

PRÉMIOVÁ BIOPALIVA ZE SLÁMY – VYUŽITÍ SYLVAN PROCESU PRO SYNTÉZU POKROČILÝCH BIOPALIV

Jaroslav Aubrecht, David Kubička

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Praha 6
aubrechj@vscht.cz

Stále se zvyšující poptávka po palivech, zejména pak po středních destilátech, vede k hledání nových cest, jak získávat či syntetizovat biopaliva. Zpracování lignocelulózové biomasy, například slámy z obilovin, se věnuje velká pozornost, protože po její hydrolyze a následné dehydrataci vzniklých cukerných monomerů se získávají velmi hodnotné látky, mezi které patří např. furfural. Ten po selektivní hydrogenaci na 2-methylfuran, neboli sylvan, je základním „stavebním kamenem“ v Sylvan procesu. Jeho kondenzací s aldehydy, ketony nebo dokonce samotným 2-methylfuranem za mírných reakčních podmínek je možné připravit C13-C16 kyslíkaté látky s výtěžkem až 100 %. Následnou hydrodeoxygenací se získávají C13-C16 uhlovodíky prémiové kvality pro výrobu nafty nebo leteckého petroleje.

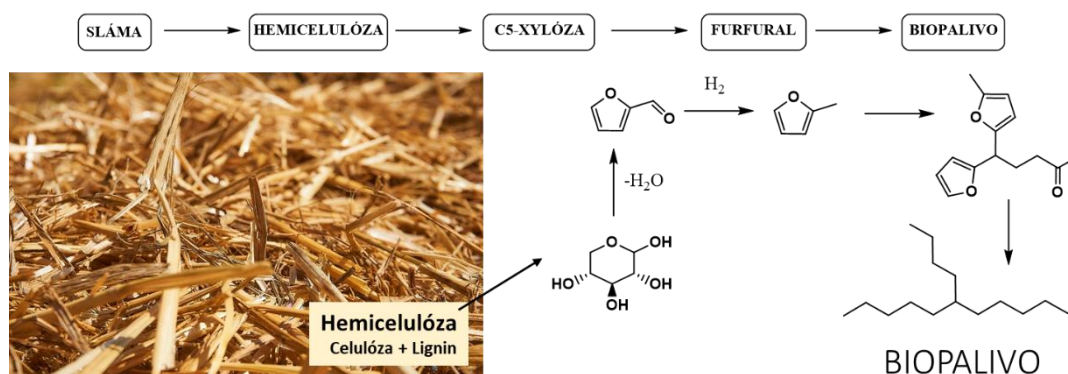
Klíčová slova: biopaliva, biomasa, 2-methylfuran, Sylvan proces

Došlo 15. 06. 2020, přijato 23. 07. 2020

1. Úvod

Dopravní průmysl je založen na dvou základních prvcích, kterými jsou pohonné hmoty a automobilová vozidla. Je zde trend narůstajícího počtu vozidel, kdy z 806 milionů používaných vozidel v roce 2007 bude dle predikce 1,3 miliardy v roce 2030 a dokonce v roce 2050 bude dosaženo 2 miliard vozidel [1]. S nárůstem počtu automobilů narůstá i každoročně poptávka po palivech, avšak zásoby ropy, sloužící jako hlavní zdroj pro výrobu paliv, klesají. Narůstá zejména spotřeba paliv z kategorie středních destilátů (motorová nafta a letecký kerosin), jejichž poptávka již převýšila poptávku po benzínu a dle výhledu na období 2020 až 2030 tomu tak zůstane i nadále [2]. Proto je zapotřebí hledat další udržitelné zdroje pro jejich výrobu. Mezi dostupné obnovitelné zdroje patří solární, větrné, geotermální nebo hydroelektrické zdroje, nicméně ty se výlučně užívají pro výrobu elektrické či tepelné energie. Dalším zdrojem je biomasa, která má potenciál daleko širší. Jejím zpracováním se vedle energie produkují i chemické látky sloužící pro výrobu jak chemikálií, tak biopaliv a zároveň dochází k redukování uhlíkové stopy.

Na základě typu použité biomasy se paliva dělí do několika generací. Nejrozšířenější jsou biopaliva první generace vyráběná z cukrů, škrobů a rostlinných olejů z potravinářských plodin, přičemž jejich produkce je částečně regulována, protože konkurují využití těchto plodin pro lidskou potravu nebo krmiva. Například fermentací cukrů se produkuje bioethanol nebo zpracováním triglyceridů bionafta [3]. Využívání mikroorganismů a řas v generaci třetí patří ještě stále spíše k potenciálním a nákladným způsobům výroby paliv. Zajímavějším a udržitelnějším typem biomasy oproti první generaci jsou lignocelulózové suroviny pro tzv. druhou generaci biopaliv [3]. Jedná se o levný a bohatý zdroj organických látek zabudovaných v jednotlivých polymerních strukturách – ligninu (hmotnostní obsah 10 - 35 %), celulóze (30 - 70 %) a hemicelulóze (10 - 50 %). V závislosti na požadovaném typu látek je možné lignocelulózovou biomasu zpracovat třemi způsoby – zplyňováním zejména na CO a H₂, pyrolýzou nebo zkapalňováním pro získání biooleje a rozložením na lignin a jednotlivé cukerné monomery hydrolyzou [4, 5]. Z hlediska selektivity a energetické náročnosti se třetí způsob jeví jako nejperspektivnější.



Obr. 1. Schéma výroby biopaliva ze slámy
Fig. 1 Biofuel production from straw

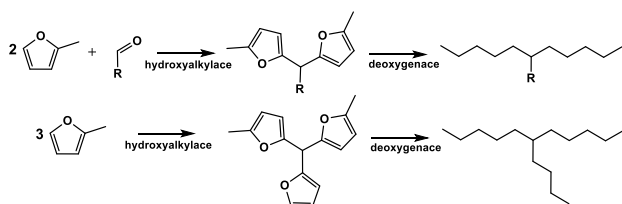
Nejjednodušeji lze produkovat bioethanol využívaný jako palivo E85 nebo příměs do benzínového poolu fermentací cukrů získaných hydrolyzou celulózy [6]. Taktéž je možné celulózu a hemicelulózu hydrolyzovat a získat jednotlivé cukerné C5 a C6 monomery, jež jsou dále dehydratovány s vysokým výtěžkem na látky furfuralového typu – zejména 5-hydroxymethylfurfural (HMF) získávaný z hexóz nebo furfural (FUR) produkováný z pentóz (xylózy). Právě tyto látky skrývají vysoký potenciál pro výrobu velmi žádaných paliv. Jejich hydrogenační produkty jsou díky vysokému oktanovému číslu (119 pro 2,5-dimethylfuran a 131 pro 2-methylfuran) přidávány do benzínových směsí [7-9]. Bohužel z pohledu výroby motorové nafty a leteckého kerosinu mají krátký C5 a C6 uhlovodíkový řetězec, a tedy i nízký bod varu. Proto je zapotřebí zvýšit jejich molekulovou hmotnost a velikost řetězce na C8-C20. Pro účely tvorby C-C nebo C-O vazby je známo několik cest.

Jedním přístupem je kyselá katalyzovaná etherifikace. Z HMF nebo FUR je možné připravit stabilní komponentu motorové nafty s vysokým cetanovým číslem a nízkým bodem tuhnutí, protože volbou reagujícího alkoholu je možné ovlivnit délku postranního řetězce a tudíž kvalitu výsledného produktu [10, 11]. Naopak bazický katalyzovaný způsob pro výrobu naft nebo leteckého paliva je aldolová kondenzace HMF či FUR s acetonem nebo cyklohexanem, kdy vzniklé kondenzáty jsou hydrogenací převedeny na alkyly o patřičné velikosti molekuly [12, 13]. Třetím procesem tvořícím nové C-C vazby je Sylvan proces.

2. Sylvan proces

Základním meziproduktem Sylvan procesu syntetizujícího produkty pro výrobu motorové nafty nebo leteckého petroleje ze zpracování nepotravinářské biomasy je sylvan neboli 2-methylfuran (2-MF) (obr. 1). Ten se získává selektivní hydrogenací FUR (produkt dehydratace xylózy) na měďnatých katalyzátorech s vysokým výtěžkem okolo 90 % [7, 9]. V principu je Sylvan proces založen na dvou následných reakcích – hydroxyalkylace nebo alkylace 2-MF nejčastěji s aldehydem nebo ketonem a následná deoxygenace produktu formující C13-C16 alkyly vhodné pro diesellové motory nebo jako letecké palivo (obr. 2) [14].

Velkou výhodou Sylvan procesu je zachování vysoké atomové ekonomie, kdy prakticky veškerý uhlík je v procesu zachován ve výsledném produktu [15].

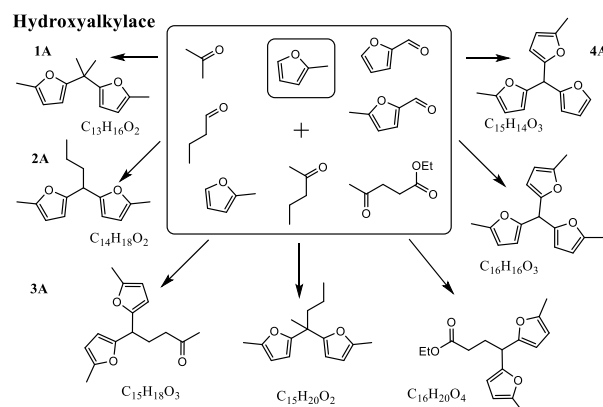


Obr. 2 Schéma Sylvan procesu
Fig. 2 Sylvan process scheme

Ten lze použít jako palivo nebo jej do něj přidávat, protože díky bočnímu řetězci v polovině hlavního řetězce získávají látky slibné vlastnosti a to nízký bod teplotnosti klesající k hodnotě $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ dle normy ASTM D97 a cetanová čísla přesahující hodnotu 70 dle normy ASTM D613/08 [16].

2.1. Hydroxyalkylace

Pro hydroxyalkylaci, kondenzaci výchozích látek, se nejčastěji využívá směs 2-MF a C2-C5 aldehydu či ketonu v molárním poměru 2:1. Typicky se jedná o ethanal (ve výsledku vedoucí na C12 alkan), aceton (C13), butanal (C14), 5-hydroxymethylfurfural (C16) nebo 5-methylfurfural (C16), kdy volbou kondenzačního partnera se upravuje délka bočního řetězce, a tedy i vlastnosti paliva [14, 17] (obr. 3). V menší míře se mohou kondenzovat karboxylové kyseliny např. kyselina levulinová [18]. Nejstudovanější kombinací je reakce 2-MF s butanalem, kdy výsledný produkt po deoxygenaci na vzácných kovech (detailněji popsáno později) je 6-propylundekán [17]. Navíc butanal je možné vyrobit zelenou cestou pomocí selektivní oxidace butan-1-olu získaného z biomasy [19]. Jako substrát se může použít pouze samotný 2-MF, který trimerizuje a následnou deoxygenací vzniká C15 alkan [14]. Výhoda hydroxyalkylace v Sylvan procesu je vysoká selektivita na bis(sylvy)alkan, protože díky methylovému substituentu v α -poloze a následnému elektronovému efektu je potlačena případná polymerace. Jediným vedlejším produktem je voda, která se odlučuje jako druhá fáze vzhledem k hydrofobicitě 2-MF i vznikajícího produktu [17]. Taktéž mírné reakční podmínky ($30\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$) jsou ekonomicky výhodné.



Obr. 3 Schéma produktů vzniklých po hydroxyalkylaci s potenciálním využitím pro výrobu paliv

Fig. 4 Possible products formed via hydroxyalkylation with a potential use for fuel production

Hydroxyalkylace probíhá nejčastěji bez rozpouštědla za kyselých katalýz homogenními nebo heterogenními katalyzátory. Používají se minerální kyseliny (HCl, H₂SO₄), organické kyseliny (*p*-TsOH) nebo pevné zeolity, oxidické materiály (MCM-41) či kyselý pryskyřice (např. Amberlyst-15, Dowex 50W). Vedlejším produktem syntézy je voda, což v případě využití minerálních kyselin ulehčuje jejich separaci ve vodné fázi a možnost

Tab. 1 Nejčastěji používané substráty a katalyzátory v hydroxyalkylaci 2-methylfuranu**Tab. 1** The most common used reactants and catalysts in hydroxyalkylation with 2-methylfuran

| Reaktant | Katalyzátor | Teplota (°C) | Čas (h) | Množství katalyzátoru (%) | Výtěžek (%) | Výsledný počet atomů uhlíku | Odkaz |
|----------|--------------------------------------|--------------|---------|---------------------------|-------------|-----------------------------|-------|
| aceton | Nafion-212-resin | 50 | 48 | 3,4 | 73 | C13 | [20] |
| butanal | Nafion-212-resin | 50 | 4 | 3,2 | 90 | C14 | [20] |
| furfural | LF resin | 60 | 12 | 2,8 | 89 | C16 | [20] |
| butanal | <i>p</i> -TsOH | 50 | 6 | 2,0 | 77 | C14 | [17] |
| butanal | ITQ-2 zeolit | 50 | 8 | 1,2 | 86 | C14 | [17] |
| butanal | Amberlyst | 50 | 8 | 1,2 | 90 | C14 | [17] |
| butanal | USY | 50 | 8 | 1,2 | 53 | C14 | [17] |
| butanal | komerční Beta zeolit | 50 | 8 | 1,2 | 67 | C14 | [17] |
| furfural | LF resin | 60 | 12 | 2,8 | 89 | C16 | [20] |
| furfural | KCC-1SO ₃ H | 70 | 48 | 3,0 | 100 | C16 | [21] |
| 2MF | H ₂ SO ₄ , 24% | 60 | 12 | 50 | 74 | C15 | [14] |
| 2MF | KCC-1SO ₃ H | 85 | 48 | 3,0 | 60 | C15 | [21] |

následné recyklace. Přesto se s tím pojí náklady na regeneraci kyseliny, které však odpadají u katalyzátorů heterogenních. Taktéž pevné katalyzátory nezpůsobují korozi konstrukčních materiálů.

V hydroxyalkylaci katalyzované zeolity (H-Y, H-ZSM-5) byly dosaženy velmi nízké konverze 2-MF do 20 % jak v kondenzaci s acetonem (produkt 1A, obr. 3), tak s butanalem (2A, obr. 3), což může limitovat jejich využití z pohledu aktivity [20]. Daleko aktivnější jsou kyselé katalyzátory na bázi ukotvených sulfonových kyselin na nosiči, kde aktivita katalyzátoru narůstá se silou kyselých center. Jako neaktivnější katalyzátor se tak díky vysoké aciditě jevil Nafion, sulfonovaný polymer na bázi teflonu. Přesto jeho uplatnění v průmyslu limituje vysoká výrobní cena [22]. Tuto nevýhodu ztrácejí v průmyslu zavedené zeolity, kde i přes nízkou aktivitu je možné s delší reakční dobou dosáhnout až výtěžku 86 % v reakci 2-MF s butanalem [17].

Samotný 2-MF se dá snadno trimerizovat, protože malým přídatkem vody dojde ke kyselému *in situ* otevření furanového kruhu a vytvoření 4-oxopentanalů [17]. Trimerizaci sylvanu katalyzovanou H₂SO₄ se získá až 94% výtěžek kapalné organické fáze se selektivitou 76 % na hlavní produkt trimerizace (3A, obr. 3) [14]. Taktéž využití heterogenních katalyzátorů se ukazuje jako atraktivní cesta s ohledem na separaci katalyzátoru z reakční směsi. I když pomocí H₂SO₄ byl dosažen nižší výtěžek hlavního produktu 3A (okolo 40 %) než v předchozí studii, tak heterogenní katalyzátory na bázi sulfonových kyselin dosáhly výtěžku hlavního produktu až 60 % [21].

Udržitelnou možností kondenzace je 2-MF s jeho prekursorem FUR. Modifikovaná silika nesoucí sulfonové skupiny (KCC-1APSO₃H) patřící k velmi kyselým katalyzátorům vykazovala až 100% výtěžek produktu 3A [21].

Porovnáním kondenzace 2-MF s acetonem a butanalem (tab. 1, řádek 1 a 2) je možné vysledovat, že u alde-

hydu dochází k vyšší aktivitě díky lepšímu elektronovému efektu (aldehydická skupina) a menšímu sterickému bránění oproti ketonu [20].

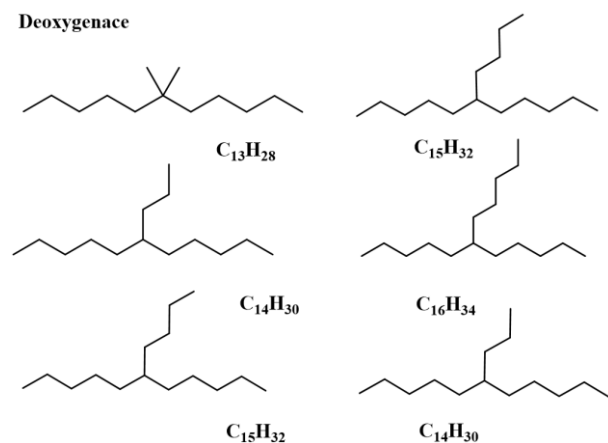
2.2. Hydrodeoxygenace

Díky vysokému výtěžku hlavního produktu z hydroxyalkylace je možné produkt následně hydrodeoxygenovat bez náročné frakcionace. Zde nejčastěji v reaktoru s pevným ložem dojde k odstranění kyslíku a tvorbě alkanů za běžných reakčních podmínek – teploty do 350 °C a tlaku do 50 bar. Výsledné produkty jsou snadno separovány na organickou a vodnou fázi. I přes vysokou selektivitu bývá vedlejším produktem alkan vzniklý štěpením na terciárním uhlíku za vzniku odpovídajících *n*-alkanů a samozřejmě také CO a CO₂. Další izomerace či fragmentace jsou možné, avšak ne tak časté. Ve všech případech je okolo 90 % uhlíku obsaženo v organické fázi [17]. Nejvyužívanějšími katalyzátory jsou na bázi Ni, Pt, Pd nanosené na nosičích jako je aktivní uhlí, zeolit nebo TiO₂ [14, 17, 20, 22].

Hydrodeoxygenací produktu 2A ze syntézy 2-MF s butanalem se majoritně připraví C₁₄H₃₀ alkan (obr. 4). Ve studii katalyzátorů na bázi Pt a Pd na γ -Al₂O₃ či aktivním uhlí bylo nejslibnějších výsledků dosaženo na Pt/C, kdy v získané organické fázi bylo 95 % alkanů využitelných jako složky motorové nafty, tudíž výsledný výtěžek motorové nafty byl 85 % [17]. Li a kol. dosáhli výtěžku středních destilátů na Pt/C dokonce 93 %. Využitím kratších aldehydů než butanalu pak rapidně klesá výtěžek frakce středního destilátu až k 63 % s acetonem, protože produkty mají nižší bod varu nehodící se pro motorové nafty [20]. Ni-W/C a Pd/C katalyzátor obecně nevykazují takové výtěžky jako Pt/C [20]. Po hydrodeoxygenaci produktu 3A z přímé trimerizace 2-MF se získá až 87 % kapalné organické fáze obsahující 90 % středního destilátu (celkový výtěžek frakce odpovídající motorové naftě je 80 %). Při použití Pt/C-TiO₂ s teplotním profilem

120-350 °C v reaktoru byl výtěžek středního destilátu dokonce zvýšen na hodnotu 93 %. Od sylvanu po frakci odpovídající motorové naftě je tak celkový výtěžek až 87 % [17]. Stejný celkový výtěžek motorové nafty po hydrodeoxygenaci byl dosažen za pomoci směsi Pt/C a Pt/TiO₂ [14]. Hydrodeoxygenací trifuranu (4A) vzniklého hydroxyalkylací 2-MF s FUR bylo získáno 78 % produktů v destilačním rozmezí motorové nafty.

Většina hydrodeoxygenací se provádí bez rozpouštědla při teplotě okolo 350 °C, nicméně v přítomnosti ethylenglykolu byl dosažen výtěžek středních alkanů na Ni/H-ZSM-5 za teploty 260 °C 93,7 % [22].



Obr. 5 Hlavní produkty po hydrodeoxygenaci
Fig. 6 Main products after hydrodeoxygenation

3. Vlastnosti produktů jako paliva

Jak již bylo nastíněno výše, očekává se, že světová poptávka po středních destilátech pro výrobu motorové nafty nebo leteckého petroleje poroste rychleji než po lehkých destilátech jako je benzín [2]. Dále se stále zvyšuje regulace emisí znečišťujících látek, která vyžaduje lepší kvalitu paliv. Mezi základní komponenty motorové nafty a leteckého petroleje patří parafíny, nafteny a aromáty s počtem uhlíků v rozmezí C₁₀-C₂₀. Z důvodu vysokého bodu tuhnutí je ve středních destilátech omezený obsah *n*-alkanů [23]. Naopak, *iso*-alkany, obzvláště C₁₃ až C₂₄ obsahující jeden nebo několik postranních řetězců, jsou žádanými složkami ve středních destilátech [24]. Důvodem jsou jejich excelentní nízkoteplotní vlastnosti (nízký bod tuhnutí a bod teplotnosti), vysoký viskozitní index (>140), vysoká oxidační stabilita a vysoké cetanové číslo [24, 25].

Produkt získaný z kondenzace 2-MF s butanalem po následné hydrodeoxygenaci vykazuje následující vynikající vlastnosti – cetanové číslo 71, bod teplotnosti -90 °C, filtrovatelnost za chladu -50 °C a teplotu vylučování parafinů -91 °C. Zatímco trimerizací 2-MF spojenou s hydrodeoxygenací se získá produkt s těmito vlastnostmi – cetanové číslo 72, bod teplotnosti -75 °C, filtrovatelnost za chladu -50 °C a teplota vylučování parafinů -81 °C [17].

Vzhledem k výborným vlastnostem výsledného produktu Sylvan procesu je vysoký potenciál jeho využití jako biosložky do motorové nafty nebo leteckého petroleje.

Tab. 2 Vybrané požadavky dle ČSN EN 590

Tab. 2 Selected requirements according to ČSN EN 590

| Parametr | Limit dle ČSN EN 590 pro motorovou naftu [26] | Dosažená hodnota pro biosložku ze Sylvan procesu [17] |
|-----------------------------|---|---|
| Teplota vylučování parafinů | není stanoven | -91 °C |
| Bod teplotnosti | není stanoven | -75 až -90 °C |
| Filtrovatelnost (CFPP) | Max. -32 °C pro arktické podmínky | -50 °C |
| Cetanové číslo | Min. 51 | 70-72 |

4. Udržitelnost procesu

V České republice se v roce 2019 sklídila pšenice ze skoro 840 tis. hektarů půdy [27]. Pakliže vezmeme v úvahu standardní výtěžky z jednotlivých procesů [14, 28-30] – hydrolýzy slámy na xylózu, dehydratace za vzniku FUR, jeho následné selektivní hydrogenace na 2-MF, jeho trimerizace s následnou hydrodeoxygenací na uhlovodíky v destilačním rozmezí motorové nafty, je možné Sylvan proces považovat za udržitelný, protože zhruba 30 % produkované slámy pouze ze pšenice by stačilo k soběstačnosti ČR ve výrobě požadovaných 130 kt pokročilých biopaliv potřebných dle směrnice RED II (bod 9a) v roce 2030.

Na základě Akčního plánu pro biomasu se v ČR využívá 65 % slámy pro energetické účely. Pro produkci biopaliv Sylvan procesem stačí využít okolo 50 % pšeničné slámy (ta tvoří 53 % veškeré slámy sloužící pro energetické účely) [31].

5. Vize

Nedostatky Sylvan procesu vidíme jak v hydroxyalkylačním kroku, kdy využití průtočných reaktorů je stále velkým otazníkem, tak v kroku hydrodeoxygenačním, kde katalyzátor na bázi vzácných kovů je možné nahradit jiným hydrogenačním katalyzátorem, což může souviset s mírnějšími reakčními podmínkami a redukcí nákladů. Zároveň je možné výsledný produkt popsat dalšími, pro nás běžnými, analytickými metodami pro hodnocení kvalitativních parametrů paliv.

6. Závěr

Sylvan proces je moderní a vysoce účinný proces pro výrobu biopaliv. Jeho využitím se převede 2-methylfuran získaný z lignocelulózy biomasy (například slámy) na rozvětvené alkanoly o celkovém počtu uhlíků C₁₃-C₁₆, které jsou vhodné pro výrobu motorové nafty nebo leteckého petroleje. Z pohledu principů zelené chemie lze tento proces charakterizovat jako vysoce efektivní, protože prakticky veškerý uhlík zůstává v kapalných produktech, které mají optimální nízkoteplotní vlastnosti a cetanové číslo.

Literatura

- World Business Council for Sustainable Development (WBCSD): Mobility 2030: meeting the challenges to sustainability. The sustainable mobility project: staženo 10.5.2020; www.wbcsd.ch/web/publications/mobility.
- Gagnière, M., Pucci, A., Rousseau, E.: *Tackling the gasoline/middle distillate imbalance*. Petroleum technology quarterly, 2013. **18**(3).
- Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K.: *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 578-597.
- Lin, Y.-C., Huber, G.W.: *The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(1): p. 68-80.
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A.: *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Chemical Reviews, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
- Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönič, V., Štěrbá, P.: *Využití bioetanolu jako paliva ve spalovacích motorech*. Chemické Listy, 2011. **105**: p. 122-128.
- Lange, J.P., van der Heide, E., van Buijtenen, J., Price, R.: *Furfural - a promising platform for lignocellulosic biofuels*. ChemSusChem, 2012. **5**(1): p. 150-66.
- Cai, C.M., Zhang, T., Kumar, R., Wyman, C.E.: *Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014. **89**(1): p. 2-10.
- Nakagawa, Y., Tamura, M., Tomishige, K.: *Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen*. ACS Catalysis, 2013. **3**(12): p. 2655-2668.
- Balakrishnan, M., Sacia, E.R., Bell, A.T.: *Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates*. Green Chemistry, 2012. **14**(6).
- Natsir, T.A., Shimazu, S.: *Fuels and fuel additives from furfural derivatives via etherification and formation of methylfurans*. Fuel Processing Technology, 2020. **200**.
- Huang, X.-m., Zhang, Q., Wang, T.-j., Liu, Q.-y., Ma, L.-l., Zhang, Q.: *Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012. **40**(8): p. 973-978.
- Hora, L., Kelbichová, V., Kikhtyanin, O., Bortnovskiy, O., Kubička, D.: *Aldol condensation of furfural and acetone over MgAl layered double hydroxides and mixed oxides*. Catalysis Today, 2014. **223**: p. 138-147.
- Corma, A., de la Torre, O., Renz, M., Villandier, N.: *Production of high-quality diesel from biomass waste products*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(10): p. 2375-8.
- Cavani, F., Albonetti, S., Basile, F., Gandini, A.: *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*. 2016: Wiley.
- Corma, A., de la Torre, O., Renz, M.: *High-Quality Diesel from Hexose- and Pentose-Derived Biomass Platform Molecules*. ChemSusChem, 2011. **4**(11): p. 1574-1577.
- Corma, A., de la Torre, O., Renz, M.: *Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(4): p. 6328-6344.
- Brown, W.H., Sawatzky, H.: *The condensation of furan and sylvan with some carbonyl compounds*. Canadian Journal of Chemistry, 1956. **34**(9): p. 1147-1153.
- Gandarias, I., Nowicka, E., May, B.J., Alghareed, S., Armstrong, R.D., Miedziak, P.J., Taylor, S.H.: *The selective oxidation of n-butanol to butyraldehyde by oxygen using stable Pt-based nanoparticulate catalysts: an efficient route for upgrading aqueous biobutanol*. Catalysis Science & Technology, 2016. **6**(12): p. 4201-4209.
- Li, G., Li, N., Yang, J., Wang, A., Wang, X., Cong, Y., Zhang, T.: *Synthesis of renewable diesel with the 2-methylfuran, butanal and acetone derived from lignocellulose*. Bioresour Technol, 2013. **134**: p. 66-72.
- Gebresillase, M.N., Shavi, R., Seo, J.G.: *A comprehensive investigation of the condensation of furanic platform molecules to C14-C15 fuel precursors over sulfonic acid functionalized silica supports*. Green Chemistry, 2018. **20**(22): p. 5133-5146.
- Li, S., Li, N., Li, G., Li, L., Wang, A., Cong, Y., Wang, X., Zhang, T.: *Lignosulfonate-based acidic resin for the synthesis of renewable diesel and jet fuel range alkanes with 2-methylfuran and furfural*. Green Chemistry, 2015. **17**(6): p. 3644-3652.
- Blažek, J., Rábl, V.: *Základy zpracování ropy a ropných frakcí*. 2002: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- Coutinho, J., Mirante, F., Ribeiro, J., Sansot, J., Daridon, J.: *Cloud and pour points in fuel blends*. Fuel, 2002. **81**(7): p. 963-967.
- Hancsók, J., Magyar, S., Holló, A.: *Importance of isoparaffins in the crude oil refining industry*. Chem Eng Trans, 2007. **11**: p. 41-46.
- ČSN EN 590 Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody zkoušení.
- ČSÚ: staženo 25.5.2020; <https://www.czso.cz/documents/10180/122461974/2701412002.pdf/16242a64-b11f-41b6-a687-f8b8060a645f?version=1.0>.
- University of Illinois: staženo 25.05.2020; <https://www.farmprogress.com/grains/what-value-wheat-straw>.

29. Zhu, Y., Li, W., Lu, Y., Zhang, T., Jameel, H., Chang, H.-m., Ma, L.: *Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in γ -valerolactone*. RSC Advances, 2017. **7**(48): p. 29916-29924.
30. Date, N.S., Hengne, A.M., Huang, K.W., Chikate, R.C., Rode, C.V.: *Single pot selective hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over carbon supported iridium catalysts*. Green Chemistry, 2018. **20**(9): p. 2027-2037.
31. Ministerstvo Zemědělství ČR: Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012–2020: staženo 20.07.2020; http://eagri.cz/public/web/file/179051/APB_final_web.pdf.

Summary

Premium biofuels from straw – production of advanced biofuels using the Sylvan process

Jaroslav Aubrecht, David Kubička

The increasing demand for transportation fuels, especially middle distillates, stimulates the research of new strategies to obtain or synthesize biofuels. The processing of lignocellulosic biomass (for example straw) is a process of great interest, because after its hydrolysis and subsequent dehydration of the resulting sugar monomers, very valuable substances including furfural are obtained. Then, furfural is selectively hydrogenated to 2-methylfuran, sylvan, that is the basic “building block” in the Sylvan process. This manuscript summarizes the knowledge on Sylvan process as a promising way of biofuels synthesis. By sylvan condensing with aldehydes, ketones or even 2-methylfuran itself, it is possible to prepare C13-C16 oxygenates in high yields up to 100 % under mild reaction conditions (30 - 60 °C) over various heterogeneous catalysts. Based on the overview, the heterogeneous catalysts are preferred and the immobilized sulfonic acids are the most active catalysts, however, expensive. The reaction products then may be hydrodeoxygenated commonly over supported noble metal catalysts to provide premium quality C13-C16 hydrocarbons to produce diesel or kerosene. These fractions have great low-temperature properties such as CFPP (-50 °C) or cetane number (70-72). According to the proposed sustainability prediction, this process could be sustainable in the Czech Republic, where 30 % of produced wheat straw could be used for the production of 130 kt advanced biofuels by Sylvan process required by EU directive RED II. Finally, the future approaches have been suggested.