,01	<0,01	<0,01
Zink (Zn)		8,54	7,19	8,54	1,31
somgehalte		74,82	59,22	40,03	13,61

Bron: Kusenberg et al. (2023)

In de experimentele onderzoeken is geen informatie over metingen gevonden waarbij één of een combinatie van nabehandelingstechnieken van de ruwe pyrolyse-olie resulteert in de vorming van nieuwe ZZS. Uitgezonderd (*catalytic*) *hydrotreatment* zijn de overige in dit rapport genoemde nabehandelingstechnieken fysische processen. Bij deze processen is het niet waarschijnlijk dat de integriteit van de te zuiveren stoffen of overige aanwezige stoffen in de pyrolyse-olie verandert. *Catalytic hydrotreatment* is een chemische reactie waarbij door additie van waterstof de integriteit van de stoffen verandert. Het doel van *hydrotreatment* is het verlagen van belemmerende stoffen, waaronder ook chloor (en dus mogelijke ZZS-verbindingen). *Hydrotreatment* kan dus resulteren in minder ZZS in de ruwe pyrolyse-olie. Omgekeerd is

het niet uitgesloten dat ZZS kunnen ontstaan. Dit is in deze studie niet verder onderzocht.

Destillatie

Nafta en de met nafta vergelijkbare destillatiefraction van ruwe pyrolyseolie heeft een bepaald kookpuntbereik. Het is lastig om SVHC's of ZZS op basis van kookpuntbereik (volledig) uit te sluiten. De mate van scheiding op basis van het kookpunt hangt samen met hoe het destillatieproces is ingericht (het aantal schotels en reflux). Wel is het zo dat er een zekere mate van zuivering zal plaatsvinden omdat het gehalte van een stof hoger zal zijn in de fractie waarbinnen het kookpunt van een stof valt. Het feit dat het kookpunt van een stof buiten het kookpuntbereik van een bepaalde destillatiefraction valt wil echter nog niet zeggen dat deze stof daarin niet aanwezig is. Het is dus de vraag of de scheidende werking van destillatie groot genoeg is om tot zeer lage toelaatbare concentraties te komen.

Concentratiegrenswaarden voor ZZS in producten en afval, zijn voor sommige ZZS namelijk zeer laag: 10 ppm voor PCN's en 50 ppm voor PCB's. Bij deze concentraties is het lastig om op basis van kookpunt uit te sluiten dat ze beneden deze gehalten aanwezig zijn in een bepaalde destillatiefraction. Een andere complicerende factor in de beoordeling van het effect van destillatie op de aanwezigheid van ZZS in de verschillende destillatiefractionen is de grote bandbreedte in kookpunten van de mogelijk aanwezige ZZS. Deze bandbreedte is ook aanwezig binnen de verschillende groepen van ZZS zoals PCN's, PCB's en PAK's. Om het effect van destillatie te kunnen beoordelen is een nauwkeurig beeld nodig van de gehalten aan individuele verbindingen van ZZS in ruwe pyrolyseolie.

Het is dus moeilijk in te schatten wat het effect van destillatie zal zijn op de kwaliteit van pyrolyseolie als het gaat om aanwezigheid van ZZS.

Onderzoek naar de samenstelling van de verschillende destillatiefractionen van ruwe pyrolyseolie kan meer inzicht geven. Door Zeb et al. (2023) is onderzocht wat het effect van destillatie is op de aanwezigheid van metalen, halogenen en heteroatomen in verschillende destillatiefractionen van ruwe pyrolyseolie. Wat betreft metalen wordt geconcludeerd dat deze de neiging hebben ze te concentreren in de bodemfraction en de vaste fraction die achterblijft na destillatie. Organometaalverbindingen kunnen vervluchtigen en in lichtere (midden en licht) fractionen terecht komen. Deze fractionen bevatten nog metalen en elementen zoals silicium, aluminium, zink, natrium, ijzer en koper. Voor de aanwezigheid van chloor is het effect van destillatie minder duidelijk. Het gehalte aan chloor is hoger in het vast residu (char) maar er is geen duidelijk trend zichtbaar voor de verschillende destillatiefractionen. Zuurstof en stikstof komen naar verhouding meer voor in de lichte destillatiefraction.

Conclusie

Op basis van de geraadpleegde wetenschappelijke publicaties en de informatie uit de interviews met de belangrijkste bedrijven in Nederland die zich bezighouden met de ontwikkeling en de toepassing van chemische recycling van kunststofafval, ontstaat een beeld van de aard en hoeveelheid van ZZS in de ruwe pyrolyseolie. Dit beeld is op het niveau van individuele stoffen niet volledig en niet nauwkeurig te geven, omdat er geen chemische analyses (ZZS) zijn gepubliceerd. Tijdens de

interviews is meer informatie gedeeld, echter dit is grotendeels vertrouwelijke informatie en daar zijn geen analyseresultaten in gedeeld.

De beschikbare informatie gaat vooral over proces belemmerende stoffen, SVHC- en POP-stoffen.

Op grond van gemeten heteroatomen van zuurstof, stikstof, zwavel, metalen en halogenen zoals chloor en broom in pyrolyse-olie, is ruwe pyrolyse-olie een complex mengsel van diverse koolwaterstoffracties en ook ZZS.

Tabel 5.9 geeft een overzicht van mogelijk aanwezige ZZS in ruwe pyrolyse-olie van gemengd kunststofafval. De lijst met stoffen is niet uitputtend. Ze zullen naar verwachting voor het merendeel ook in de nabehandelde pyrolyse-olie voorkomen. De concentraties in de olie zouden eventueel door combinatie van één of meer nabehandelingstappen een factor 10 tot 100 lager kunnen zijn dan die van de ruwe pyrolyse-olie. Maar ook hier zijn er weinig publiek toegankelijke onderzoeksresultaten beschikbaar. Het overzicht benoemt de verschillende stofgroepen die in de ruwe pyrolyse-olie voorkomen en waar mogelijk binnen de stofgroepen ook voorbeelden van subgroepen of individuele stoffen.

Tabel 5.9 Overzicht (niet uitputtend) mogelijk aanwezige zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) in ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie van gemengd polyolefinen kunststofafval op basis van literatuur en experimentele studies ^{k)}.

stof(sub)groepen en individuele stoffen	CASnr.	bron van literatuur ^j	hetero-atomen	relevante wetgeving
<i>organochloorverbindingen</i>				
(poly)chloorbenzenen ^{a)}		theor. en exp.	chloor	POP; bijlage I en IV
Benzylchloride	100-44-7	theor. en exp.	chloor	CLP; bijlage 6 tabel 3
Vinylchloride	75-01-4	theoretisch	chloor	REACH; bijlage XVII CLP; bijlage 6 tabel 3
PCDD/PCDF (polychloor dioxinen/furanen)		theor. en exp.	chloor	POP; bijlage IV
chlooralkanen ^{b)}		experimenteel	chloor	POP; bijlage I en IV
polychloorbifenylen ^{c)}	1336-36-3	theoretisch	chloor	POP; bijlage I en IV CLP; bijlage 6 tabel 3
polychloorfenolen ^{d)}		theor. en exp.		POP; bijlage I
<i>organobroomverbindingen</i>				
PBDD/PBDF ^{j)} (polybroom dioxinen/furanen)		theoretisch	broom en zuurstof	
polybroombifenylen ^{e)}	59536-65-1	theoretisch	broom	POP; bijlage I en IV REACH; bijlage XVII
Polybroomfenolen		theoretisch	broom zuurstof	
<i>organofluorverbindingen</i>				
polyfluor dioxinen/furanen		theoretisch	fluor	
PFAS		theoretisch	fluor, zwavel, stikstof, zuurstof, fosfor	
PFOA ^{f)}	335-67-1	theoretisch	Fluor, zuurstof	POP; bijlage I en IV REACH; kandidaatlijst SVHC CLP; bijlage 6 tabel 3
PFOS ^{g)}	1763-23-1	theoretisch	Fluor, zuurstof, zwavel	POP; bijlage I en IV CLP; bijlage 6 tabel 3
<i>monocyclische aromatische koolwaterstoffen (alkylbenzenen)</i>				
benzeen	71-43-2	theor. en exp.		REACH; bijlage XVII CLP; bijlage 6 tabel 3
cumeen (isopropylbenzeen)	98-82-8	theor. en exp.		CLP; bijlage 6 tabel 3
Indeen	95-13-6	theor. en exp.		
<i>polycyclische aromatische koolwaterstoffen</i>				
16 EPA-PAK				

stof(sub)groepen en individuele stoffen	CASnr.	bron van literatuur ^j	hetero-atomen	relevante wetgeving
naftaleen	91-20-3	theor. en exp.		CLP; bijlage 6 tabel 3
acenaftyleen	208-96-8	theor. en exp.		
acenaftteen	83-32-9	theor. en exp.		
fenantreen	85-01-8	theor. en exp.		REACH; kandidaatlijst SVHC
fluoreen	86-73-7	theor. en exp.		
antraceen	120-12-7	theor. en exp.		REACH; kandidaatlijst SVHC
Pyreen	129-00-0	theor. en exp.		REACH; kandidaatlijst SVHC
fluorantheen	206-44-0	theor. en exp.		REACH; kandidaatlijst SVHC
benzo(a)antraceen	56-55-3	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; kandidaatlijst SVHC
chryseen	218-01-9	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; kandidaatlijst SVHC REACH; bijlage XVII
benzo(a)pyreen	50-32-8	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; kandidaatlijst SVHC REACH; bijlage XVII
benzo(b)fluorantheen	205-99-2	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; bijlage XVII
benzo(k)fluorantheen	207-08-9	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; kandidaatlijst SVHC REACH; bijlage XVII
indeno(1,2,3-cd)pyreen	193-39-5	theoretisch		
benzo(ghi)peryleen	191-24-2	theoretisch		REACH; kandidaatlijst SVHC
dibenzo(ah)antraceen	53-70-3	theoretisch		CLP; bijlage 6 tabel 3 REACH; bijlage XVII
alkylfenolen				
nonylfenolen ^{h)}			zuurstof	REACH; bijlage XIV REACH; bijlage XVII
6,6'-di-tert-butyl-2,2'-methylenedi-p-cresol	119-47-1	theoretisch	zuurstof	REACH; bijlage XIV REACH; bijlage XVII CLP; bijlage 6 tabel 3
organostikstofverbindingen ^a				
quinoline (stikstofhoudende PAK)	91-22-5	experimenteel	stikstof	CLP; bijlage 6 tabel 3
aromatische aminen ⁱ⁾		experimenteel	stikstof, chloor, zuurstof	REACH; bijlage XVII
organozwavelverbindingen				
benzothiazolen				

stof(sub)groepen en individuele stoffen	CASnr.	bron van literatuur^j	hetero-atomen	relevante wetgeving
2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	3846-71-7	theoretisch	zuurstof stikstof	REACH; bijlage XIV
5-Chloor-2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	3864-99-1	theoretisch	zuurstof stikstof chloor	REACH; bijlage XIV
2-(3,5-di-tert-amyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	25973-55-1	theoretisch	zuurstof stikstof	REACH; bijlage XIV
2-(3-sec-butyl-5-tert-butyl-2-hydroxyfenyl) benzotriazool	36437-37-3	theoretisch	zuurstof stikstof	REACH; bijlage XIV
cadmiumverbindingen		experimenteel	metalen	REACH; bijlage XVII
loodverbindingen		experimenteel	metalen	REACH; bijlage XVII
chrom (VI)verbindingen		theoretisch	metalen	
kwikverbindingen		experimenteel	metalen	REACH; bijlage XVII
arseenverbindingen		experimenteel	metalen	REACH; bijlage XVII
nikkelverbindingen		experimenteel	metalen	REACH; bijlage XVII
<i>aldehyden en ketonen</i>				
formaldehyde	50-00-0	theoretisch	zuurstof	CLP bijlage 6 tabel 3
aceetaldehyde	75-07-0	theoretisch	zuurstof	CLP bijlage 6 tabel 3
<i>ZZS-ftalaten (ftalaatesters)</i>				
bis(2-ethylhexyl)ftalaat, DEHP	117-82-8	Theoretisch en experimenteel	zuurstof	REACH; bijlage XIV CLP; bijlage 6 tabel 3
dibutylftalaat, DBP	84-74-2	Theoretisch en experimenteel	zuurstof	REACH; bijlage XIV CLP; bijlage 6 tabel 3
benzylbutylftalaat, BBP	85-68-7	Theoretisch en experimenteel	zuurstof	REACH; bijlage XIV CLP; bijlage 6 tabel 3
diisobutylftalaat, DiBP	84-69-5	Theoretisch en experimenteel	zuurstof	REACH; bijlage XIV CLP; bijlage 6 tabel 3

- a) pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen in POP verordening
b) C10 – C13 chlooralkanen in POP verordening
c) betreft 27 individuele PCB van in totaal 209 PCB in POP verordening
d) pentachloorfenol en zijn zouten en esters
e) hexabroom - 1-1' - bifenyl (CASnr. 36355-01-8) in POP verordening
f) PFOA en zijn zouten en PFOA-gerelateerde stoffen
g) PFOS als (metaal)sulfonaten, halide, amide en andere derivaten (inclusief polymeren)
h) stoffen met een lineaire en/of vertakte alkylketen met negen koolstofatomen covalent gebonden met in positie 4 aan fenol, geëthoxyleerd, omvattende UVCB- en goed gedefinieerde stoffen, polymeren en homologen, die elk van de individuele isomeren en/of combinaties daarvan omvatten
i) 2-naftylamine (CASnr. 91-59-8 en 2-naftylaminechloride (CASnr. 210-313-6) en hun zouten) staan in REACH bijlage XVII
j) Gebromeerde brandvertragers in kunststoffen zoals polybroomdifenylethers worden omgezet in polybroom dioxinen/furanen bij verbrandingsprocessen.
k) De ZZS staan in de tabel op grond van:
a) theoretische beschouwing van informatie in publicaties over degradatie, reactiekinetiek en de vorming van stoffen tijdens de pyrolyse van gemengd kunststofafval en het (mogelijk) vóórkomen in de ruwe pyrolyse-olie (zie 5.1)
b) wetenschappelijke publicaties van experimentele studies op laboratoriumschaal over gemeten ZZS in ruwe pyrolyse-olie. Het gaat om de publicaties genoemd in hoofdstuk 4 en 5 van dit RIVM rapport. De uitkomsten van de interviews met bedrijven horen daarbij (zie 5.2)

5.4. Kwaliteit pyrolyse-olie ten opzichte van nafta olie

Op basis van literatuuronderzoek is informatie verzameld over de chemische samenstelling van de ruwe – en nabehandelde olie van de pyrolyse van kunststofafval waarin polyolefinen zoals PE en PP hoofdbestanddelen zijn. Er is informatie beschikbaar over de verschillende stofgroepen van verzadigde en onverzadigde koolwaterstoffen zoals paraffinen, isoparaffinen, naftenen, olefinen en aromaten en hoe deze zich verhouden in de ruwe pyrolyse-olie. Verder is er vooral een kwalitatief beeld verkregen van de complexiteit en de verscheidenheid aan stofgroepen en/of individuele verontreinigende stoffen in de pyrolyse-olie. Dit zijn hoofdzakelijk organische stoffen waarin heteroatomen zoals chloor, broom, fluor, (zware) metalen, zuurstof, stikstof, zwavel en fosfor in de molecuulstructuren van de verontreinigende stoffen voorkomen. We verwachten dat een deel van deze stoffen ook ZZS zijn.

De volgende paragrafen geven meer duidelijkheid in de overeenkomst en het verschil van de kwaliteit van ruwe pyrolyse-olie en nafta-olie. Dit doen we met een toelichting van fysische en chemische eigenschappen (5.4.1.) en over de aard en hoeveelheid van vóórkomende ZZS (5.4.2.).

5.4.1.

Nafta-olie versus pyrolyse-olie: fysische en chemische eigenschappen

Uit informatie van de *American Petroleum Institute (API)* is een kenmerkende samenstelling van nafta-olie in de verschillende stofgroepen van koolwaterstoffen toegelicht (zie Tabel 5.10). Het gaat daarbij om de onderlinge verhouding uitgedrukt in massaprocenten. De chemische samenstelling is bepaald op basis van een chemische analyse volgens de ASTM methode (D6729). Deze samenstelling in koolwaterstoffenfracties is representatief voor nafta-olie ondanks enige variatie hierin die te verklaren is door de herkomst van de aardolie en de verschillen in productieprocessen van de aardolieraffinaderijen voor de productie van nafta-olie. De tabel bevat ter vergelijking de informatie over de koolwaterstoffenfracties uit paragraaf 5.3.

Tabel 5.10 Kenmerkende stofgroepen van koolwaterstoffen en hun onderlinge massaverhouding in nafta-olie en ruwe pyrolyse-olie.

	nafta-olie ^a	ruwe pyrolyse-olie ^b
Koolstof ketenlengte	C4 - C12	C6 - C32
koolwaterstoffenfractie	%(massa)	%(massa)
aromaten	13,7	1 - 14
iso-paraffinen	31,2	5 - 7
naftenen (cyclische paraffinen)	29,5	3 - 12
olefinen	5,0	43 - 88
paraffinen	18,9	8 - 41
oxygenates	0,0	n.b.
Niet geïdentificeerd	1,7	n.b.

a) Bron: <https://www.petroleumhvp.org/petroleum-substances-and-categories/gasoline>

b) Betreft olie van de pyrolyse van kunststofafval van PE-, PP- en MPO kunststofmengsels waarin tot circa 2 massaprocent overige kunststofsoorten (PS, PET, PA, EVA, EVOH, PVC) kunnen voorkomen (zie figuur 5.2)

Uit de massaverhouding van de koolwaterstoffenfracties blijkt dat het aandeel onverzadigde koolwaterstoffen zoals lineaire, vertakte en cyclische *olefinen* beperkt is tot circa 5 massaprocent. In paragraaf 5.3 is toegelicht dat ruwe pyrolyse-olie van kunststofafval van PP, PE of MPO mengsels aanzienlijk hogere gehalten olefinen bevat in een bandbreedte tussen 40% en 90%.

Het gehalte *aromaten* in de ruwe pyrolyse-olie van MPO kunststofafval is vergelijkbaar met die van nafta-olie, te weten rond 14 massaprocent. In de pyrolyse-olie van PE en PP kunststofafval is het gehalte aromaten relatief laag, te weten tussen 1 en 4 massaprocent (zie Figuur 5.2).

In Tabel 5.11 staat een overzicht van fysische eigenschappen zoals het kooktraject, vlammpunt, dichtheid, dampdruk, ontbrandingstemperatuur en viscositeit van nafta-olie. Niet van alle deze kenmerken is informatie gevonden.

Tabel 5.11 Fysische eigenschappen nafta-olie

Eigenschap	Eenheid	Nafta-olie ^a	Ruwe pyrolyse-olie ^b	
			PP	MPO
Kooktraject	°C	-1 - 240 30 - 200 ^c	67-473	65-403
Vlammpunt	°C	<0-47	n.b.	n.b.
Dichtheid bij 15°C Relatief absoluut	g/cm ³	0,64 - 0,82 0,62 - 0,87	0,82	0,84
Dampdruk bij 37,8°C Dampdruk bij 40°C	Kpa	4,1 - 160 163	n.b.	n.b.
Ontbrandings temperatuur	°C	275 - 445	n.b.	n.b.
Viscositeit bij 40°C bij -20°C	cSt	0,28 - 0,48 0,8	WAX	WAX

a) Bron: Concauwe rapport nr.6/10 (CONCAWE, 2010)

b) Bron: Zeb et al, 2023

c) Voor volledige marge in bandbreedte van koolstof ketens van nafta-olie, bron: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

5.4.2. Nafta-olie versus pyrolyse-olie: ZZS

Deze literatuurstudie richt zich op het verkrijgen van inzicht in de aard en omvang van aanwezige ZZS in de ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie van de chemische recycling van gemengd polyolefinen kunststofafval. Het overzicht van te verwachten ZZS in pyrolyse-olie is in tabel 5.9 gegeven. Dit betreft vooral informatie over de aard van de te verwachten ZZS. Over de omvang in termen van ZZS-concentraties in ruwe en behandelde pyrolyse-olie is geen goed inzicht verkregen, doordat er nauwelijks publicaties over metingen van individuele ZZS zijn gevonden. Voor de beoordeling van een einde-afval verklaring is het belangrijk om de aard en omvang van ZZS in pyrolyse-olie zo goed mogelijk te kunnen duiden. Hiervoor helpt het om de chemische samenstelling te vergelijken met de aard en omvang van de te verwachten ZZS in naftaolie.

In dit hoofdstuk is uitleg gegeven hoe nafta-olie wordt geproduceerd, wat de fysische en chemische eigenschappen van naftaolie zijn en welke

door de industrie gehanteerde acceptatiegrenswaarden van heteroatomen en elementen in naftaolie van toepassing zijn. Verder is toegelicht uit welke koolwaterstoffracties naftaolie is samengesteld, hoe deze zich verhouden en wat de relatie met ZZS kan zijn. We geven in deze paragraaf een beeld van de aard en omvang van te verwachten ZZS in nafta-olie. Daarmee zijn vervolgens de overeenkomsten en verschillen inzichtelijk met de informatie over ZZS in pyrolyse-olie in tabel 5.9.

Nafta-olie is een destillaat uit de aardolieraffinage met een koolstofketenlengte in een bandbreedte van 4 tot maximaal 13 koolstofatomen. De chemische samenstelling is in zekere mate variabel op het niveau van de individuele stoffen en is vooral bepaald door de herkomst van de aardolie die als grondstof dient voor de productie van naftaolie. Verder zijn de procestechnieken en procesparameters van de aardolieraffinage van invloed op de samenstelling van de nafta-olie. Ze kunnen verschillen per aardolieraffinaderij. Op grond van het productieproces van gefractioneerde destillatie van de ruwe aardolie kunnen een aantal stofgroepen van ZZS worden uitgesloten. Te noemen zijn organohalogeenvverbindingen met broom of fluor. Deze stofgroepen komen "van nature" niet in aardolie voor. In nafta-olie kunnen sporen van organochloorverbindingen voorkomen als gevolg van vervuiling in de productieketen²⁵. Verder kunnen metalen in anorganische en organische verbindingen grotendeels worden uitgesloten. Er is wel kans dat lichte organometaalverbindingen met kookpunten die vallen in het kooktraject van nafta-olie (van -1 tot 240°C) over destilleren in de naftaolie.

Metalen en hun verbindingen komen "van nature" voor in ruwe aardolie. Te noemen zijn natriumzouten en ijzeroxiden en verder oxiden en organoverbindingen van elementen die op sporenniveaus in aardolie voorkomen zoals aluminium-, titanium-, koper-, antimoon-, arseen-, cadmium-, calcium-, chroom-, cobalt-, kalium-, lood-, magnesium-, mangaan-, nikkel-, silicium-, vanadium-, zilver- en zinkverbindingen (Broekman & Bakker, 2016). Een aantal van de hier genoemde metalen en hun verbindingen zijn ZZS: chroom-, cadmium-, lood-, nikkel-, kobalt- en arseenverbindingen. We verwachten dat de concentraties in de nafta-olie zeer laag zijn en veelal onder de LOD (limit of detection) van de meetmethoden zullen vallen.

Stofgroepen met ZZS die in nafta-olie in meetbare hoeveelheden zijn te verwachten zijn; monocyclische aromaten zoals benzeen (kookpunt 80°C), cumeen (kookpunt 152°C) en indeen (kookpunt 181,6°C) en lichte polycyclische aromaten met kookpunten die binnen het kooktraject van naftaolie vallen zoals naftaleen (kookpunt 218°C) en quinoline (kookpunt 237,7°C). Benzeen, indeen, cumeen, naftaleen en quinoline kunnen tot 1 of 2 massaprocent in de nafta-olie voorkomen (American Petroleum Institute).

²⁵ <https://www.astm.org/d4929-22.html>

5.5. Conclusie

In dit hoofdstuk is getracht een zo nauwkeurig mogelijk beeld te geven van de te verwachten chemische samenstelling van ruwe pyrolyse-olie van kunststofafval met polyolefinen PP en PE als hoofdbestanddelen. Met de kennis over het vóórkomen van ZZS (additieven) in dit kunststofafval is theoretisch beredeneerd welke ZZS hiervan in de ruwe pyrolyse-olie te verwachten zijn op grond van de thermostabiliteit. Er is gekeken naar het lot van ftalaten, fenolen (bijv. bisfenol A), PAK's, aldehyden, PFAS, UV-stabilisatoren (bijv. benzotriazolen), (langketenige) alkylfenolen.

Uit de beschikbare studies naar de afbreekbaarheid van de stoffen (additieven) komt naar voren dat het temperatuurbereik voor pyrolyse voldoende hoog is en dus thermische afbraak plaatsvindt van bepaalde ZZS. Echter bij lage temperaturen (bij 350°C) geldt dat afbraak minder volledig is zoals voor de ftalaat DEHP. Hierbij dient te worden opgemerkt dat niet van alle beschouwde individuele ZZS volledige informatie is gevonden over de thermische stabiliteit.

Stoffen die volgens de PFAS-definitie vallen binnen de omvangrijke stofgroep PFAS breken onder de besproken pyrolyse-condities niet volledig af. Bij lage pyrolysetemperatuur zullen de concentraties van PFAS met langere koolstofketens in de pyrolyse-olie hoger zijn dan die bij hogere temperatuur. Tijdens de afbraak van PFAS kunnen fluorhoudende afbraakproducten ontstaan en nieuwe fluorhoudende stoffen worden gevormd die ook onder de PFAS-definitie kunnen vallen.

Naast additieven, zijn in hoofdstuk 4 de stofgroepen PAK's en metalen geselecteerd als mogelijk relevant voor kunststoffen. PAK's kunnen als vervuiling aanwezig zijn in zwart gekleurde kunststoffen. In de literatuur is vorming van PAK's omschreven en wordt de aanwezigheid van PS en PET genoemd als een belangrijke parameter voor de vorming van PAK's. De stoffen komen met name in de vaste fractie terecht. In de interviews is benoemd dat PAK's op ppm niveau in pyrolyse-olie aanwezig kunnen zijn. Er zijn geen analyseresultaten beschikbaar dus dit is niet te verifiëren.

In de theoretische beschouwing zijn er inzichten dat de vorming van nieuwe ZZS tijdens de pyrolyse mogelijk is. We noemen vooral benzeen, ZZS dioxines, polychloorbifenylen (PCB's), polychloornaftalenen (PCN's), ZZS gechloreerde benzenen waaronder chloorbenzeen en overige gechloreerde en gebromeerde koolwaterstoffen..

Tenslotte zijn in de theoretische beschouwing de acceptatiegrenswaarden van halogenen in ruwe pyrolyse-olie gebruikt voor een vertaalslag naar concentratiegrenswaarden van enkele POP-stoffen met chloor, broom en fluor. Hiervoor zijn berekeningen uitgevoerd. Op gelijke wijze is ook een vertaalslag gemaakt van de wettelijke grenswaarden van enkele POP stoffen naar grenswaarden van chloor, broom en fluor. Uit de berekeningen en op basis van gemeten chloorgehalten van pyrolyse-olie komt naar voren dat het niet uit te sluiten is dat chloorhoudende POP stoffen de grenswaarden van de POP verordening overschrijden. Dat geldt zowel voor grenswaarden voor chloorhoudende POP's van bijlage I (UTC-limits) als voor concentratiegrenswaarden voor chloorhoudende POP's in afval uit bijlage

IV. Voor de broomhoudende POP's zijn er geen indicaties van overschrijdingen te verwachten. Voor fluorhoudende POP's zijn detectielimieten van de gebruikte meetmethoden in de beschikbare studies te hoog om een inschatting te kunnen maken. Dit brengt het risico met zich mee dat deze stoffen in pyrolyse-olie aanwezig kunnen zijn in concentraties boven de UTC, maar niet wordt gesignaleerd.

In gepubliceerde experimentele studies is op basis van chemische analyse de samenstelling op elementniveau (chloor, broom, fluor) van de ruwe pyrolyse-olie onderzocht. Gemeten concentraties van chloor in pyrolyse-olie zijn 50 tot 500 ppm, afhankelijk van het type kunststofafval. In de beperkt beschikbare literatuur en volgens informatie uit de interviews verkregen, worden broom en fluor incidenteel gevonden boven detectielimiet.

Wat betreft dioxines in pyrolyse-olie zijn geen wetenschappelijke studies bekend die pyrolyse-olie hebben onderzocht. Één van de chemische bedrijven heeft wel resultaten gedeeld, echter ontbreken daarbij de onderliggende analyseresultaten.

Op basis van analytisch-chemisch onderzoek van de ruwe pyrolyse-olie en de nabehandelde pyrolyse-olie waarbij diverse instrumentele analysetechnieken zijn toegepast, blijkt dat het gehalte van onverzadigde koolwaterstoffen zoals α -, β - en iso-olefinen en aromaten na pyrolyse van kunststofafval met polyolefinen (PP, PE of MPO mengsels) in een bandbreedte ligt tussen grofweg 40% voor PE pyrolyse-olie en 90% voor PP pyrolyse-olie. Men hanteert een maximaal tolerantiegehalte van 2% onverzadigde koolwaterstoffen van de *feedstock* in een nafta-stoomkraker, zodat een aanzienlijke verlaging van het totaalgehalte van onverzadigde koolwaterstoffen nodig is. Dit is te realiseren door *hydrotreatment* of door verdunning met aardoliedestillaten zoals naftaolie in de verhouding binnen een bandbreedte van grofweg 1:20 tot 1:45. De koolstofketens van de aanwezige paraffinen, isoparaffinen, olefinen, naftenen en aromaten varieert in een bandbreedte van grofweg C₆ tot en met C₃₂. In relatie tot ZZS zullen de aromaten zeer waarschijnlijk benzeen, indeen, cumeen, PAK en quinoline bevatten. De noodzakelijke nabehandeling om de ruwe pyrolyse-olie voldoende geschikt te maken als *feedstock* heeft als effect dat ook de concentraties ZZS lager worden in de aromaten koolwaterstoffen fractie. Verder is aangetoond dat de ruwe pyrolyse-olie een grote verscheidenheid aan organische stoffen bevat met heteroatomen zoals metalen, halogenen, zuurstof, stikstof, fosfor en zwavel. Hierin sluiten we niet uit dat een deel hiervan als ZZS voorkomt. We bevelen daarom aan om de chemische samenstelling van ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie systematisch en voldoende nauwkeurig chemisch te analyseren op de aard en hoeveelheid van ZZS.

Voor een vergelijking van de kwaliteit van ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie met naftaolie kunnen we concluderen dat nafta-olie paraffinen, isoparaffinen, naftenen, olefinen en aromaten bevat met koolstofketens in een bandbreedte van C₄ tot en met C₁₂. *Nafta-olie* bevat met 5 massaprocent olefinen een aanzienlijk kleiner aandeel

onverzadigde koolwaterstoffen dan ruwe *pyrolyse-olie* met een fractie van 40 tot 90 massaprocent olefinen.

De aanwezigheid van metalen en zijn verbindingen in nafta-olie kan grotendeels worden uitgesloten. Er is wel kans dat lichte organometaalverbindingen met kookpunten die vallen in het kooktraject van nafta-olie (van -1 tot 240°C) over destilleren in de naftaolie. De concentraties zullen naar verwachting zeer laag zijn.

In nafta-olie kunnen sporen van organochloorverbindingen voorkomen als gevolg van vervuiling in de productieketen. De concentratie totaal chloor in ruwe pyrolyse-olie is hoger dan in nafta-olie. Op basis van literatuuronderzoek en het gebrek aan metingen (waarbij de soort chloorverbindingen en diens concentratie is vastgesteld) is de aanwezigheid van ZZS-organochloorverbindingen²⁶ in pyrolyse-olie niet uit te sluiten.

ZZS zoals monocyclische aromaten waaronder benzeen (kookpunt 80°C), cumeen (kookpunt 152°C) en indeen (kookpunt 181,6°C) en lichte polycyclische aromaten met kookpunten die binnen het kooktraject van naftaolie vallen waaronder naftaleen (kookpunt 218°C) en quinoline (kookpunt 237,7°C) kunnen tot 1 of 2 massaprocent in de naftaolie voorkomen. Deze stoffen zijn ook in ruwe en nabehandelde *pyrolyse-olie* te verwachten zoals eerder is vermeld.

²⁶ ZZS dioxines, polychloorbifenylen (PCB's), polychloornaftalenen (PCN's), gechloreerde benzenen en/of overige ZZS gechloreerde koolwaterstoffen

6. REACH-verplichtingen voor pyrolyse-olie

6.1. Registratieverplichting en andere wetgeving bij terugwinning

Om de veiligheid van mens in milieu voor chemische stoffen die op de markt worden gebracht te garanderen is het noodzakelijk om stoffen te registreren onder de EU REACH verordening ((EG) nr. 1907/2006). Voor stoffen die op de markt worden gebracht boven 1 ton is registratie verplicht en is de hoeveelheid aan te leveren informatie afhankelijk van het tonnage. Die verplichtingen voor verschillende tonnages zijn vastgelegd in Bijlage VII tot en met Bijlage X van REACH en worden ook uitgelegd in de praktische handreiking voor MKB-bedrijven (ECHA, 2016).

Op de registratieverplichting zijn een aantal uitzonderingen. De vrijstelling van titel II, registratie van stoffen, is geregeld volgens artikel 2 lid 7(d).

Vrijgesteld van de titels II, V en VI zijn:

d) stoffen, als zodanig, in mengsels of in voorwerpen, die zijn geregistreerd overeenkomstig titel II *en die in de Gemeenschap worden teruggewonnen* indien:

- i) de stof die resulteert uit het terugwinningsproces dezelfde is als de stof die is geregistreerd overeenkomstig titel II; én
- ii) bij de inrichting die de terugwinning verricht, de krachtens de artikelen 31 en 32 vereiste informatie over de overeenkomstig titel II geregistreerde stof beschikbaar is.

Om het doel van zowel REACH als de afvalwetgeving zo goed mogelijk te handhaven, is er dus geen registratie nodig bij herwinnen van een stof als er al een registratie bestaat, van wie die registratie ook is. De vrijstelling van registratie houdt wel in dat de terugwinnende producent zorgt voor de beschikbaarheid van de benodigde informatie. Daarbij gaat het om de stofidentiteit, stofhoeveelheid en alle informatie die in het registratiedossier moet worden opgenomen. Bij de stofidentiteit gaat het erom dat de producent aantoont dat het verkregen recyclaat hetzelfde is als het geregistreerde product, de zogenaamde 'sameness'. De voorwaarden waaraan moet worden voldaan bij deze vrijstelling staan uitgebreider beschreven in het Richtsnoer voor afval en teruggewonnen stoffen (ECHA, 2010). Zo is er een registratiedossier aanwezig voor "Pyrolysis light oil from plastic wastes"²⁷.

Bij het verkrijgen van stoffen en mengsels door middel van recycling moet ook worden voldaan aan andere wetgeving zoals de EU POP Verordening ((EU) 2019/1021)22F²⁸. Deze verordening verbiedt of beperkt het op de markt brengen van persistente organische verbindingen of producten die deze verbindingen bevatten. Het is verboden producten op de markt te brengen waarin deze stoffen aanwezig zijn in hoeveelheden boven de limieten die in de verordening

²⁷ Zie <https://echa.europa.eu/nl/registration-dossier/-/registered-dossier/16033/2/1> (geraadpleegd op 29 oktober 2024)

²⁸ <https://echa.europa.eu/nl/understanding-pops>

zijn opgenomen voor 'onopzettelijke sporenverontreiniging' (UTC; unintentional trace contaminant).

Het feit dat de stof geregistreerd is betekent geen vrijstelling van de andere verplichtingen onder REACH of onder andere Europese wetgeving (afgezien van de situatie in paragraaf 6.3). Een stof kan geregistreerd zijn, terwijl er onder Annex XVII wel beperkingen aan productie en gebruik zijn opgelegd. Ook kan andere (milieu)regelgeving beperkingen opleggen.

Er zijn 31 soorten pyrolyse olie geregistreerd onder de REACH Verordening variërend van Pyrolysis light oil from waste plastics tot Heavy Pyrolysis Resin. Een geregistreerd product betreft Pyrolysis light oil from waste plastics, twee andere betreffen Pyrolysis oil from waste rubbers and tires²⁹.

6.2. Voorbeelden

Formaldehyde (CAS no 50-00-0) heeft 272 actieve registraties onder REACH (totaal $\geq 1.000.000$ ton/jaar), maar onder REACH annex XVII (entry 77) zijn beperkingen opgelegd aan het gebruik van formaldehyde. Als tweede voorbeeld, dichloormethaan (CAS no 75-09-2) met 23 actieve registraties onder REACH en de registratie band is ≥ 100.000 tot $< 1.000.000$ ton/jaar. Het is verboden de stof op de markt te brengen als verfbijtmiddel voor het grote publiek (lees: consumenten) en beroepsmatige gebruikers. Alleen industrieel gebruik is toegestaan (entry 59 van REACH annex XVII). Dit dient ook op de veiligheidsinformatiebladen te worden vermeld.

Het derde voorbeeld is Pigment Red 112 (CAS no 6535-46-2), een kleurstof, dat is geregistreerd onder REACH met een tonnage band van ≥ 1000 tot < 10.000 ton/jaar. Handhaving toonde aan dat deze, en andere pigmenten, onbedoeld PCB's tot gehalten boven de 50 mg/kg konden bevatten. PCB's zijn opgenomen in bijlage I van de EU POP-verordening zonder een limiet voor 'onopzettelijke sporenverontreiniging' (UTC). Inmiddels zijn er voorstellen voor een PCB-limiet en zijn betrokken bedrijven met een traject begonnen om de gehalten in hun producten onder de voorgestelde limiet voor UTC in de EU POP-verordening te krijgen.

Het toetsen van het product aan de REACH registratie op inhoud of aan de vereisten in andere wetgeving is aan de handhavende instantie(s). Een dergelijke toets vindt niet plaats door de wetgever, noch door het Europees Agentschap voor chemische stoffen (ECHA). Het is aan de producent, in dit geval het bedrijf dat het product verkrijgt via recycling/terugwinning, om aan bovengenoemde voorwaarden te voldoen en de benodigde informatie beschikbaar te hebben in het geval van een inspectie.

We gaan ervan uit dat als pyrolyse-olie in de EER op de markt wordt gebracht, dit als product voldoet aan REACH en ook aan andere Europese regelgeving. Dat is de verantwoordelijkheid van elke producent die bij hen ook bekend is. Indien materiaal geen einde afval is, spreken we nog over afval dat verhandeld wordt en zal dienen te

²⁹ [Geregistreerde stoffen - ECHA](#)

worden voldaan aan de wetgeving die voor vervoer en verwerken van afval geldt. Daarvoor is geen registratie onder REACH nodig. Wanneer materiaal wel einde afval is hoeft er nog geen REACH registratie te zijn, bijvoorbeeld voor stoffen waarvan minder 1 ton worden geproduceerd (REACH-registratie van een stof is verplicht als de productie of import in de EU groter is dan 1 ton/jaar).

6.3. Vragen over REACH-registratie

Hieronder gaan we in op de vragen die in de inleiding gesteld zijn.

Is het waarschijnlijk dat een pyrolyse-olie die als een niet afvalstof in de handel wordt gebracht een REACH registratie nodig heeft?

Er is in ieder geval één bestaande registratie noodzakelijk voor pyrolyse-olie om aan de eerste voorwaarde uit REACH art. 7, lid 2(d) voor vrijstelling van een REACH-registratie te voldoen voor terugwinners van pyrolyse-olie uit afval. Er is een bestaande registratie voor pyrolyse-olie uit plastic afval³⁰. De terugwinnende partij moet de relevante informatie voor deze stof beschikbaar hebben om aan de tweede voorwaarde uit dit artikel te voldoen.

Indien een stof (bestaande uit één of meerdere bestanddelen) een REACH registratie heeft, moet er dan voldaan worden aan POP bijlage I en REACH bijlagen XIV en XVII (voor zover relevant voor de toepassing)?

De REACH registratie betekent dat aan enkele basale verplichtingen is voldaan, maar het betekent geen ontheffing van alle andere door wetgeving opgelegde verplichtingen. Er moet dus worden voldaan aan de genoemde bijlagen van POP en REACH. Hiervan zijn hierboven een aantal voorbeelden gegeven.

Moet voor een registratie in het dossier analyses worden ingediend om aan te tonen dat wordt voldaan aan POP en REACH?

Voor de registratie onder REACH geldt een vrijstelling indien de stof al geregistreerd is. Er moet dan in ieder geval worden aangetoond dat de geproduceerde stof dezelfde is als de stof die al geregistreerd is (sameness). De vereisten voor stofidentificatie in REACH en CLP is verder uitgewerkt in de Richtsnoer voor identificatie en naamgeving van stoffen volgens REACH en CLP hoofdstuk 3.3 (ECHA, 2023b). Eenzelfde identiteit (sameness of gelijkheid) is verder uitgewerkt in hoofdstuk 2.3.1. Voorwaarde 1: De 'gelijkheid' van een teruggewonnen stof en een reeds geregistreerde stof van ECHA (2010). Daarin is ook te vinden dat 'Het besluit moet zijn gebaseerd op de gelijkheid van de hoofdbestanddelen. Informatie over de onzuiverheden verandert in beginsel niets aan de conclusie over de gelijkheid.'

Indien moet worden voldaan aan POP en REACH, wordt er dan door ECHA een controle/toets/inschatting gedaan of POP- of REACH-stoffen aanwezig kunnen zijn? Voor toetsing aan bijlage I van POP, hoe wordt door ECHA omgegaan met een UTC als '-'?

Er moet worden voldaan aan alle verplichtingen onder Europese wetgeving, dus ook die van REACH en de POP Verordening. Door de wetgever (Europese Commissie), noch door ECHA wordt controle

³⁰ <https://echa.europa.eu/nl/registration-dossier/-/registered-dossier/16033/2/1>

uitgevoerd op de implementatie. Dat is aan de handhavingsinstanties van de lidstaten. ECHA voert wel een controle uit of het ingediende registratiedossier alle verplichte informatie bevat (conformiteit). Echter, voor de terugwinner bestaat deze registratieverplichting niet, als de stof al geregistreerd is. Daarmee is een evaluatie vanuit ECHA ook niet mogelijk voor de partijen die geen registratiedossier hebben ingediend vanwege deze vrijstelling.

In de POP Verordening zijn voor verschillende stoffen maximale waarden opgenomen waarin het gehalte van de betreffende stof als 'onopzettelijke sporenverontreiniging' (UTC) worden beschouwd. Mengsels of artikelen met gehalten onder die UTC worden als niet POP-houdend beschouwd. Voor pentachloorbenzeen, PCB's, hexachloorbutadieen en polychlorinated naphthalenes (PCNs) zijn geen UTC ('-') vastgesteld (los van een aantal gewasbeschermingsmiddelen). Er loopt binnen het Europese POP-kader een actie waarbij voor de ontbrekende UTC-waarden nieuwe voorstellen worden gedaan. In 2022 werd een UTC-waarde voor HCB gepubliceerd, momenteel loopt een vergelijkbare actie voor PCB's.

De vraag is of stoffen door een REACH registratie -en het proces dat daarbij hoort-, er al voldoende zekerheid is dat een stof geen risico's heeft voor mens en milieu voor de beoogde toepassing waarvoor de stof is geregistreerd.

Zoals hierboven is uiteengezet biedt de REACH-registratie een soort basisveiligheid. Teruggewonnen stoffen zijn naast vrijgesteld van REACH Titel II (Registratie), echter ook vrijgesteld van Titel V (Downstreamgebruikers) en Titel VI (Beoordeling). Dat betekent dat er voor een reeds geregistreerde stof voor de terugwinner geen verplichting bestaat extra informatie aan te leveren over deze stof.

Er kunnen bovenop de registratie nog verdere eisen gelden, bijvoorbeeld vanuit de REACH verordening (restricties in Bijlage XVII of autorisatieverplichtingen (bijlage XIV)) of vanuit andere regelgeving. Aan die verplichtingen moet worden voldaan, ook door de partijen die vrijgesteld zijn de registratieverplichting. In de tekst hierboven zijn enkele voorbeelden gegeven.

De achterliggende vraag hier is of met een REACH registratie er voldoende zekerheid is dat ook daadwerkelijk wordt voldaan aan geldende wetgeving van POP en REACH om het materiaal als een product in de handel te brengen.

Het antwoord is in de vragen hierboven reeds gegeven. Nee, alleen een registratie biedt daarvoor niet voldoende zekerheid.

7. Discussie en conclusie

7.1. Algemene discussie

Scope onderzoek

Dit onderzoek richt zich op de aanwezigheid van stoffen in pyrolyse-olie die ingezet kan worden in het stoomkraakproces voor de productie van monomeren, in hoofdzaak ethyleen en propaan. De groep van gevaarlijke stoffen is in dit onderzoek afgebakend tot ZZS. Het Nederlands stoffenbeleid geeft prioriteit aan ZZS en heeft als doel emissies van ZZS naar de leefomgeving te voorkomen en te verminderen. De geschikte afvalstromen waar de stakeholders zich op dit moment op richten zijn kunststofverpakkingen ingezameld via huishoudelijk of vergelijkbaar bedrijfsafval. Het gaat dan om afvalstromen die zijn gescheiden worden ingezameld of nagesorteerd en een hoog gehalte aan PE en/of PP bevatten. Andere kunststofstromen zoals landbouwplastics en rubber van autobanden zijn niet onderzocht. De milieu-impact van het pyrolyse-olieproces zelf, en onderzoek naar ZZS in de vaste fractie en gasfractie, vallen niet binnen de scope van het onderzoek. ZZS die in pyrolyse-olie aanwezig zijn, worden ingezet in het stoomkraakproces. Dit proces is ook een pyrolytisch proces, waarbij een thermische ontleding plaatsvindt. De procesomstandigheden van het stoomkraakproces zijn anders dan bij pyrolyse van kunststofafvalstromen. De vorming en afbraak van stoffen, en het lot van ZZS tijdens het stoomkraakproces is niet onderzocht. Verontreiniging van kunststofafval, bijvoorbeeld als gevolg van de verpakte inhoud van verpakkingen (reinigingsmiddelen, cosmetica) of kunststoffen die foutief gesorteerd zijn (bijvoorbeeld PVC buizen) valt buiten de scope van dit onderzoek.

Interviews

Door middel van zeven interviews zijn mogelijke afnemers en producenten van pyrolyse-olie gevraagd om data over stoffen in pyrolyse-olie te delen ten behoeve van dit onderzoek. Tijdens de interviews is door drie partijen informatie gedeeld. Niet alle data kon echter beschikbaar worden gesteld voor deze publicatie, in verband met de vertrouwelijkheid van de gegevens. Enkel de resultaten van het onderzoek van BASF zijn openbaar gemaakt in presentatievorm op de website van het bedrijf. De analyses zelf zijn niet openbaar. Er is veel bereidheid tot kennisdeling, echter speelt vertrouwelijkheid ook een rol, waardoor er terughoudendheid is om analyses actief te delen. Gezien het internationale speelveld, valt op dat de beperkte analyses die zijn uitgevoerd zich richten op de aanwezigheid van SVHC en POP-stoffen, en niet op de bredere groep van ZZS stoffen. Ook blijkt uit de interviews dat het toepassen van pyrolyse-olie in het stoomkraakproces volop in ontwikkeling is. Op dit moment worden op pilotsschaal kleine hoeveelheden ten opzichte van nafta-olie toegevoegd. Verder worden nieuwe upgrade installaties in gebruik genomen en het gebruik van pyrolyse-olie opgeschaald. In de opschaling vindt monitoring plaats, o.a. wordt de aanwezigheid van zogenaamde proces belemmerende stoffen op de efficiëntie van het proces onderzocht. Proces belemmerende stoffen kunnen leiden tot corrosie of verstoppingen in de installatie.

Daarom krijgt de aanwezigheid van deze stoffen veel aandacht in onderzoeken naar samenstellingen van pyrolyse-olie. Hoewel deze studie zich niet richt op proces belemmerende stoffen, zijn sommige proces belemmerende stoffen ZZS (bijvoorbeeld lood), en sommige proces belemmerende stoffen een indicatie dat ZZS aanwezig zijn of gevormd kunnen worden (denk aan chloor). Er zijn ook ZZS die mogelijk buiten beeld vallen, omdat ze niet geïdentificeerd zijn als proces belemmerende stof (bijvoorbeeld weekmakers of antioxidanten). In de opschaalfase zullen volop testen plaatsvinden, waaronder ook chemische analyses van de samenstelling van pyrolyse-olie. De verwachting is dat daardoor de komende jaren meer data gegeneerd kan en zal worden over de aanwezigheid van ZZS in pyrolyse-olie. Ook vinden veel ontwikkelingen plaats als het gaat om het zuiveren en opwaarderen van de pyrolyse-olie. Hiervoor zijn verschillende technieken mogelijk.

Naast de interviews is via literatuuronderzoek informatie gezocht over ZZS in pyrolyse-olie. Er is veel literatuur beschikbaar over het pyrolyseren van kunststoffen en de aanwezigheid van belemmerende stoffen; de hoeveelheid relevante artikelen over aanwezigheid van ZZS is echter beperkt.

Pyrolyse-proces

Tijdens pyrolyse vinden tal van chemische reacties plaats. Deze reacties zijn afhankelijk van de proces omstandigheden en de samenstelling van de grondstof. Afvalstromen van plastic verpakkingen bestaan over het algemeen uit een mengsel van polymeren (inclusief polymeer additieven) en andere bestanddelen waaronder papier, metalen, organische resten, lijmen en inkten. Verschillende pyrolysestudies richten zich op individuele kunststoffen of mengsels (bijv. PE/PP, PE/PVC). Ontledingssnelheden, evenals productopbrengsten en -eigenschappen, zijn afhankelijk van contaminanten en interacties tussen tussenproducten en nieuwgevormde chemische stoffen. Hierdoor is het mogelijk dat de omstandigheden tijdens, en daarmee de resultaten van experimenten met een enkelvoudige kunststof of een mengsel niet van toepassing zijn op gemengde kunststoffen. Het is belangrijk om kennis te genereren over het thermochemische gedrag van kunststofmengsels uit afvalstromen. De beschikbare publicaties en gesprekken met de sector tonen dat dit kennisveld nog volop in ontwikkeling is.

Design for recycling

Het vóórkomen van PVC in afvalstromen is een belemmering voor chemische recycling. Dit is met name het geval door het chloorgehalte, wat een corrosieve werking heeft op de installatie en ook de kwaliteit van de pyrolyse-olie beïnvloedt. Er zijn technieken zoals hydrotreatment om het chloorgehalte te verlagen. Echter, het is ook van belang om informatie over belemmerende en vervuilende stoffen te delen met en in de keten. Bij het ontwerp van verpakkingen zou rekening gehouden moeten worden met de afvalfase, bijvoorbeeld door het gebruik van PVC als verpakkingsmateriaal te weren. Dit geldt voor PS vanwege de vorming van aromaten. Daarnaast geldt het ook mogelijk voor andere stoffen, zoals bijvoorbeeld bepaalde metalen.

7.2. Conclusies per onderzoeksvraag

Hier gaan we in op de belangrijkste resultaten en conclusies per onderzoeksvraag in hoofdstuk 1.

1. *Geef een korte omschrijving van wat pyrolyse is en welke procesomstandigheden invloed hebben op uitgangsströmen en welke stromen in het algemeen uit het proces komen.*

Pyrolyse is een thermochemisch proces waarbij materialen zonder toetreding van zuurstof in een inerte atmosfeer worden verhit tot temperaturen tussen 350-800°C (Martínez-Narro et al., 2024), zie hoofdstuk 2. Gebruikelijke temperatuurtrajecten voor de pyrolyse van kunststofmaterialen zijn die tussen 350 en 550°C. Onder deze omstandigheden van depolymerisatie valt het materiaal van polymeren uiteen in stoffen die uit minder grote moleculen zijn opgebouwd. Een voorbeeld van een inerte omgeving is pyrolyse onder stikstof.

Bij pyrolyse ontstaan diverse producten zoals gassen, olie, waxen en vaste stof residuen. De verdeling over deze producten is afhankelijk van verschillende factoren, zoals de procestemperatuur, de verblijftijd in de reactor, het gebruik en de eigenschappen van een katalysator, de soort reactor, de samenstelling van het kunststofafval en de daarin aanwezige chemische stoffen en verontreinigingen. De procestemperatuur en verblijftijd bepalen in grote mate de productie van gasvormige componenten: bij hogere temperaturen en langere verblijftijden is het relatieve aandeel van niet-condenseerbare gassen in de verhouding tot de andere productfracties groter.

2. *Welke (groepen van) kunststoffen zijn wel of niet geschikt voor het pyrolyseproces?*

Kunststoffen zijn geschikt voor pyrolyse, mits de hoeveelheid heteroatomen, zoals zuurstof, stikstof, zwavel, chloor, fluor, binnen bepaalde grenzen ligt.

Voor de productie van pyrolyse-olie voor het stoomkraakproces wordt vanuit de markt een minimum gehanteerd van 85% PE of PP in de afvalstroom. Er is ook een grenswaarde voor de aanwezigheid van andere kunststoffen, dit is afhankelijk van de afnemer, en is ongeveer:

- Polyvinylchloride (PVC) & Polyvinylidene chloride (PVDC): 1%;
- PET/ (Ethyleenvinylalcohol), EVOH & Nylon: 5%;
- Polystyreen (PS): 7%.

Ook andere kunststoffen kunnen gepyrolyseerd worden, alleen is de samenstelling van de pyrolyse-olie dan anders en daardoor niet geschikt als feedstock voor de productie van olefinen (te laag gehalte aan polyolefinen).

3. *Welke groepen van zorgstoffen worden verwacht gezien de herkomst van de reststromen?*

Op basis van enkele databases en wetenschappelijke literatuur is een selectie gemaakt van ZKS die mogelijk in kunststoffen aanwezig zijn (zie hoofdstuk 4). Dit zijn de volgende stofgroepen:

- ZKS ftalaten (in PVC) en als hulpstof in kleine concentraties in PE/PP;
- ZKS fenolen (bisphenol A) en langketenige alkylfenolen;
- aldehydes (formaldehyde);

- PAK's (o.a. als vervuiling in zwarte kleurstof);
- UV-stabilisatoren (benzotriazolen);
- metalen (lood) (als vervuiling in pigmenten)
- PFAS in f-HDPE en als proceshulpstof in folies. Het is echter niet bekend wat het marktaandeel is van deze materialen en hoeveel van deze verpakkingsmaterialen terechtkomen in het huishoudelijk afval of vergelijkbaar bedrijfsafval.

Bovenstaande lijst is slechts een selectie van ZZS. Op grond van de diversiteit aan toegepaste kunststoffen en de verschillende kwaliteiten van de kunststoffen is het niet mogelijk een compleet overzicht te geven. Potentieel gaat om een veelvoud (honderden) van stoffen die in plastic aanwezig kunnen zijn.

We bevelen aan, gezien de vele reacties die plaatsvinden tijdens pyrolyse, om de focus te leggen bij ZZS die na pyrolyse nog aanwezig kunnen zijn in de ruwe pyrolyse-olie.

4. Zijn er (groepen van) kunststoffen aan te wijzen waarbij er geen zorgstoffen in de pyrolyse-olie te verwachten zijn die afwijken van primaire grondstoffen.

Op basis van de analyse van het lot van ZZS in kunststof tijdens pyrolyse en het ontstaan van ZZS tijdens het pyrolyseproces kunnen we concluderen dat er op dit moment geen kunststofstromen zijn waar dit voor geldt. Zelfs bij zuivere stromen (bv PP en PE zonder PVC 'vervuiling') worden ZZS gevormd, bijvoorbeeld monocyclische (benzeen en alkylbenzenen) en polycyclische aromatische verbindingen (PAK's).

5. Zijn er (groepen van) kunststoffen aan te wijzen waar het waarschijnlijk is dat er zorgstoffen aanwezig zijn die na pyrolyse ook nog aanwezig kunnen zijn in de olie die afwijkend zijn van primaire grondstoffen (incl. vorming tijdens het pyrolyseproces)?

Er is gezocht naar informatie over de afbraak van ZZS die aanwezig zijn in kunststoffen en naar de vorming van ZZS tijdens het pyrolyse proces. Daarnaast is een relatie gelegd tussen concentraties van elementen zoals chloor en de grenswaarden voor POP in afval en in mengsels en artikelen. De volgende groepen van ZZS zijn aangetoond in pyrolyse-experimenten:

- aromatische koolwaterstoffen (zoals de ZZS benzeen);
- ZZS PAK's³¹;
- ZZS gechloreerde benzenen;
- ZZS metalen (bijvoorbeeld lood, cadmium, kwik, kobalt, arseen en nikkel).

Onderstaande ZZS zijn typische reactieproducten van thermische afbraak, en zullen met name in de gasfractie terecht komen, maar zijn mogelijk aanwezig in de pyrolyse-olie. Er zijn geen experimentele studies beschikbaar.

- formaldehyde en aceetaldehyde;
- vinylchloride (afbraakproduct van PVC).

³¹ [ZZS polycyclische aromatische koolwaterstoffen \(PAK's\) - Detail ZZS-lijst | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](#)

Onderstaande groepen van ZZS zijn op basis van onze analyse mogelijk aanwezig in pyrolyse olie. Het ontbreekt aan voldoende analytische data om de aanwezigheid uit te kunnen sluiten (zie hoofdstuk 5):

- dioxines;
- ZZS gechloroerde en gebromeerde koolwaterstoffen;
- PCB's;
- PCN's;
- PFAS;

Gemeten concentraties van chloor in pyrolyse-olie zijn 50 tot 500 ppm, afhankelijk van het type kunststofafval. Op basis van deze gehalten en de acceptatiegrenswaarden kunnen de concentratiegrenswaarden voor chloorhoudende POP's in afvalstoffen (POP-verordening bijlage IV) overschreden worden. Dit geldt specifiek voor dioxines en PCN's. Dioxines staan niet vermeld op bijlage I van de POP-verordening omdat deze stoffen niet intentioneel toegevoegd worden tijdens productieprocessen van stoffen, materialen en producten.

Wat betreft de toetsing aan de POP-verordening Bijlage I, is een overschrijding van de UTC-grenswaarde voor pentachloorfenol en hexachloorbenzeen niet uit te sluiten op basis van de gemeten chloorgehalten in onbehandelde pyrolyse-olie. Voor chloorverbindingen is daarom aanvullend onderzoek of zijn metingen nodig om te kunnen bepalen om welke stoffen het gaat en wat de concentraties zijn.

In de beperkt beschikbare literatuur en volgens informatie verkregen uit de interviews, worden broom en fluor incidenteel gevonden boven detectielimiet. Op basis van concentratiegrenswaarden (CGW) voor POP's in afvalstoffen (POP-verordening bijlage IV) blijkt dat, uitgaande van de detectielimieten van dit onderzoek, de CGW voor broomhoudende POP's niet wordt overschreden. Voor het element fluor ligt de detectielimiet te hoog om een uitspraak te doen. Hiervoor kan men zich richten op meetmethoden van de selectieve gehaltebepaling van individuele fluorhoudende POP's. Het is de verwachting dat de detectielimieten (aanmerkelijk) lager zullen zijn dan die van de gehaltebepaling van totaalgehalten van fluor.

6. Is het waarschijnlijk dat een pyrolyse-olie die als een niet afvalstof in de handel wordt gebracht een REACH registratie nodig heeft?

Dat is zeer waarschijnlijk. Wel kan er vrijstelling worden verkregen, maar dan dient de producent de nodige informatie beschikbaar te hebben. Zo moet de 'sameness' met een eerder geregistreerde stof worden aangetoond indien van de vrijstelling gebruik wordt gemaakt. Dit staat verder toegelicht in hoofdstuk 6.1.

7. Indien stof of mengsel een REACH registratie krijgt, moet er dan voldaan worden aan POP bijlage I en REACH bijlagen XIV en XVII (voor zover relevant voor de toepassing)?

Moet voor een registratie in het dossier analyses worden ingediend om aan te tonen dat wordt voldaan aan POP en REACH. Indien moet worden voldaan aan POP en REACH, wordt er dan door ECHA een controle/toets/inschatting gedaan of POP- of REACH-stoffen aanwezig

kunnen zijn? Voor toetsing aan bijlage I van POP, hoe wordt door ECHA omgegaan met een UTC als '-'?

De REACH registratie betekent dat aan enkele basale verplichtingen is voldaan, maar het betekent geen vrijstelling van andere door wetgeving opgelegde verplichtingen. Er moet dus worden voldaan aan de genoemde bijlagen van POP en REACH. Hiervan zijn hoofdstuk 6.1 een aantal voorbeelden gegeven.

Door de wetgever (Europese Commissie), noch door het Europees Agentschap voor chemische stoffen (ECHA) wordt controle uitgevoerd op de implementatie. Dat is aan de handhavingsinstanties van de lidstaten. ECHA voert wel een controle uit of het ingediende registratiedossier alle verplichte informatie bevat (conformiteit). Als er reeds een registratiedossier bestaat, zijn 'terugwinners' vrijgesteld van het indienen van een eigen registratiedossier, waardoor deze controle niet mogelijk is.

In de POP Verordening zijn voor verschillende stoffen maximale waarden opgenomen waarin het gehalte van de betreffende stof als 'onopzettelijke sporenverontreiniging' (UTC) worden beschouwd. Mengsels of artikelen met gehalten onder die UTC worden als niet POP-houdend beschouwd. Er loopt binnen het Europese POP-kader een actie waarbij voor de ontbrekende UTC-grenswaarden nieuwe voorstellen worden gedaan. In 2022 werd een UTC-grenswaarde voor HCB gepubliceerd, momenteel loopt een vergelijkbare actie voor PCB's (zie verder hoofdstuk 6.1).

7.3. Slotconclusie en aanbevelingen

Technisch gezien zijn de polymeren PE en PP het meest geschikt voor het produceren van pyrolyse-olie om in te zetten als voeding (feedstock) voor stoomkrakers. De geschikte afvalstromen waar de chemische industrie zich op dit moment vooral op richt zijn kunststofverpakkingen ingezameld via huishoudelijk afval (gescheiden worden ingezameld of nagesorteerd) of vergelijkbaar bedrijfsafval.

Andere kunststofstromen zoals landbouwplastics en rubber van autobanden zijn ook geschikt voor pyrolyse, maar zijn niet onderzocht. We bevelen aan om bij het gebruik van andere afvalstromen dan verpakkingsafval, meer onderzoek te doen naar ZZS in de betreffende afvalstromen en welke ZZS kunnen ontstaan tijdens pyrolyse.

Uit enkele databases en literatuurstudies blijkt dat er bepaalde Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) in het kunststofafval kunnen zitten die vervolgens in de pyrolyse-olie kunnen komen. Een deel van de ZZS worden naar verwachting afgebroken. Ook kunnen er juist ZZS ontstaan in het pyrolyse proces. Op basis van literatuur is een overzicht opgesteld van ZZS die naar verwachting in pyrolyse-olie aanwezig zijn. Dit overzicht van ZZS in pyrolyse-olie kan veranderen als er meer data beschikbaar komen.

We bevelen aan de in het overzicht genoemde stoffen te meten in de pyrolyse-olie. We adviseren Rijkswaterstaat om de lijst van ZZS en het advies om deze te meten, op te nemen in de Handreiking 'Einde-afval voor pyrolyse-olie'.

Uit een berekening op basis van gemeten chloorgehalten komt naar voren dat een overschrijding van grenswaarden uit de POP-verordening

in pyrolyse olie niet uit te sluiten is. Dat geldt specifiek voor bepaalde chloorhoudende POP-stoffen.

Duidelijk is geworden dat pyrolyse-olie nabehandeld moet worden om het geschikt te maken als vervanger van fossiele grondstoffen. Dat is nodig om stoffen die het productieproces kunnen verstoren te verwijderen, zoals verschillende stoffen waar chloor in zit. Het onderzoek laat zien dat door de nabehandeling de concentraties van chloorhoudende stoffen (en mogelijk ZZS) verlagen. Welke concentraties van ZZS daarna nog in de pyrolyse-olie achterblijven, is niet bekend.

We bevelen daarom aan om naast totaalconcentraties van het element chloor, voor stofgroepen die de omgerekende grenswaarden overschrijden, ook metingen uit te voeren om de chloorhoudende stoffen te identificeren en na te gaan of het ZZS betreft.

De beschikbare wetenschappelijke literatuur richt zich met name op de proces belemmerende stoffen voor pyrolyse. Over de aanwezigheid van ZZS stoffen (inclusief SVHC en POP stoffen) in pyrolyse-olie is weinig bekend in de wetenschappelijke literatuur. De verwachting is dat komende jaren meer data gegenereerd zal worden door de chemische bedrijven die bezig zijn de opschaling van pyrolyse.

De aanbeveling aan de bedrijven is om kennis over ZZS in ruwe en nabehandelde pyrolyse-olie te delen. Indien vertrouwelijkheid een belemmering is voor het delen van data, adviseren we dat overheid, bedrijfsleven en kennisinstellingen in gesprek gaan over oplossingen hoe hier mee om te gaan.

Daarnaast is het van belang om ook andere reactieproducten van het pyrolyseproces, zoals de gassen en de vaste fractie te onderzoeken op aanwezigheid van ZZS. Zo kan er een volledig beeld gevormd worden van het lot van ZZS, zoals bijvoorbeeld chloorhoudende verbindingen.

In principe heeft een pyrolyse-olie die als een niet-afvalstof in de handel wordt gebracht, een REACH registratie nodig. Echter, in het geval van terugwinning, kan er een uitzondering voor de registratieplicht gelden, wanneer de producent de nodige informatie beschikbaar heeft. Belangrijk daarbij is het aantonen van de gelijkheid ('sameness') met een reeds geregistreerde stof.

Bronnen

- American Petroleum Institute. In. Petroleum High Production Volume, Testing group
<https://www.petroleumhvp.org/petroleum-substances-and-categories/gasoline>
- Amphia. (2023). Paratertiar butyl phenol formaldehyde resin.
[https://www.amphia.nl/folders/dermatologie-paratertiar-butyl-phenol-formaldehyde-resin#:~:text=Paratertiar%20butyl%20Phenol%20\(PTBP\)%20for%20maldehyde%20hars%20is%20een](https://www.amphia.nl/folders/dermatologie-paratertiar-butyl-phenol-formaldehyde-resin#:~:text=Paratertiar%20butyl%20Phenol%20(PTBP)%20for%20maldehyde%20hars%20is%20een)
- ArgusMedia. (2024, 23/02/2024). *Editorial: Argus launches pyrolysis oil assessments Market: Petrochemicals.*
<https://www.argusmedia.com/en/news-and-insights/latest-market-news/2542202-editorial-argus-launches-pyrolysis-oil-assessments>
- Bakker, J., Bokkers, B., & Broekman, M. (2021). *Per- and polyfluorinated substances in waste incinerator flue gases* (RIVM rapport 2021-0143).
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2021-0143.pdf>
- Bartsch, N., Girard, M., Wilde, A., Bruhn, T., Kappenstein, O., Vieth, B., Hutzler, C., & Luch, A. (2019). Thermal Stability of Polymer Additives: Comparison of Decomposition Models Including Oxidative Pyrolysis. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(s2), E12-E27. <https://doi.org/10.1002/vnl.21654>
- Broekman, M. H., & Bakker, J. (2016). *Milieurisico's van specifieke stoffen in bunkerolie in zeeschepen: Onderzoek van de literatuur en de REACH-dossiers* (RIVM rapport 2016-0067).
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0067.pdf>
- Brunetti, F. G., Pinkos, R., Shevchenko, G. A., Pilarski, O., Haupt, S., Mueller, C., Koepke, D., Lange de Oliveira, A., & Iffland, G. (2023). *Process for purifying a crude pyrolysis oil originating from the pyrolysis of plastic waste* (United states Patent Application Publication Patent No.
- CE Delft. (2019). *Plasticgebruik en verwerking van plastic afval in Nederland.* https://ce.nl/wp-content/uploads/2021/03/CE_Delft_2T13_Plasticgebruik_en_plastic_afval_verwerking_NL_DEF.pdf
- CE Delft. (2023). *Methaan uit niet-biogene (afval)stromen? Een verkenning van potentieel, milieueffecten en beleid.*
https://ce.nl/wp-content/uploads/2023/07/CE_Delft_220502_Methaan_uit_niet-biogene_afvalstromen_Def.docx.pdf
- Chang, S. H. (2023). Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Science of The Total Environment* Volume 877(162719).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162719>
- CONCAWE. (2010). *compilation of selected physicalchemical properties of petroleum substances and sulfur*

- Dao Thi, H., Djokic, M. R., & Van Geem, K. M. (2021). Detailed Group-Type Characterization of Plastic-Waste Pyrolysis Oils: By Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Including Linear, Branched, and Di-Olefins. *Separations*, 8(7), 103. <https://www.mdpi.com/2297-8739/8/7/103>
- VERORDENING (EU) 2022/2400 VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 23 november 2022 tot wijziging van de bijlagen IV en V bij Verordening (EU) 2019/1021, (2022).
- ECHA. (2010). *Guidance on waste and recovered substances*. Helsinki: European Chemicals Agency (ECHA) Retrieved from https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/waste_recovered_en.pdf/657a2803-710c-472b-8922-f5c94642f836
- ECHA. (2016). *Practical guide for SME managers and REACH coordinators. How to fulfil your information requirements at tonnages 1-10 and 10-100 tonnes per year*. Helsinki: European Chemicals Agency (ECHA) Retrieved from <https://echa.europa.eu/nl/support/registration/what-information-you-need/information-requirements-10-tn>
- ECHA. (2023a). *Registry of restriction intentions until outcome. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)* Helsinki: European Chemicals Agency (ECHA) Retrieved from <https://echa.europa.eu/de/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18663449b>.
- ECHA. (2023b). *Richtsnoer voor identificatie en naamgeving van stoffen volgens REACH en CLP hoofdstuk 3.3.* Helsinki: European Chemicals Agency (ECHA) Retrieved from <https://echa.europa.eu/nl/guidance-documents/guidance-on-reach>
- Eunomia. (2022). *Feedstock Quality guidelines for pyrolysis of plastic waste. Report for the Alliance to End Plastic Waste*. <https://eunomia.eco/reports/feedstock-quality-guidelines-for-pyrolysis-of-plastic-waste/>
- Gai, C., Dong, Y., Yang, S., Zhang, Z., Liang, J., & Li, J. (2016). Thermal decomposition kinetics of light polycyclic aromatic hydrocarbons as surrogate biomass tar [10.1039/C6RA15513H]. *RSC Advances*, 6(86), 83154-83162. <https://doi.org/10.1039/C6RA15513H>
- García-Gutierrez, P., Amadei, A. M., Klenert, D., Nessi, S., Tonini, D., Tosches, D., Ardente, F., & Saveyn, H. (2023). *Environmental and economic assessment of plastic waste recycling. A comparison of mechanical, physical, chemical recycling and energy recovery of plastic waste*. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC132067>
- García, R. S., Silva, A. S., Cooper, I., Franz, R., & Losada, P. P. (2006). Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials. *Trends in Food Science & Technology*, 17(7), 354-366. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.01.005>
- Gerassimidou, S., Geueke, B., Groh, K. J., Muncke, J., Hahladakis, J. N., Martin, O. V., & Iacovidou, E. (2023). Unpacking the complexity of the polyethylene food contact articles value chain: A chemicals perspective. *Journal of Hazardous Materials*, 454, 131422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131422>

- Geueke, B., Groh, K. J., Maffini, M. V., Martin, O. V., Boucher, J. M., Chiang, Y.-T., Gwosdz, F., Jieh, P., Kassotis, C. D., Łańska, P., Myers, J. P., Odermatt, A., Parkinson, L. V., Schreier, V. N., Srebny, V., Zimmermann, L., Scheringer, M., & Muncke, J. (2023). Systematic evidence on migrating and extractable food contact chemicals: Most chemicals detected in food contact materials are not listed for use. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(28), 9425-9435.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2067828>
- Giri, A., Yan, H., Emamjomeh, O., Cuoq, F., Kwakkenbos, G., van Zijl, A., & Wong, K. (2024). Chlorine Speciation by GC-XSD for the Characterization of Plastic Pyrolysis Oil as a Cracker Feedstock. *Energy & Fuels*, 38(10), 8649-8660.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00266>
- Han, Y., Dai, H., Rong, X., Jiang, H., & Xue, Y. (2023). Research Progress of Methods for Degradation of Bisphenol A. *Molecules*, 28(24). <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38138518/>
- Hartulistiyoso, E., Sigiuro, F. A. P. A. G., & Yulianto, M. (2015). Temperature Distribution of the Plastics Pyrolysis Process to Produce Fuel at 450oC. *Procedia Environmental Sciences*, 28, 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.07.030>
- Komen, C. M. D., & Wezenbeek, J. M. (2022). *Inventarisatie Zeer Zorgwekkende Stoffen in bestrijdingsmiddelen* (RIVM-briefrapport 2022-0027).
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2022-0027.pdf>
- Kort, M., Vink, J., Ooms, J., & Steehouwer, E. (2024). *Verkenning land- en tuinbouwplastics*.
<https://open.overheid.nl/documenten/66ab9e52-14bc-44af-933a-873dc1000ba8/file>
- KPMG. (2023). *Plastic feedstock for recycling in the Netherlands. Market study for the VNCI, VA, Plastics Europe NL, and versnellingstafel chemische recycling*. <https://plasticseurope.org/nl/wp-content/uploads/sites/6/2023/11/20231013-Plastic-feedstock-for-recycling-in-the-Netherlands-KPMG-Final-version.pdf>
- Kusenbergh, M. (2023). *Chemical Recycling of Mixed Plastic Packaging Waste via Pyrolysis and Steam Cracking: The Role of Contaminants* (Publication Number ISBN 978-94-6355-737-5) Doctoral dissertation (Ghent University).
- Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Delva, L., De Meester, S., Delikonstantis, E., Stefanidis, G. D., Ragaert, K., & Van Geem, K. M. (2022). Towards high-quality petrochemical feedstocks from mixed plastic packaging waste via advanced recycling: The past, present and future. *Fuel Processing Technology*, 238, 107474.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107474>
- Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Djokic, M. R., Zayoud, A., Ragaert, K., De Meester, S., & Van Geem, K. M. (2022). Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? *Waste Management*, 138, 83-115.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.009>

- Kusenberg, M., Roosen, M., Doktor, A., Casado, L., Jamil Abdulrahman, A., Parvizi, B., Eschenbacher, A., Biadi, E., Laudou, N., Jansch, D., De Meester, S., & Van Geem, K. M. (2023). Contaminant removal from plastic waste pyrolysis oil via depth filtration and the impact on chemical recycling: A simple solution with significant impact. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145259>
- Kusenberg, M., Zayoud, A., Roosen, M., Thi, H. D., Abbas-Abadi, M., Eschenbacher, A., Kresovic, U., De Meester, S., & Van Geem, K. (2022). A comprehensive experimental investigation of plastic waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition. *Fuel Processing Technology*, 227, 107090. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107090>
- Lange, J.-P., Kersten, S. R. A., De Meester, S., van Eijk, M. C. P., & Ragaert, K. (2024). Plastic recycling stripped naked – from circular product to circular industry with recycling cascade. *ChemSusChem*, 17(12), e202301320. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301320>
- LGC. (2024). Veiligheidsinformatieblad van 4-tert-OctylPhenol. In *Revision date 30-Apr-2024 Revision Number 1*.
- Li, C., Ataei, F., Atashi, F., Hu, X., & Gholizadeh, M. (2021). Catalytic pyrolysis of polyethylene terephthalate over zeolite catalyst: Characteristics of coke and the products. <https://doi.org/10.1002/er.7078>
- Lijzen, J. P. A., de Boer, L., Broekman, M., & Dekker, E. (2023). *Veilige en duurzame recycling: Casus pyrolyse van autobanden*. (RIVM-rapport 2023-0359). <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2023-0359.pdf>
- Liu, M., Wang, W., Zhang, Q., Liu, Z., Li, Y., Wu, M., & Zhang, D. (2023). Detailed Characterization of Chlorides and Oxides in Plastic Waste Pyrolysis Oil from Paper Mills by GC-ECD and GC-MS with Solid Phase Extraction. *Energy & Fuels*, 37(13), 9359-9367. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00321>
- Lobelle, D., Shen, L., van Huet, B., van Emmerik, T., Kaandorp, M., Iattoni, G., Baldé, C. P., Lavender Law, K., & van Sebille, E. (2024). Knowns and unknowns of plastic waste flows in the Netherlands. *Waste Management & Research*, 42(1), 27-40. <https://doi.org/10.1177/0734242x231180863>
- Luch, A., & Baird, W. M. (2010). Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Conference proceedings.
- Martínez-Narro, G., Hassan, S., & Phan, A. N. (2024). Chemical recycling of plastic waste for sustainable polymer manufacturing – A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112323. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112323>
- Martínez-Narro, G., Prasertcharoensuk, P., Diaz-Silvarrey, L. S., Dixon, L., & Phan, A. N. (2022). Chemical recycling of mixed plastic waste via catalytic pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108494. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108494>
- McNeill, I. C., Memetea, L., Mohammed, M. H., Fernandes, A. R., & Ambidge, P. (1998). Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in PVC pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 62(1), 145-155. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00272-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00272-3)

- Mennen, M. G., & van Belle, N. J. C. (2007). *Emissies van schadelijke stoffen bij branden. RIVM rapport 609021051* (RIVM rapport 609021051).
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/609021051.pdf>
- Oenema, J., Liu, H., De Coensel, N., Eschenbacher, A., Van de Vijver, R., Weng, J., Li, L., Wang, C., & M. Van Geem, K. (2022). Review on the pyrolysis products and thermal decomposition mechanisms of polyurethanes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168(105723). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105723>
- Plastics Europe. (2022). *Plastics the facts- 2022*.
<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- Puype, F., Samsonok, J., Knoop, J., Egelkraut-Holtus, M., & Ortlieb, M. (2015). Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32(3), 410-426. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1009499>
- Rebel. (2023). *Rapportage doelbereik. Ontwikkeling projecten chemische recycling in Nederland in 2022*.
<https://rebelgroup.com/wp-content/uploads/Rapportage-doelbereik-chemische-recycling-2022.pdf>
- RIVM. (2022). Chemische recycling van kunststoffen van voertuigen: Naar een veilige en circulaire economie.
<https://www.rivm.nl/publicaties/chemische-recycling-van-kunststoffen-van-voertuigen-naar-veilige-en-circulaire-economie>
- Roja, Z., Reinholds, I., Zicans, J., & Meri, R. M. (2017). Mechanical and Heat Shrinkable Properties of Electron Beam Irradiated Polypropylene With Bisphenol A Dimethacrylate Crosslinker. *Materials Science and Applied Chemistry*, 34, 34 - 37.
<https://doi.org/10.1515/msac-2017-0005>
- Roosen, M., Mys, N., Kusenbergh, M., Billen, P., Dumoulin, A., Dewulf, J., Van Geem, K. M., Ragaert, K., & De Meester, S. (2020). Detailed Analysis of the Composition of Selected Plastic Packaging Waste Products and Its Implications for Mechanical and Thermochemical Recycling. *Environmental Science & Technology*, 54(20), 13282-13293. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03371>
- S&P Global. (2024). *Platts, S&P Global, Commodity Insights, Specifications Guide, Europe And Africa Refined Oil Products*. (Latest update: June 2024).
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/our-methodology/methodology-specifications/oil/europe-and-africa-refined-oil-products>
- Saido, K., Tomono, K., Taguchi, H., Ishihara, Y., & Kuroki, T. (2001). Kinetic Study on Phthalates. *Journal of Oleo Science*, 50(11), 875-881. <https://doi.org/10.5650/jos.50.875>
- Spanbroek, N. M., Bours, S. A. M. J. V., M., P., E., v. d. B., Stegmann, P., S., L., Veenhuizen, M., & Heens, F. (2024). *Productgroepanalyse kunststofverpakkingen en drankenkartons* (RIVM-briefrapport 2024-0099).
<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2024-0099.pdf>
- Systemiq. (2020). *Braking the plastic wave. A Comprehensive Assessment of Pathways Towards Stopping Ocean Plastic Pollution*.
https://www.systemiq.earth/wp-content/uploads/2020/07/BreakingThePlasticWave_MainReport.pdf

- Szabo, E., Olah, M., Ronkay, F., Miskolczi, N., & Blazso, M. (2011). Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA–ABS waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.008>
- Tauw. (2024). *Knows and unknowns of selected POPs in products and waste and recommendation for monitoring POPs in waste and recycling* ((Auteur: Roland Weber), Issue. <https://open.overheid.nl/documenten/dpc-076f360be0966b7f53353aae9320dc3a80c9bb20/pdf>
- Torres-Agullo, A., Tauler, R., & Lacorte, S. (2024). Exploring the pyrolytic degradation of seventeen phthalate esters using the non-targeted regions of interest-multivariate curve resolution (ROIMCR) chemometric method. *Microchemical Journal*, 207, 111691. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111691>
- Turner, A., & Filella, M. (2017). Bromine in plastic consumer products – Evidence for the widespread recycling of electronic waste. *Science of The Total Environment*, 601–602, 374-379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.173>
- UNEP. (2023). *Chemicals in plastics. A technical report*. <https://www.unep.org/resources/report/chemicals-plastics-technical-report>
- Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., van der Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., & Weckhuysen, B. M. (2020). Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), 15402-15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- Wagner, M., Monclús, L., Arp, H. P. H., Groh, K. J., Løseth, M. E., Muncke, J., Wang, Z., Wolf, R., & Zimmermann, L. (2024). *State of the science on plastic chemicals - Identifying and addressing chemicals and polymers of concern*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10701705>
- Wang, R., Huang, Y., Dong, S., Wang, P., & Su, X. (2021). The occurrence of bisphenol compounds in animal feed plastic packaging and migration into feed. *Chemosphere*, 265, 129022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129022>
- Zeb, W., Roosen, M., Knockaert, P., Janssens, S., Withoek, D., Kusenbergh, M., Hogie, J., Billen, P., Tavernier, S., Van Geem, K. M., & De Meester, S. (2023). Purification and characterisation of post-consumer plastic pyrolysis oil fractionated by vacuum distillation. *Journal of Cleaner Production*, 416, 137881. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137881>
- ZGT. (2024). P-tertiair butylfenol formaldehyde hars. <https://www.zgt.nl/media/folders/hyin110o/p-tertiair-butylphenol-formaldehyde-hars-ptbp-formaldehyde-hars.pdf#:~:text=Wat%20is%20PTBP%20formaldehyde%20hars%20en%20waar%20vind%20je%20het?>
- Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J. A., Meng, A., Zhang, Y., & Williams, P. T. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Management*, 36, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.014>

Woorden- en definitielijst

ABS	Acrylonitril-butadien-styreen
EPS	Geëxpandeerd polystyreen, oftewel piepschuim
PA	Polyamide
PE	Polyethyleen (incl HPDE en LDPE)
HDPE	Hogedichtheidpolyethyleen
LDPE	Lagedichtheidpolyethyleen
PET	Polyvinylchloride
PMD-afval	Plastic-, metaal-, en drankenkartons
PMMA	polymethylmethacrylaat
PP	Polypropyleen
PS	Polystyreen
PST	Postshreddertechniek
PUR	Polyurethaan
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
<i>HTL</i>	<i>hydrothermal liquefaction</i>
<i>SWL</i>	<i>superkritische waterextractie (supercritical water liquefaction)</i>
Acceptatie grenswaarden	Dit zijn grenswaarden van heteroatomen zoals metalen, zuurstof, stikstof, fosfor, zwavel, chloor, fluor en broom in de feedstock van een nafta-stoomkraker. Deze grenswaarden zijn door de industriese sector vastgesteld en kunnen voor stoomkrakerinstallaties op één of meerdere stoffen afwijken. Acceptatiegrenswaarden hebben geen wettelijke status.
Zeer zorgwekkende stof (ZZS)	Een ZZS is een stof die voldoet aan één of meer van de criteria of voorwaarden, bedoeld in artikel 57 van REACH . Dit zijn stoffen die ernstige en vaak onomkeerbare effecten kunnen hebben op de menselijke gezondheid en het milieu.
Zorgstoffen	Alle stoffen die door bepaalde eigenschappen schadelijk kunnen zijn voor het milieu en de volksgezondheid.
Substances of very high concern (SVHC's) Pyrolyse	SVHC's zijn op Europees niveau aangemerkt als stoffen die voldoen aan de criteria van artikel 57 van REACH en op de zogeheten kandidatenlijst op de website van het ECHA zijn geplaatst. Chemische omzetting of ontleding van organische afvalcomponenten door verhitting bij afwezigheid van vrije zuurstof of voldoende vrije zuurstof.
POP-houdend afval	afval waarin POP's zit boven de grenswaarde uit bijlage IV van de POP-verordening
POP's	POP's zijn stoffen die onder het Verdrag van Stockholm zijn aangemerkt als persistente

	organische verontreinigende stof (persistent organic pollutant). Ze zijn in de Europese Unie gereguleerd via de <u>POP-verordening</u> .
PAK	<p>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) zijn verbindingen die bestaan uit gecondenseerde aromatische ringen (=benzeenringen). Ze omvatten samen met de gealkyleerde PAK's en PAK's met functionele groepen en heteroatomen zoals zuurstof, zwavel, stikstof, fosfor en halogenen duizenden stoffen met zeer verschillende fysisch-chemische eigenschappen.</p> <p>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) zijn de meest uitgebreid bestudeerde subklasse van polycyclische aromatische verbindingen (PAV's) en zijn homocyclische verbindingen die alleen uit koolstof- en waterstofatomen bestaan.</p> <p>Er zijn drie stoffenlijsten in zwang om gemeten PAK-gehalten te kunnen toetsen. Dit zijn de 16 EPA-PAK, de 15+1-PAK om de kwaliteit van voedingsmiddelen te kunnen monitoren en de 8 carc-PAK voor het meten van PAK met de gevaarseigenschap carcinogeniteit categorie 1B. Voor PAK's wordt in het Nederlandse beleid vaak uitgegaan van de zogenaamde PAK10 van VROM.</p>
Feedstock	Met feedstock kan zowel voeding van kunststoffen voor de pyrolyse als voeding in de vorm van pyrolyse olie voor de kraker worden bedoeld, ook wel krakervoeding genoemd
Plastics versus kunststoffen	In deze rapportage gebruiken we grotendeels de term kunststoffen, maar daarnaast ook plastics. De laatste is meer als een algemene (Engelse) term gebruikt. Formeel zijn plastics thermoplasten en vallen onder kunststof ook bv. thermoharders en rubber.
DKR	DKR zijn standaarden die de kwaliteit van een baal plastic aangegeven. In zowel Duitsland als Nederland moeten gesorteerde fracties plastic afval die verhandeld worden voldoen aan de DKR specificaties.
polyolefinen olefinen,	Polyolefinen zijn polymeren van lichte alkenen, onverzadigde koolwaterstoffen zoals etheen, propaan en butaan. Alkenen worden vaak ook aangeduid als olefinen.
Hydrogenering (of hydrotreatment)	waterstofbehandelingsproces waarmee heteroatomen uit de ruwe aardoliefracties worden verwijderd door een reactie met waterstof.

Bijlage 1 Grenswaarden voor POP's

Tabel B1.1 Concentratiegrenswaarden (CGW) voor POP's in afval (bijlage IV van de POP verordening). De grenswaarde voor de verbinding is omgerekend naar een grenswaarde op basis van het halogeen element in de betreffende verbinding.

POP stoffen en stofgroepen	Mol-gewicht (g/mol)	Aantal halogeen atomen	Aandeel van het element (-)			Concentratiegrenswaarde (ppm) voor POPs in afval (bijlage IV)					
			Cl	Br	F	POP-verbinding			Element		
			Cl	Br	F	Cl	Br	F	Cl	Br	F
Chloorverbindingen											
<i>Dioxines</i>											
2,3,7,8-TCDD	321,8	4	0,44			0,005			0,0022		
<i>PCB's</i>											
Dichloorbifenylen	223,1	2	0,32			50			15,9		
Hexachloorbutadieen	260,76	6	0,82			100			82		
<i>PCN's</i>											
dichloornaftalenen	197	2	0,36			10			3,6		
Hexachloorbenzeen	284,8	6	0,75			50			37		
Pentachloorbenzeen	250,32	5	0,71			50			35		
Pentachloorfenol	266,34	5	0,67			100			67		
Mirex	545,55	12	0,78			50			39		
Chlooralkanen (SCCP's)			0,48			1500			720		
Broomverbindingen											
<i>Polybroombifenylethers</i>											
Tetraboormdifenylethers	485,6	4		0,66			200			132	
<i>Overige broomverbindingen</i>											
Hexabroombifenyyl	627,6	6		0,76			50			38	
Hexabroomcyclododecaan	641,7	6		0,75			500			374	
Fluorverbindingen											
PFOS	500,13	17			0,65			50			32
PFOA	414,07	15			0,69			1			0,69
PFHxS	400,11	13			0,62			1			0,62

Tabel B1.2 Unintentional Trace Contaminant, UTC-grenswaarde) voor POP's (Bijlage I van de POP verordening). De UTC voor de verbinding is omgerekend naar een waarde op basis van het halogeen element (Cl, Br of F) in de betreffende verbinding.

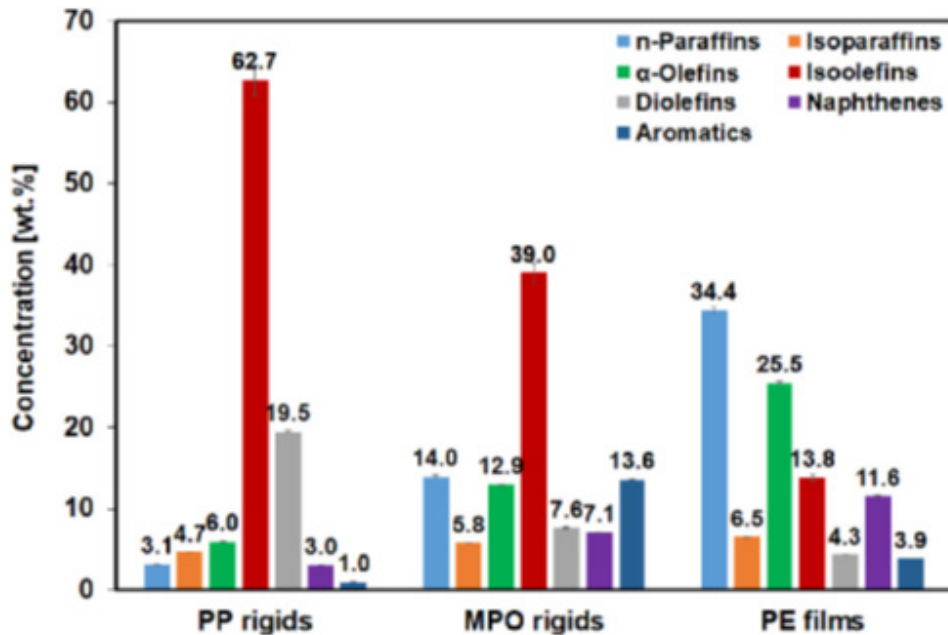
POP stoffen en stofgroepen	Molmassa	Aantal halogeen atomen	Element gehalte	CGW (ppm)								
				Verbinding			Element					
			Cl	Br	F	Cl	Br	F	Cl	Br	F	
<i>Chloorverbindingen</i>												
Hexachloorbenzeen	284,8	6	0,75			10			7,5			
Pentachloorfenol	266,34	5	0,67			5			3,3			
Chlooralkanen (SCCP's)			0,48			10000			4800			
<i>Broomverbindingen</i>												
PBDEs (TBDE)	485,6	4		0,66			500			329,1		
HBCDD	641,7	6		0,75			100			74,7		
<i>Fluorverbindingen</i>												
PFOS	500,13	17			0,65			10			6,46	
PFOA	414,07	15			0,69			0,025			0,017	
PFHxS	400,11	13			0,62			0,025			0,015	

Bijlage 2 Experimentele studies van de pyrolyse van kunststofafval

Kusenberget al. (2022) heeft experimenten op laboratoriumschaal in drievoud uitgevoerd waarbij drie verschillende inputmaterialen zijn gebruikt van kunststofafval, te weten polypropyleen (PP), polyethyleen (PE) en een mengsel van beide polyolefinen PE en PP, *mixed rigid polyolefin fraction* (MPO). Alle afvalmaterialen werden na inzameling door een typische afvalsorteer- en scheidingslijn behandeld, inclusief versnipperen, wassen, scheiden op soortelijk gewicht, drogen (drijven/zinken), windzeven en extrusie. In massapercentages tot 2% waren ook andere kunststofsoorten aanwezig zoals PET, ethyleen-vinylalcohol, polyamide, PV(D)C en ethyleenvinylacetaat. Daarnaast waren organische en anorganische residuen en additieven aanwezig. Op basis van een uitgebreid pakket aan analysetechnieken is een beeld gevormd van de chemische samenstelling van de ruwe pyrolyse-olie. Denk aan tweedimensionale gaschromatografie met vlamionisatiedetectie en massaspectrometrische detectie (GC*GC-FID en GC*GC-MS) voor kwantificering en kwalificering van de koolwaterstoffen. Ook zijn stikstof en zwavel selectieve detectoren in de meetsystemen gebruikt. Ionchromatografie (*CIC combustion ion-chromatography*) is gebruikt voor de kwantitatieve analyse van halogenen zoals chloor, broom en fluor. De kwantitatieve elementenanalyse waaronder de zware metalen is uitgevoerd met *inductive coupled plasma* voorzien van massaspectrometrische detectie (ICP-MS).

Samenstelling koolwaterstoffen

In massaverhoudingen blijken de drie gepyrolyseerde polyolefinenmaterialen tussen 85 en 90% ruwe pyrolyse-olie op te brengen. Tussen 7 en 10% niet condenseerbare gassen en tussen 3 en 5% vaste stof residu. De kunststofsamenstelling is minder van invloed op de productverhouding terwijl dit meer bepaald wordt door de temperatuur en de verblijftijd tijdens de pyrolyse. Een groter aandeel PET, PV(D)C of PS leidt tot hogere opbrengst van vaste stof residu. Metalen zoals aluminium (Al), koper (Cu) of silicium (Si) kunnen zorgdragen voor een hogere opbrengst van de pyrolyse-olie en -gassen vanwege de katalytische eigenschappen van deze metalen. Zuurstof- en chloorhoudende verbindingen zorgen voor een hogere opbrengst van de gasfractie (denk aan CO, CO₂ en HCl) tijdens de pyrolyse. In Figuur B2.1 staat de koolwaterstoffensamenstelling van de ruwe pyrolyse-olie weergegeven.



Figuur B2.1 Chemische samenstelling van de koolwaterstoffen in de ruwe pyrolyse-olie kwantitatief geanalyseerd met GC*GC-FID Bron: Kusenberget al., 2022

Het valt op dat het aandeel verzadigde koolwaterstoffen zoals paraffinen, isoparaffinen en naftenen van de pyrolyse-olie van PP (somgehalte 10,8%) aanzienlijke kleiner is dan die van PE (somgehalte 52,5%). Voor MPO ligt het somgehalte op 26,9%. Daar staat tegenover dat het somgehalte van olefinen duidelijk hoger is in de olie van PP en MPO. In de olie van MPO zien we het relatief hoogste gehalte aan aromaten met 13,6% tegen 1,0% (PP) en 3,9% (PE).

Pyrolyse-olie met te hoge gehalten olefinen en aromaten moeten tot een maximum tolerantiegehalte van 2% worden teruggebracht door *hydrotreatment* of door verdunning met aardoliedestillaten zoals naftaolie. De publicatie gaat afhankelijk van het gehalte olefinen in de ruwe pyrolyse-olie van PP, MPO en PE van respectievelijk 88,2%, 59,6 en 43,6 uit van een verdunningsratio van 1:44, 1:30 en 1:22.

Stikstof

Een grenswaarde van stikstof in naftaolie voor voeding in stoomkrakers is 100 ppm voor lichte feedstocks en 2000 ppm voor zware feedstocks (zie Tabel 5-3). Dit heeft te maken met het risico van gom (kleefstof) vorming en de vorming van NO_x. De grenswaarde wordt alleen in MPO-pyrolyse-olie met een stikstofgehalte van 1144ppm zeer ruim overschreden. In PP – en PE-olie zijn de stikstofwaarden respectievelijk 29 en 40ppm. Er zijn verschillende bronnen van stikstof voorstelbaar. Stikstof komt voor in de polymeren van kunststofsoorten zoals PUR en PA. Verder kunnen kunststoffen van voedselverpakkingen resten van voeding met stikstofhoudende verbindingen zoals eiwitten en aminozuren bevatten. Een deel stikstof zal tijdens de pyrolyse in gassen worden omgezet zoals ammoniak en stikstofgas. Andere mogelijkheid is dat er NH₂ radicalen worden gevormd die betrokken zullen worden in de vorming van zwaardere verbindingen en in de vloeibare fase

achterblijven in de olie. De stikstofverontreiniging kan met hydrotreatment worden vermindert, maar dat is minder effectief voor stikstofhoudende aromaten zoals aniline en quinoline.

Zwavel

Voor zwavel geldt een grenswaarde in naftaolie van 500 ppm. Hieraan voldoen de drie oliën van PP, MPO en PE.

Zuurstof

Voor zuurstof geldt een grenswaarde van 100 ppm. Deze waarde wordt in PE-pyrolyse-olie met 2100 ppm ruim overschreden. De andere twee oliën blijven onder de aantoonbaarheidsgrenswaarde, maar die ligt met 1000 ppm wel een factor 10 boven de acceptatiegrenswaarde van 100 ppm. De hoge zuurstofwaarde is te verklaren door het hogere gehalte van 1,6 massaprocent in het PE kunststofafval vanwege de aanwezigheid van PET in de multilagen van sommige fracties van het ingezamelde PE folie-afval. Het PP en MPO kunststofafval bevat circa 0,3 massaprocent zuurstof. Een te hoog zuurstofgehalte wijst op zuurstofhoudende componenten die (de onderdelen van) de stoomkrakerinstallaties kunnen corroderen als gevolg van het ontstaan van organische zuren.

Halogenen

Voor de halogenen is er een grenswaarde van *chloor* van 3 ppm (ofwel 3 mg/kg) in de naftaolie als voeding in de nafta-stoomkraker. Alle drie pyrolyse-oliën bevatten aanzienlijk hogere chloorgehalten, te weten 137 ppm in PP-olie, 474 ppm in MPO-olie en 143 ppm in PE-olie. Het gepyrolyseerde kunststofafval van PE, PP en MPO bevat een factor 10 hogere chloorgehalte dan de corresponderende ruwe pyrolyse-olie. In de PE-pyrolyse-olie is ook broom aangetroffen.

De halogenen kunnen tijdens het stoomkraakproces worden omgezet in sterke zuren zoals HCl en HBr. Als bronnen van chloor is onder andere de wassing van kunststofafval waarbij er op basis van adsorptie en desorptie zouten zoals NaCl zich kunnen ophopen in bijvoorbeeld kunststof multilagen. Dit is vooral van toepassing op PE films. Verder is er kans op aanwezigheid van PVC dat voor 57 massaprocent uit chloor is samengesteld. Een klein aandeel van PVC in het kunststofafval zal al kritisch kunnen zijn om aan de acceptatiegrenswaarde van 3 ppm chloor te kunnen voldoen. In de pyrolyse-olie komen chloorhoudende aromaten voor zoals chloorbenzenen (Liu et al., 2023).

Methode om de concentratie halogenen in de pyrolyse-olie te verlagen is katalytisch hydrotreatment. Calciumzouten kunnen worden toegevoegd om de zuurstof en/of halogeenhoudende organisch zuren aan zich te binden. Thermische dehalogenatie is mogelijk als voorbehandeling van het te pyrolyseren kunststofafval. Uitsluitend het toepassen van verdunning met aardoliedestillaten is onvoldoende effectief om lage acceptatiegrenswaarde van 3 ppm te onderschrijven.

Metalen

De verontreiniging van metalen in de pyrolyse-olie in de vorm van organometaalverbindingen is verklaarbaar door de aanwezigheid van metaalverbindingen in de te pyrolyseren kunststofafval. Het lijkt erop dat de metalen zoals Al, kalium (K), magnesium (Mg), natrium (Na) en Si de belangrijkste verontreinigende stoffen zijn in de pyrolyse-olie. Veel

van de overige in het kunststofafval aanwezige metalen komen niet terug in de pyrolyse-olie. Calcium komt in hoge concentratie in het kunststofafval voor maar niet in de pyrolyse-olie. Tegelijkertijd moet volgens Kusenberg et al. (2022) meer onderzoek hiernaar gebeuren om betere inzichten over het lot van de metalen te verkrijgen.

De acceptatiegrenswaarden van enkele metalen in Tabel 5.3 van paragraaf 5.2.1 zoals calcium (Ca; 0,5 ppm), Cu (50 ppm), ijzer (Fe; 0,001 ppm), kwik (Hg; 0,005 ppm), Na (0,125 ppm), nikkel (Ni; 100 ppm), lood (Pb; 0,1 ppm) en Si (1 ppm) worden, uitgezonderd Cu, voor alle metalen in één of meerdere van de drie pyrolyse-oliën overschreden. Enkele grenswaarden liggen dermate laag dat de aantoonbaarheidsgrens van de betrokken analysemethode hoger ligt dan de grenswaarde.

Kusenberg et al. (2022) trekt de conclusie dat zuurstof, chloor, ijzer, natrium en silicium de meest proces-kritische verontreinigende stoffen zijn in de pyrolyse-olie, waardoor een extra bewerking van de ruwe pyrolyse-olie voorafgaand aan het voeden van de nafta-stoomkraker noodzakelijk is. Deze stoffen overschrijden allen de corresponderende acceptatiegrenswaarden van nafta-olie.

Effectieve bewerkingstechnieken zijn (diepte)filtratie van anorganische deeltjes, *hydrotreatment* voor verlaging van de gehalten van de genoemde kritische heteroatomen en de omzetting van onverzadigde koolwaterstoffen olefinen naar verzadigde koolwaterstoffen.

In een studie van Zeb et al. (2023) zijn de resultaten van een experiment op laboratoriumschaal gepubliceerd waarbij twee verschillende polyolefinen kunststoffenmengsels zijn gepyrolyseerd (PP en MPO). De resulterende ruwe pyrolyse-olie is vervolgens in drie verschillende vloeistoffracties gescheiden op basis van een vacuüm gefractioneerde destillatie bij een onderdruk van 10 mbar. In tabel B2.1 is een overzicht gegeven van de fysisch-chemische kenmerken van de pyrolyse-olie en de daarvan verkregen destillaatfracties. Deze zijn vergeleken met de kenmerken van naftaolie, dieselolie en aardolie.

De opbrengst van de verschillende destillaatfracties (licht, midzwaar en zwaar) komen voor beide gepyrolyseerde kunststoffenmengsels goed overeen en bedragen per kunststoffenmengsel circa 30% per fractie. De koolfractie (vaste fractie die overblijft na destillatie, ook wel 'char') en het restantverlies van de gepyrolyseerde en gefractioneerde kunststoffenmengsels zijn marginaal met circa 0,25% koolresidu en 0,5 tot 2% restantverlies.

Het valt op dat de lichte destillaatfractie van de pyrolyse-olie van zowel het PP rijke kunststoffenmengsel als het MPO kunststoffenmengsel sterke overeenkomst laat zien in de onderlinge eigenschappen en die vergeleken met de naftaolie.

Zeb et al. (2023) heeft in de studie vervolgens gekeken naar de chemische samenstelling en kenmerken van de verschillende oliën en oliefracties. Daarin zijn grotere verschillen zichtbaar in bijvoorbeeld de metalen concentraties, het zuurgetal, het chloorgehalte, stikstof en zuurstofgehalte. In alle gevallen zijn ze beduidend hoger dan die in de naftaolie.

Tabel B2.1 Fysisch-chemische kenmerken van pyrolyse-olie fracties (in rood, laatste 2 rijen in tabel) vergeleken met aardoliefracties bron: Zeb et al. (2023)

olie/ oliefracties	Dichtheid at 15°C (g/cm ³)	Kinematische viscositeit bij 40°C (cSt)	kooktraject (°C)	Koolstof keten Band breedte
<i>naftaolie</i>	0.76	0.6	75-170	C4-C9
PP lichte destillaat	0.76	0.8	69-175	≤C10
MPO lichte destillaat	0.79	0.6	69-175	≤C10
<i>dieselolie</i>	0.83	2.4	155-370	C9-C22
PP midzware destillaat	0.80	2.9	175-362	C10-C21
MPO midzware destillaat	0.81	2.3	175-360	C10C21
<i>aardolie</i>	0.87	3.3	66-500	C5-C36
PP zware destillaat	0.85	Wax	362+	≥C21
MPO zware destillaat	0.86	Wax	360.5+	≥C21
PP Pyrolyse- olie	0.82	Wax	67-473	C6-C32
MPO Pyrolyse-olie	0.84	Wax	65-403	C6-C25

PP is een kunststoffen mengsel van PP-87,5%, PE-12,5% en overigen (PET, PA, EVA, EVOH, PVC-<0,1%.

MPO is een kunststoffenmengsel van PP-46,2%, PE-52,9% en overigen (PS, PET, PA, EVA, EVOH, PVC)-0,9%.

Het zuurgetal – total acid number (TAN) - wordt uitgedrukt in het aantal milligram kaliumhydroxide dat nodig is om het aanwezige zuur per gram olie te neutraliseren. In tabel B2.2 is het overzicht gegeven van de meetwaarden van de TAN.

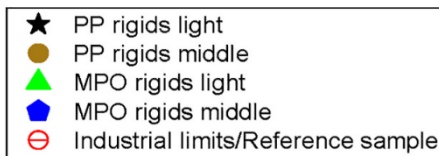
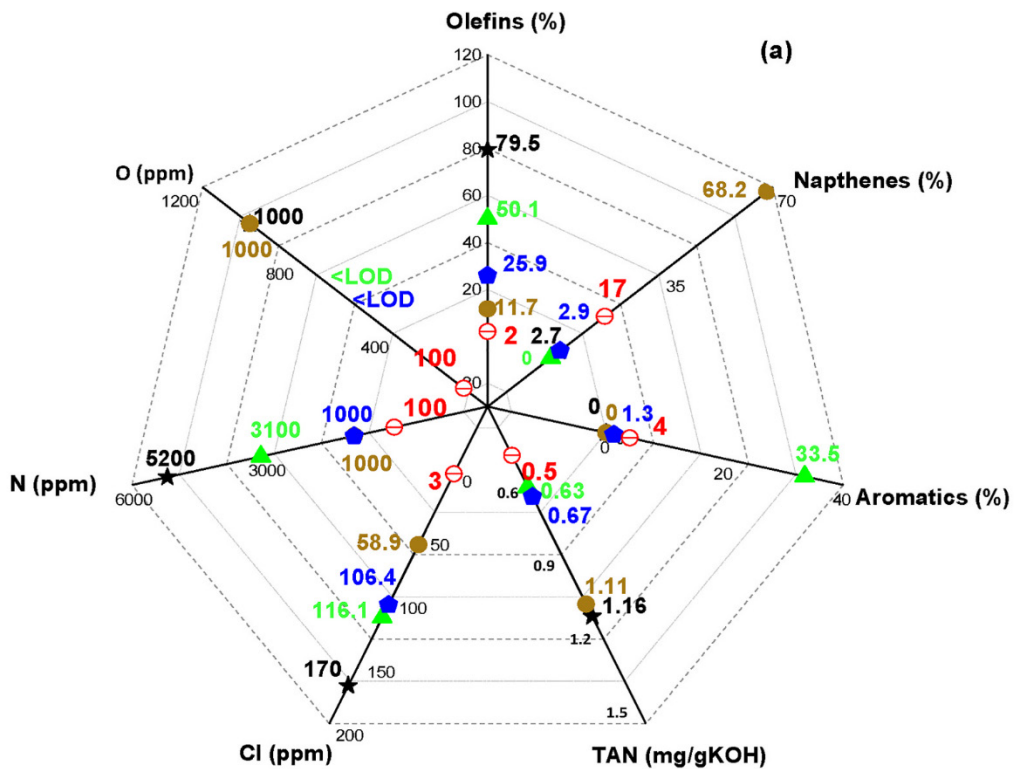
Tabel B2.2 Totaal zuurgetal uitgedrukt in mg KOH/g van vacuüm gedestilleerde ruwe pyrolyse-olie van PP rijk en MPO kunststoffenmengsels vergeleken met nafta, diesel.

	licht	middenzwaar	zwaar
PP pyrolyse-olie	1,16	1,11	0,45
MPO pyrolyse-olie	0,63	0,67	0,44
Fossiele olie	0,01 (nafta)	0,02 (diesel)	-

De grenswaarde waarbij een olie als (sterk) zuur wordt aangemerkt is > 0,5 mg KOH/g. Fossiele olie en daarvan afgeleide fracties kenmerken zich door een laag TAN gehalte, zodat er geen sprake is van de aanwezigheid van (sterke) zuren. De oliefracties van de pyrolyse-olie bevatten grotendeels zuren. Hoge TAN gehalten zijn gemeten in de lichte en middenzware oliefractie van PP kunststoffenmengsel. Die van de MPO kunststoffenmengsel zijn grofweg een factor 2 lager in TAN

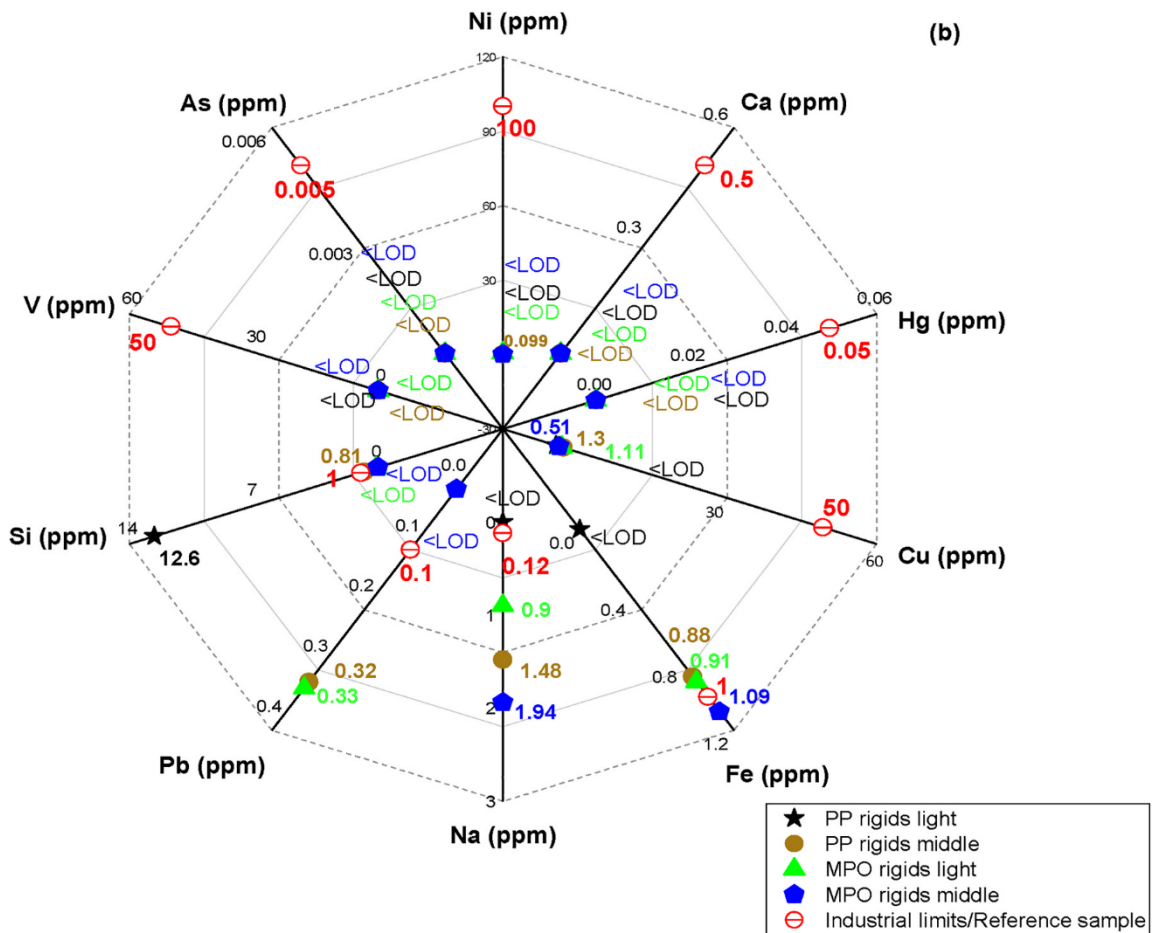
gehalte. De aanwezigheid van (sterke) zuren wordt verklaard door een relatief hoog aandeel olefinen en verontreinigende zuurstof - en chloorhoudende stoffen in de destillaten van de pyrolyse-olie. Olefinen bevatten dubbele banden en zijn hierdoor reactiever voor de vorming van zuren.

Het effect van vacuüm destillatie van de ruwe pyrolyse-olie op het gehalte aan hetero-atomen zoals zuurstof, stikstof en chloor en de verdeling van de verschillende groepen koolwaterstoffen zoals olefinen, naftenen en aromaten is door Zeb et al (2023) in figuur B2.2 zichtbaar gemaakt.



Figuur B2.2 Acceptatiegrenswaarden naftaolie en meetwaarden van hetero-atomen, zuurgetal en koolwaterstofgroepen in destillaten van ruwe pyrolyse-olie van PP en MPO (bron: Zeb et al, 2023)

Op dezelfde wijze zijn in figuur B2.3 de effecten van vacuümdestillatie van de twee geteste ruwe pyrolyse-olie monsters voor metalen zichtbaar gemaakt.



Figuur B2.3 Acceptatiegrenswaarden naftaolie en meetwaarden van metalen in destillaten van ruwe pyrolyse-olie van PP en MPO (bron: Zeb et al., 2023)

Het totaalgehalte van alle gemeten metalen in de ruwe pyrolyse-olie van PP en MPO kunststoffenmengsels is bepaald op respectievelijk 703,4 ppm en 440,7 ppm. Na vacuümdestillatie daalt het totaalgehalte in de verkregen lichte, middenzware en zware destillaten van PP naar respectievelijk 16,9 ppm, 11,2 ppm en 8,9 ppm en die van MPO naar respectievelijk 7,8 ppm, 6,7 ppm en LOD. De nabehandeling van de ruwe pyrolyse-olie met vacuümdestillatie blijkt heel effectief in het verlagen van de gehalten van verontreinigende metalen. Een groot aandeel van de metalen in de kunststoffen blijft overigens tijdens de pyrolyse achter in de vaste stof residu –char-. De aangetoonde metalen in de lichte pyrolyse-oliefracties is te verklaren door de aanwezigheid van organometaal verbindingen. Deze stoffen hebben een hogere vluchtigheid en kunnen tijdens de destillatie verdampen en vervolgens na condensatie in de licht oliefractie terecht komen.

Op basis van de studie van Kusenberget al. (2022) is vastgesteld dat de meest kritische metalen voor de feedstock in een nafta stoomkraker zijn; As, Ca, Cu, Fe, Na, Ni, Hg, Pb, Si en V. Uit figuur B2.3 is af te leiden dat vacuümdestillatie leidt tot een beperking van de metalen die de acceptatiegrenswaarden nog (licht) overschrijden, te weten Si, Pb en Na. Voor Hg en As geldt dat de acceptatiegrenswaarden lager zijn dan de corresponderende LOD zodat een toetsing niet goed mogelijk is.

Brunetti et al. (2023) heeft onderzoek gedaan naar het effect op de concentratie van diverse residuale stoffen en kraakproces belemmerende stoffen bij de bewerking van ruwe pyrolyse-olie van kunststofafval. Het gaat om chloor, fluor, broom, stikstof, zwavel, zuurstof en zware metalen bevattende stoffen. De onderzoekers hebben het zuiveringsrendement bepaald op basis van sorptie aan diverse beproefde soorten van vaste stof adsorptie materialen. Te noemen zijn: i) elementen van verschillende groepen uit het periodiek systeem en mengsels of legeringen hiervan, ii) oxiden en alkoxiden van metalen hiervan en iii) sorptiematerialen van geactiveerd koolstof, aluminium, silica, klei materialen, zeolieten, ionuitwisselingsresins, organische polymeren of een combinatie hiervan. De massaverhouding van het adsorptiemateriaal en de ruwe pyrolyse-olie ligt bij voorkeur in een range van 0,01 tot 10 massaprocent, waarbij het adsorptiemateriaal stapsgewijs of in één keer aan de olie wordt toegevoegd. Verder zijn verschillende waarden voor temperatuur, druk en tijd mogelijk ter verkrijging van optimale zuiveringsrendementen, aldus de publicatie (Brunetti et al., 2023). Bij voorkeur wordt de behandeling van de ruwe pyrolyse-olie met sorptiematerialen uitgevoerd onder verhoogde temperatuur en druk. In de aanwezigheid van waterstof is een temperatuurrange van 100 tot 150°C en een partiele druk van waterstof in een range van 5 tot 500 bar geschikt. De behandelingstijd met sorptie kan variëren in een bandbreedte van 0,1 tot 20 uren. Na de sorptie wordt het sorptiemateriaal met de contaminanten van de gezuiverde pyrolyse-olie afgescheiden op basis van filtratie of centrifugatie. Vervolgens zijn verdere behandelingen mogelijk van de gezuiverde pyrolyse olie door:

- i) scheiding van polaire stoffen met hulp van vloeistofextractie waarvoor polaire extractievloeistoffen zich lenen,
- ii) membraanfiltratie en
- iii) destillatie met een voorkeur voor fractionele destillatie.

Al deze vervolghandelingen resulteren in een verdere verlaging van de concentratie van halogenen, zuurstof, zwavel, stikstof en zware metalen bevattende residuale en proces belemmerende stoffen. Brunetti et al. (2023) heeft een verdere differentiatie gegeven van de met heteroatomen bevattende residuale en proces belemmerende stoffen die in de ruwe pyrolyse-olie van kunststofafval worden verwacht. Daarbij is op te merken dat het kunststofafval breder is gedefinieerd dan de studie in dit rapport. Zo worden ook rubberbanden en van aardolie afgeleide materialen zoals motorolie, machineolie, vetten en waxen tot kunststofafval toegerekend.

Als zwavelhoudende stoffen zijn genoemd; sulfiden, thiolen, disulfiden, sulfoxiden, sulfonen, sulfenzuren, sulfonzuren, sulfonzuuramiden, sulfonaat esters, sulfaten, thioketonen, thiocarbonzuren, thioesters, dithiocarbonzuren, thiocyanaten,

Onder stikstofhoudende stoffen verstaat men onder meer; aminen, iminen, amiden, imiden, aziden, azo-stoffen, oximen, hydrazonen, hydrazinen, cyanaten, nitraten, nitrilen nitrieten, nitro-stoffen, nitroso-stoffen, oximen, stikstofhoudende heteroatomen, carbamaatesters, sulfonzuuramiden, thiocyanaten.

De halogeen houdende stoffen (met chloor, broom, fluor, jood of een combinatie hiervan) kunnen ook andere heteroatomen zoals stikstof, zwavel, zuurstof bevatten. Voorbeelden zijn onder meer alifatische haliden, (hetero)aromatische haliden, alkyl-aromatische haliden en acyl haliden.

Uit de resultaten blijkt dat sorptie van ruwe pyrolyse-olie van kunststofafval effectief is in de zuivering van aanwezige heteroatomen bevattende residuale en proces-belemmerende stoffen. Dit hangt af van het type sorptiemateriaal en de gekozen omstandigheden van temperatuur, druk en tijd. Een combinatie met vervolgbehandelingen na afscheiding van het sorptiemateriaal zoals membraanfiltratie, vloeistofextractie en (gefractioneerde) destillatie vergroot het zuiveringsrendement. Verlaging van de concentratie met een factor 10 tot 100 is haalbaar.

Bijlage 3 Tabel 1 uit Bartsch et al. (2018) inclusief identificatie van afbraakproducten als ZZS.

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix			Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE	700 C 20 s LDPE in.	700 C 20 s PA 6 ox.	700 C 20 s PA 6 in.	130 18 days Squalane extracts		
1	TOTM	tris(2-ethylhexyl) benzene-1,2,4-tricarboxylate	3319-31-1	x	x	x	x	x	x	x	n	
2	TOTM	(E)-butene-2	624-64-6	x				x			n	
3	TOTM	cyclopropylmethanol	2516-33-8	x							n	
4	TOTM	(2S)-2-methyloxirane	16088-62-3	x		x					n	
5	TOTM	butanal	123-72-8	x							n	
6	TOTM	(E)-2-methylbut-2-enal	1115-11-3	x							n	
7	TOTM	(Z)-heptene-2	6443-92-1	x		x					n	
8	TOTM	(E)-3-methylhept-3-ene	7300-03-0			x				x	n	
9	TOTM	(E)-Octene-2	13389-42-9			x				x	n	
10	TOTM	3-methylidene heptane	1632-16-2	x	x				x	x	n	

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
11	TOTM	(<i>E</i>)-Octene-4	14850-23-8	x	x	x	x					x	n
12	TOTM	(<i>E</i>)-3-methylhept-2-ene	3404-75-9		x		x			x		x	n
13	TOTM	5-hexyldihydro-2(3 <i>H</i>)-furanone	2865-82-9	x									n
14	TOTM	heptan-3-one	106-35-4	x									n
15	TOTM	1-(2-methylcyclopenten-1-yl)ethanone	3168-90-9	x									n
16	TOTM	2-ethylhex-2-enal	645-62-5	x									n
17	TOTM	5-ethyl-1-cyclopentene-1-carbaldehyde	36431-60-4	x									n
18	TOTM	2-ethylhexanal	123-05-7	x		x							n
19	TOTM	(<i>E</i>)-5-methylhept-3-en-2-one	5090-16-4	x									n
20	TOTM	2-ethylhexan-1-ol	104-76-7	x	x	x		x		x		x	n
21	TOTM	2-ethylhexyl benzoate	5444-75-7	x									n
22	TOTM	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	x									n
23	TOTM	2-methylbutyl 4-hydroxybenzoate	84452-60-8	x									n

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
24	TOTM	<i>bis</i> (2-ethylhexyl) hexanedioate	103-23-1		x							x	n
25	TOTM	bis(2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate	117-81-7	x	x	x		x	x			x	j
26	TOTM	<i>bis</i> (2-ethylhexyl) benzene-1,3-dicarboxylate	137-89-3	x	x	x		x	x			x	n
27	NBBS	<i>N</i> -butylbenzenesulfonamide	3622-84-2	x	x	x	x	x	x			x	n
28	NBBS	benzene	71-43-2	x		x	x	x	x			x	j
cf.34	α -MSD												n
cf.43	Neozon D												n
cf.59	Nonox A												n
29	NBBS	1-(benzenesulfonyl)pyrrole	16851-82-4	x									n
30	NBBS	<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methylbenzenesulfonamide		x	x							x	n
31	NBBS	2-(benzenesulfonyl)acetonitrile	7605-28-9	x									n
32	NBBS	<i>N</i> -butyl-4-methylbenzenesulfonamide	1907-65-9	x									n
33	α -MSD	2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene	6362-80-7	x	x	x	x	x	x			x	n
34	α-MSD	benzene	71-43-2	x		x	x	x	x			x	j

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
cf.28	NBBS											n	
cf.43	Neozon D											n	
cf.59	Nonox A											n	
35	α-MSD	styrene	100-42-5	x		x		x	x		x	n	
36	α-MSD	benzaldehyde	100-52-7	x								n	
37	α-MSD	1-phenylethanone	98-86-2	x				x				n	
38	α-MSD	1,1,3-trimethyl-3-phenyl-2H-indene	3910-35-8	x	x						x	n	
39	α-MSD	2,4-diphenyl-4-methyl-2(E)-pentene	22768-22-5	x	x	x		x	x		x	n	
40	α-MSD	(2,3-dimethyl-3-phenylbutan-2-yl)benzene	1889-67-4	x	x	x					x	n	
41	α-MSD	1,4-diphenylbenzene	92-94-4	x								n	
42	Neozon D	N-phenylnaphthalen-2-amine	135-88-6	x	x	x	x	x	x	x	x	n	
43	Neozon D	benzene	71-43-2	x	x	x	x	x	x	x	x	j	
cf.28	NBBS											n	
cf.34	α-MSD											n	
cf.59	Nonox A											n	
44	Neozon D	aniline	62-53-3		x				x		x	n	

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
cf.61	Nonox A											n	
45	Neozon D	naphthalene	91-20-3		x							x	j
cf.64	Nonox A											n	
46	Neozon D	3-phenylfuran	13679-41-9		x							x	n
47	Neozon D	<i>N</i> -phenylaniline	122-39-4		x							x	n
48	Neozon D	1-phenyldibenzofuran	63317-69-1		x							x	n
49	Neozon D	1-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)naphthalen-2-ol	602-09-5		x							x	n
50	Neozon D	benz[<i>a</i>]acridine, 10-methyl-	3781-67-7	x									n
51	Neozon D	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	207-08-9		x							x	j
52	Neozon D	dinaphtho[1,2- <i>b</i> :1- <i>d</i>]furan	207-93-2		x							x	n
53	Neozon D	3,4-dihydro-1,2,5,6-dibenzcarbazole	63077-00-9										n
54	Neozon D	benzo[<i>f</i>]naphtho[2,1- <i>c</i>]cinnoline	188-55-6		x							x	n
55	Neozon D	2-naphthalen-2-yl-3,5-diphenyl-1 <i>H</i> -pyrrole	170238-88-7		x							x	n
56	Nonox A	<i>N</i> -phenylnaphthalen-1-amine	90-30-2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	n

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
57	Nonox A	prop-2-ylenenitrile	1070-71-9		x						x	n	
58	Nonox A	(E)-but-2-enedinitrile	764-42-1	x								n	
59	Nonox A	benzene	71-43-2		x	x	x	x	x		x	j	
cf.28	NBBS											n	
cf.34	α-MSD											n	
cf.43	Neozon D											n	
60	Nonox A	ethinylbenzene	536-74-3		x						x	n	
61	Nonox A	aniline	62-53-3		x						x	n	
cf.44	Neozon D											n	
62	Nonox A	1H-indene	95-13-6		x			x	x		x	j	
63	Nonox A	N-propan-2-ylaniline	768-52-5		x						x	n	
64	Nonox A	naphthalene	91-20-3		x						x	j	
cf.45	Neozon D											n	
65	Nonox A	biphenylene	259-79-0		x						x	n	
66	Nonox A	naphthalene-1-carbonitrile	86-53-3		x						x	n	

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
67	Nonox A	9-methylidene fluorene	4425-82-5	x								n	
68	Nonox A	4 <i>H</i> -cyclobuta[<i>j,k</i>]phenanthrene	83469-43-6	x								n	
69	Nonox A	<i>N</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine	101-54-2	x								n	
70	Nonox A	pyrene	129-00-0	x								j	
71	Antioxidant 2246	2-tert-butyl-6-[(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)methyl]-4-methylphenol	119-47-1	x	x	x	x	x	x	x	x	j	
72	Antioxidant 2246	2-methylphenol Santonox	95-48-7	x								n	
cf.90	Santonox											n	
73	Antioxidant 2246	4-methylphenol	106-44-5	x								n	
74	Antioxidant 2246	(<i>E</i>)-3-phenylprop-2-enal	14371-10-9	x								n	
75	Antioxidant 2246	2-methyl-1-benzofuran	4265-25-2	x	x						x	n	
cf.92	Santonox											n	
76	Antioxidant 2246	2,4-dimethylphenol	105-67-9	x	x						x	n	
cf.93	Santonox											n	

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert pyrolysis	700 C 20 s LDPE Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
77	Antioxidant 2246	2,4,6-trimethylphenol	527-60-6	x	x							x	n
cf. 94	Santonox												n
78	Antioxidant 2246	4,7-dimethyl-1-benzofuran	28715-26-6	x									n
cf. 95	Santonox												n
79	Antioxidant 2246	2-propan-2-ylphenol	88-69-7	x									n
80	Antioxidant 2246	2-ethyl-4,5-dimethylphenol	2219-78-5	x									n
81	Antioxidant 2246	2-methoxy-1,3,5-trimethylbenzene	4028-66-4	x									n
82	Antioxidant 2246	(E)-4-methyl-4-phenylbut-3-en-2-one	1901-26-4	x	x							x	n
83	Antioxidant 2246	2,2'-methanediyl-bis(4-methylphenol)	-	x									n
84	Antioxidant 2246	2-tert-butyl-4-methylphenol	2409-55-4	x	x					x	x	x	n
cf. 107	Irganox 108												n
85	Antioxidant 2246	2-tert-butyl-4,6-dimethylphenol	1879-09-0	x		x	x	x	x	x	x	x	n
86	Antioxidant 2246	5-(2-methylpropyl)-1,3-benzodioxole	28140-80-9	x									n
cf.99	Santonox												n

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
87	Antioxidant 2246	2-methoxy-1,3-di(propan-2-yl) benzene	2944- 52-7	x		x					x		n
88	Antioxidant 2246	2,6-bis[(3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxy-5- methylphenyl) methyl]-4-methylphenol	90-68-6	x									n
89	Santonox	2- <i>tert</i> -butyl-4-(5- <i>tert</i> -butyl-4- hydroxy-2-methylphenyl) sulfanyl- 5-methylphenol	96-69-5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	n
90	Santonox	2-methylphenol	95-48-7	x									n
cf.72	Antioxidant 2246												n
91	Santonox	3-methylphenol	108-39- 4	x				x					n
92	Santonox	2-methyl-1-benzofuran	4265- 25-2										n
cf.75	Antioxidant 2246												n
93	Santonox	2,4-dimethylphenol	105-67- 9	x									n
cf.76	Antioxidant 2246												n
94	Santonox	2,4,6-trimethylphenol	527-60- 6	x									n
cf.77	Antioxidant 2246												n

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix			Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts		
95	Santonox	4,7-dimethyl-1-benzofuran	28715-26-6	x							n	
cf.78	Antioxidant 2246										n	
96	Santonox	1-(4-methoxyphenyl)propan-2-one	122-84-9	x							n	
97	Santonox	2-methoxy-4-methyl-1-propan-2-yl benzene	1076-56-8	x							n	
98	Santonox	2- <i>tert</i> -butyl-5-methylphenol	88-60-8		x	x	x		x	x	n	
99	Santonox	5-(2-methylpropyl)-1,3-benzodioxole	28140-80-9	x							n	
cf.86	Antioxidant 2246										n	
100	Santonox	1-methoxy-3-methylsulfanylbenzene	2388-74-1	x							n	
101	Santonox	2- <i>tert</i> -butylthieno[2,3- <i>b</i>]thiophene	-	x	x					x	n	
102	Irganox 1222	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-(diethoxyphosphorylmethyl)phenol	976-56-7	x	x	x	x	x	x	x	n	
103	Irganox 1222	bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene	2422-86-8		x					x	n	
104	Irganox 1222	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde	1620-98-0	x		x	x			x	n	
105	Irganox 1222	1-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)ethanone	14035-33-7	x							n	

No.	Source	IUPAC name	CAS No.	Additives w/o matrix				Additives with matrix				Formed inert env.	ZZS (j/n)
				700 C 20 s Oxidative pyrolysis	700 C 20 s Inert	700 C 20 s LDPE ox. Pyrolysis	700 C 20 s LDPE in. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 ox. pyrolysis	700 C 20 s PA 6 in. pyrolysis	130 18 days Squalane extracts			
106	Irganox 1081	2- <i>tert</i> -butyl-6-(3- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl) sulfanyl-4-methylphenol	90-66-4	x	x	x	x	x	x	x	x	n	
107	Irganox 1081	2- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	2409-55-4	x	x						x	x	
cf.84	Antioxidant 2246											n	
108	Irganox 1081	2,4-di- <i>tert</i> -butylthiophene	33369-81-2		x							x	
109	Tinuvin P	2-(benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	2440-22-4	x	x	x	x	x	x	x		x	
110	Tinuvin P	toluene	108-88-3	x			x					x	

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven

Nederland

www.rivm.nl

januari 2025

De zorg voor morgen
begint vandaag