



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013028145-6 B1



(22) Data do Depósito: 04/05/2012

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: MÉTODO PARA AUMENTAR O NÍVEL DE MONOSSACARÍDEOS E OLIGOSSACARÍDEOS C6 PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

(51) Int.Cl.: C07H 3/02; C07H 3/06; C07H 1/08; C08H 8/00; C12P 19/02; (...).

(52) CPC: C07H 3/02; C07H 3/06; C07H 1/08; C08H 8/00; C12P 19/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 04/05/2011 US 61/482,382.

(73) Titular(es): RENMATIX, INC..

(72) Inventor(es): SRINIVAS KILAMBI; KIRAN KADAM; CHERYL A. MARTIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2012036583 de 04/05/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/151521 de 08/11/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/10/2013

(57) Resumo: HIDRÓLISE DE CELULOSE MULTISTÁGIO E RESFRIAMENTO COM OU SEM ÁCIDO São apresentados métodos para aumentar os rendimentos de açúcares C~ 6~ fermentáveis a partir de biomassa lignocelulósica ao usar uma hidrólise de celulose de múltiplos estágios e arrefecimento brusco, com ou sem ácido.

MÉTODO PARA AUMENTAR O NÍVEL DE MONOSSACARÍDEOS E OLIGOSSACARÍDEOS C₆ PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

5 Este pedido reivindica o benefício do Pedido n° U.S. 61/482.382 depositado em 4 de maio de 2011, a revelação inteira do qual é incorporada no presente documento a título de referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção refere-se de modo geral a métodos para aumentar os rendimentos dos açúcares C₆ fermentáveis da biomassa lignocelulósica. Mais particularmente, a mesma refere-se a métodos para aumentar os açúcares C₆ fermentáveis da biomassa
15 lignocelulósica com o uso de um arrefecimento brusco e hidrólise de celulose de múltiplos estágios, com ou sem ácido.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Existem métodos para converter a biomassa
20 lignocelulósica em açúcares C₅ e C₆ fermentáveis. Diversos desses métodos produzem primeiro oligômeros dos açúcares C₅ e C₆, que são, então, hidrolisados para formarem correntes fermentáveis de monômeros de açúcares C₅ e C₆. Existem problemas com os métodos atuais,
25 incluindo, entre outros, problemas de controle devido aos tempos de residência muito curtos no reator levando a produtos de degradação indesejados, tais como ácidos, que inibem a fermentação. Seria, portanto, benéfico desenvolver métodos que seriam escaláveis, que maximizam
30 a formação de monômero e que minimizam a formação de produtos de degradação. Os métodos e composições da presente invenção são direcionados a essas finalidades importantes, assim como outras.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece, entre outros, melhoras de processo que aprimoram o controle de reação fazendo os reagentes chegarem rapidamente à temperatura de reação
5 apropriada e, então, reduzindo rapidamente a temperatura para suspender a reação para impedir a formação de produtos de degradação indesejados.

Em uma modalidade, a invenção é direcionada a métodos para aumentar o nível de monossacarídeos e
10 oligossacarídeos C₆ produzidos a partir da biomassa lignocelulósica que compreendem:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:
uma primeira fração sólida que compreende:

celulose; e

15 lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

misturar a dita primeira fração sólida com água
20 para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar);

colocar em contato a dita pasta fluida com um
25 segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

uma segunda fração líquida que compreende:

30 um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende

água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em

5 forma supercrítica; e

reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos
10 um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

15 Em outra modalidade, a invenção é direcionada a métodos para controlar a taxa de hidrólise de celulose que compreende:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

uma primeira fração sólida que compreende:

20 celulose; e

lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

25 misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar);

30 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

uma segunda fração líquida que compreende:

um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

Em ainda outras modalidades, a invenção é direcionada a métodos para reduzir a taxa de degradação de glicose que compreendem:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

uma primeira fração sólida que compreende:

celulose; e

lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura

de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar) por um tempo de residência de cerca de 20 segundos a cerca de 45 segundos;

5 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

10 uma segunda fração líquida que compreende:

um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

15 em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

20 reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em
25 oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

30 Em outras modalidades, a invenção é direcionada a métodos que compreendem:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

uma primeira fração sólida que compreende:

celulose; e

lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente, separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

5 misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar);

10 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

15 uma segunda fração líquida que compreende:

um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende
20 água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

25 reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C; e

hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em
30 oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos; e

converter por fermentação, catálise ou uma combinação das mesmas os ditos sacarídeos C₆ em um produto de fermentação, um produto de catálise ou uma mistura dos mesmos.

5 Em modalidades adicionais, a invenção é direcionada a composições que compreendem:

glicose;

água;

gliceraldeído; e

10 ácido glicólico;

em que o dito gliceraldeído está presente em um nível de menos que cerca de 13,0% gliceraldeído, em peso, com base no peso total da composição;

em que o dito ácido glicólico está presente em um
15 nível de menos que cerca de 2,0% de ácido glicólico, em peso, com base no peso total da composição; e

em que a dita glicose é produzida a partir da dita biomassa lignocelulósica com o uso de fluidos supercríticos ou quase críticos.

20 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os desenhos anexos que são incluídos para fornecer um entendimento adicional da invenção e são incorporados em e constituem uma parte deste relatório descritivo ilustram as modalidades da revelação e juntamente com a descrição
25 detalhada servem para explicar os princípios da invenção. Nos desenhos:

A Figura 1 é um diagrama esquemático para o processo de hidrólise de celulose de três estágios com arrefecimento brusco sem ácido em uma modalidade da invenção.

30 A Figura 2 é um diagrama esquemático para o processo de hidrólise de celulose de três estágios com arrefecimento brusco de ácido em uma modalidade da invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Conforme empregado acima e por toda a revelação, os seguintes termos, a não ser que indicados de outra maneira, devem ser entendidos como tendo os seguintes significados.

Conforme usado no presente documento, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem a referência no plural a não que o contexto indique claramente de outra maneira.

Embora a presente invenção possa ser incorporada de várias formas, a descrição abaixo das diversas modalidades é feita com o entendimento de que a presente revelação deve ser considerada como uma exemplificação da invenção e não se destina a limitar a invenção às modalidades específicas ilustradas. Os cabeçalhos são fornecidos para conveniência somente e não devem ser interpretados para limitar a invenção de qualquer maneira. As modalidades ilustradas sob qualquer cabeçalho podem ser combinadas com as modalidades ilustradas sob qualquer outro cabeçalho.

O uso de valores numéricos nos vários valores quantitativos especificados neste pedido, a não ser que expressamente indicados de outra maneira, são determinados como aproximações como se os valores mínimo e máximo dentro das faixas determinadas fossem ambos precedidos pela palavra "cerca de". Dessa maneira, variações pequenas de um valor determinado podem ser usadas para alcançar substancialmente os mesmos resultados que o valor determinado. Também, a revelação das faixas é pretendida como uma faixa contínua incluindo cada valor entre os valores mínimo e máximo citadas assim como quaisquer faixas que podem ser formada por tais valores. São também reveladas no presente documento quaisquer e todas as razões (e faixas de quaisquer tais razões) que podem ser formadas dividindo-se um valor numérico citado em qualquer outro valor numérico citado. Consequentemente, o versado na técnica apreciará que muitas tais razões, faixas e

faixas das razões podem ser derivadas de modo não ambíguo a partir dos valores numéricos apresentados no presente documento e em todas as ocorrências tais razões, faixas e faixas das razões representam várias modalidades da presente invenção.

Um fluido supercrítico é um fluido a uma temperatura acima de sua temperatura crítica e a uma pressão acima de sua pressão crítica. Um fluido supercrítico existe em ou acima de seu "ponto crítico", o ponto da maior temperatura e pressão no qual as fases líquida e de vapor (gás) podem existir em equilíbrio entre si. Acima da pressão crítica e da temperatura crítica, a distinção entre as fases líquida e gasosa desaparece. Um fluido supercrítico possui aproximadamente as propriedades de penetração de um gás simultaneamente com as propriedades de solvente de um líquido. Consequentemente, a extração de fluido supercrítico tem o benefício da alta penetrabilidade e boa solvatação.

As temperaturas e pressões críticas relatadas incluem: para água pura, uma temperatura crítica de cerca de 374,2 °C e uma pressão crítica de cerca de 22,1 MPa (221 bar); para dióxido de carbono, uma temperatura crítica de cerca de 31 °C e uma pressão crítica de cerca de 7,39 MPa (72,9 atmosferas (cerca de 1072 psig)). A água quase crítica tem uma temperatura a ou acima de cerca de 300 °C e abaixo da temperatura crítica da água (374, 2 °C) e uma pressão alta o suficiente para garantir que todo fluido esteja na fase líquida. A água subcrítica tem uma temperatura de menos que cerca de 300 °C e uma pressão alta o suficiente para garantir que todo fluido esteja na fase líquida. A temperatura de água subcrítica pode ser maior que cerca de 250 °C e menor que cerca de 300 °C e, em muitas ocorrências, a água subcrítica tem uma temperatura entre cerca de 250 °C e cerca de 280 °C. O termo "água comprimida quente" é usado de modo

intercambiável no presente documento para a água que está em ou acima de seu estado crítico ou definida no presente documento como quase crítica ou subcrítica ou qualquer outra temperatura acima de cerca de 50 °C (preferencialmente, pelo menos cerca de 100 °C), mas menor que a subcrítica e a pressões de tal modo que a água esteja em um estado líquido.

Conforme usado no presente documento, um fluido que é "supercrítico" (por exemplo, água supercrítica, CO₂ supercrítico, etc.) indica um fluido que seria supercrítico se presente na forma pura sob um conjunto dado de condições de temperatura e pressão. Por exemplo, a "água supercrítica" indica a água presente a uma temperatura de pelo menos cerca de 374,2 °C e uma pressão de pelo menos cerca de 22,1 MPa (221 bar), se a água é água pura ou está presente como uma mistura (por exemplo, água e etanol, água e CO₂, etc.). Assim, por exemplo, "uma mistura de água subcrítica e dióxido de carbono supercrítico" indica uma mistura de água e dióxido de carbono a uma temperatura e uma pressão acima dessas do ponto crítico para o dióxido de carbono, mas abaixo do ponto crítico para a água, independente de se a fase supercrítica contém água e independente de se a fase de água contém qualquer dióxido de carbono. Por exemplo, uma mistura de água subcrítica e CO₂ supercrítico pode ter uma temperatura de cerca de 250 °C a cerca de 280 °C e uma pressão de pelo menos cerca de 22,5 MPa (225 bar).

Conforme usado no presente documento, "contínuo" indica um processo que é ininterrupto em sua duração ou interrompido, pausado ou suspenso somente momentaneamente em relação à duração do processo. O tratamento da biomassa é "contínuo" quando a biomassa é alimentada no aparelho sem interrupção ou sem uma interrupção substancial ou o processamento da dita biomassa não é feito em um processo em batelada.

Conforme usado no presente documento, "reside" indica o comprimento do tempo em que uma porção ou bolo dado do material está dentro de uma zona de reação ou vaso reator. O "tempo de residência", conforme usado no presente documento, incluindo os exemplos e dados, é relatado em condições ambientes e não é necessariamente o tempo real decorrido.

Conforme usado no presente documento, o termo "substancialmente livre de" refere-se a uma composição que tem menos que cerca de 1% em peso, preferencialmente menos que cerca de 0,5% em peso e mais preferencialmente menos que cerca de 0,1% em peso, com base no peso total da composição, do material determinado.

Conforme usado no presente documento, "álcool C₁-C₅" indica um álcool que compreende 1 a 5 átomos de carbono. Os exemplos de alcoóis C₁-C₅ incluem, porém sem limitação, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, s-butanol, t-butanol, i-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol e 2,2-dimetil-1-propanol. Misturas de um ou mais desses alcoóis podem ser usadas.

Conforme usado no presente documento, "biomassa lignocelulósica ou uma parte componente da mesma" refere-se à biomassa vegetal que contém celulose, hemicelulose e lignina a partir de uma variedade de fontes, incluindo, sem limitação (1) resíduos agrícolas (incluindo palha de milho e bagaço de cana de açúcar), (2) safras de energia dedicadas, (3) resíduos de madeira (incluindo serraria e descartes de fábrica de papel) e (4) refugo municipal e suas partes constituintes incluindo, sem limitação, a própria biomassa de lignocelulose, lignina, sacarídeos C₆ (incluindo celulose, celobiose, oligossacarídeos C₆, monossacarídeos C₆ e sacarídeos C₅ (incluindo hemicelulose, oligossacarídeos C₅ e

monossacarídeos C₅).

Conforme usado no presente documento, "pasta fluida" refere-se a uma suspensão de qualquer viscosidade de partículas sólidas em um líquido.

5 Consequentemente, em uma modalidade, a invenção é direcionada a métodos para aumentar o nível de monossacarídeos e oligossacarídeos C₆ produzidos a partir da biomassa lignocelulósica que compreendem:

 fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

10 uma primeira fração sólida que compreende:

 celulose; e

 lignina; e

 uma primeira fração líquida;

 opcionalmente separar a dita primeira fração sólida

15 e a dita primeira fração líquida;

 misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

 pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca
20 de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar) (por um tempo de residência de cerca de 20 segundos a cerca de 45 segundos em determinadas modalidades);

 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de
25 reação que compreende:

 uma segunda fração sólida que compreende:

 lignina; e

 uma segunda fração líquida que compreende:

 um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do
30 grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

 em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

5 reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C, preferencialmente, menor que cerca de 100 °C; e

 opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos
10 um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

15 Em outra modalidade, a invenção é direcionada a métodos para controlar a taxa de hidrólise de celulose que compreendem:

 fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:
 uma primeira fração sólida que compreende:

20 celulose; e

 lignina; e

 uma primeira fração líquida;

 opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

25 misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

 pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar) (por
30 um tempo de residência de cerca de 20 segundos a cerca de 45 segundos em determinadas modalidades);

 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de

reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

uma segunda fração líquida que compreende:

5 um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

10 em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma
15 temperatura menor que cerca de 140 °C, preferencialmente, menor que cerca de 100 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em
20 oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

Em ainda outras modalidades, a invenção é
25 direcionada a métodos para reduzir a taxa de degradação de glicose que compreendem:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

uma primeira fração sólida que compreende:

celulose; e

30 lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar) (por
5 um tempo de residência de cerca de 20 segundos a cerca de 45 segundos em determinadas modalidades);

colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de
10 reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

uma segunda fração líquida que compreende:

um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do
15 grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito segundo fluido de reação está a uma
20 temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C, preferencialmente
25 menor que cerca de 100 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em
30 relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos.

Em outras modalidades, a invenção é direcionada a

métodos que compreendem:

fornecer a biomassa lignocelulósica que compreende:

uma primeira fração sólida que compreende:

celulose; e

5 lignina; e

uma primeira fração líquida;

opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;

10 misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;

pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de cerca de 210 °C a cerca de 240 °C a uma pressão de cerca de 22.500 kPa (225 bar) a cerca de 25.000 kPa (250 bar);

15 colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação que compreende:

uma segunda fração sólida que compreende:

lignina; e

uma segunda fração líquida que compreende:

20 um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos;

em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

25 em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 373 °C, preferencialmente pelo menos cerca de 380 °C, sob uma pressão suficiente para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica;

30 reduzir a temperatura da dita pasta fluida a uma temperatura menor que cerca de 140 °C;

hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em

oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores (em relação aos oligossacarídeos C₆ na dita segunda fração líquida), glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos; e

5 converter por fermentação, catálise ou uma combinação das mesmas os ditos sacarídeos C₆ em um produto de fermentação, um produto de catálise ou uma mistura dos mesmos.

10 Tais produtos incluem, por exemplo, etanol e butanol e misturas dos mesmos.

Os métodos da invenção são preferencialmente executados continuamente, embora os mesmos possam ser executados como processos em batelada ou semi-batelada.

15 Os métodos da invenção podem ser realizados em qualquer reator adequado incluindo, porém sem limitação, um reator tubular, um digestor (vertical, horizontal ou inclinado) ou similares. Os digestores adequados incluem o sistema digestor descrito em US-B-8, 057,639, que incluem um disgestor e uma unidade de explosão a vapor, a revelação
20 inteira do qual é incorporada a título de referência.

Em determinadas modalidades, a biomassa lignocelulósica fracionada é preparada pelo contato da dita biomassa lignocelulósica com um primeiro fluido de reação que compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido
25 de carbono; em que o dito primeiro fluido de reação compreende adicionalmente ácido, quando a dita biomassa lignocelulósica compreende madeira macia; e em que o dito primeiro fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C sob uma pressão suficiente para manter
30 o dito primeiro fluido de reação na forma líquida. Em determinadas modalidades, o ácido é adicionado como um ácido aquoso, é gerado pelo contato do primeiro fluido de reação com um composto gasoso que forma o ácido *in situ*; e/ou é

gerado pelo contato do primeiro fluido de reação com um catalisador de ácido sólido. O ácido pode ser um ácido inorgânico ou um ácido orgânico ou um ácido formado *in situ*. Os ácidos inorgânicos incluem, porém sem limitação: ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, ácido fosfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido bromídrico, ácido iodídrico. Os ácidos orgânicos incluem, porém sem limitação, ácidos carboxílicos alifáticos (tais como ácido acético e ácido fórmico), ácidos carboxílicos aromáticos (tais como ácido benzoico e ácido salicílico), ácidos dicarboxílicos (tais como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido sebácico e ácido adípico), ácidos graxos alifáticos (tais como ácido oleico, ácido palmítico e ácido esteárico), ácidos graxos aromáticos (tal como ácido fenilesteárico) e aminoácidos. Em determinadas modalidades, o ácido é preferencialmente ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico ou uma combinação dos mesmos. Os compostos gasosos que formam o ácido *in situ* incluem, porém sem limitação, SO₂, CO₂, NO₂, HX (em que X é Cl, Br, F ou I) ou uma combinação dos mesmos. Os ácidos sólidos adequados incluem, porém sem limitação, zeólitos, resinas de troca aniônica e combinações dos mesmos.

Em determinadas modalidades, a etapa de reduzir a temperatura da dita mistura de reação compreendem contatar a dita mistura de reação com uma composição que compreende água. Em determinadas modalidades, a composição compreende adicionalmente pelo menos um álcool C₁-C₅, preferencialmente etanol, butanol e misturas dos mesmos. Em determinadas modalidades, o(s) álcool(is) C₁-C₅ está(ão) presente(s) a um nível de menos que cerca de 50%, com base no peso total da composição.

Em determinadas modalidades, a etapa de reduzir a temperatura da dita mistura de reação compreende colocar em

contato a dita mistura de reação com uma composição que compreende água e ácido (adicionado separadamente ou formado *in situ*), em que o dito ácido está presente a um nível menor que cerca de 1%, em peso, com base no peso total da dita
5 composição, preferencialmente menor que cerca de 0,5%, em peso, mais preferencialmente menor que cerca de 0,3%, em peso, com base no peso total da dita composição. Em determinadas modalidades, a composição compreende adicionalmente pelo menos um álcool C₁-C₅, preferencialmente
10 acetona, etanol, butanol e misturas dos mesmos. Em determinadas modalidades, o(s) álcool(is) C₁-C₅ está(ão) presente(s) a um nível de menos que cerca de 50%, com base no peso total da composição. O ácido pode ser um ácido inorgânico ou um ácido orgânico. Os ácidos inorgânicos
15 incluem, porém sem limitação: ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, ácido fosfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido bromídrico, ácido iodídrico. Os ácidos orgânicos incluem, porém sem limitação, ácidos carboxílicos alifáticos (tais
20 como ácido acético e ácido fórmico), ácidos carboxílicos aromáticos (tais como ácido benzoico e ácido salicíclico), ácidos dicarboxílicos (tais como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido sebácico e ácido adípico), ácidos graxos alifáticos (tais como ácido oleico, ácido palmítico e ácido
25 esteárico), ácidos graxos aromáticos (tal como ácido fenilesteárico) e aminoácidos. Em determinadas modalidades, o ácido é preferencialmente ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico ou uma combinação dos mesmos. Os compostos gasosos que formam o ácido *in situ* incluem,
30 porém sem limitação, SO₂, CO₂, NO₂, HX (em que X é Cl, Br, F ou I) ou uma combinação dos mesmos.

Em determinadas modalidades, a pasta fluida é pré-aquecida a uma temperatura de cerca de 245 °C a cerca de 255

°C a uma pressão de cerca de 20.000 kPa (200 bar) a cerca de 26.000 kPa (260 bar) por um tempo de residência de cerca de 5 segundos a cerca de um minuto.

5 Em determinadas modalidades, a segunda mistura de reação tem uma temperatura de cerca de 358 °C a cerca de 380 °C a uma pressão de cerca de 20.000 kPa (200 bar) a cerca de 26.000 kPa (260 bar).

10 Em determinadas modalidades, a pasta fluida é colocada em contato com o dito segundo fluido de reação por menos que cerca de 5 segundos, preferencialmente menos que cerca de 2 segundos.

15 Em determinadas modalidades, a mistura de reação é resfriada a uma temperatura de cerca de 260 °C a cerca de 280 °C a uma pressão de cerca de 20.000 kPa (200 bar) a cerca de 26.000 kPa (260 bar).

20 Em determinadas modalidades, a segunda fração líquida que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e misturas dos mesmos é hidrolisada para formar um monossacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos. As técnicas adequadas para realizar a hidrólise incluem técnicas enzimáticas (incluindo o uso de enzimas imobilizadas); adição de um ácido aquoso; contato com um composto gasoso que forma o ácido *in situ*; e/ou contato com
25 um catalisador de ácido sólido.

30 Em determinadas modalidades, a etapa de hidrólise compreende adicionar à segunda fração líquida pelo menos um ácido aquoso selecionado a partir do grupo que consiste em um ácido orgânico, um ácido inorgânico e misturas dos mesmos. Os ácidos inorgânicos adequados incluem, porém sem limitação: ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, ácido fosfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido bromídrico, ácido iodídrico. Os

ácidos orgânicos incluem, porém sem limitação, ácidos carboxílicos alifáticos (tais como ácido acético e ácido fórmico), ácidos carboxílicos aromáticos (tais como ácido benzoico e ácido salicíclico), ácidos dicarboxílicos (tais como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido sebácico e ácido adípico), ácidos graxos alifáticos (tais como ácido oleico, ácido palmítico e ácido esteárico), ácidos graxos aromáticos (tal como ácido fenilesteárico) e aminoácidos. Em determinadas modalidades, o ácido é preferencialmente ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico ou uma combinação dos mesmos. Ácido sulfúrico é especialmente preferencial. Em determinadas modalidades, o ácido está presente em um nível de cerca de 0,05% em peso a cerca de 2,0% em peso com base no peso total da fração a qual o ácido é adicionado (ou biomassa lignocelulósica fracionada ou primeira fração líquida). Em determinadas outras modalidades, a quantidade do ácido pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,07% a cerca de 2%, cerca de 0,1% a cerca de 1,5%, cerca de 0,1% a cerca de 1%, cerca de 0,1% a cerca de 0,5%, cerca de 0,1% a cerca de 0,4%, cerca de 0,1% a cerca de 0,3%, cerca de 0,1% a cerca de 0,2%, cerca de 0,5% a cerca de 2%, cerca de 0,5% a cerca de 1,5%, cerca de 0,5% a cerca de 1%, menor que cerca de 2%, menor que cerca de 1,5%, menor que cerca de 1%, menor que cerca de 0,5%, menor que cerca de 0,4%, menor que cerca de 0,3%, menor que cerca de 0,2% ou menor que cerca de 0,1%.

Em determinadas outras modalidades, a etapa de hidrólise compreende contatar a dita segunda fração líquida com um composto gasoso que forma o ácido *in situ*. Os compostos gasosos que formam o ácido *in situ* incluem, porém sem limitação, SO₂, CO₂, NO₂, HX (em que X é Cl, Br, F ou I) ou uma combinação dos mesmos. Em determinadas modalidades, o ácido está presente a um nível de cerca de 0,05% em peso a

cerca de 2,0% em peso com base no peso da fração líquida. Em determinadas outras modalidades, a quantidade do ácido pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,07% a cerca de 2%, cerca de 0,1% a cerca de 1,5%, cerca de 0,1% a cerca de 1%, cerca de 0,1% a cerca de 0,5%, cerca de 0,1% a cerca de 0,4%, cerca de 0,1% a cerca de 0,3%, cerca de 0,1% a cerca de 0,2%, cerca de 0,5% a cerca de 2%, cerca de 0,5% a cerca de 1,5%, cerca de 0,5% a cerca de 1%, menor que cerca de 2%, menor que cerca de 1,5%, menor que cerca de 1%, menor que cerca de 0,5%, menor que cerca de 0,4%, menor que cerca de 0,3%, menor que cerca de 0,2% ou menor que cerca de 0,1%.

Em ainda outras modalidades, a etapa de hidrólise compreende contatar a dita segunda fração líquida com um catalisador de ácido sólido. Os catalisadores ácidos sólidos adequados incluem, porém sem limitação, zeólitos, resinas de troca aniônica e combinações dos mesmos.

Em determinadas modalidades, os monossacarídeos C_6 (glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos) são fermentados em etanol, butanol, outros alcoóis e misturas dos mesmos com o uso de técnicas conhecidas por aqueles versados na técnica, incluindo, porém sem limitação, fermentações de levedura que usam *Saccharomyces cerevisiae* e *Clostridium* sp. Em determinadas modalidades preferenciais, um fermentador de oligômero pode absorver oligômeros diretamente (em geral até um tamanho máximo, por exemplo, de 6 unidades mer, para *Clostridium thermocellum*).

Em determinadas modalidades, o rendimento da dita glicose é pelo menos cerca de 63%, preferencialmente pelo menos cerca de 65% do rendimento teórico.

Em determinadas modalidades, o rendimento do monossacarídeo C_6 é pelo menos cerca de 60% do rendimento teórico, preferencialmente pelo menos cerca de 65% do rendimento teórico.

Em determinadas modalidades, a invenção é direcionada aos produtos produzidos pelos métodos da invenção.

Em modalidades adicionais, a invenção é direcionada a composições que compreendem:

glicose;
água;
gliceraldeído; e
ácido glicólico;

em que o dito gliceraldeído está presente em um nível de menos que cerca de 13,0% gliceraldeído, em peso, com base no peso total da composição;

em que o dito ácido glicólico está presente em um nível de menos que cerca de 2,0% de ácido glicólico, em peso, com base no peso total da composição; e

em que a dita glicose é produzida a partir da dita biomassa lignocelulósica com o uso de fluidos supercríticos ou quase críticos.

O gliceraldeído pode ser facilmente hidrogenado em mono-etileno glicol (MEG), com o uso do catalisador de níquel de Raney, por exemplo. Adicionalmente, ácido glicólico, glicerolaldeído, ácido láctico e ácido acético são gerados, que podem ser isolados com o uso de, por exemplo, extração de líquido-líquido.

Os produtos produzidos pelos métodos da invenção podem ser utilizados em uma variedade ampla de aplicações, em que açúcares C₆ são convencionalmente utilizados, incluindo, porém sem limitação, a produção de vários produtos químicos e combustíveis com o uso de processos fermentativos, enzimáticos, catalíticos e não catalíticos (por exemplo, decomposição térmica). Tais processos são úteis para preparar matérias-primas para a preparação da seguinte lista não exaustiva:

combustíveis (tais como gasolina, combustível de avião, butanol e similares);

produtos químicos (tais como ácido acético, anidrido acético, acetona, ácido acrílico, ácido adípico, 5 benzeno, etanol, etileno, etileno glicol, etileno óxido, metanol, polipropileno, ácido tereftálico, tolueno, xileno, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e similares);

produtos farmacêuticos e alimentos (tais como acetoína, alanina, arabitol, ácido ascórbico, ácido 10 aspártico, ácido cítrico, ácido cumárico, ácido fumárico, glicerol, glicina, ácido kójico, ácido láctico, lisina, ácido malônico, prolina, ácido propiônico, serina, sorbitol, ácido succínico, treonina, xilitol, ácidos de açúcar (ácido glucárico, ácido glucônico, ácidos xilônicos) e similares);

15 produtos químicos especializados (tais como ácido aconítico, ácido glutâmico, ácido málico, ácido oxálico e similares);

aplicações têxteis (tais como ácido fórmico e similares); e

20 intermediários industriais (acetaldeído, ácido 3-hidroxipropiônico, ácido 2,5-furan dicarboxílico, furfural, ácido glutárico, ácido itacônico, ácido levulínico e similares).

A presente invenção é definida adicionalmente nos 25 seguintes Exemplos, nos quais todas as partes e porcentagens estão em peso, a não ser que determinadas de outra maneira. Deve ser entendido que esses exemplos, embora indiquem as modalidades preferenciais da invenção, são dados por meio de ilustração somente e não devem ser construídos como 30 limitantes em qualquer maneira. A partir da discussão acima e desses exemplos, um versado na técnica pode certificar as características essenciais desta invenção e sem se afastar do espírito e escopo da mesma, pode fazer várias alterações e

modificações da invenção para adaptar a mesma a vários usos e condições.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Hidrólise de Celulose de Três Estágios e

5 Arrefecimento Brusco sem Ácido

Estágio de Pré-aquecimento

Sólidos lignocelulósicos fracionados são misturados com água para formar uma pasta fluida (4% p/p). Essa ração tem geralmente um pH de cerca de 4,2. A uma pressão de 23.000 kPa (230 bar) +/- 300 kPa (30 bar), a ração é elevada até uma temperatura de cerca de 250 °C +/- 5 °C e essa temperatura é mantida por um tempo de residência curto (cerca de 20 segundos).

Estágio de Hidrólise de Celulose

15 A uma pressão de 23.000 kPa (230 bar) +/- 300 kPa (30 bar), a pasta fluida pré-aquecida do estágio de pré-aquecimento é, então, impingida (contatada) com água supercrítica para atingir uma temperatura de reação de 368 °C +/- 10 °C (razão de 1:1 em relação à pasta fluida) de modo
20 que a temperatura de pasta fluida seja elevada imediatamente à temperatura de reação e mantida por um tempo de residência muito curto (cerca de 2 segundos de acordo com as condições ambientes).

Arrefecimento

25 A pasta fluida pré-aquecida e hidrolisada do estágio de hidrólise de celulose é, então, arrefecida bruscamente com água gelada para reduzir a temperatura por cerca de 30 °C antes de enviar a mesma ao trocador de calor. O arrefecimento brusco retarda a reação adicional, incluindo
30 a hidrólise adicional e a degradação adicional do monômero em produtos de degradação indesejado, tais como ácido glicólico e glicolaldeído.

Pós-Hidrólise de Ácido

O oligômero de glicose obtido a partir do processo acima foi quantificado pela conversão em monômero através da pós-hidrólise de ácido. Após o resfriamento à temperatura ambiente (~25 °C), a amostra de pasta fluida foi filtrada pelo filtro a vácuo e o pH do líquido obtido foi medido. Dez milímetros da amostra líquida foram transferidas para uma garrafa de pressão e com base no pH de amostra, 72% em p/p de ácido sulfúrico foram adicionados para trazer a concentração de ácido de cada amostra para 4%. As garrafas de pressão foram mantidas bem vedadas e mantidas na autoclave a 121 °C por 1 hora. Após a conclusão do ciclo de autoclave, hidrolisados foram resfriados lentamente quase de volta à temperatura ambiente antes da remoção das vedações. Carbonato de cálcio foi adicionado lentamente para neutralizar cada amostra a pH 5 a 6. O fator de recuperação de açúcar de cerca de 0,95 para glicose foi determinado pelas séries de recuperação de açúcar (SRS) submetidas às mesmas condições. As concentrações de monômero de glicose medidas após a pós-hidrólise foi, então, dividida por fatores de recuperação de açúcar para corrigir a degradação de açúcar.

Um esquema para o processo de hidrólise de celulose de três estágios com arrefecimento brusco sem ácido (ou como ácido adição ou ácido formado *in situ*) é mostrado na Figura 1.

Uma execução de uma hora foi conduzida. Cinco amostras foram coletadas em condições similares. Todo o licor foi coletado em um recipiente. Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

Amostra	T inicial (°C)	Janela de T	P (bar)	Janela de P	Rendimento de glicose (%)	Glicolaldeído (%)
		+/-		+/-		

Amostra	T inicial (°C)	Janela de T	P (bar)	Janela de P	Rendimento de glicose (%)	Glicolaldeído (%)
		+/-		+/-		
1	367	6	228	21	65	12
2	367	2	225	7	68	12
3	365	2	219	2	66	11
4	370	4	235	10	63	12
5	373	7	230	19	57	16
Recipiente coletado da execução de 1 hora	368	11	230	34	62	11
Média	368		228		64	12

Exemplo 2: Hidrólise de Celulose de Três Estágios e Arrefecimento Brusco com Ácido

Estágio de Pré-aquecimento

Os sólidos lignocelulósicos pré-aquecidos são misturados com água para formar uma pasta fluida (4% em p/p). Essa ração tem geralmente um pH de cerca de 4,2. A uma pressão de 23.000 kPa (230 bar) +/- 300 kPa (30 bar), a ração é elevada até uma temperatura de cerca de 250 °C +/- 5 °C e essa temperatura é mantida por um tempo de residência curto (cerca de 20 segundos).

Estágio de Hidrólise de Celulose

A uma pressão de 23.000 kPa (230 bar) +/- 300 kPa (30 bar), a pasta fluida pré-aquecida do estágio de pré-aquecimento é, então, impingida (contatada) com água supercrítica para atingir uma temperatura de reação de 375 °C +/- 5 °C (razão de 1:1 em relação à pasta fluida) de modo que a temperatura de pasta fluida seja elevada imediatamente à

temperatura de reação e mantida por um tempo de residência muito curto (cerca de 2 segundos de acordo com as condições ambientes).

Estágio de Arrefecimento

5 A pasta fluida pré-aquecida e hidrolisada do estágio de hidrólise de celulose é, então, arrefecida bruscamente com uma corrente de ácido diluído, tal como ácido sulfúrico diluído, a 0,2% em p/p de pasta fluida para reduzir a temperatura a cerca de $270\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma pressão de
10 23.000 kPa (230 bar) \pm 300 kPa (30 bar) por um tempo de residência muito curto (cerca de 2 segundos de acordo com as condições ambientes), antes de enviar a mesma para o trocador de calor. O arrefecimento brusco retarda a reação adicional, incluindo a hidrólise adicional e a degradação adicional do
15 monômero em produtos de degradação indesejado, tais como ácido glicólico e glicolaldeído. A presença do ácido converte quaisquer oligossacarídeos C_6 restantes em monômero e oligômeros C_6 menores.

Pós-Hidrólise de Ácido

20 O oligômero de glicose obtido a partir do processo acima foi quantificado pela conversão em monômero através da pós-hidrólise de ácido. Após o resfriamento à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), a amostra de pasta fluida foi filtrada pelo filtro a vácuo e o pH do líquido obtido foi medido. Dez
25 milímetros da amostra líquida foram transferidas para uma garrafa de pressão e com base no pH de amostra, 72% em p/p de ácido sulfúrico foram adicionados para trazer a concentração de ácido de cada amostra para 4%. As garrafas de pressão foram mantidas bem vedadas e mantidas na autoclave a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$
30 por 1 hora. Após a conclusão do ciclo de autoclave, hidrolisados foram resfriados lentamente quase de volta à temperatura ambiente antes da remoção das vedações. Carbonato de cálcio foi adicionado lentamente para neutralizar cada

amostra a pH 5 a 6. O fator de recuperação de açúcar de cerca de 0,95 para glicose foi determinado pelas séries de recuperação de açúcar (SRS) submetidas às mesmas condições. As concentrações de monômero de glicose medidas após a pós-hidrólise foi, então, dividida por fatores de recuperação de açúcar para corrigir a degradação de açúcar.

Um esquema para o processo de hidrólise de celulose de três estágios com ácido é mostrado na Figura 2.

Uma execução contínua foi conduzida. Quatro amostras foram coletadas em condições similares. Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

Amostra	Rendimento de glicose (%)	Glicolaldeído (%)	Rendimento de Ácido glicólico + Gliceraldeído (%)
1	69,4	6,3	1,3
2	68,5	7,5	1,2
3	68,0	7,5	1,4
4	63,7	12,2	1,6
Média	67,4	8,375	1,4
Desvio padrão	2,5	2,6	0,2

Embora as formas preferenciais da invenção tenham sido reveladas, será aparente àqueles versados na técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas que alcançarão algumas das vantagens da invenção sem se afastar do espírito e escopo da invenção. Portanto, o escopo da invenção deve ser determinado apenas pelas reivindicações a serem anexadas.

Quando faixas são usadas no presente documento para propriedades físicas, tal como peso molecular ou propriedades químicas, tais como fórmulas químicas, todas as combinações e

subcombinações das modalidades específicas de faixas nas mesmas devem ser incluídas.

As revelações de cada patente, pedido de patente e publicação citados ou descritos neste documento são
5 incorporados por meio deste no presente documento a título de referência em sua totalidade.

Aqueles versados na técnica apreciarão que várias alterações e modificações podem ser feitas às modalidades preferenciais da invenção e que tais alterações e
10 modificações podem ser feitas sem se afastar do espírito da invenção. Pretende-se, portanto, que as reivindicações anexas cubram todas tais variações equivalentes conforme se incluem no espírito e escopo verdadeiros da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA AUMENTAR O NÍVEL DE MONOSSACARÍDEOS E OLIGOSSACARÍDEOS C₆ PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA, caracterizado por compreender:

- 5 fornecer biomassa lignocelulósica que compreende:
uma primeira fração sólida que compreende:
celulose; e
lignina; e
uma primeira fração líquida;
- 10 opcionalmente separar a dita primeira fração sólida e a dita primeira fração líquida;
misturar a dita primeira fração sólida com água para formar uma pasta fluida;
pré-aquecer a dita pasta fluida até uma temperatura
- 15 de 210 °C a 240 °C a uma pressão de 22.500 kPa (225 bar) a 25.000 kPa (250 bar);
colocar em contato a dita pasta fluida com um segundo fluido de reação para formar uma segunda mistura de reação que compreende:
- 20 uma segunda fração sólida que compreende:
lignina; e
uma segunda fração líquida que compreende:
um sacarídeo C₆ solúvel selecionado a partir do grupo que consiste em monossacarídeos, oligossacarídeos C₆ e
- 25 misturas dos mesmos;
em que o dito segundo fluido de reação compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;
em que o dito segundo fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos 373 °C sob uma pressão suficiente
- 30 para manter o dito segundo fluido de reação em forma supercrítica; e
reduzir a temperatura da dita segunda mistura de reação para uma temperatura menor que 140 °C; e

opcionalmente hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores, glicose, galactose, manose, frutose, e misturas dos mesmos.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda pré-aquecer a dita pasta fluida a uma temperatura de 245°C a 255 °C a uma pressão de 20.000 kPa (200 bar) a 26.000 kPa (260 bar) por um tempo de permanência de 5 segundos a um minuto.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita segunda mistura de reação ter uma temperatura de 358°C a 380°C a uma pressão de 20.000 kPa (200 bar) a 26.000 kPa (260 bar).

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita pasta fluida ser colocada em contato com o dito segundo fluido de reação por menos de 5 segundos.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, antes do referido passo de reduzir a temperatura, a dita segunda mistura de reação é resfriada a uma temperatura de 260 °C a 280 °C a uma pressão de 20.000 kPa (200 bar) a 26.000 kPa (260 bar).

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender adicionalmente:

fracionar a dita biomassa lignocelulósica anteriormente à dita etapa de fornecimento;

em que a dita etapa de fracionamento compreende colocar em contato a dita biomassa lignocelulósica com um primeiro fluido de reação que compreende água comprimida quente e, opcionalmente, dióxido de carbono;

em que o dito primeiro fluido de reação compreende, ainda, ácido, quando a dita biomassa lignocelulósica

compreende madeira macia; e

em que o dito primeiro fluido de reação está a uma temperatura de pelo menos 100 °C sob uma pressão suficiente para manter o dito primeiro fluido de reação em forma líquida.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo dito método ser contínuo.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita redução da temperatura da

10 dita segunda mistura de reação compreender colocar em contato a dita segunda mistura de reação com uma composição que compreende água.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela dita composição compreender,

15 ainda, pelo menos um álcool C₁-C₅.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita segunda redução da

temperatura da dita mistura de reação compreender colocar em contato a dita segunda mistura de reação com uma composição
20 que compreende água e ácido, em que o dito ácido está presente em um nível menor que 1%, em peso, com base no peso total da dita composição.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela dita composição compreender,

25 ainda, pelo menos um álcool C₁-C₅.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita hidrólise da dita segunda fração líquida ser realizada enzimaticamente.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1,

30 caracterizado pela dita hidrólise da dita segunda fração líquida ser realizada com enzima imobilizada.

14. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita hidrólise da dita segunda

fração líquida ser realizada e compreender a adição de pelo menos um ácido aquoso.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita hidrólise da dita segunda
5 fração líquida ser realizada e compreender contato com um composto gasoso que forma ácido *in situ*.

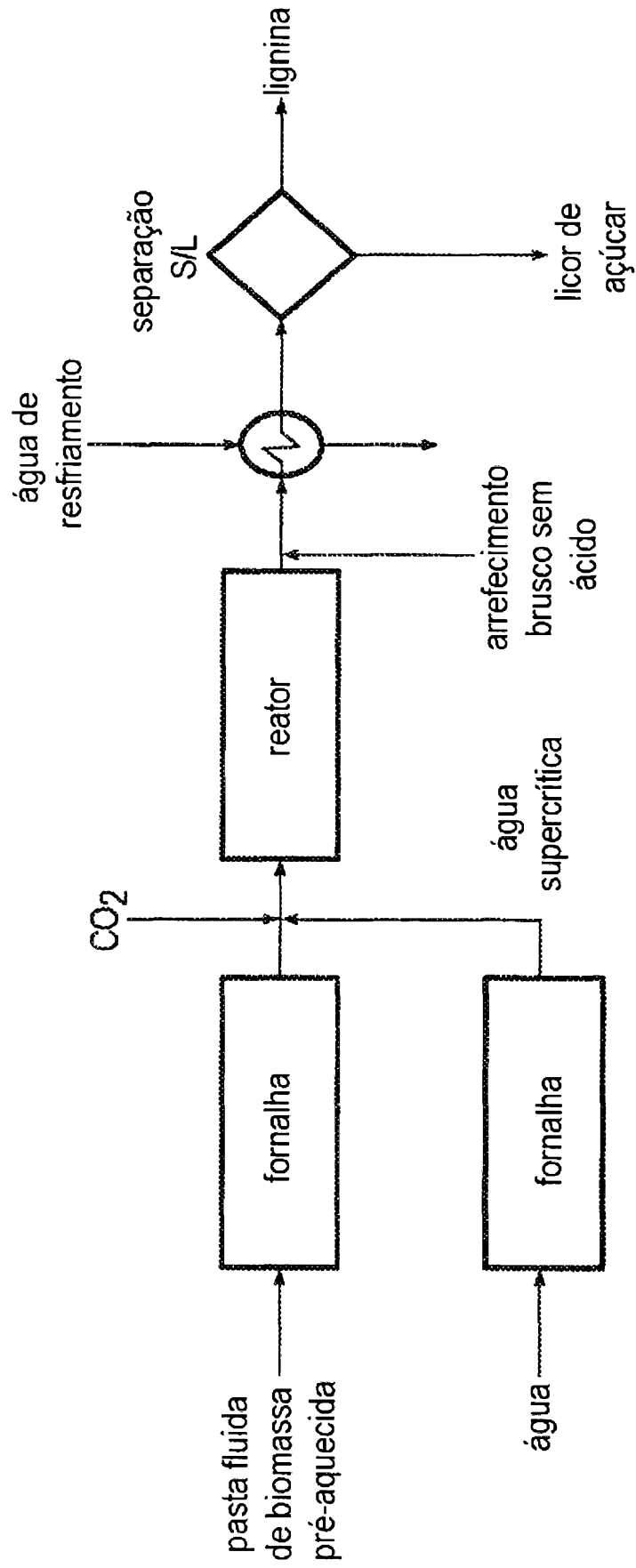
16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita hidrólise da dita segunda
10 fração líquida ser realizada e compreender contato com pelo menos um catalisador de ácido sólido.

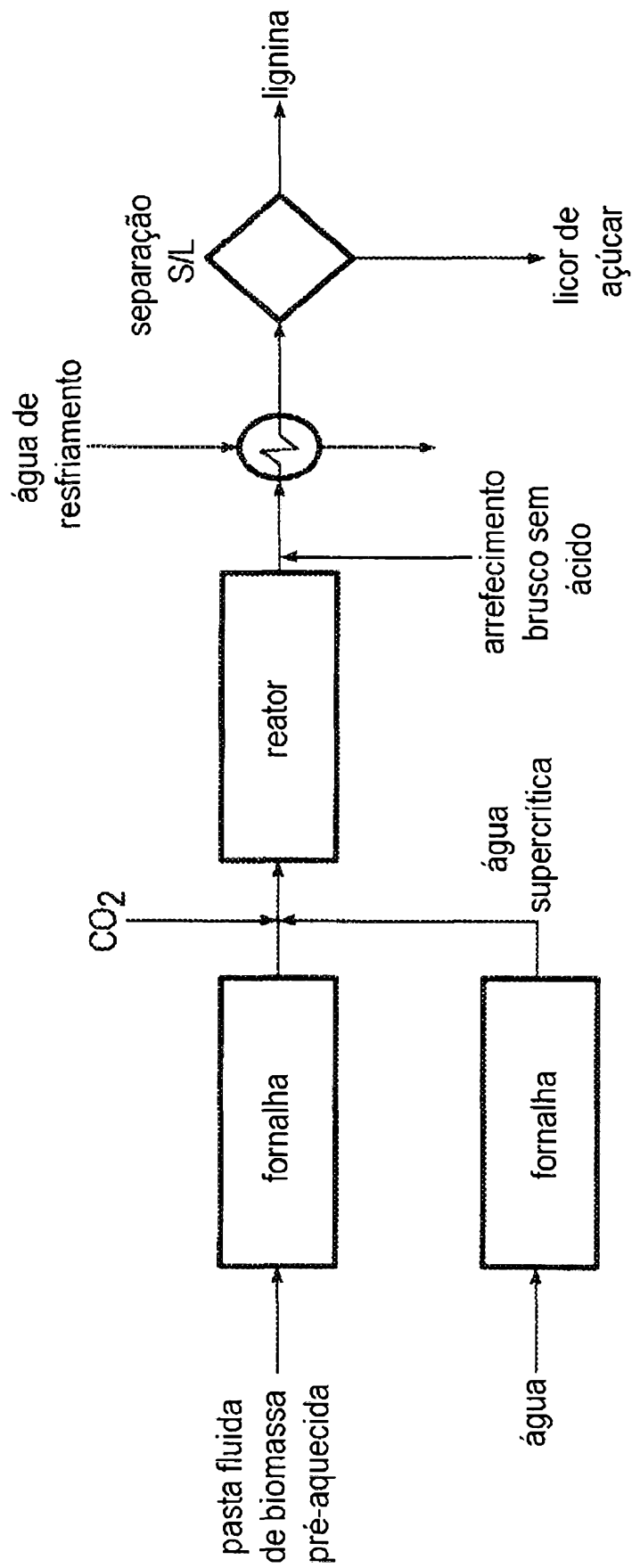
17. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda:

hidrolisar a dita segunda fração líquida para formar uma composição que compreende pelo menos um sacarídeo
15 C₆ selecionado a partir do grupo que consiste em oligossacarídeo C₆ que tem unidades mer inferiores, glicose, galactose, manose, frutose e misturas dos mesmos; e

converter por fermentação, catálise ou uma combinação das mesmas os ditos sacarídeos C₆ em um produto de
20 fermentação, um produto de catálise ou uma mistura dos mesmos.

18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita separação da referida primeira fração sólida e a referida primeira fração líquida ser realizada.

**FIG. 1**

**FIG. 2**