

NÍZKOTEPLTNÍ PYROLÝZA KYSELINY POLYMLÉČNÉ (PLA) A JEJÍ PRODUKTY

Olga Bičáková, Jaroslav Cihlář, Pavel Straka

*Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 94/41, 182 09 Praha,
e-mail: bicakova@irms.cas.cz*

Kyselina polymléčná (PLA) byla původně deklarována jako biodegradabilní, což se ale nepotvrdilo a nyní je třeba hledat metody účelné likvidace odpadů z výrobků z tohoto polymeru. Významnou metodou zpracování odpadní PLA může být nízkoteplotní pyrolýza. Pyrolýza samotné PLA při teplotách do 420 °C poskytuje téměř 50 % hm. oleje a plyn s obsahem CO nad 90 obj.%. Teplota nad 420 °C již neposkytuje takový výtěžek oleje. Výhodou této metody (do 420 °C) je možnost takto získat kapalná i plynná paliva o přijatelné výhřevnosti, alternativně zdroj cenných chemických látek (tetrahydrofuran, paraldehyd, cyklopentanon a éter) nebo oxidu uhelnatého pro četné aplikace, včetně biomedicínského využití. Nízkoteplotní pyrolýzou mohou být účelně zpracovány i plastové odpadní směsi s vysokým podílem PLA. Byla porovnána hmotová bilance a produkty získané nízkoteplotní pyrolýzou PLA a směsi PLA s lehkou frakcí plastového směšného odpadu (LPO) v poměru 1:1 při teplotě 380 °C. Pyrolyzovaná směs vykazuje velmi podobný výtěžek tuhého uhlíkatého zbytku a oleje (38 % hm. a 35 % hm.), přičemž složení pevné fáze se lišilo od nízkoteplotní pyrolýzy PLA jen minimálně. Ačkoliv byl poměr PLA:LPO 1:1, obsah CO klesl cca o 20 obj.% na úkor CO₂ a lehčích uhlovodíků C₂-C₅.

Klíčová slova: kyselina polymléčná, PLA, nízkoteplotní pyrolýza, směsný odpad

Došlo 02. 06. 2023, přijato 26. 06. 2023

1. Úvod

S vývojem a intenzivním použitím polymerních materiálů dochází k nárůstu množství jejich odpadů a v reakci na tuto skutečnost se současný ekologický trend ubírá směrem k rozložitelným materiálům. Mezi významné polymerní materiály, jejichž produkce se stále zvyšuje patří kyselina polymléčná, jako údajně biodegradabilní materiál. V roce 2022 bylo celosvětově vyrobeno téměř 0,5 milionu tun této látky [1] a odvozené výrobky začaly zčásti nahrazovat běžné plasty ve spotřebitelské sféře. Otázkou je, co se s nimi stane po jejich použití.

Opadní kyselina polymléčná (PLA) se nejčastěji likviduje spalováním, skládkováním, kompostováním, popřípadě mechanickou nebo chemickou recyklací. Během kompostování i skládkování se však PLA rozkládá za vzniku mikroplastů, které mají negativní vliv na životní prostředí a jistě i na zdraví člověka [2] a nechová se tedy jako biodegradabilní látka. Kompostování je navíc energeticky náročné. Probíhá ve speciálních průmyslových kompostérech, v nichž je nutné udržovat teplotu alespoň 58 °C po dobu několika týdnů, vyšší vlhkost a aktivitu specifických mikroorganismů [3]. Je tedy namístě hledat lepší způsob likvidace odpadní PLA, přičemž je účelné nejprve zvážit výrobní postup, způsoby použití a faktory ovlivňující rozklad.

Nejrozšířenějším postupem průmyslové výroby PLA je přeměna laktidu, tj. dimeru kyseliny mléčné, otevřením jeho cyklické struktury a následnou polymerační reakcí katalyzovanou organokovovými sloučeninami na bázi Sn, často 2-ethylhexanoátem cínatým [4], ale i jinými organokovy. Výchozí kyselina mléčná se v současnosti nejčastěji vyrábí

biotechnologicky, anaerobní fermentací surovin obsahujících cukry C5 a C6, jako cukrová řepa a cukrová třtina [5], dalšími zdroji mohou být plodiny bohaté na škrob (kukuřice, pšenice, brambory nebo tapioka [6]), který se nejdříve enzymaticky hydrolyzuje.

Vzhledem k vysoké ceně byla PLA dříve využívána především v lékařství. Vyráběly se z ní implantáty a chirurgické nitě. Velký nárůst spotřeby PLA začal poté, co byly zvládnuty technologie výroby PLA s vysokou molekulovou hmotností. Taková PLA má vhodné vlastnosti pro výrobu příborů a talířů na jednorázové použití, ohebných a pevných balících materiálů [7], kelímků na studené nápoje, oděvů, lahví a lahviček, vstřikovaných výrobků, vytlačovaných povlaků a také náplní do 3D tiskáren [4]. Významnými faktory, které vedly k nárůstu produkce PLA, byly údajná biologická odbouratelnost [8] a fyzikálně chemické vlastnosti podobné polymerům získávaných z ropy jako PE, PP a PET [9]. Biologická odbouratelnost se však nepotvrdila a pro likvidaci odpadů z PLA je nutné uvažovat jiné způsoby, mj. tepelný rozklad při nízké nebo alespoň přijatelné spotřebě energie.

Na průběh tepelného rozkladu PLA má vliv molekulová hmotnost daná stupněm polymerace, vlhkost materiálu, dále zbytkové a hydrolyzované monomery a oligomery a rovněž zbytky použitého katalyzátoru polymerizačního procesu, případně další nečistoty [10].

Nízkoteplotní pyrolýza může být jednou z významných metod termochemického zpracování odpadů z PLA. Její výhodou je možnost získat hodnotné produkty: poměrně dosti výhřevná kapalná paliva a přijatelně výhřevná plynná paliva, po úpravě i tuhá paliva a v neposlední řadě také cenné chemické látky. V tom případě ale vzniká nutnost čištění vzniklých produktů a

separace žadoucích složek ze získaného pyrolýzního oleje.

PLA se pyrolýzou rozkládá na řadu těkavých látek. Kopinke et al. [11] zjistili z analýz metodou py-GC-MS, že při teplotě 360 °C vznikají CO, CO₂, acetaldehyd, větší množství acetonu a stereoizomerů laktidu. Dalšími zjištěnými produkty byly blíže nepopsané sloučeniny s molekulovou hmotností cca 100 [12], pravděpodobně 2,3-pentadion, kyselina akrylová a její deriváty, kyselina mléčná a její laktoyl. Khabbaz et al. [13] došli k téměř stejným výsledkům. Sledovali složení produktů uvedenou metodou při teplotách 400 a 500 °C, jimiž byly acetaldehyd, kyselina akrylová, laktoyl, dva izomery laktidu, cyklické oligomery až do pentamerů a dále neidentifikované produkty. Podobně McNeill a Leiper [14] našli při zahřívání PLA do 440 °C podíl 50 % oligomerů, méně pak už laktidů. Těkavé produkty zahrnovaly rovněž CO₂, CO, acetaldehyd a keten. V případě, že byl na analýzy tepelného rozkladu PLA použit materiál přečištěný nebo upravený vápenatými ionty, byly pyrolýzní produkty složeny zejména z laktidů a v menší míře z dalších cyklických oligomerů [15].

Předkládaná studie si klade za cíl popsat metodu zpracování odpadní PLA nízkoteplotní pyrolýzou za definovaných podmínek a zjistit vliv těchto podmínek na distribuci vzniklých produktů a jejich další využití.

2. Experimentální část

2.1. Materiály

Pro tepelné zpracování byla použita jednobarevná odpadní PLA z vláknové PLA běžně využívané jako filament pro 3D tisk (obr. 1). Odpad byl nastříhán na kousky o velikosti zhruba 1–3 cm a podroben základní analýze (tab. 1). Podle očekávání obsahoval sledovaný odpad málo vody a popela, naopak vysoké procento hořlaviny. Vzhledem k vysokému obsahu kyslíku nebyly hodnoty spalného tepla a výhřevnosti tak vysoké jako je tomu u klasických plastů, v souladu s údaji [16]. (Vysoký obsah kyslíku, téměř v poměru 1:1 k obsahu uhlíku, je dán výrobním postupem – termickou přeměnou laktidu a následně katalytickou polymerizací na polylaktid.) Pro porovnání je uveden i rozbor čisté PLA (pecičky 3–5 mm, Sigma Aldrich, s.r.o.) a lehké frakce plastového směšného odpadu (LPO).



Obr 1: Zkoumaný materiál PLA: filament pro 3D tisk (OP), vlevo; panenský PLA (CP), vpravo

Fig.1: The PLA material investigated: 3D printing filament (OP), left; virgin PLA (CP), right

Tab. 1 Technická a elementární analýza odpadního PLA (OP), čistého PLA (CP) a lehké frakce plastového směšného odpadu (LPO) v % hm.. W – voda, A – popel, h – hořlavina (analytický vzorek)

Tab. 1 Proximate and elemental analysis of waste PLA (OP), clean PLA (CP) and light fraction of mixed plastic waste (LPO) (wt.%). W – water, A – ash, h – combustible matter (analytical sample)

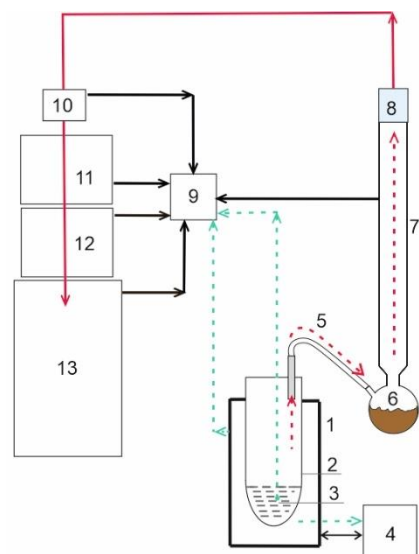
	W	A	h	H	C	N	S	O
OP	0,5	0,1	99,4	5,9	50,4	0,1	0,0	43,0
CP	0,4	0,0	99,6	5,8	49,5	0,1	0,0	44,2
LPO	0,5	5,2	94,3	11,2	77,4	0,3	0,1	5,3

Výhřevnost materiálů z PLA, tj. CP a OP, byla 17,35 resp. 18,32 MJ kg⁻¹. Lehká frakce plastového odpadu (LPO) vykázala dvojnásobnou výhřevnost, 36,26 MJ kg⁻¹, oproti vzorkům PLA.

2.2. Metody

Vzorek odpadního (OP) a čistého (CP) PLA byl nejprve podroben termogravimetrické analýze při dvou lineárních rychlostech ohřevu 5 a 10 °C/min do konečné teploty 500 °C v inertní atmosféře helia (přístroj Setaram Setsys Evolution 18 analyzer). Navážka rozkládaného vzorku se pohybovala od 15 do 22 mg. Výsledky (tab. 2, viz dále) byly využity pro tepelné zpracování OP za definovaných podmínek, přičemž vzorek OP o hmotnosti 100 g a zrnitosti 1–3 cm byl pyrolýzován na laboratorní jednotce sestávající z vertikální odporové pece, křemenného reaktoru, chlazení, kontinuálních analyzátorů složek plynu a plynojemu. Ohřev pece byl řízen definovaným teplotním programem. Schéma jednotky je uvedeno na obr. 2. Do pece pracující v diskontinuálním režimu je zaveden křemenný reaktor se vzorkem, termočlánky a odvodem těkavých látek uvolněných během ohřevu. Těkavé látky opouštějící reaktor jako surový plyn jsou chlazeny nejprve vzduchem na teplotu zpravidla okolo 20 °C, kdy dochází ke kondenzaci zejména nížeuvolněných látek a jejich shromažďování v jímácí baňce. Poté prochází surový plyn sekundárním chlazením (-10 °C), přičemž jsou ochlazeny a odděleny výševroucí podíly výsledného oleje. Plyn zbavený kapalných produktů je pak veden přes dva kontinuální analyzátoři hlavních plynných složek do plynojemu.

Získané plynné směsi byly analyzovány plynovou chromatografií na přístrojích Agilent Technologies 6890N podle [17]. Složky získaného oleje byly identifikovány GC/MS na chromatografu Agilent Technologies 6890 s hmotnostním spektrometrem MSD 5975 a kapilární kolonou DB XLB (30 m x 0,25 mm). Nosným plynem bylo He. Kolona byla první minutu udržována na 50 °C, poté byla její teplota lineárně zvyšována z 50 na 300 °C při rychlosti 10 °C min⁻¹ a následně byla kolona udržována na 300 °C po dobu 6 min.



Těkavé produkty
Sběr signálu do PC
Termočlánky

Obr. 2 Schéma zpracování PLA pyrolýzou

1 – pec, 2 – křemenný reaktor, 3 – vzorek PLA, 4 – externí modul řízení ohřevu pece, 5 – primární chlazení, 6 – jímací baňka kapalných produktů, 7 – sekundární chlazení, 8 – záchyt zbytků kapalných produktů z plynu, 9 – sběr dat v PC, 10 – snímač tlaku, 11, 12 – kontinuální analyzátoři CO, CO₂, CH₄ a H₂, 13 – plynojem

Fig. 2 Scheme of pyrolysis unit for PLA treatment

1 – furnace, 2 – quartz reactor, 3 – PLA sample, 4 – an external furnace heating control module, 5 – primary cooling, 6 – collection flask for liquid products, 7 – secondary cooling, 8 – capture of liquid products residue, 9 – PC data collection, 10 – pressure sensor, 11, 12 – continuously working gas analyzers for CO, CO₂, CH₄ and H₂, 13 – gas holder

Dynamická viskozita získaných olejů byla měřena rotačním reometrem Haake Viscotester iQ (Thermo Fisher Scientific) s válcovou geometrií Dual gap. Vzorek definovaného objemu byl nalit do nerezové nádoby umístěné v temperační jednotce reometru, do níž bylo zasunuto uvedené válcové uspořádání. Po ustálení na 20 °C proběhlo měření při smykové rychlosti 1400 s⁻¹. Měření bylo opakováno třikrát. Stanovení hustoty olejů bylo provedeno pomocí elektronického hustoměru Densito (Mettler Toledo) a výsledky použity k výpočtu kinematické viskozity.

3. Výsledky a diskuze

Ze záznamu tepelného rozkladu OP a CP byla u obou vzorků určena účinnost jejich přeměny na produkty a teplota, při které došlo k maximálnímu rozkladu daného typu PLA (tab. 2). Jak je patrné, účinnost přeměny panenského PLA je téměř 99 % a je prakticky shodná s účinností přeměny odpadní PLA z 3D tisku.

Tab. 2 Vliv rychlosti ohřevu na účinnost přeměny PLA. Tr,max – teplota maximálního rozkladu při dané rychlosti ohřevu, η – účinnost přeměny (%)

Tab. 2 Effect of heating rate on the conversion efficiency of PLA samples. Tr,max – temperature of maximum decomposition at given heating rate, η – conversion efficiency (%)

	5 °C min ⁻¹		10 °C min ⁻¹	
	η (%)	T _{r,max} (°C)	η (%)	T _{r,max} (°C)
CP	98,8	358	98,9	369
OP	98,1	358	98,4	371

Podle Palmay et al. [19] probíhá degradace snáze při nižší rychlosti ohřevu. Kameko et al. [20] zjistili z kinetických dat, že PLA se tepelně rozkládá dvoustupňovým mechanismem. V prvním stupni, který probíhá před roztavením PLA, vznikají laktidy rychlostí danou difuzí molekul od reakčních center PLA k povrchu částic suroviny. Druhý stupeň nastává po roztavení PLA, přičemž vznikají oxidy uhlíku, aldehydy, ketony a další, hlavně kyslíkaté sloučeniny a heterocykly. Zároveň bylo prokázáno, že při rozkladu komerčně používaného PLA vznikají převážně oleje a plynné látky.

Na základě těchto poznatků byla OP podrobena pomalému tepelnému rozkladu v nízkoteplotním pásmu rychlostí 5 °C min⁻¹, přičemž bylo sledováno chování vsázky v intervalu konečných teplot 370–530 °C při prodlevě na konečné teplotě vždy 30 min. Výsledky ukázaly, že z OP vzniká při uvedených konečných teplotách 43–49 % hm. oleje, přičemž 49 % hm. oleje poskytuje pyrolýza při konečné teplotě 370–400 °C (tab. 3). Kromě oleje se tvoří v malém množství, do 1,5 % hm., krystalická fáze (KF) obsahující vysokovroucí látky. Rozkladný proces produkuje 21–29 % plynu, přičemž nejvyššího výtěžku plynu je dosaženo při nejvyšší konečné teplotě 530 °C, což dobře koresponduje s úbytkem silně viskózního uhlíkatého zbytku (UZ) a oleje (O). V případě UZ se jednalo o natolik viskózní produkt, že nebylo možné jej kvantitativně odebrat a přenést na analýzu. Oproti ztrátám vznikajícím např. při pyrolýze běžného plastového odpadu (max. do 10 % hm., [21]) byly ztráty značně velké, 19–25 % hm., jak vyplývá z hmotové bilance (tab. 3). Ztráty lze pravděpodobně připsat úniku nízkovroucích aldehydů a ketonů, např. acetaldehydu (normální teplota varu 20,2 °C) a aceton (56 °C), které zcela jistě vznikají rozkladem PLA [11,13,14], ale v daném případě byly v získaném oleji nalezeny v příliš malé koncentraci nebo dokonce nebyly identifikovány.

Doplňkově byl proveden experiment č. 6 (tab. 3), kdy byla odpadní PLA smíchána s lehkou frakcí plastového odpadu v poměru 1:1 a směs zahřívána stejnou rychlostí jako v předchozí případech (č. 1–5), ale na konečnou teplotu 380 °C. Pokus č. 6 byl motivován skutečností, že odpad PLA se vyhazuje mezi směsný plastový odpad, přičemž značnou část směsného plastového odpadu tvoří lehká frakce s hustotou menší než hustota vody.

Tab. 3: Hmotová bilance tepelného rozkladu odpadního PLA (č. 1–5) a směsi odpadního PLA s lehkou frakcí plastového odpadu (č. 6) (hm. %). T_k – konečná teplota, UZ – silně viskózní uhlíkatý zbytek, O – olej, KF – krystalická fáze, P – plyn, Z – ztráty

Tab. 3: Mass balance of thermal decomposition OP a OP+LPO mixtures (nu.6) (wt. %), T_f – final temperature of decomposition ($^{\circ}\text{C}$), UZ – carbonaceous residue, O – oil, KF – crystalline phase, P – gas, Z – loss

č.	T_k ($^{\circ}\text{C}$)	UZ (hm. %)	O	KF	P	Z
1	370	8,9	49,2	1,0	21,7	19,2
2	390	7,5	49,2	1,3	22,6	19,4
3	400	6,4	49,6	1,4	23,3	19,3
4	420	6,3	45,9	1,3	21,1	25,5
5	530	3,4	42,6	0,7	28,6	24,7
6	380	38,6	35,2	1,7	12,4	12,1

Ztráty v tomto případě byly značně nižší, cca 12 % hm., změnil se ovšem poměr výtěžku produktů, zejména mezi olejem a viskózním uhlíkatým zbytkem, který byl přibližně 0,9 oproti 6–7 v případě pyrolýzy samotné OP do 420 $^{\circ}\text{C}$. Výtěžnost oleje ze směsi OP+LPO byla pouze necelých 77 % max. výtěžku ze samotného OP. Také výtěžek plynu byl výrazně nižší. Výtěžek plynu uvedený v % hm. v tabulce 3 je nezbytný pro provedení hmotové bilance a byl získán za použití stavové rovnice plynu ze složení plynu získaného plynovou chromatografií a z podmínek za jakých byl získán (tj. teplota, tlak a objem získaného plynu) vztažených na standardní podmínky.

Dále byly provedeny základní rozborů a fyzikální charakteristika oleje a plynu z pyrolýzy OP a směsi OP+LPO a údaje porovnány. Z tab. 4 je patrné, že konečná teplota pyrolýzy výrazně neovlivňuje elementární složení ani výhřevnost získaného oleje. Z hodnot výhřevnosti vyplývá, že olej může být využit jako náhražkové kapalné palivo. Přídavek lehkých plastů významně neovlivnil sledované parametry, a tedy také takto získaný olej může být použit jako náhražkové kapalné palivo.

Tab. 4: Elementární analýza (hm. %) a výhřevnost získaných olejů Q_i (MJ kg^{-1})

Tab. 4: Elemental analysis (wt. %) and low heating value of obtained oils Q_i (MJ kg^{-1})

	C	H	S	N	O	Q_i
1	47,9	7,29	0,05	0,02	44,7	18,6
2	48,4	7,02	0,06	0,07	44,5	19,3
3	48,7	7,15	0,05	0,09	44,0	19,2
4	49,5	7,29	0,04	0,16	43,0	19,5
5	49,0	7,27	0,08	0,08	43,6	19,1
6	47,5	8,23	0,04	0,13	44,1	20,6

Analýzou olejů metodou GC/MS bylo zjištěno, že oleje z pyrolýzy OP obsahují zejména tetrahydrofuran, paraldehyd, cyklopentanon a ethoxyethen (éter) a olej ze směsi OP+LPO obsahuje nadto i jednoduché aromatické uhlovodíky BTX, organické kyseliny a jejich estery.

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty dynamické viskozity pyrolýzních olejů z pokusů č. 1–5 a č. 6. Hodnoty se pohybovaly v poměrně úzkém rozmezí 12,27–13,73 mPa.s, ale olej vzniklý pyrolýzou při 530 $^{\circ}\text{C}$ (č. 5) měl viskozitu 16,5 mPa.s, což odpovídá zhruba 20% nárůstu. Tím znatelně vzrostla i kinematická viskozita tohoto oleje. Uvážíme-li znatelně nižší výtěžek oleje, krystalické fáze a uhlíkatého zbytku a zmíněný výrazně vyšší výtěžek plynu u č. 5 v porovnání s pokusy vedenými do konečné teploty 420 $^{\circ}\text{C}$ (č. 1–4, tab. 3) lze odvodit, že štěpení struktury odpadu PLA nad 500 $^{\circ}\text{C}$ je hlubší, čemuž nasvědčuje i odlišné složení plynu (tab. 6). Plyn v tomto případě obsahoval znatelně více methanu i uhlovodíků C_2 – C_5 a také CO_2 .

Tab. 5 Viskozity vzniklých olejů při 20 $^{\circ}\text{C}$

η – dynamická viskozita, ν – kinematická viskozita, ρ – hustota

Tab. 5 Viscosity of obtained oils at 20 $^{\circ}\text{C}$

η – dynamic viscosity, ν – kinematic viscosity, ρ – density

	η (mPa.s)	ν ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	ρ (kg m^{-3})
1	12,27±0,12	11,4	1079
2	13,00±0,16	11,9	1091
3	13,73±0,21	12,3	1088
4	13,40±0,08	12,6	1091
5	16,50±0,24	15,0	1102
6	13,10±0,05	12,0	1086

Tab. 6: Složení plynu z nízkoteplotní pyrolýzy OP a směsi OP+LPO (obj. %)

Tab. 6: Composition of gas from low-temperature pyrolysis of OP and a OP+LPO mixture (vol.%)

	CH_4	C_2 – C_5	CO	CO_2	N_2
1	0,63	0,82	91,8	5,68	1,09
2	0,72	1,03	91,8	5,24	1,19
3	0,88	1,14	92,1	5,28	0,63
4	2,50	0,96	91,6	4,24	0,73
5	4,40	2,23	84,2	6,59	2,50
6	2,73	2,59	72,7	16,28	4,03

V případě plynu ze směsi OP+LPO vzniklo cca 1,7 % obj. vodíku, zatímco při rozkladu samotné OP vodík nevznikl. Analýza celkového plynu ukázala, že nízkoteplotní pyrolýza poskytuje značné množství oxidu uhelnatého, až 92 % obj. (tab. 6.). Získaný plyn může být tedy jeho zdrojem. To je pozitivní nález, protože oxid

uhelnatý je jednou ze složek syntézního plynu, je používán v chemickém a potravinářském průmyslu [22] a jeho redukční účinky jsou využívány při čištění niklu nebo při výrobě zinkových pigmentů [23]. V poslední době je intenzivně zkoumán pro biomedicínské aplikace, protože vykazuje dosti silné protizánětlivé a antikoagulační účinky a působí proti dělení a množení maligních buněk, což může být využito při léčbě zhoubných nádorů nebo proti nežádoucí proliferaci buněk při transplantacích orgánů. Jeho klinické využití je zkoumáno také proto, že CO je významnou signální molekulou podílející se na regulaci řady fyziologických i patofyziologických procesů [24].

Další využití vychází ze zjištěného tepelného obsahu celkového plynu. Ten je sice relativně nízký – výhřevnost plynu se pohybovala mezi 12,68 a 14,60 MJ m⁻³, ale není zanedbatelný. Výhřevnost plynu zůstala zachována i při přidavku směsných plastů při teplotě pyrolýzy 380 °C – 13,42 MJ m⁻³. V obou případech zhruba odpovídá výhřevnosti svítiplynu (14,5 MJ m⁻³) či koksárenského plynu (15,6 MJ m⁻³) a plyn může tedy sloužit k otáčení případné pyrolýzní zpracovatelské jednotky jako příměs k zemnímu plynu a šetřit tím jeho spotřebu.

4. Závěr

Skutečnost, že kyselina polymléčná (PLA) není zcela biodegradabilní, přináší nutnost hledat metody účelné likvidace jejího odpadu. Významnou metodou zpracování odpadní PLA může být pomalá nízkoteplotní pyrolýza, poskytující majoritně olej a energetický plyn s vysokým obsahem CO. Získaný olej i plyn vykázaly přijatelnou výhřevnost jako základ pro jejich využití jako náhražková paliva. Vzhledem ke svému složení může být olej uvažován i jako zdroj cenných chemických sloučenin (tetrahydrofuran, paraldehyd, cyklopentanon a éter) a plyn jako zdroj oxidu uhelnatého pro průmyslové aplikace a nově i pro biomedicínské využití. Pomalou nízkoteplotní pyrolýzou mohou být účelně zpracovány i plastové odpadní směsi s vysokým podílem PLA.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou projektu Technologické agentury ČR č. TP01010055, Geofyzika, geotechnika, geomateriály, geotermální energie pro praxi (4GEO), Program aplikovaného výzkumu, experimentálního vývoje a inovací GAMA 2 a projektu Strategie AV21 – Udržitelná energetika.

Přehled použitých zkratk

CP	Panenský PLA (Clean PLA)
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (Gas chromatography with mass detector)
KF	Krystalická fáze (Crystalline phase)

LPO	Lehká frakce plastového směsného odpadu (Light fraction of mixed plastic waste)
MSD 5975	Hmotnostní selektivní detektor (Mass selective detector)
O	Olej (Oil)
OP	PLA filament pro 3D tisk (Waste PLA)
P	Plyn (Gas)
PLA	Kyselina polymléčná (Polylactid acid)
UZ	Silně viskózní uhlíkatý zbytek (Carbonaceous residue)
Z	Ztráty (Loss)

5. Literatura

- European Bioplastics e. V., Bioplastics market development update 2021, 2022 (2021) 2021–2022. <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- N.M. Ainali, D. Kalaronis, E. Evgenidou, G.Z. Kyzas, D.C. Bobori, M. Kaloyianni, X. Yang, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou. Do poly(lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception for their dynamic towards environmental pollution and toxicity. *Science of The Total Environment*, 832 (2022) 155014, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155014.
- M. Funabashi, F. Ninomiya, M. Kunioka. Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2. *International Journal of Molecular Sciences*, 10 (2009) 3635-3654, doi: 10.3390/ijms10083635.
- A. Södergård, M. Stolt. Industrial production of high molecular weigh poly(lactic acid), in: R.A. Auras, T.-K. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji (Eds.) *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010, pp.27-42, https://books.google.cz/books?id=UBUdo_mbr6AC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
- W. Groot. Production and purification of lactic acid and lactide, in: R.A. Auras, T.-K. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, Eds. *Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010, pp.1-18, https://books.google.cz/books?id=UBUdo_mbr6AC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
- J.N. BeMiller. 7-Starches: Conversions, Modifications, and Uses, in: J.N. BeMiller (Ed.) *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*, AACC International Press, 2019, pp.191-221.
- L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 820-852, doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.

8. R.A. Gross, B. Kalra. Biodegradable polymers for the environment, *Science*, 297 (2002) 803-807, doi: 10.1126/science.297.5582.803.
9. R.A. Auras, L.-T. Lim, S.E. Selke, H. Tsuji. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons, 2011, https://books.google.cz/books?id=UBUdo_mbr6AC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
10. D. Cam, M. Marucci. Influence of residual monomers and metals on poly (l-lactide) thermal stability. *Polymer*, 38 (1997) 1879-1884, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00711-2.
11. F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen. Thermal decomposition of biodegradable polyesters — II. Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996) 329-342, doi.org/10.1016/0141-3910(96)00102-4.
12. F.D. Kopinke, K. Mackenzie. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997) 43-53, doi: 10.1016/S0165-2370(97)00022-3.
13. F. Khabbaz, S. Karlsson, A.C. Albertsson. Py-GC/MS an effective technique to characterizing of degradation mechanism of poly (L-lactide) in the different environment. *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2000) 2369-2378, doi.org/10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2369::AID-APP140>3.0.CO;2-N.
14. I.C. McNeill, H.A. Leiper. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—1. Polylactide: General features of the degradation under programmed heating conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 11 (1985) 267-285, doi.org/10.1016/0141-3910(85)90050-3.
15. Y. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo. Pyrolysis kinetics of poly(l-lactide) with carboxyl and calcium salt end structures. *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2003) 547-562, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00374-9.
16. R.N. Walters, S.M. Hackett, R.E. Lyon. Heats of combustion of high temperature polymers. *Fire and Materials*, 24 (2000) 245-252, doi.org/10.1002/1099-1018(200009/10)24:5<245::AID-FAM744>3.0.CO;2-7.
17. P. Straka, O. Bičáková, M. Šupová. Slow pyrolysis of waste polyethylene terephthalate yielding paraldehyde, ethylene glycol, benzoic acid and clean fuel. *Polymer Degradation and Stability*, 198 (2022) 109900, doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109900.
18. I.C. McNeill, H.A. Leiper. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 11 (1985) 309-326, doi.org/10.1016/0141-3910(85)90035-7.
19. P. Palmay, M. Mora, D. Barzallo, J.C. Bruno. Determination of Thermodynamic Parameters of Polylactic Acid by Thermogravimetry under Pyrolysis Conditions. *Applied Sciences*, 11 (2021) 10192, doi.org/10.3390/app112110192.
20. N. Kamenno, S. Yamada, T. Amimoto, K. Amimoto, H. Ikeda, N. Koga. Thermal degradation of poly(lactic acid) oligomer: Reaction mechanism and multistep kinetic behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 134 (2016) 284-295, doi.org/10.3390/polym13091365.
21. P. Straka, O. Bičáková, M. Šupová. Thermal conversion of polyolefins/polystyrene ternary mixtures: Kinetics and pyrolysis on a laboratory and commercial scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128 (2017) 196-207, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.010.
22. J.G. Speight. Chapter 9 - Chemical products. *Biomass Processes and Chemicals*, 2022, pp.293-353, doi.org/10.1016/B978-0-12-821679-8.00007-7.
23. F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport. Chapter 22 Carbonyl Refining of Impure Nickel Metal. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 2011, pp. 269-280, doi.org/10.1016/B978-0-08-096809-4.10022-X.
24. M. Russo, V. Orel, P. Štacko, M. Šranková, L. Muchová, L. Vítek, P. Klán. Structure–Photoreactivity Relationship of 3-Hydroxyflavone-Based CO-Releasing Molecules. *J. Org. Chem.* 2022, 87, 7, 4750–4763, doi.org/10.1021/acs.joc.2c00032

Summary

Low temperature pyrolysis of polylactic acid (PLA) and its products

Olga Bičáková, Jaroslav Cihlář, Pavel Straka

The fact that polylactic acid (PLA) is not biodegradable makes it necessary to find the methods of effective treatment of its waste. A significant method of processing waste PLA can be slow low-temperature pyrolysis, providing mostly oil and energy gas. The PLA pyrolysis provides almost 50 wt.% oil and 21–23 wt.% energy gas with a high carbon monoxide content above 90 vol.% at temperatures up to 420 °C. The temperatures above 420 °C do not give acceptable yields of oil anymore, and at the same time there are higher losses due to the release of low boiling aldehydes and ketones. The obtained oil and gas showed an acceptable calorific value as a basis for their use as substitute fuels. Due to its composition, oil can also be considered as a source of valuable chemicals (tetrahydrofuran, paraldehyde, cyclopentanone and ether) and gas as a source of carbon monoxide for industrial applications and, more recently,

for biomedical use. Even plastic waste mixtures with a high proportion of PLA in a 1:1 ratio can be efficiently processed by slow low-temperature pyrolysis. The pyrolyzed mixture showed very similar yields of solid carbonaceous residue and oil (38 wt.% and 35 wt.%). The composition of the solid phase was only minimally different from the low-temperature pyrolysis of PLA. Although the ratio of PLA:LPO components was 1:1, the CO content decreased by ca. 20 vol.% at the expense of CO₂ and lighter C₂-C₅.