

Przegląd metod otrzymywania kwasu 4-oksopropionowego (lewulinowego) jako półproduktu w procesach biorafineryjnych

Andrzej FRANKIEWICZ* – Zakład Paliw Płynnych i Biogospodarki, Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 4, 203–208

Wprowadzenie

Dokonujący się na naszych oczach postęp cywilizacyjny wymaga zapotrzebowania na energię oraz materiały pędne. Kurczącej się zasoby surowców naturalnych, takich jak węgiel kamienny, ropa naftowa i gaz ziemny, oraz zmieniająca się sytuacja geopolityczna na świecie spowodowały, że ludzkość zaczęła zwracać się ku alternatywnym źródłom energii. Takim źródłem energii są biopaliwa, czyli paliwa powstałe w wyniku przerobu biomasy.

Na biopaliwa pierwszej generacji składają się biopaliwa produkowane z cukru, skrobi, oleju roślinnego lub tłuszczów zwierzęcych, i należą do nich: biodiesel, bioalkohole, biogaz, a także czyste oleje roślinne. Kontrowersje, jakie towarzyszą ich produkcji są związane z tym, iż ten sam surowiec stanowi bezpośrednio pożywienie dla ludzi i zwierząt lub jest wykorzystywany do produkowania pokarmów.

Do drugiej generacji biopaliw należą te, które są produkowane z surowców niewykorzystywanych do produkcji żywności, np. lignocelulozy, odpadów komunalnych, i można do nich zaliczyć m.in. biowodór, biometanol czy biodiesel produkowany z niejadalnych roślin oleistych.

Biopaliwa trzeciej generacji są produkowane z roślin modyfikowanych metodami inżynierii genetycznej dla udoskonalania konwersji biomasy w kierunku biopaliw. Niektórzy autorzy [1] do biopaliw trzeciej generacji zaliczają także biopaliwa produkowane z alg (nie jest to poprawne). W wyniku różnych procesów konwersji alg otrzymuje się m.in. biodiesel i bioetanol.

W pojęciu biopaliw czwartej generacji, kluczową sprawą jest wychwytywanie i magazynowanie węgla. CO₂ powstały w procesach może być składowany geologicznie (np. w wyeksploatowanych miejscach wydobycia ropy naftowej), mineralnie (w postaci węglanów) lub wychwytywany przez rośliny na ziemiach uprawnych (redukcja emisji gazów cieplarnianych).

Kwas lewulinowy półproduktem przerobu biomasy

Kwas lewulinowy jest 4-oksokwasem. Wpasowuje się w koncepcję biorafinerii [2], gdyż jest otrzymywany z biomasy i stanowi półprodukt do syntezy innych związków. Jest on produkowany z heksoz powstałych w wyniku kwaśnej hydrolizy lignocelulozy, zatem z różnych odpadów z przemysłu (np. rolnego) zawierających cukry [3]. Najpopularniejszymi katalizatorami tego procesu są kwasy mineralne: chlorowodorowy, siarkowy oraz ortofosforowy [4]. Przeprowadzono liczne badania laboratoryjne oraz napisano wiele publikacji na temat zastosowania katalizatorów heterogenicznych, głównie z powodu mniejszych problemów z wydzieleniem katalizatora z mieszaniny poprocesowej [5].

Kwas lewulinowy jest surowcem bazowym do produkcji wielu interesujących związków [6–8], jak np. lewuliniany butylu, etylu, metylu, γ -walerolakton (5-metyloksacyklopentan-2-on) i metylotetrahydrofuran (mogą być stosowane jako biokomponenty oleju napędowego), a także

kwas 5-aminolewulinowy (wykorzystywany jako biodegradowalny herbicyd), kwas difenylowy (zamiennik bisfenolu A w przemyśle tworzyw sztucznych), kwas butanodiowy (półprodukt w wielu syntezach).

Na skalę przemysłową, kwas lewulinowy otrzymuje się w procesie Biofine [8, 9], w którym surowcem do jego produkcji jest lignoceluloza. Początkowo, surowiec musi być rozdrobniony (rozmiary cząstek 0,5–1 cm), co umożliwi bardziej wydajną hydrolizę do cukrów prostych, zachodzącą przy udziale kwasu mineralnego. W pierwszym etapie procesu zachodzi hydroliza surowca do rozpuszczalnych w środowisku reakcji produktów przejściowych, m.in. hydroksymetylofurfuralu. Etap ten odbywa się w reaktorze z przepływem tłokowym, w temp. (210...220)°C, pod ciśnieniem 25 bar i czasem reakcji 12 s. Przed podaniem surowca do reaktora jest on mieszany z katalizatorem (kwasem siarkowym) w ilości 1,5–3% (m/m) w stosunku do surowca.

W drugim etapie, zachodzącym w reaktorze ze wstecznym mieszaniem, odbywa się hydroliza produktów z etapu pierwszego, prowadząca do powstania kwasu lewulinowego oraz produktów ubocznych. Warunki w drugim etapie są łagodniejsze: temp. (190...200)°C, ciśnienie 14 bar, a czas reakcji 14 minut. Na tym etapie wydziela się już część lotnych produktów. Mieszanina zawierająca kwas lewulinowy oraz pozostałości po procesie jest przekazywana do separatora grawitacyjnego, a następnie do kolumny odwadniającej. Kwas lewulinowy jest wydzielany z mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem, co pozwala na uzyskanie 98% czystości. Katalizator oddziela się od mieszaniny reakcyjnej podczas ostatniego etapu produkcji, regeneruje i zwraca na początek procesu.

Teoretyczna [8], maksymalna wydajność kwasu lewulinowego w tym procesie wynosi 71,6% (m/m). Jednak w praktyce spotyka się wydajności 70–80% wartości maksymalnej.

Badania dotyczące alternatywnych surowców oraz katalizatorów

Zespół Bevilaqua [10] zbadał wykorzystanie łusek ryżowych jako surowca do produkcji kwasu lewulinowego. Łuski zostały zmielone do wymiarów 0,18–0,30 mm, wydzielone przy użyciu odpowiedniego sita, przemyte wodą destylowaną i suszone przez 24 h w 50°C. W obróbce wstępnej wykorzystano 5 metod, badając ich wpływ na wydajność powstającego kwasu. Wybrano ekstrakcję fazą wodną metodą Soxhleta, ekstrakcję fazą organiczną metodą Soxhleta (benzen – etanol 1:1), obróbkę wstępną za pomocą 1% H₂O₂, za pomocą 2% NaClO₂ + 0,4% CH₃COOH i za pomocą 0,1 M kwasu etanodiowego. Wykazano, że najlepszym sposobem była ekstrakcja Soxhleta przy wykorzystaniu fazy wodnej.

Do reaktora przetransferowano 1,00 g łusek ryżowych i dodano 10 ml katalizatora, którym był rozcieńczony HCl lub H₂SO₄. Badane warunki reakcji: 60 minut i 170°C, 70 minut i 160°C oraz 90 minut i 170°C. Największą wydajność kwasu lewulinowego osiągnięto dla 4,5% (v/v) kwasu solnego jako katalizatora, podczas reakcji przeprowadzonej w temp. 160°C, przy czasie reakcji wynoszącym 60 minut oraz przy wykorzystaniu ekstrakcji w fazie wodnej jako metody obróbki wstępnej.

Autor do korespondencji:
Inż. Andrzej FRANKIEWICZ, e-mail: a.frankiewicz@pimot.eu

Wydajność ta wyniosła 16,7 g/l, przy czym konwersja celulozy wyniosła 54,4% (m/m). Najlepszymi warunkami do produkcji kwasu lewulinowego przy wykorzystaniu H_2SO_4 jako katalizatora były: 4,5% (v/v) katalizatora, 170°C i 60 minut. Wydajność ta wyniosła 14,0 g/l, przy czym konwersja celulozy wyniosła 45,7% (m/m). Dla każdej badanej temperatury oraz czasu reakcji, największą wydajność w danych warunkach osiągnięto przy stężeniu kwaśnego katalizatora wynoszącym 4,5% (v/v).

W pracy [11] badano, jak kształtuje się wydajność kwasu lewulinowego przy zastosowaniu hybrydowych katalizatorów, składających się z $CrCl_3$ i zeolitów HY, zmieszanych w stosunkach masowych 1:1, 2:1 oraz 1:2. Katalizator 1:1 został przygotowany w następujący sposób: 10 g proszku zeolitowego mieszano z 10 g 10% (v/v) $CrCl_3$ przez 2 h w temperaturze pokojowej i mieszaninę tę wygrzewano przez noc w 120°C, a później kalcynowano przez 24 h w 400°C. Działania te powtórzono dla pozostałych dwóch stosunków molowych składników katalizatora. Reakcję przeprowadzono następująco: mieszało się glukozę z wodą dejonizowaną (1,0%), a następnie z katalizatorem w stosunku 1:1. Reaktor zanurzono w łaźni olejowej o żądanej temperaturze, pod ciśnieniem atmosferycznym, przy prędkości mieszania 300 obr./min. Od razu po zakończeniu reakcji, do układu dodano 10 ml wody dejonizowanej i mieszano, aby rozpuścić rozpuszczalne w wodzie produkty reakcji. Próbkę przefiltrowano przez filtr membranowy strzykawki o wielkości porów 0,45 μm , a produkty zanalizowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Temperatura reakcji, poddana badaniom wynosiła: 100, 120, 140, 160, oraz 200°C, czas reakcji: 180 minut. Teoretycznie [12], kwasy mrówkowy oraz lewulinowy powstają w tym samym stosunku molowym. Jednak w trakcie badań zaobserwowano, że wydajność kwasu mrówkowego była niższa od teoretycznej; można przypuszczać, że uległ on dekompozycji do CO_2 , H_2 , CO i H_2O w wyniku ogrzewania oraz obecności kwasów o większej mocy [13].

Największą wydajność kwasu lewulinowego osiągnięto dla katalizatora o stosunku składników 1:1, przy temp. reakcji 160°C: 63%. Konwersja glukozy wyniosła 100% już od temp. 140°C. Powyżej temp. 160°C nastąpił wyraźny, gwałtowny spadek wydajności kwasu lewulinowego do 15% w 200°C. Dla katalizatora hybrydowego o stosunku 2:1, największą wydajność osiągnięto dla 160°C–47%. Konwersja glukozy w tej temperaturze wyniosła 90%, a pełną konwersję osiągnięto przy 200°C. Dla katalizatora hybrydowego 1:2 maksymalną wydajność kwasu lewulinowego osiągnięto dla 140°C–38%. Konwersja glukozy w tym punkcie wyniosła 90%, a całkowitą konwersję surowca osiągnięto przy 160°C.

W pracy [14] badano zastosowanie ziaren sorgo. Reakcje przeprowadzono w reaktorze umieszczonym w łaźni olejowej. W badaniach stosowano dwie temperatury reakcji: 160 i 200°C, trzy różne stężenia kwasu siarkowego (katalizatora): 2, 5 i 8% oraz trzy różne ładunki surowca: 10, 20 i 30%. Czas reakcji przebiegającej w 160°C wyniósł 30 minut, a czas reakcji przebiegającej w 200°C–40 minut. Dla wszystkich stężeń katalizatora, wydajność uzyskanego kwasu lewulinowego była większa w temp. 200°C niż w 160°C. Im większe stężenie katalizatora, tym większa wydajność kwasu lewulinowego w tej samej temperaturze. Wydajność kwasu lewulinowego malała wraz ze wzrostem ładunku surowca. Najlepszymi warunkami do syntezy kwasu lewulinowego w trakcie badań były: czas reakcji 40 minut, temp. 200°C, stężenie katalizatora 8% oraz ładunek surowca wynoszący 10%. Maksymalna uzyskana wydajność wyniosła 32,6%.

Praca [12] dotyczyła badania zeolitów Fe/HY jako katalizatorów wykorzystywanych do otrzymywania kwasu lewulinowego z glukozy. Pierwszym etapem przygotowania katalizatora była wymiana kationów w zeolicie z Na^+ na NH_4^+ poprzez kontaktowanie go z 2 M NH_4Cl , mieszając składniki przez 2 h w temperaturze pokojowej. Osad wytrącony z roztworu został następnie przemyty wodą destylowaną, suszony przez noc w 120°C i kalcynowany w 500°C przez 5 h. Procesy te doprowadziły do wytworzenia zeolitu HY. Następnie zmieszano roztwór $FeCl_3$ i proszek zeolitów HY w odpowiednim stosunku wagowym (5%,

10% oraz 15% Fe/HY) i kontaktowano za pomocą mieszańca przez 2 h w temperaturze pokojowej. Po tej operacji mieszaninę suszono przez noc w 120°C i kalcynowano przez 5 h w 400°C.

Konwersję glukozy przeprowadzono przez rozpuszczenie 1 g glukozy w 50 ml wody destylowanej i wymieszanie roztworu z 1 g katalizatora. Roztwór ogrzewano w reaktorze w żądanej temperaturze z prędkością mieszania 200 obr./min. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, próbkę przefiltrowano i zanalizowano za pomocą chromatografu cieczowego. Wpływ katalizatora zbadano poprzez zmianę temperatury reakcji spośród wartości: 120, 140, 160, 180 i 200°C oraz poprzez stosowanie katalizatorów przygotowanych w 3 różnych stosunkach Fe/HY. Czas reakcji wyniósł 180 minut i został ustalony na podstawie wcześniejszych testów na katalizatorze zeolitowym HY. Dla wszystkich 3 katalizatorów, największą wydajność kwasu lewulinowego osiągnięto dla temp. 180°C. Maksymalna wydajność została osiągnięta przy wykorzystaniu katalizatora 10% Fe/HY i wyniosła ponad 60%. W 180°C osiągnięto całkowitą konwersję glukozy dla wszystkich 3 katalizatorów.

Dla katalizatora 10% Fe/HY zbadano wpływ wielkości jego ładunku oraz czasu reakcji na konwersję glukozy oraz wydajność kwasu lewulinowego. Zbadano 5 różnych mas: 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g oraz 2 g. Już dla 1 g katalizatora konwersja glukozy wyniosła 100% i utrzymywała się na tym poziomie dla dwóch kolejnych wielkości ładunku. Wydajność kwasu lewulinowego wzrosła nieznacznie między zastosowaniem 1 g a 1,5 g katalizatora, a dla 2 g spadła nieznacznie w porównaniu z 1,5 g. Badany czas reakcji wyniósł: 60, 120, 180 oraz 240 minut. Dla 120 minut osiągnięto prawie 100% konwersję glukozy, a dla 180 minut była już ona całkowita. Wydajność kwasu lewulinowego zdecydowanie rosła ze wzrostem czasu reakcji do 180 minut i nieznacznie wzrosła przy czasie reakcji 240 minut. Zbadano także, jaki wpływ na wydajność powstającego kwasu będzie miało zastosowanie recyklu katalizatora. Okazało się, że wydajność tego produktu malała wraz ze wzrostem ilości zawrotów danego katalizatora. Odzysk katalizatora z poszczególnych biegów reakcji także malał.

W pracy [15] zbadano zastosowanie słomy pszenicznej jako surowca. Słoma była suszona, frezowana, a następnie wyselekcjonowano z niej cząstki o rozmiarach mniejszych od 0,5 mm i homogenizowano. Reakcję przeprowadzono dla trzech temperatur: 190, 210 i 230°C, czasów reakcji wynoszących 15, 30 i 45 minut, stężeń katalizatora wynoszących 1, 3 lub 5% oraz stosunkach ciecz/ciało stałe wynoszących 10:1, 15:1 i 20:1% (m/m). Najwyższa wydajność – 19,60% – została osiągnięta, gdy za warunki reakcji przyjęto wartości środkowe spośród podanych wyżej.

Zespół Sun [16] badał wykorzystanie heteropolikwasów z lizynowymi grupami funkcyjnymi jako katalizatorów konwersji glukozy. 0,4 glukozy oraz 0,6 g chlorku choliny zmieszano w kolbie w 130°C. Następnie dodano 0,016 mmol katalizatora. Czas reakcji wyniósł 30 minut. Do dalszych badań wybrano katalizatory: Ly_2HPW i $Ly_{0,5}H_{2,5}PW$. Wydajność dla pierwszego z tych katalizatorów wyniosła 47,9%, a dla drugiego – 52,6%. W pracy zbadano wpływ temperatury, wykorzystując wartości: 110, 120, 130, 140°C oraz wpływ wagowego stosunku glukozy do chlorku choliny, który to wyniósł: 2:6, 3:6, 4:6, 5:6. Dla obu katalizatorów wydajność rosła wraz ze wzrostem temperatury do 130°C oraz spadała wraz ze wzrostem stosunku wagowego glukozy do chlorku choliny. Zbadano także, jak zmieni się wydajność przy zmianie surowca z glukozy na sacharozę, celobiozę oraz celulozę. Warunki reakcji były następujące: 0,4 g surowca, 130°C, 0,016 mmol katalizatora, 30 minut. Dla katalizatora Ly_2HPW osiągnięto mniejsze wydajności niż przy użyciu jako surowca glukozy. Z kolei stosując katalizator $Ly_{0,5}H_{2,5}PW$ osiągnięto większą wydajność wykorzystując jako surowiec sacharozę, niż glukozę (57,7%). Zbadano też, jak zmieni się konwersja surowca, jeśli zastosuje się cykl katalizatora. Okazało się, że procent konwersji po szóstym biegu nieznacznie zmalał w porównaniu z uzyskanym dla świeżego katalizatora.

Ren wraz z zespołem zbadali [17] depolimeryzację celulozy katalizowaną przez kwaśne ciecze jonowe. Do reaktora ładowano odpowiednio ilości celulozy, wody dejonizowanej i cieczy jonowej. Zbada-

no wpływ czasu reakcji na wydajność kwasu lewulinowego w temp. 160, 170 oraz 180°C. Katalizatorem był wodorosiarczan 1-metylo-3-(3-sulfopropyl)imidazoliny. Badany czas reakcji wynosił 0,5–5 h. Wsad wynosił 1,000 g katalizatora, 2,000 g wody i 0,250 g celulozy. Badania pokazały, że dla temp. reakcji 170 i 180°C, wydajność znacznie rosła do czasu 1 h, a następnie wykazywała mniejsze wahania. Dla temp. 160°C wydajność kwasu wyraźnie rosła do czasu reakcji 2 h, a następnie nieznacznie się zmieniła. Maksymalna wydajność została osiągnięta właśnie dla tej temperatury i wyniosła 53,7%. W kolejnej serii pomiarów zbadano wpływ ilości dodanej wody; warunki jak poprzednio, a czas reakcji ustalono na 5 h. Badane ilości wynosiły 2–7 g, co 1 g różnicy. Dla temp. 170 i 180°C wydajność kwasu lewulinowego rosła do 6 g wsadu, a następnie spadała. Z kolei dla temp. 160°C, wydajność kwasu rosła do wsadu wody wynoszącego 4 g, a następnie spadała. Maksymalną wydajność osiągnięto dla 170°C, wsadu wody 6 g–62,1%. Zbadano także wpływ wielkości wsadu celulozy. Badane temperatury, rodzaj i ilość katalizatora były takie same jak wcześniej, czas reakcji wynosił 5 h, a wielkość wsadu wody wyniosła 3,000 g oraz 6,000 g. Wielkość wsadu celulozy mieściła się w przedziale 150–550 mg. Dla wszystkich badanych warunków ilość wyprodukowanego kwasu lewulinowego malała wraz ze wzrostem wielkości wsadu celulozy. Maksymalna wydajność została osiągnięta dla temp. 170°C, wsadu celulozy 150 mg, wsadu wody 6 g i wyniosła 64,3%.

W pracy [18] zbadano wpływ krasnorostów *Gelidium amansii* na wydajność kwasu lewulinowego. W pierwszym etapie, 15 g alg hydrolizowano w kwasie siarkowym w stosunku ciało stałe/ciecz wynoszącym 1:6, stężenie kwasu wynosiło 1, 5 lub 9% (m/m), temp. 60, 70 lub 80°C, a czas reakcji 24, 48, 72 h. Stałą pozostałość wydzieliło przy użyciu wirówki, a następnie przemywano wodą destylowaną do pH 6,5–7. Algi suszono w temp. 45°C aż do ich całkowitego wysuszenia, oraz w temp. 105°C. W drugim etapie wykorzystano likier powstały w pierwszym etapie. Do każdego reaktora dodano po 5 ml tego likieru. Czas reakcji wynosił 20, 40 lub 60 h. Największą wydajność kwasu lewulinowego – 45,84% – osiągnięto dla temp. 180°C, stężenia kwasu 3% (m/m), czasu reakcji 40 h.

W pracy [19] podano obszernie zestawienie dotyczące laboratoryjnej syntezy kwasu lewulinowego z różnych surowców, wraz z podaniem warunków procesu, konwersji surowca i ilości uzyskanego kwasu.

Podsumowanie

Kwas lewulinowy jest nadal obiecującym substratem do produkcji nie tylko biokomponentów, ale też innych chemikaliów. Przeprowadzono wiele badań dotyczących zastosowania nowych surowców do jego produkcji, a także zastąpienia katalizatorów homogenicznych heterogenicznymi, co zdecydowanie uprościłoby technologiczny proces produkcji.

Podczas poszukiwań nowych źródeł kwasu lewulinowego, warto wziąć pod uwagę możliwość zagospodarowania odpadowych części surowców wykorzystywanych przez przemysł żywnościowy, rolny, drzewny itp., co pozwoliłoby nie tylko na znalezienie nowego źródła kwasu lewulinowego, ale mogłoby też podnieść wartość użytkową niektórych odpadów i umożliwić efektywniejsze ich wykorzystanie.

Rosnące zapotrzebowanie na energię, paliwa, chemikalia sprawia, że coraz częściej zwraca się ku odnawialnym, niekonwencjonalnym, alternatywnym surowcom, do których należy biomasa. Ważne jest prowadzenie badań dotyczących zastosowania różnych surowców, pod kątem ich użyteczności do produkcji biopaliw i innych cennych półproduktów do syntezy związków o dużej wartości dodanej. Koncepcja biorafinerii jest wspierana przez Unię Europejską, poprzez rezerwowanie środków na ten cel w tematyce programów badawczych. Poszukiwane są takie źródła biomasy, które byłyby jednocześnie tanie, łatwe w przetwarzaniu i miały zdolność do szybkiego odnawiania się. Przykładem są rośliny o niedużych wymaganiach glebowych i mikroklimatycznych, posiadające wartościowy skład chemiczny i mające zdolność do szybkiego wzrostu.

Poszukiwanie alternatywnych źródeł paliw i energii sprowadza się do odkrywania nowych i usprawniania już istniejących metod produkcji oraz rozwiązań technologicznych. Celem jest zwiększenie wydajności, selektywności, ekonomiki procesów przy możliwie najmniejszym negatywnym wpływie na środowisko naturalne. Działania takie są konieczne wobec kurczących się zasobów węgla, ropy naftowej, gazu ziemnego oraz konieczności zagospodarowywania odpadów zalegających na składowiskach.

Literatura

- Alam F., Mobin S., Chowdhury H.G.: *Third generation biofuel from Algae*. Procedia Engineering 2015, **105**, 763–768.
- Pandey A., Larroche Ch., Ricke S.C., Dussap C.-G., Gnansounou E.: *Biofuels. Alternative Feedstocks and Conversion Processes*. Chapter 1: Principles of Biorefining, Elsevier 2011, 3–24.
- Qi F., Milford A.H.: *Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum*. Bioresource Technology 2002, **81**, 187–192.
- Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N.: *Kinetics of levulinic acid formation from carbohydrates at moderate temperatures*. Reaction kinetics and catalysis letters 2012, **75**, 117–126.
- Hongzhang Ch., Bin Y., Shengying J.: *Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid. S2O82-/ZrO2-SiO2-Sm2O3*, Biore-source Technology 2011, **102**, 3568–3570.
- Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L.: *Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products*. Resources, Conservation and Recycling 2000, **28**, 227–239.
- Jenkins R.W., Munro M., Nash S., Chuck Ch.J.: *Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors*. Fuel 2013, **103**, 593–599.
- Hayes D.J., Ross J., Hayes M.H.B., Fitzpatrick S.: *The Biofine Process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks*, Biorefineries: industrial processes and products. Wiley, Weinheim, 2006, 139–159.
- Zgłoszenie patentowe nr US5608105 A, Stany Zjednoczone, 1997.
- Bevilaqua D.B., Rambo M.K.D., Rizzetti T.M., Cardoso A.L., Martins A.F.: *Cleaner production: levulinic acid from rice husks*. Journal of Cleaner Production 2013, **47**, 96–101.
- Ya'aini N., Amin N.A.S., Endud S.: *Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose*. Microporous and Mesoporous Materials 2013, **171**, 14–23.
- Ramli N.A.S., Amin N.A.S., Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: *Characterization and catalytic performance*. Applied Catalysis B: Environmental 2015, **163**, 487–498.
- Saunders G.J., Kendall K.: *Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs*. Journal of Power Sources 2002, **106**, 258–263.
- Fang Q., Hanna M.A.: *Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum*. Bioresource Technology 2002, **81**, 187–192.
- Chang Ch., Cen P., Ma X.: *Levulinic acid production from wheat straw*. Bioresource Technology 2007, **98**, 1448–1453.
- Sun Z., Wang S., Wang X., Jiang Z.: *Lysine functional heteropolyacid nanospheres as bifunctional acid-base catalysts for cascade conversion of glucose to levulinic acid*. Fuel 2016, **164**, 262–266.
- Ren H., Girisuta B., Zhou Y., Liu L.: *Selective and recyclable depolymerization of cellulose to levulinic acid catalyzed by acidic ionic liquid*. Carbohydrate Polymers 2015, **117**, 569–576.
- Kang M., Kim S. W., Kim J.-W., Kim T.H., Kim J.S.: *Optimization of levulinic acid production from Gelidium amansii*. Renewable Energy 2013, **54**, 173–179.
- Mukherjee A., Dumont M.-J., Raghavan V.: *Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities*. Bio-mass and Bioenergy 2015, **72**, 143–183.

*Inż. Andrzej FRANKIEWICZ – jest absolwentem Wydziału Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej filia w Płocku (2015), gdzie obecnie realizuje studia magisterskie. Pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji. Ma na koncie 2 publikacje w Applied Mechanics and Materials. Zainteresowania naukowe: paliwa i biopaliwa, ich alternatywne źródła.
e-mail: a.frankiewicz@pimot.eu