



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0621525-4 B1

(22) Data do Depósito: 29/03/2006

(45) Data de Concessão: 14/06/2016



(54) Título: PROCESSOS PARA FRACIONAR BIOMSSA LIGNOCELULOSICA BASEADO EM CELULOSE-SOLVENTE COM CONDIÇÕES REACIONAIS MODERADAS E RECICLAGEM DOS REAGENTES

(51) Int.Cl.: D21F 11/00; C13K 1/02

(73) Titular(es): VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC

(72) Inventor(es): PERCIVAL Y. H. ZHANG

5

A presente invenção se refere ao campo do pré-tratamento e aos processos de fracionamento para converter biomassa lignocelulósica em celulose, açúcares de hemicelulose, lignina e ácido acético.

10

Biorrefinarias poderiam se tornar o fundamento do desenvolvimento industrial no século 21. A biorrefinaria é conceitualmente semelhante à refinaria de petróleo, exceto que é baseada na conversão de matérias-primas de biomassa ao invés de 15 óleo bruto. AS biorrefinarias, em teoria, poderiam utilizar múltiplas formas de biomassa pra produzir uma mistura flexível de produtos, incluindo substâncias químicas, combustíveis, pó, calor e materiais.

O conceito de biorrefinaria já provou sucesso na agricultura global e nas indústrias de produtos florestais, onde tais recursos agora produzem alimentos, rações, fibras ou substâncias químicas, assim como calor e eletricidade para movimentar operações de indústrias. As biorrefinarias há muito têm estado na indústria de polpa e papel, em que madeira-de-lei ou de coníferas é convertida em polpa para fazer papel e outros usos. Atualmente, os altos custos de processamento e a estreita margem

entre os custos de matérias-primas e valor de produto são obstáculos importantes para a comercialização além dessas indústrias tradicionais.

O crescimento da indústria de biorrefinaria se baseia na conversão eficiente não somente de madeira, mas de muitos outros tipos de biomassa lignocelulósica, as quais são abundantemente disponíveis anualmente. Exemplos de tais biomassas lignocelulósicas incluem madeira-de-lei, de coníferas, papel reciclado, papel de rejeito, desbastes de floresta, rejeito de polpa e papel, forragem de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e *Panicum virgatum* (switchgrass). A conversão eficiente inclui a superação de um dos desafios técnicos para a indústria de biorrefinaria emergente: a recalcitrância da celulose contida em biomassa lignocelulósica de ocorrência natural. A superação da recalcitrância de celulose de modo que ela possa ser despolimerizada em glicose é importante, uma vez que a glicose é uma plataforma de biorrefinaria intermediária que pode ser fermentada ou reagida com uma ampla variedade de substâncias químicas industrialmente relevantes, tais como etanol, ácido cítrico e semelhantes.

A biomassa lignocelulósica tipicamente contém de 35 a 50% de celulose, de 15 a 35% de hemicelulose e de 5 a 30% de lignina, dependendo de sua origem (Zhang e Lynd, 2004; Klein e Snodgrass, 1993; Wyman, 1994). Embora a celulose, hemicelulose e lignina sejam geralmente os componentes principais da biomassa

lignocelulósica, também existem quantidades variadas de outros materiais presentes tanto nas formas ligadas quanto não-ligadas. Esses componentes menores incluem proteínas, ácidos urônicos, ácido acético, cinzas, açúcares livres tais como sacarose, solo
5 e materiais estranhos, tais como metais originários de operações de colheita.

A celulose é o polímero mais abundante na natureza e é um polímero de glicose. As moléculas de glicose são unidas por ligações β -1,4-glicosídicas, as quais permitem que as cadeias de
10 glicose assumam uma conformação de tira estendida. A ligação de hidrogênio entre as cadeias leva à formação de lâminas planas que repousam umas sobre as outras de um modo não-ordenado. Como resultado, a celulose é muito estável quimicamente e serve como um componente estrutural nas paredes vegetais (Paster et al.,
15 2003).

Hemicelulose é um polímero contendo primariamente açúcares de 5 carbonos, tais como xilose e arabinose com alguma glicose e manose dispersas nele. Hemicelulose forma um polímero que interage com celulose e lignina na parede vegetal, fortalecendo-
20 a.

Lignina ajuda a ligação da matriz de celulose-hemicelulose, enquanto também aumenta a flexibilidade; A estrutura molecular dos polímeros de lignina é aleatória e desorganizada e consiste primariamente das estruturas do anel de carbono (anéis benzeno
25 com grupos metoxil, hidroxil e propil) interconectados por polissacarídeos.

Acredita-se que a recalcitrância da biomassa lignocelulósica seja causada (i) pelas ligações complicadas entre os vários principais polissacarídeos - celulose, hemicelulose e lignina, as quais restringem a ação de hidrólise das celulasas, hemicelulasas e lacases; e (ii) pelas propriedades inerentes de material celulósico - baixa acessibilidade do substrato às celulasas, alto grau de polimerização e fraca solubilidade de fragmentos de celulose em água (Zhang e Lynd, 2004). A matriz lignina-hemicelulose envolve a celulose e previne o acesso das enzimas celulase na fase de celulose. Celulose e hemicelulose na biomassa lignocelulósica natural são somente levemente digeríveis pelas enzimas celulase e hemicelulase.

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica tem sido um campo ativamente pesquisado por várias décadas, e uma ampla variedade de abordagens de pré-tratamento térmico, mecânico e químico (e suas combinações) têm sido investigada e reportada na literatura científica (McMillan, 1994). O objetivo do pré-tratamento, historicamente, tem sido a quebra das ligações entre celulose, hemicelulose e lignina pela remoção de lignina e/ou hemicelulose para produzir sólidos celulósicos enzimaticamente digeríveis. O objetivo tem sido maximizar a conversão do polímero de carboidrato no monômero desejado durante a minimização da perda do monômero desejado nos produtos de degradação.

Abordagens de pré-tratamento modernas evoluíram a partir dos processos de hidrólise de biomassa termoquímicas tradicionais

que foram desenvolvidos antes da Segunda Guerra Mundial (McMillan, 1994). Esses processos tipicamente empregavam o cozimento da biomassa com um catalisador ácido (geralmente ácido clorídrico ou sulfúrico) num reator pressurizado para hidrolisar a fração de celulose de biomassa em glicose. Em tais processos, os rendimentos de glicose não são tipicamente maiores do que cerca de 60%, uma vez que as condições severas requeridas para a hidrólise de celulose resultam numa fração significativa de glicose liberada sendo convertida em produtos de degradação de açúcar não-fermentáveis, tais como 5-hidroximetilfurfural. Além disso, processos de um único estágio projetados para a hidrólise de celulose resultaram na perda de carboidratos de pentose (açúcares C₅) da fração de hemicelulose.

A descoberta das enzimas celulase e o subsequente desenvolvimento de uma indústria de celulase industrial, acoplado com a disponibilidade de microrganismos de fermentação de pentose eficientes alterou dramaticamente a forma na qual o pré-tratamento de biomassa é alcançado. Ao invés de requerer um processo termoquímico para hidrolisar celulose em glicose, o objetivo de muitas abordagens de pré-tratamento é produzir um substrato sólido no qual a celulose possa ser eficientemente digerida (despolimerizada em glicose) pelas enzimas celulase.

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é geralmente o passo mais caro num processo de conversão global, e ele impacta no custo da maioria das outras operações, incluindo a redução no tamanho da matéria-prima antes do pré-tratamento, assim como a

fermentação e hidrólise enzimática depois do pré-tratamento. O pré-tratamento pode ser fortemente associado com custos à jusante envolvendo a hidrólise enzimática, consumo de energia, concentração de produto, detoxificação dos inibidores, purificação de produto, geração de energia, demandas de tratamento de rejeito e outras operações do processo (Wooley et al, 1999; Wyman et al, 2005).

Os esforços de pré-tratamento com lignocelulose intenso foram feitos durante as várias décadas passadas, porém as tecnologias atuais não foram ainda comercializadas em grande escala devido aos altos custos de processamento e aos altos riscos de investimento (Wyman et al., 2005). Muitas tecnologias de pré-tratamento empregam várias condições reacionais resultando na degradação de açúcares e na formação de inibidores, e geralmente em altos custos de processamento.

Em geral, há uma boa concordância na técnica de que a celulose amorfa é mais digerível do que a celulose cristalina. A hidrólise da celulose amorfa requer menos catalisador e um tempo reacional mais curto, e tem rendimentos de açúcar mais elevados em comparação com aquela da celulose cristalina. Celulose amorfa pode ser considerada como um substrato homogêneo com pelo menos uma taxa reacional mais alta em uma ordem de magnitude em relação àquela da hidrólise da celulose cristalina por ácidos (Fengel e Wegener, 1984) ou pelas enzimas celulósicas (Zhang e Lynd, 2005).

Uma revisão da técnica de pré-tratamento (Chang e Holtzaple, 2000) descobriu que a reatividade enzimática de biomassa lignocelulósica se correlaciona mais intimamente com o conteúdo de lignina e com a cristalinidade de celulose, as quais
5 ambas se referem à acessibilidade da celulose. É, deste modo, reconhecido que um processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica eficiente compreende a parte de descristalização da celulose, conferindo ela amorfa, assim como a remoção de parte da lignina do material de partida. Também é desejável
10 fracionar a biomassa, de modo que os açúcares de hemicelulose e ácido acético possam ser recuperados.

O que é necessário é uma tecnologia de pré-tratamento eficiente e/ou fracionamento para biomassa lignocelulósica, em que a celulose é descristalizada, a lignina é substancialmente
15 removida e recuperada, os açúcares de hemicelulose são substancialmente removidos e recuperados, e em que as condições do processo para efetuar a separação reativa não degradam os açúcares extraídos ou produzem quantidades apreciáveis dos inibidores para a fermentação à jusante.

20 Outro obstáculo econômico para o fracionamento da biomassa lignocelulósica é que grandes quantidades de solvente são geralmente requeridas, levando a um elevado capital e custos operacionais para a indústria. Conseqüentemente, o que é necessário é um processo que possa alcançar os benefícios
25 caracterizados acima, usando quantidades relativamente baixas de

solvente, tais como proporções de solvente/sólido de cerca de 5 ou menos.

É ainda desejável que tal tecnologia de pré-tratamento e/ou fracionamento eficiente poderia ser flexível para uma variedade
5 de matérias-primas de biomassa e opções de co-produtos, e poderia requerer condições de processamento modestas de modo a ser econômica.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção endereça várias necessidades na técnica,
10 incluindo o uso de todos os principais componentes de biomassa lignocelulósica pelo fracionamento e recuperação de celulose, hemicelulose, lignina e ácido acético; a produção de celulose altamente amorfa, a qual pode ser prontamente convertida em glicose; e solventes eficientes permitindo condições de
15 processamento modestas que são traduzidas em custos de capital e operacionais relativamente baixos.

Em algumas modalidades da invenção, um processo para o fracionamento de biomassa lignocelulósica é fornecido. Algumas modalidades da invenção ensinam combinações de solvente que são
20 eficazes para fracionar biomassa lignocelulósica. Algumas modalidades da presente invenção descrevem celulosas amorfas altamente reativas que podem ser produzidas e, deste modo, prontamente convertidas em glicose para fermentação ou outros usos. Algumas modalidades da invenção proporcionam um sistema
25 para o fracionamento de biomassa lignocelulósica em celulose, hemicelulose, lignina e ácido acético.

As modalidades da invenção podem ser descritas pelos seguintes passos de processo, os quais também se referem aos elementos de um sistema da invenção:

Passo (i) proporciona biomassa lignocelulósica, a qual pode
5 ser, por exemplo, madeira-de-lei, de coníferas, papel reciclado, papel de rejeito, desbastes de floresta, rejeito de polpa e papel, forragem de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar ou *Panicum virgatum*. A biomassa lignocelulósica pode ter sido modificada antes do passo
10 (i). Por exemplo, a redução do tamanho de partícula, lavagem, modificação do conteúdo de umidade ou condicionamento pode ser, deste modo, efetuada em parte ou toda a matéria-prima antes de submeter ao processo e sistema da presente invenção.

Passo (ii) combina um primeiro solvente com a biomassa
15 lignocelulósica, dissolvendo parte, preferivelmente pelo menos 50%, mais preferivelmente pelo menos 90% e mais preferivelmente substancialmente toda a celulose e hemicelulose presente.

Passo (iii) combina um segundo solvente com o material do passo (ii), a precipitação de parte, preferivelmente pelo menos
20 50%, mais preferivelmente pelo menos 90%, e mais preferivelmente substancialmente toda a celulose amorfa e hemicelulose dissolvida, e a extração de parte, preferivelmente pelo menos 50%, mais preferivelmente pelo menos 75% da lignina.

O primeiro solvente compreende uma ou mais substâncias
25 químicas selecionadas do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido

polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de
5 tetrabutylamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxen) e água. Em algumas modalidades preferidas, o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico.

O segundo solvente compreende uma ou mais substâncias
10 químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água. Em algumas modalidades preferidas, o segundo solvente compreende acetona.

15 Em algumas modalidades, a invenção ainda compreende os seguintes passos:

Passo (iv) compreende um terceiro solvente (o qual pode ser o mesmo ou diferente do segundo solvente) com o material do passo (iii) para lavar o primeiro solvente e a lignina a partir
20 da celulose amorfa sólida, e a seguir separar a fase sólida do líquido escuro. Em algumas modalidades preferidas, esse terceiro solvente também compreende acetona para reduzir a complexidade da recuperação de solvente à jusante.

Passo (v) combina um quarto solvente, o qual preferivelmente
25 compreende água, com a fase sólida do passo (iv) para lavar o segundo e/ou o terceiro solvente e os açúcares de hemicelulose a

partir da celulose amorfa sólida, e a seguir separar a fase sólida do líquido claro.

Em algumas modalidades, a invenção ainda compreende os seguintes passos, os quais não precisam ser necessariamente
5 efetuados na ordem seqüencial:

Passo (vi) separa o líquido escuro no primeiro solvente, o segundo solvente e/ou o terceiro solvente, um líquido rico em lignina e ácido acético. Preferivelmente, a remoção do segundo e/ou do terceiro solvente reduz a solubilidade de lignina de
10 modo que a lignina precipita, aumentando dessa forma a eficiência do passo (vii) que se segue.

O passo (vii) recupera lignina de baixo peso molecular a partir do líquido rico em lignina no passo (vi).

O passo (viii) separa o líquido claro nos açúcares de
15 hemicelulose solúveis e um ou mais dentre o segundo solvente, o terceiro solvente e o quarto solvente.

Passo (ix) recupera adicionalmente o primeiro solvente de um jato do processo que tenha saído do passo (viii). O solvente recuperado pode ser armazenado ou reciclado para uso no passo
20 (ii).

Vários passos secundários podem ser desejáveis para purificar adicionalmente ou, de outra forma, tratar os solventes antes de reciclá-los de volta para o processo ou sistema.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1 demonstra um fluxograma de blocos representando várias modalidades do processo de fracionamento para a biomassa lignocelulósica, de acordo com a presente invenção.

Figura 2 demonstra um fluxograma do processo representando uma modalidade ilustrativa do processo e sistema de fracionamento para forragem de milho, de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES DA INVENÇÃO

No processo da presente invenção, a biomassa lignocelulósica é fracionada em celulose, açúcares de hemicelulose, lignina e ácido acético. "Biomassa lignocelulósica" pode ser uma ampla variedade de materiais, tais como madeira-de-lei, de coníferas, papel reciclado, papel de rejeito, desbastes de floresta, rejeito de polpa e papel, forragem de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, *Panicum virgatum* e misturas de um ou mais tipos da biomassa lignocelulósica. Uma pessoa versada na técnica irá reconhecer que outras matérias-primas contendo celulose existem e podem ser fracionadas pela prática dos métodos da presente invenção.

Em geral, a biomassa lignocelulósica está na forma de um particulado, porém o tamanho de partícula não é considerado como crítico. A redução do tamanho de partícula pode ser efetuada juntamente com os métodos da invenção, para fornecer o processamento conveniente da biomassa lignocelulósica sólida.

Conforme aqui utilizado, "fracionamento" significa a remoção de pelo menos alguma celulose de uma matéria-prima de biomassa

lignocelulósica. "Pré-tratamento" significa que a fase de
celulose da biomassa lignocelulósica é modificada de alguma
forma, tal como uma alteração na cristalinidade, grau de
polimerização, área superficial, ligação á hemicelulose e/ou
5 lignina e solubilidade em certo solvente.

Conforme aqui utilizado, "celulose amorfa" significa o
estado físico rompido das moléculas de celulose enquanto em
solução e por aquele período de tempo depois de precipitação e
antes da reversão na estrutura cristalina altamente ordenada
10 associada com a celulose natural. Como é bem conhecido, quando
em tal estado amorfo, a celulose é muito mais prontamente
hidrolisável em comparação com o estado cristalino natural.

A separação de "substancialmente todo" o componente de um
material de partida significa que a quantidade do componente
15 permanecendo no material de partida é tal que a sua concentração
está em ou abaixo do limite de detecção das técnicas analíticas
padrões. Os limites de detecção podem ser de 1% ou menos,
dependendo do componente e da técnica.

A não ser que seja indicado de outra forma, todos os números
20 expressando concentrações de componentes, condições reacionais,
condições de separação e assim por diante usados na
especificação e reivindicações são para serem entendidos como
sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca de".
Concordantemente, a não ser que seja indicado ao contrário, os
25 parâmetros numéricos estabelecidos na seguinte especificação e
reivindicações associadas são aproximações que podem variar

dependendo em pelo menos uma das técnicas analíticas específicas. Os valores numéricos estabelecidos são reportados o mais precisamente possível. Qualquer valor numérico, entretanto, contém inerentemente certos erros necessariamente resultantes do
5 desvio padrão encontrado em suas medições de testagem respectivas.

A invenção pode ser entendida por referência ao fluxograma em bloco na Figura 1, o qual demonstra várias modalidades, porém não é tencionado a limitar o escopo da invenção reivindicada.
10 Essas modalidades são descritas em detalhes suficientes para permitir que as pessoas versadas na técnica pratiquem a invenção, e é para ser entendido que as modificações das várias modalidades reveladas podem ser feitas, e outras modalidades podem ser utilizadas, sem sair do espírito e escopo da presente
15 invenção. A seguinte descrição detalhada é, conseqüentemente, não para ser considerada como limitante sob qualquer aspecto. Além disso, algumas modalidades da presente invenção englobam menos do que todos os passos descritos, conforme é aqui descrito. Também os passos (iv) - (ix) não são necessariamente
20 seqüenciais.

Passo (i) fornece biomassa lignocelulósica.

Passo (ii) combina um primeiro solvente com a biomassa lignocelulósica dissolvendo parte da celulose e hemicelulose presente. O solvente pode compreender alguma atividade
25 catalítica para hidrolisar moderadamente a celulose e a

hemicelulose em pequenos fragmentos, conforme adicionalmente descrito abaixo.

Passo (iii) combina um segundo solvente com o material do passo (ii), a precipitação de parte da celulose amorfa e da hemicelulose dissolvida, e a extração de parte da lignina.

Passo (iv) combina um terceiro solvente com o material do passo (iii) para lavar o primeiro solvente e parte da lignina da celulose amorfa sólida, e a seguir separa a fase sólida do líquido escuro.

Passo (v) combina um quarto aspecto com a fase sólida do passo (iv) para lavar o segundo e o terceiro solvente e alguns açúcares de hemicelulose da celulose amorfa sólida, e a seguir separar a fase sólida do líquido claro.

Passo (vi) separa o líquido escuro no primeiro solvente, o segundo solvente e/ou o terceiro solvente, um líquido rico em lignina e ácido acético. Preferivelmente, a remoção do segundo e/ou do terceiro solvente reduz a solubilidade de lignina de modo que a lignina precipita, deste modo aumentando a eficiência do passo (vii) que se segue.

Passo (vii) recupera a lignina de baixo peso molecular do líquido rico em lignina no passo (vi).

Passo (viii) separa o líquido claro em açúcares de hemicelulose solúveis e um ou mais dentre o segundo solvente, o terceiro solvente e o quarto solvente.

Passo (ix) recupera ainda o primeiro solvente de um jato do processo do passo (viii).

A descrição a seguir permite que uma pessoa versada na técnica pratique a presente invenção.

De acordo com a Figura 1, a biomassa lignocelulósica é fornecida no passo (i). Uma pessoa versada na técnica do pré-
5 tratamento ou fracionamento da biomassa irá reconhecer que existe uma variedade de procedimentos de preparação possíveis que podem ser efetuados na matéria-prima de biomassa lignocelulósica, antes do reator no passo (ii). Alguns exemplos da preparação incluem a redução do tamanho de partícula através
10 da trituração, moagem, corte e semelhantes; a lavagem para remover solo e/ou outras partículas estranhas; a modificação do conteúdo de umidade dos sólidos; e o condicionamento, tal como através de certas condições de estocagem. O desejo de usar tais procedimentos de preparação (e outros) irá depender do tipo e
15 fonte da biomassa lignocelulósica, da escolha do equipamento à jusante e, até alguma extensão, da mistura de produto desejada. As condições econômicas ótimas de processamento para os passos subseqüentes irão, algumas vezes, depender em como a matéria-prima é preparada, porém isso não requer experimentação
20 demasiada para entender a influência da preparação de matéria-prima na eficiência de fracionamento, de acordo com os métodos da presente invenção.

Em qualquer um dos passos (ii) - (v), o reator ou separador ("recipiente") pode ser geralmente um tanque continuamente
25 agitado, um reator tubular contínuo ou um tanque de lote. Qualquer recipiente pode funcionar, contanto que exista uma

forma de mover o material sólido e líquido para dentro e para fora do sistema (e n caso do passo (ii), meios para um jato de vapor). Os conteúdos do recipiente são preferivelmente misturados até alguma extensão para reduzir as limitações de transferência de massa entre o solvente e a fase sólida, e para
5 aumentar a taxa de aproximação para o equilíbrio de fases. Os materiais de construção são escolhidos baseando-se no solvente selecionado e condições de processamento, e a flexibilidade desejada para o recipiente particular. Em geral, recipientes
10 especiais não são necessários devido às condições de processo modestas para praticar essa invenção.

No passo (ii), a biomassa lignocelulósica e um primeiro solvente são alimentados num reator. O primeiro solvente para o passo (ii) é selecionado de modo a dissolver parte da celulose
15 presente na fase sólida de partida. Por "solvente de celulose" se entende um líquido que seja capaz de penetrar na matriz celulose-hemicelulose-lignina e dissolver a celulose, o que pode ocorrer por vários mecanismos. Um mecanismo possível, por exemplo, se refere ao inchamento da celulose e ao fornecimento
20 de acesso de solvente para as moléculas de celulose cristalina. Entretanto, o inchamento não leva necessariamente à dissolução; da mesma forma, a dissolução pode ocorrer sem o inchamento propriamente dito. "Dissolução de celulose" por um solvente de celulose compreende uma transição de um sistema de duas fases
25 para um sistema de uma fase, no qual a estrutura supramolecular original de celulose é destruída (Klemm et al., 1998). Outros

mecanismos para dissolução de referem às reações químicas reversíveis entre o solvente e a matriz celulose-hemicelulose-lignina. O solvente pode conter atividade catalítica de modo que pelo menos um dos seus componentes seja capaz de quebrar

5 ligações entre celulose, hemicelulose e lignina, e/ou seja capaz de hidrolisar moderadamente celulose e/ou hemicelulose em pequenos fragmentos. Em algumas modalidades, a hemicelulose é hidrolisada no passo (ii) de modo que os oligômeros de hemicelulose possuam uma boa solubilidade em água, o que tende a

10 aumentar a eficiência da separação no passo (v), caso presente. A celulose amorfa e os oligômeros de celulose não têm geralmente uma boa solubilidade em água, o que permite uma separação limpa (caso desejada) de celulose e hemicelulose no passo (v).

Preferivelmente, o primeiro solvente dissolve pelo menos

15 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais da celulose presente. Mais preferivelmente, o primeiro solvente dissolve substancialmente toda a celulose presente. Em algumas modalidades, o primeiro solvente também dissolve pelo menos 50%,

20 pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais da hemicelulose presente.

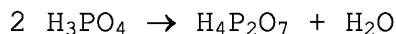
O solvente para celulose ("primeiro solvente") compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo

25 consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de

enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de
 potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida,
 hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio,
 dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutylamônio triidratado, N-
 5 metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina
 (cadoxen) e água. Concentrações eficazes irão depender pelo
 menos do(s) solvente(s) específico(s) selecionado(s).

Um solvente particularmente eficaz para a celulose é o ácido
 polifosfórico. A discussão a seguir descreve características
 10 associadas com o ácido polifosfórico, o qual é o solvente de
 celulose (primeiro solvente) para algumas modalidades da
 presente invenção. Características similares para solventes
 contendo ácido diferente do ácido polifosfórico serão
 reconhecidas por um artesão habilitado.

15 Por "ácido polifosfórico" se entende ácido fosfórico
 concentrado", de modo que qualquer quantidade de polímeros do
 ácido fosfórico pode estar presente em solução. Ácido fosfórico
 (também conhecido como ácido ortofosfórico) é um ácido tribásico
 comum, H_3PO_4 , com três átomos de hidrogênio substituíveis. Quando
 20 duas moléculas de ácido fosfórico são condensadas numa molécula,
 o ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) é obtido como se segue:



Esse processo pode ser repetido para aumentar o grau médio
 de polimerização do ácido fosfórico presente. Moléculas de ácido
 25 polifosfórico podem ter dúzias de tais unidades fosfóricas
 ligadas numa fileira. Uma fórmula geral para o ácido

polifosfórico é $\text{HO}(\text{PO}_2\text{OH})_x\text{H}$, onde x é a quantidade de unidades fosfóricas na molécula. Qualquer solução concentrada terá uma distribuição de graus de polimerização. Ácido polifosfórico confere uma atividade catalítica para a hidrólise de celulose e hemicelulose durante o passo (ii), e a atividade específica é uma função do grau de polimerização.

As unidades de ácido fosfórico podem ser unidas em estruturas cíclicas formando moléculas de ácido metafosfórico. O composto mais simples é o ácido trimetafosfórico ou o ácido ciclotrifosfórico, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$.

O terceiro grupo $-\text{OH}$ numa unidade de repetição de ácido polifosfórico pode também ser usado para a condensação com outros grupos fosfóricos para formar ramificações nas cadeias de ácido polifosfórico. A unidade cíclica com quatro fosfatos que se ramifica duplamente, para remover toda a água, cria o anidrido fosfórico, P_4O_{10} , o qual é geralmente escrito empiricamente como P_2O_5 . P_2O_5 também é o composto de fósforo oxidado que é produzido pela queima (ou, de outra forma, oxidação) de soluções de ácido fosfórico ou de ácido polifosfórico, como por exemplo, durante operações de recuperação de solvente. Embora P_2O_5 não seja expressamente um doador de prótons, para os propósitos da presente invenção P_2O_5 é considerado como sendo um composto fosfórico pertencendo ao "ácido polifosfórico".

Ácido polifosfórico é solúvel em água. Em soluções aquosas, água irá hidrolisar o ácido polifosfórico em unidades menores e, finalmente, em ácido fosfórico monomérico (H_3PO_4), dando água o

suficiente. A taxa na qual a solução se aproxima da distribuição de equilíbrio de pesos moleculares por hidrólise irá depender de pelo menos temperatura e pH. A temperatura elevada e o baixo pH tendem a causar uma hidrólise mais rápida.

5 No ácido polifosfórico, qualquer quantidade de poucos grupos -OH ácidos neles pode se dissociar para se tornarem sítios de oxigênio negativamente carregados, formando várias combinações de ânions de polifosfato carregados multiplamente. Numa solução aquosa, o grau de dissociação irá depender do pH. Ácido
10 polifosfórico pode formar polifosfatos pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio disponíveis com um ou mais outros íons positivos. Sais ou ésteres de polifosfatos podem ser, a seguir, formados, dependendo de que cátions estejam presentes no reator.

15 Conforme é conhecido, biomassa lignocelulósica pode conter vários sais e componentes de tamponamento que possam fornecer cátions para a solução. Alguns exemplos de sais de polifosfato que podem ser produzidos no passo (ii) são fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; fosfato de cálcio monobásico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; fosfato de
20 cálcio dibásico, CaHPO_4 ; fosfato de cálcio tribásico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; hexametafosfato de sódio, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$; e seus oligômeros. Geralmente, a concentração de sais de polifosfato será mínima, e suas presenças não diminuem necessariamente a eficiência do passo (ii) ou quaisquer
25 operações à jusante. Para o propósito da presente invenção,

"ácido polifosfórico" é tencionado a incluir os vários sais de polifosfato que também podem ser formados.

Sem estar limitada a qualquer teoria particular, a dissolução de celulose em ácido polifosfórico envolve dois
5 processos principais: (1) uma reação de esterificação entre grupos hidroxila alcoólicos de celulose e de ácido polifosfórico para formar polifosfato de celulose, e (2) uma competição de formação de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila das cadeias de celulose e a formação de ligações de hidrogênio entre
10 um grupo hidroxil de uma cadeia de celulose e uma molécula de água ou com um íon hidrogênio. Polifosfato de celulose se converte reversivelmente de volta para o ácido polifosfórico livre e celulose amorfa sem qualquer substituição e recristalização significativa. Ácido polifosfórico dissolve a
15 celulose rapidamente e em baixas temperaturas, em parte devido à rápida capacidade de difusão dos íons hidrogênio do ácido polifosfórico na fase de celulose heterogênea. A celulose regenerada permanece amorfa e tem uma alta reatividade.

O segundo solvente para o passo (iii) é selecionado
20 principalmente de modo a precipitar pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais da celulose amorfa presente na mistura produzida no passo (ii). Mais preferivelmente, o segundo solvente precipita substancialmente
25 toda a celulose amorfa. Acredita-se que a precipitação seja causada por uma redução na solubilidade da celulose dissolvida

de modo que ocorra a separação de fases, em que uma fase sólida contendo celulose amorfa possa ser recuperada.

Em algumas modalidades, o segundo solvente também precipita pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%,
5 pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais da hemicelulose dissolvida presente na mistura produzida no passo (ii).

Em algumas modalidades, o segundo solvente também dissolve alguma lignina que esteja presente na mistura. A dissolução de
10 lignina no solvente durante o passo (iii) irá levar a uma celulose e hemicelulose de pureza elevada, o que se acredita ser vantajoso para a conversão em açúcares de glicose e hemicelulose à jusante, e irá aumentar a quantidade de lignina que pode ser recuperada durante o passo (vii) abaixo. Preferivelmente, o
15 segundo solvente extrai para a fase líquida pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais da lignina presente na biomassa lignocelulósica. Mais preferivelmente, 75% ou mais da lignina total no material de partida é dissolvida
20 durante o passo (iii).

O segundo solvente para o passo (iii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-
25 butanol e água. Durante o passo (iii), qualquer quantidade de diferentes substâncias químicas pode ser adicionada

seqüencialmente, porém o segundo solvente irá compreender pelo menos uma dessas substâncias químicas.

Uma pessoa versada na técnica irá reconhecer que outros solventes existem que têm as propriedades desejadas para o passo
5 (iii), e que a seleção do segundo solvente pode ser impactada pela escolha do primeiro solvente no passo (ii). O segundo solvente é preferivelmente volátil de modo que ele possa ser recuperado economicamente nos passos (vi) e/ou (viii). Entretanto, o segundo solvente não tem que ter qualquer
10 volatilidade particular, contanto que ele seja eficaz para precipitar celulose e hemicelulose e para dissolver lignina.

O terceiro solvente para o passo (iv), caso presente, é selecionado de modo a fornecer um meio para lavar a celulose amorfa do primeiro solvente, o segundo solvente e lignina.
15 Conforme é conhecido, a deslignificação significativa (remoção de lignina) pode ocorrer durante os passos de lavagem depois do pré-tratamento, porque as forças mecânicas (para qualquer solvente) e/ou forças de impulsionamento termodinâmico (para solventes que dissolvam lignina) favorecem a remoção de lignina
20 fracamente ligada da celulose na fase de solvente. O terceiro solvente compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água. Em
25 modalidades preferidas, o terceiro solvente é o mesmo que o segundo solvente, porém ele não precisa ser. Por exemplo, o

terceiro solvente poderia compreender água quente, removendo alguma lignina por forças primariamente mecânicas, tal conforme poderia ser experimentado durante a simples filtração.

O quarto solvente para o passo (viii), caso presente, é
5 selecionado primariamente para solubilizar os açúcares de hemicelulose (monômeros e/ou oligômeros). Exemplos de açúcares de hemicelulose que poderiam estar presentes incluem xilose, arabinose, galactose, manose e glicose (hemicelulose geralmente contém algum glucano, o qual é o principal componente da
10 celulose). O quarto solvente também deve ser capaz de lavar outros solventes residuais da celulose amorfa. Os solventes residuais são um ou mais dentre o primeiro solvente, o segundo solvente e o terceiro solvente. Uma solução aquosa é um quarto solvente preferido porque os açúcares de hemicelulose são
15 geralmente solúveis em água, e especialmente quando os solventes anteriores no processo são solúveis em água. O quarto solvente preferivelmente compreende um ou mais materiais selecionados do grupo consistindo de água líquida, vapor, água reciclada, condensado do processo, condensado de caldo de fermentação e
20 dióxido de carbono.

A quantidade de solventes usada por esse processo em relação à quantidade de biomassa lignocelulósica total tem um impacto significativo na economia do processo, conforme é bem conhecido. Na presente invenção, a concentração de solvente eficaz para
25 qualquer passo irá depender até alguma extensão de pelo menos um

tipo de solvente, temperatura, pH, tempo de residência e configuração de equipamento.

Por "proporção solvente/sólido" se entende a proporção em massa de solvente total presente dividido pela massa total da
5 fase sólida presente num passo particular. Se o passo compreende uma separação contínua, por exemplo, um leito fixo de sólidos através do qual passa um solvente líquido, então a proporção solvente/sólido é calculada pela divisão da massa total de solvente alimentada num tempo de residência pela massa total dos
10 sólidos tratados naquele mesmo tempo de residência.

No passo (ii), a proporção solvente/sólido para o primeiro solvente é menor do que cerca de 10, preferivelmente menor do que cerca de 5, mais preferivelmente menor do que cerca de 3, e mais preferivelmente cerca de 2.

15 No passo (iii), a proporção solvente/sólido para o segundo solvente é menor do que cerca de 50, preferivelmente menor do que cerca de 20, mais preferivelmente menor do que 10, e mais preferivelmente menor do que cerca de 5.

No passo (iv), a proporção solvente/sólido para o terceiro
20 solvente é menor do que cerca de 50, preferivelmente menor do que cerca de 20, mais preferivelmente menor do que cerca de 10, e mais preferivelmente menor do que cerca de 5.

No passo (viii), a proporção solvente/sólido para o quarto solvente é menor do que cerca de cerca de 100, preferivelmente
25 menor do que cerca de 50, mais preferivelmente menor do que cerca de 20, e mais preferivelmente menor do que cerca de 10.

Em modalidades preferidas da presente invenção, não são necessárias temperaturas severas do reator. A temperatura no passo (ii) pode ser a temperatura ambiente (cerca de 25 °C), ou ela pode ser de cerca de 20 °C até cerca de 80 °C. Uma temperatura preferível para o passo (ii) é de cerca de 50 °C. As temperaturas para todos os outros passos da presente invenção podem ser de cerca de 20 °C até cerca de 80 °C. Durante qualquer um dos passos, a temperatura pode mudar (intencionalmente ou de outra forma). As temperaturas específicas para quaisquer passos do processo não são consideradas como críticas, e a operação fora de 20 a 80 °C não deveria ser necessariamente construída como representante de uma modalidade que esteja fora do escopo da presente invenção. Conforme é conhecido, entretanto, temperaturas excessivas irão geralmente causar reações secundárias indesejáveis, tais como hidrólise ou oligômeros de açúcar; a degradação de açúcares solúveis, por exemplo, em furfural ou hidroximetilfurfural; e as reações de formação de complexos entre açúcares, lignina e solventes.

O pH é outro parâmetro de processo geralmente de interesse. O pH em qualquer um dos passos dessa invenção não está limitado a qualquer faixa particular porque o critério de desempenho pode ser atendido para muitos solventes diferentes (com valores de pKa de ampla faixa). O pH da fase líquida irá influenciar a cinética das reações laterais, além do efeito da temperatura, porém as baixas temperaturas conforme ensinadas acima se traduzem em flexibilidade de processo em consideração ao pH. Em

algumas modalidades, o pH no passo (ii) está entre cerca de 1 e cerca de 2, e os valores de pH nos passos (iii) - (v) estão entre cerca de 4 e cerca de 8. Em outras modalidades, os valores de pH serão diferentes.

5 Os tempos de residência dos vários passos não são considerados como críticos, com a condição de que a função tencionada seja atendida. Novamente, as baixas temperaturas reduzem a necessidade por um controle estrito dos tempos de residência do reator (ou separador). Para propósitos de
10 ilustração e para capacitar completamente a presente invenção, em algumas modalidades os tempos de residência dos passos individuais (ii) - (v) estão entre cerca de 5 minutos e cerca de 4 horas, preferivelmente de cerca de 30 minutos, escolhidos simplesmente por conveniência.

15 Mais preferivelmente, cada passo é otimizado como sendo exatamente longo o suficiente para conseguir uma distribuição quase que uniforme dos conteúdos e para alcançar o equilíbrio de fases, de modo que a separação/lavagem seja mais eficaz. Tempos mais longos poderiam ser desperdiçadores de um ponto de vista de
20 capacidade global da indústria, porém eles poderiam não geralmente limitar a eficácia do fracionamento de biomassa. Conforme é percebido nas indústrias de processo, a flexibilidade com os tempos de residência ou tempos de lote de várias operações unitárias é importante para mitigar distúrbios de
25 processo e, em última instância proporcionar uma indústria de produção robusta.

As pressões dos vários passos da invenção também são flexíveis. Por conveniência, todas as pressões são escolhidas como sendo de aproximadamente 100 kPa. As pressões que são muito baixas poderiam causar perdas de solvente, enquanto que altas
5 pressões geralmente se traduzem num equipamento mais caro. Preferivelmente, as pressões são escolhidas como sendo de cerca de 10 kPa até cerca de 200 kPa por todo o processo da invenção. Pressões mais elevadas poderiam ser necessárias para certos solventes que são voláteis e para temperaturas mais elevadas
10 (isto é, próximo de 80 °C). Mais preferivelmente, todos os passos são operados em ou próximo da pressão atmosférica.

Além das características discutidas acima que podem produzir celulose amorfa altamente reativa, um processo de fracionamento de biomassa lignocelulósica viável deve reciclar os seus
15 solventes, e deve recuperar hemicelulose, açúcares e lignina úteis. Passos (vi) - (ix) são tencionados a recuperar solventes, hemicelulose, açúcares, ácido acético e lignina.

No passo (vi), o líquido escuro do passo (iv) é alimentado numa operação de unidade de separação selecionada do grupo
20 consistindo de destilação, vaporização num único estágio (*flash*), evaporação de múltiplos efeitos, termocompressão e lavagem Venturi. Em modalidades preferidas é empregada uma coluna de destilação, a coluna fornecida com estágios suficientes de modo que o segundo solvente substancialmente puro
25 (ou uma combinação do segundo e do terceiro solvente, se diferentes) possa ser retirado. A retirada é preferivelmente

próxima do topo da coluna se o segundo solvente for um solvente de baixo ponto de ebulição, tal como acetona. Esse segundo solvente recuperado pode ser, a seguir, armazenado num tanque ou reciclado de volta para o processo em passos que requeiram tal
5 solvente.

Adicionalmente, o primeiro solvente, ou um vapor contendo o primeiro solvente, pode ser retirado diretamente do separador no passo (vi). Em algumas modalidades preferidas, em que o passo (vi) compreende uma coluna de destilação e em que o primeiro
10 solvente é ácido polifosfórico, um jato de material pode ser retirado próximo do fundo da coluna. Esse jato poderia ser reciclado diretamente de volta para o passo (ii), porém preferivelmente é enviado para uma fornalha ou outro meio de oxidação, em que o jato de saída compreende H_2O (vapor), CO_2 e
15 P_2O_5 .

A recuperação do ácido polifosfórico dessa forma, representa várias vantagens que podem ser entendidas em várias modalidades. Primeiramente, um passo de oxidação significativamente purifica o primeiro solvente e pode ser efetuado com grandes rendimentos.
20 Em segundo lugar, a proporção de P_2O_5 em relação ao vapor pode ser ajustada antes da reciclagem para o passo (ii), modificando o peso molecular médio e, deste modo, as propriedades do solvente de ácido polifosfórico. Em terceiro lugar, a concentração de P_2O_5 pode ser ajustada baseando-se no conteúdo de
25 umidade da biomassa entrante do passo (i), uma vez que o P_2O_5 recuperado e reciclado irá reagir com a água na matéria-prima de

biomassa para produzir ácido polifosfórico. Em quarto lugar, o conteúdo de energia do vapor desse passo de recuperação é recuperado no passo (ii) quando é desejável aquecer os conteúdos do reator. Em quinto lugar, a alimentação do primeiro solvente
5 reciclado como um jato de vapor de água e P_2O_5 , ao invés de ácido polifosfórico líquido, é vantajoso porque a transferência de massa do solvente para a fase sólida irá ser mais rápida. Finalmente, é possível utilizar completamente todas as substâncias químicas da recuperação oxidativa, uma vez que além
10 de P_2O_5/H_2O sendo reciclados para o passo (ii), o CO_2 poderia ser reciclado para a operação de lavagem no passo (v).

Também no passo (vi), ácido acético é recuperado a partir da unidade de separação. Em modalidades que usam destilação, ácido acético pode ser retirado diretamente da coluna. Dependendo do
15 uso desejado para o ácido acético, pode ser necessária purificação fora do passo (vi).

A remoção de um ou mais solventes de lignina no passo (vi) irá reduzir a solubilidade de lignina, de modo que a lignina precipita. Um líquido contendo lignina precipitada pode ser
20 retirado do separador n passo (vi), o qual no caso de um destilador irá estar geralmente próximo do fundo da coluna. O líquido rico em lignina poderia ser usado diretamente (tal como para geração de energia). Alternativamente, ele pode ser alimentado numa operação de separação sólido/líquido no passo
25 (vii), em que líquido é removido e retornado para o passo (vi), e o sólido compreende lignina de baixo peso molecular. O

separador sólido/líquido é preferivelmente uma centrífuga, porém ele também pode ser um dispositivo de filtração, separador eletrostático, coluna de adsorção ou absorção ou qualquer outra forma para separar líquidos dos sólidos. O baixo peso molecular
5 pode ser ainda seco, caso desejado.

No passo (viii), o líquido claro do passo (v) é alimentado numa operação de unidade de separação selecionada do grupo consistindo de destilação, vaporização num único estágio (*flash*), evaporação de múltiplos efeitos, termocompressão e
10 lavagem Venturi. Em algumas modalidades, o separador para o passo (viii) é um tanque de *flash* em que o vapor compreende solvente recuperado e o líquido compreende açúcares de hemicelulose solúveis. Em outras modalidades, uma coluna de destilação é empregada, tal coluna fornecida com estágios
15 suficientes de modo que pelo menos um solvente possa ser retirado (próximo do topo da coluna se um dos solventes for um solvente de baixo ponto de ebulição, tal como acetona). A coluna também pode ser projetada para retirar vários solventes diferentes. Esses solventes recuperados podem ser armazenados em
20 tanques ou reciclados de volta para o processo em passos que requeiram aqueles solventes particulares.

Os açúcares de hemicelulose solúveis do passo (viii) podem ser usados diretamente, por exemplo, pela alimentação num fermentador para produzir etanol; podem ser armazenados em
25 tanques ou através de outras formas; ou podem ser usados para outros propósitos. Um jato líquido compreendendo o primeiro

solvente pode ser retirado do separador do passo (viii) e alimentado numa unidade de separação sólido/líquido no passo (ix), em que líquido é removido e retornado para o passo (viii), e o sólido compreende o primeiro solvente. O separador
5 sólido/líquido é preferivelmente uma centrífuga, porém ele também pode ser um dispositivo de filtração ou qualquer outro meio para separar líquidos de sólidos. O primeiro solvente pode ser combinado com o primeiro solvente recuperado do passo (vi), ou de outra forma recuperado e reciclado.

10 Embora vários parâmetros de processos específicos de recipiente aqui descritos não sejam críticos para definir as metas e limites da invenção, uma pessoa versada na técnica sabe que haverá certas combinações preferidas desses parâmetros para proporcionar um processo econômico para o fracionamento de
15 biomassa. A otimização das condições dos passos distintos é mais bem feita pela otimização do processo inteiro, a qual pode envolver modelagem e simulação do processo, a testagem de várias condições relacionadas com a matéria-prima selecionada, o entendimento da influência de certos critérios sítio-específicos
20 e semelhantes.

Pela prática dos métodos da invenção, a biomassa lignocelulósica é fracionada em celulose amorfa, açúcares de hemicelulose, lignina e ácido acético. Em modalidades preferidas, os rendimentos de produto são elevados. "Rendimento"
25 é a massa de um certo produto recuperada, dividido pelo máximo teórico baseando-se na quantidade presente na biomassa

lignocelulósica inicial (respondendo pela adição de água para hidrolisar celulose e hemicelulose). "Rendimento líquido", conforme aqui utilizado, é calculado como a massa de um produto dividido pela massa da matéria-prima de partida. Para chegar a
5 tal número, uma pessoa precisa simplesmente multiplicar os rendimentos pela fração de massa do componente de interesse na matéria-prima inicial. Por exemplo, 50% de rendimento de lignina de uma matéria-prima de origem que é 30% em peso de lignina poderia significar um rendimento líquido de 15% (por exemplo,
10 150 Kg de lignina por tonelada métrica de matéria-prima de biomassa).

Em algumas modalidades, o rendimento de celulose amorfa é de pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99%
15 ou mais. A celulose amorfa pode ainda ser hidrolisada em glicose em algumas modalidades, em que o rendimento de glicose é de pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas modalidades, o rendimento de açúcares de
20 hemicelulose é de pelo menos 70%, pelo menos 75%, pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas modalidades, o rendimento de lignina é de pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos
25 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas modalidades, o rendimento de ácido acético é de pelo

menos 70%, pelo menos 75%, pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais.

Algumas modalidades da invenção se referem ao uso de um processo ou de um sistema compreendendo certos passos para fracionar biomassa lignocelulósica em celulose, açúcares de hemicelulose, lignina e ácido acético. O uso de um processo ou sistema de fracionamento compreende os seguintes elementos:

(i) Uso de biomassa lignocelulósica.

(ii) uso de um primeiro solvente, dissolvendo parte da celulose e hemicelulose presente na biomassa lignocelulósica.

(iii) Uso de um segundo solvente, precipitação de parte da celulose amorfa e hemicelulose dissolvida do elemento (ii) e extração de parte da lignina.

(iv) Uso de um terceiro solvente para lavar o primeiro solvente e parte da lignina da celulose amorfa sólida.

(v) Uso de um quarto solvente para lavar o segundo e/ou o terceiro solvente e parte dos açúcares de hemicelulose da celulose amorfa sólida.

(vi) Uso de um meio para separar o líquido escuro num primeiro solvente, no segundo solvente e/ou no terceiro solvente, um líquido rico em lignina, e ácido acético.

(vii) Uso de um meio para recuperar lignina de baixo peso molecular do líquido rico em lignina no elemento (vi).

(viii) Uso de um meio para separar o líquido claro em açúcares de hemicelulose solúveis e em um ou mais do segundo solvente, do terceiro solvente e do quarto solvente.

(ix) Uso de um meio para recuperar o primeiro solvente de um
5 jato do processo ou sistema do elemento (viii).

Algumas modalidades da invenção se referem ao uso de uma combinação de solventes, em que um primeiro solvente é selecionado do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico,
10 ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutílamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido e monóxido de cádmio/etilenodiamina
15 (cadoxen); e um segundo solvente é selecionado do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Algumas modalidades da presente invenção ainda compreendem o
20 uso dos produtos fracionados e recuperados - celulose amorfa, açúcares de hemicelulose, lignina e ácido acético. Esses quatro produtos podem ser usados, em várias modalidades da invenção, em pelo menos uma das seguintes formas.

A celulose amorfa obtida é altamente reativa e pode ser
25 prontamente convertida, ou sacarificada, em monômeros de glicose ou com enzimas de celulose ou com um ácido, tal como ácido

sulfúrico. A glicose pode, a seguir, ser fermentada numa ampla faixa de produtos industriais, incluindo etanol, acetona, ácidos orgânicos, levedura de padeiro ou em qualquer outro produto do metabolismo celular do microrganismo escolhido para fermentação.

5 Conforme é conhecido na técnica, celulose amorfa também pode ser diretamente fermentada em produtos diretamente por microrganismos, sem sacarificação enzimática ou ácida para glicose.

Da mesma forma, os açúcares de hemicelulose podem ser
10 fermentados. O perfil dos açúcares de hemicelulose irá depender do tipo específico e matéria-prima. Por exemplo, se a matéria-prima for pedaços de madeira-de-lei ou forragem de milho, o açúcar de hemicelulose predominante será xilose. Os açúcares de hemicelulose podem também ser fermentados em etanol, acetona,
15 ácidos orgânicos, levedura de padeiro ou em qualquer outro produto do metabolismo celular do microrganismo escolhido para fermentação. Os açúcares de hemicelulose podem ser combinados com a glicose da celulose amorfa e fermentados juntos, ou fermentados separadamente. Outros produtos comerciais que podem
20 ser produzidos a partir de açúcares de hemicelulose incluem aditivos alimentícios para animais; xilitol, o qual pode ser usado como um adoçante; e furfural, o qual tem muitos usos, incluindo solventes, assim como a produção de Nylon 6 e Nylon 6,6.

25 A lignina que é obtida é uma lignina de alta qualidade, relativamente pura e de baixo peso molecular que não contém

enxofre. Lignina pode ser queimada para a produção de energia. Algumas outras aplicações potenciais para lignina incluem a produção de fibra de carbono, produção de asfalto, e como um componente em biopolímeros. Pessoas normalmente versadas na técnica de biomassa irão perceber que existe uma grande quantidade de usos potenciais da lignina que é produzida por várias modalidades da presente invenção.

O ácido acético recuperado pode ser vendido ou adicionalmente purificado. Ácido acético é uma substância química industrial importante que é usada na produção de tereftalato de polietileno, acetato de celulose e acetato de polivinila. Ácido acético diluído é geralmente usado em agentes descamadores; na indústria de alimentos, ácido acético é usado como um regulador da acidez. Existe uma grande demanda global por ácido acético, e espera-se que a capacidade de capturar o valor dos grupos acetil contidos na biomassa lignocelulósica contribua para a viabilidade econômica do biorrefinamento usando os métodos da presente invenção.

Modalidades da presente invenção podem ser ainda entendidas com referência aos seguintes aspectos. Por "aspecto" se entende um processo, um método, um sistema, uma composição, um uso de, e/ou um uso para a invenção.

Aspecto 1. Um processo para fracionar a biomassa lignocelulósica, o processo compreendendo:

(i) Proporcionar biomassa lignocelulósica;

(ii) Proporcionar um primeiro solvente e a combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lignocelulósica; e

5 (iii) Proporcionar um segundo solvente e a combinação com o material do passo (ii), em que pelo menos parte da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida.

Aspecto 2. O processo do aspecto 1, em que a celulose que
10 precipita no passo (iii) tem cristalinidade reduzida em comparação com a celulose fornecida no passo (i).

Aspecto 3. O processo do aspecto 1, em que a celulose que precipita no passo (iii) é pelo menos 90% amorfa.

Aspecto 4. Processo do aspecto 1, em que o segundo solvente
15 extrai na fase líquida pelo menos 50% da lignina presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 5. Processo do aspecto 1, em que o segundo solvente extrai na fase líquida pelo menos 75% da lignina presente na biomassa lignocelulósica.

20 Aspecto 6. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve pelo menos 50% da celulose presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 7. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da celulose
25 presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 8. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve substancialmente toda a celulose presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 9. Processo do aspecto 1, em que durante o passo 5 (ii), o primeiro solvente dissolve pelo menos 50% da hemicelulose presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 10. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da hemicelulose presente na biomassa lignocelulósica.

10 Aspecto 11. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve substancialmente toda a hemicelulose presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 12. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii), o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da 15 hemicelulose presente na biomassa lignocelulósica e dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 13. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita pelo menos 50% da celulose dissolvida.

20 Aspecto 14. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida.

Aspecto 15. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita substancialmente toda a 25 celulose dissolvida.

Aspecto 16. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita pelo menos 50% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 17. Processo do aspecto 1, em que durante o passo 5 (iii), o segundo solvente precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 18. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita substancialmente toda a hemicelulose dissolvida.

10 Aspecto 19. Processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii), o segundo solvente precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida e precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 20. Processo do aspecto 1, em que durante o passo 15 (iii), o segundo solvente: precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida; precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida; e extrai na fase líquida pelo menos 75% da lignina presente na biomassa lignocelulósica.

Aspecto 21. Processo do aspecto 1, compreendendo ainda a 20 conversão da celulose que é removida por precipitação da fase líquida no passo (iii) em monômeros e/ou em oligômeros de glicose.

Aspecto 22. Processo do aspecto 21, em que a conversão de celulose em glicose compreende reações enzimáticas.

25 Aspecto 23. Processo do aspecto 21, em que a conversão de celulose em glicose compreende hidrólise ácida.

Aspecto 24. Processo do aspecto 1, compreendendo ainda a recuperação e reciclagem de pelo menos um dos solventes de volta para os passos (ii) e/ou (iii).

Aspecto 25. Processo do aspecto 1, em que os passos (ii) e (iii) são efetuados em uma ou mais temperaturas de cerca de 20 °C até cerca de 80 °C.

Aspecto 26. Processo do aspecto 1, em que os passos (ii) e (iii) são efetuados em uma ou mais pressões de cerca de 10 kPa até cerca de 200 kPa.

Aspecto 27. Processo do aspecto 1, em que os tempos de residência dos passos (ii) e (iii) são cada um de cerca de 5 minutos até cerca de 4 horas.

Aspecto 28. Processo do aspecto 1, em que um ou ambos os passos (ii) e (iii) são efetuados continuamente, semi-continuamente ou pseudo-continuamente.

Aspecto 29. Processo do aspecto 1, em que um ou ambos os passos (ii) e (iii) são efetuados em lotes.

Aspecto 30. Processo do aspecto 1, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de

tetrabutylamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 31. Processo do aspecto 1, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende uma ou mais substâncias químicas
5 selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 32. Processo do aspecto 31, em que pelo menos duas substâncias químicas são adicionadas no passo (iii) de modo
10 seqüencial, as substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 33. Processo do aspecto 30, em que o primeiro
15 solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

Aspecto 34. Processo do aspecto 31, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende acetona.

Aspecto 35. Processo do aspecto 31, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende água.

20 Aspecto 36. Processo do aspecto 32, em que o segundo solvente compreende acetona e água.

Aspecto 37. Processo do aspecto 30 ou 33, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 5.

Aspecto 38. Processo do aspecto 37, em que a proporção
25 solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 3.

Aspecto 39. Processo do aspecto 37, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 2.

Aspecto 40. Processo para fracionar biomassa lignocelulósica, o processo compreendendo:

5 (i) proporcionar biomassa lignocelulósica;

(ii) proporcionar um primeiro solvente e a combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lignocelulósica;

10 (iii) proporcionar um segundo solvente e a combinação com o material do passo (ii), em que pelo menos parte da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida;

(iv) proporcionar um terceiro solvente e a combinação com o
15 material do passo (iii), e a seguir a separação da fase substancialmente sólida e o líquido escuro; e

(v) proporcionar um quarto solvente e a combinação com a fase substancialmente sólida do passo (iv), e a seguir a separação da fase sólida e o líquido claro.

20 Aspecto 41. Processo do aspecto 40, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de
25 zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-

butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutylamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 42. Processo do aspecto 40, em que o segundo
5 solvente no passo (iii) compreende uma ou mais das substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 43. Processo do aspecto 40, em que o terceiro
10 solvente no passo (iv) compreende uma ou mais das substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 44. Processo do aspecto 40, em que o quarto solvente
15 do passo (v) compreende um ou mais materiais selecionados do grupo consistindo de água líquida, vapor, água reciclada, condensado de processo, condensado de caldo fermentativo e dióxido de carbono.

Aspecto 45. Processo do aspecto 40, compreendendo ainda a
20 submissão do líquido escuro, obtido no passo (iv), ao passo (vi), uma operação de separação vapor/líquido selecionada do grupo consistindo de destilação, vaporização em fase única (*flash*), evaporação de múltiplos efeitos, termocompressão e lavagem Venturi.

25 Aspecto 46. Processo do aspecto 45, em que o passo (vi) compreende destilação.

Aspecto 47. Processo do aspecto 45 ou 46, em que o ácido acético é recuperado.

Aspecto 48. Processo do aspecto 45 ou 46, compreendendo ainda a recuperação de pelo menos um solvente selecionado do grupo consistindo do primeiro solvente, do segundo solvente, do terceiro solvente e do quarto solvente.

Aspecto 49. Processo do aspecto 48, compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (ii) - (v).

Aspecto 50. Processo do aspecto 45 ou 46, em que pelo menos um dos solventes recuperados é ácido polifosfórico.

Aspecto 51. Processo do aspecto 45 ou 46, em que pelo menos um dos solventes recuperados é acetona.

Aspecto 52. Processo do aspecto 45 ou 46, em que tanto o ácido polifosfórico quanto acetona são recuperados.

Aspecto 53. Processo do aspecto 45, compreendendo ainda o passo (vii), uma operação de separação sólido/líquido selecionada do grupo consistindo de uma centrífuga, um dispositivo de filtração, um separador eletrostático, uma coluna de adsorção e uma coluna de absorção.

Aspecto 54. Processo do aspecto 53, em que o passo (vii) compreende uma centrífuga.

Aspecto 55. Processo do aspecto 53 ou 54, em que lignina é recuperada.

Aspecto 56. Processo do aspecto 40, compreendendo ainda a submissão do líquido claro, obtido no passo (v), no passo

(viii), uma operação de separação vapor/líquido selecionada do grupo consistindo de destilação, vaporização em fase única (*flash*), evaporação de múltiplos efeitos, termocompressão e lavagem Venturi.

5 Aspecto 57. Processo do aspecto 56, em que o passo (viii) compreende um tanque de *flash*.

Aspecto 58. Processo do aspecto 56 ou 57, em que açúcares de hemicelulose são recuperados.

Aspecto 59. Processo do aspecto 56 ou 57, compreendendo
10 ainda a recuperação de pelo menos um solvente usado num passo diferente.

Aspecto 60. Processo do aspecto 59, compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (iii) - (v).

15 Aspecto 61. Processo do aspecto 59 ou 60, em que pelo menos um dos solventes recuperados é acetona.

Aspecto 62. Processo do aspecto 56, compreendendo ainda o passo (ix), uma operação de separação sólido/líquido selecionada do grupo consistindo de uma centrífuga, um dispositivo de
20 filtração, um separador eletrostático, uma coluna de adsorção e uma coluna de absorção.

Aspecto 63. Processo do aspecto 62, em que o passo (ix) compreende uma centrífuga.

Aspecto 64. Processo do aspecto 62 ou 63, compreendendo
25 ainda a recuperação do primeiro solvente.

Aspecto 65. Processo do aspecto 64, compreendendo ainda a reciclagem do primeiro solvente para o passo (ii).

Aspecto 66. Processo do aspecto 40, em que os passos (ii) a (v) são cada um efetuados em uma ou mais temperaturas de cerca
5 de 20 °C até cerca de 80 °C.

Aspecto 67. Processo do aspecto 40, em que os passos (ii) a (v) são cada um efetuados em uma ou mais pressões de cerca de 10 kPa até cerca de 200 kPa.

Aspecto 68. Processo do aspecto 40, em que os tempos de
10 residência dos passos (ii) - (v) são cada um de cerca de 5 minutos até cerca de 4 horas.

Aspecto 69. Processo do aspecto 40, em que os passos (ii) - (v) são cada um efetuados continuamente, semi-continuamente ou pseudo-continuamente.

15 Aspecto 70. Processo do aspecto 40, em que os passos (ii) - (v) são cada um efetuados em lotes.

Aspecto 71. Processo do aspecto 41, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

Aspecto 72. Processo do aspecto 42, em que o segundo
20 solvente no passo (iii) compreende acetona.

Aspecto 73. Processo do aspecto 42, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende água.

Aspecto 74. Processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 5.

25 Aspecto 75. Processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 3.

Aspecto 76. Processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é menor do que cerca de 2.

Aspecto 77. Processo do aspecto 40, compreendendo ainda a conversão da celulose que é removida por precipitação da fase
5 líquida no passo (iii) em monômeros e/ou oligômeros de glicose.

Aspecto 78. Processo do aspecto 77, em que a conversão da celulose em glicose compreende reações enzimáticas.

Aspecto 79. Processo do aspecto 77, em que a conversão da celulose em glicose compreende hidrólise ácida.

10 Aspecto 80. Processo, de qualquer um dos aspectos 21 a 23 e 77 a 79, compreendendo ainda a fermentação de parte da glicose.

Aspecto 81. Processo do aspecto 80, em que um ou mais produtos de fermentação é etanol.

15 Aspecto 82. Processo do aspecto 80, em que um dos produtos de fermentação é acetona.

Aspecto 83. Processo do aspecto 1 ou 40, compreendendo ainda a fermentação de parte da celulose amorfa diretamente.

Aspecto 84. Processo do aspecto 83, em que um dos produtos de fermentação é etanol.

20 Aspecto 85. Processo do aspecto 83, em que um dos produtos de fermentação é acetona.

25 Aspecto 86. Processo de acordo com qualquer um dos aspectos precedentes, em que a biomassa lignocelulósica no passo (i) é selecionada do grupo consistindo de madeira de lei, madeira de árvore conífera, papel reciclado, papel descartado, desbastes de florestas, polpa e papel descartado, forragem de milho, fibra de

milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, *Panicum virgatum* e suas misturas.

Aspecto 87. Processo do aspecto 86, em que o passo (i) compreende uma ou mais modificações de matéria-prima
5 selecionadas do grupo consistindo de redução do tamanho de partícula, lavagem, modificação do conteúdo de umidade e condicionamento.

Aspecto 88. Processo para fracionar a biomassa lignocelulósica, o processo compreendendo:

10 (i) proporcionar biomassa lignocelulósica;

(ii) proporcionar ácido polifosfórico e combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o ácido polifosfórico dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lignocelulósica;

(iii) proporcionar acetona e a combinação com o material do
15 passo (ii), em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo ácido polifosfórico no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida;

(iv) proporcionar acetona e a combinação com o material do passo (iii), e a seguir a separação da fase substancialmente
20 sólida e o líquido escuro; e

(v) proporcionar água e combinação com a fase substancialmente sólida do passo (iv), e a seguir a separação da fase sólida e do líquido claro.

Aspecto 89. Processo do aspecto 88, compreendendo ainda a
25 separação do líquido escuro e a recuperação do ácido polifosfórico.

Aspecto 90. Processo do aspecto 89, em que a recuperação de ácido polifosfórico compreende a queima de uma corrente do processo e a reciclagem de P_2O_5 e o retorno de vapor para o passo (ii).

5 Aspecto 91. Processo do aspecto 88, compreendendo ainda a recuperação de acetona do líquido escuro, o líquido claro ou ambos.

Aspecto 92. Processo de qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que o rendimento de glicose é de pelo menos 80%.

10 Aspecto 93. Processo do aspecto 92, em que o rendimento de glicose é de pelo menos 90%.

Aspecto 94. Processo do aspecto 92, em que o rendimento de glicose é de pelo menos 95%.

15 Aspecto 95. Processo, de qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que o rendimento dos açúcares de hemicelulose é de pelo menos 70%.

Aspecto 96. Processo do aspecto 95, em que o rendimento dos açúcares de hemicelulose é de pelo menos 80%.

20 Aspecto 97. Processo do aspecto 95, em que o rendimento dos açúcares de hemicelulose é de pelo menos 85%.

Aspecto 98. Processo, de qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que o rendimento de lignina é de pelo menos 50%.

Aspecto 99. Processo do aspecto 98, em que o rendimento de lignina é de pelo menos 75%.

25 Aspecto 100. Processo, de qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que o rendimento de ácido acético é de pelo menos 80%.

Aspecto 101. Processo do aspecto 100, em que o rendimento de ácido acético é de pelo menos 90%.

Aspecto 102. Processo, de acordo com qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que simultaneamente: o rendimento de glicose é de pelo menos 90%; o rendimento dos açúcares de hemicelulose é de pelo menos 80%; o rendimento de lignina é de pelo menos 50%; e o rendimento de ácido acético é de pelo menos 80%.

Aspecto 103. Processo, de qualquer um dos aspectos 1 a 91, em que simultaneamente: o rendimento de glicose é de pelo menos 95%; o rendimento dos açúcares de hemicelulose é de pelo menos 90%; o rendimento de lignina é de pelo menos 75%; e o rendimento de ácido acético é de pelo menos 90%.

Aspecto 104. Combinação de solventes para fracionar biomassa lignocelulósica, a combinação de solventes compreendendo:

Um primeiro solvente selecionado do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutylamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido e monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno); e

Um segundo solvente selecionado do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-

butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 105. Combinação de solventes do aspecto 104, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico.

5 Aspecto 106. Combinação de solventes do aspecto 104, em que o segundo solvente compreende acetona.

Aspecto 107. Combinação de solventes do aspecto 104, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico e o segundo solvente compreende acetona.

10 Aspecto 108. Combinação de solventes de qualquer um dos aspectos 104 a 107, em que o primeiro solvente compreende pelo menos duas substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutílamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido e monóxido de cádmio/etilenodiamina
15
20 (cadoxeno).

Aspecto 109. Combinação de solventes do aspecto 108, em que uma das substâncias químicas selecionadas para o primeiro solvente é dióxido de enxofre.

Aspecto 110. Processo do aspecto 30 ou 41, em que o primeiro
25 solvente compreende ácido polifosfórico e dióxido de enxofre.

Aspecto 111. Celulose amorfa produzida de acordo com o processo de qualquer um dos aspectos 1 a 103, em que a celulose amorfa pode ser hidrolisada em glicose ou fermentada diretamente.

5 Aspecto 112. Sistema para fracionar biomassa lignocelulósica, o sistema compreendendo:

(a) um meio para conter separadamente um primeiro solvente e um segundo solvente;

10 (b) um recipiente reacional em que o primeiro solvente é combinado com a biomassa lignocelulósica, e em que o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lignocelulósica;

15 (c) recipiente de precipitação, em que o segundo solvente é combinado com o material do recipiente (b), e em que pelo menos 90% da celulose que está dissolvida pelo primeiro solvente no recipiente (b) é removida por precipitação da fase líquida; e

(d) um meio para recuperar a celulose amorfa precipitada.

20 Aspecto 113. Sistema do aspecto 112, em que o primeiro solvente no recipiente (b) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-
25 butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de

tetrabutílamônio triidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 114. Sistema do aspecto 112, em que o segundo solvente no recipiente (c) compreende uma ou mais substâncias
5 químicas selecionadas do grupo consistindo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 115. Sistema, de qualquer um dos aspectos 112 a 114, compreendendo ainda (e) um meio para recuperar o primeiro
10 solvente, o segundo solvente ou ambos.

Aspecto 116. Sistema do aspecto 115, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico e o segundo solvente compreende acetona.

Aspecto 117. Sistema do aspecto 112 ou 115, compreendendo
15 ainda (f) um meio para recuperar açúcares de hemicelulose, ácido acético ou lignina.

A presente invenção será agora descrita no seguinte exemplo, o qual é ilustrativo de uma modalidade preferida da invenção e não deve ser considerado como limitante da invenção sob qualquer
20 aspecto.

EXEMPLO

Figura 2 mostra um fluxograma de processo simplificado para o presente exemplo de fracionamento contínuo de forragem de milho em celulose amorfa, açúcares de hemicelulose, lignina e
25 ácido acético, de acordo com os métodos da invenção. O primeiro solvente é ácido polifosfórico ("Poli(H₃PO₄)" no diagrama), o

segundo e terceiro solventes sendo acetona, e o quarto solvente sendo água.

Forragem de milho (e cerca de 50% em peso de umidade) é alimentada num reator de pré-tratamento (o "digestor")
5 juntamente com ácido polifosfórico reciclado, o qual está presente no digestor em cerca de 86% em peso de H_3PO_4 (equivalente). A proporção de solvente em relação aos sólidos no digestor é de cerca de 5. A mistura é deixada reagir em cerca de 50% por aproximadamente 30 minutos (tempo de residência) sob
10 pressão atmosférica. Não é necessária a introdução de qualquer calor durante esse passo porque a mistura do ácido concentrado com água é uma reação fracamente exotérmica. O ácido polifosfórico não somente quebra as ligações entre lignina, hemicelulose e celulose, mas também dissolve fibrilas de
15 celulose elementares e hemicelulose. Ocorre uma pequena quantidade de hidrólise de polissacarídeos grandes em pequenos fragmentos.

No "tanque de precipitação", acetona é adicionada para precipitar celulose dissolvida e hemicelulose em formas
20 insolúveis amorfas, e para extrair lignina solúvel em solvente. A proporção solvente/sólidos no tanque de precipitação é de cerca de 10. A temperatura e pressão no tanque de precipitação são aproximadamente a temperatura ambiente, e o tempo de residência é de cerca de uma hora.

25 Na unidade de operação "lavador 1" (um tanque) na Figura 2, mais acetona é alimentada para remover mais de 99% do ácido

polifosfórico presente, assim como a lignina solúvel em solvente dos sólidos. A fase líquida que sai do lavador 1 é chamada de "líquido escuro" e contém ácido polifosfórico, acetona, ácido acético e lignina dissolvida. A temperatura e pressão no lavador 1 são aproximadamente ambientes, e o tempo de residência é de cerca de 30 minutos.

No "lavador 2" (um tanque), água é alimentada para lavar a acetona residual, o ácido polifosfórico residual e oligossacarídeos de hemicelulose solúvel em água (baixo peso molecular) da celulose amorfa sólida. O jato líquido que sai de 2 é chamado de "líquido claro" e contém água, acetona, açúcares de hemicelulose solúveis e uma quantidade traço de ácido polifosfórico. A fase sólida contém primariamente celulose amorfa regenerada. A temperatura e pressão no lavador 2 são aproximadamente ambientes, e o tempo de residência é de cerca de 30 minutos.

O sistema de recuperação de solvente nesse exemplo inclui o "destilador" (um destilador comum), o "tanque de *flash*", o "forno", a "centrífuga 1" e a "centrífuga 2".

No destilador, o líquido escuro contendo ácido polifosfórico, acetona, lignina solúvel em solvente e ácido acético é separado juntamente com a regeneração de ácido polifosfórico e centrifugação de lignina. Acetona e ácido acético são facilmente separados depois da destilação e, a seguir, da condensação. Com a remoção de acetona, a lignina dissolvida é precipitada porque ela tem uma fraca solubilidade

em água ácida. A lignina precipitada é separada por centrifugação e secagem. No fundo do destilador, ácido polifosfórico concentrado contendo pequenas quantidades de açúcares e extrativos de forragem de milho é regenerado pela
5 alimentação dos leitos para um forno. Os leitos são completamente queimados para produzir uma mistura contendo P_2O_5 , o qual é reciclado para o digestor, onde ele forma ácido polifosfórico concentrado. A recuperação do processo global de ácido polifosfórico é alta, de modo que pouco ou nenhum ácido
10 polifosfórico precisa ser adicionado ao digestor. (Para a operação contínua por longos períodos de tempo, uma pequena compensação de ácido polifosfórico pode se tornar necessária).

No tanque de *flash*, o líquido claro contendo acetona, água, algum ácido polifosfórico e açúcares de hemicelulose solúveis é
15 separada por vaporização (*flash*) e centrifugação, seguido por regeneração. Uma pequena quantidade de $CaCO_3$ é adicionada para neutralizar o líquido fracamente ácido e gerar um precipitado, $Ca_3(PO_4)_2$. Somente $CaCO_3$ suficiente é adicionado, de modo que cerca de 99% do PO_4^{3-} está presente na fase sólida. $Ca_3(PO_4)_2$ é
20 separado por centrifugação (centrífuga 2) e, a seguir, regenerado em ácido polifosfórico concentrado pela adição de ácido sulfúrico concentrado, conforme é bem conhecido na indústria de ácido fosfórico. Acetona é reciclada num tanque de retenção por vaporização (*flash*) e, a seguir, os vapores são
25 condensados. A fase líquida do fundo do tanque de *flash* tem pH neutro e contém açúcares de hemicelulose solúveis em água.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que essencialmente nenhuma celulose fibrilar permanece no produto de celulose amorfo. A celulose amofra é ainda alimentada no "tanque de hidrólise" juntamente com enzimas de celulose. O produto do tanque de hidrólise é uma solução de glicose, a qual é alimentada ao "fermentador", em que etanol é produzido. Figura 2 indica que parte da celulose amorfa pode ser geralmente desviada para o fermentador, porém nesse exemplo toda a celulose amorfa é enviada para o tanque de hidrólise. A reatividade da celulose amorfa é tal que aproximadamente 97% da digestibilidade de celulose é obtida num ensaio de digestibilidade padrão (tempo de sacarificação de 24 h usando uma carga de enzima de Trichoderma de 15 FPU/g de glucano a 50 °C e 10 g de glucano por litro de solução).

REFERÊNCIAS

Fengel D. e Wegener G.: Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin: Walter de Gruyter & Co.; 1984.

Klein G.L. e Snodgrass W.R.: "Cellulose." em Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition. Edited by Macrae R., Robinson R. K., Saddler MJ.: Academic Press; 1993.

Wyman CE. : "Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities." Biores. Technol. 1994, 50: 3-15.

McMillan, J. D., "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass." Em Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, ACS

Symposium Series 566, eds. Himmel, M.E.; Baker, J.O.; Overend, R. P. American Chemical Society, Washington, D.C. 292-324; 1994.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry I: Fundamentals and
5 Analytical Methods; Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha; 1998.

Wooley R., Ruth M., Glassner D., e Sheehan J.: "Process design and costing of bioethanol technology: A tool for determining the status and direction of research and development." Biotechnol. Prog. 1999, 15: 794-803.

10 V. S. Chang e M. T. Holtzaple: "Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity." Applied Biochemistry and Biotechnology 2000, 84: 5-37.

M. Paster et al, Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow, Prepared by Energetics, Incorporated, Columbia, Maryland para o
15 Departamento Americano de Energia, Escritório de Eficiência de Energia e energia Renovável, Escritório do Programa de Biomassa, Washington, D.C.; Julho de 2003.

Zhang Y. -H. P. e Lynd L.R.: "Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed
20 cellulase systems." Biotechnol. Bioeng. 2004, 88: 797-824.

Wyman C. E., Dale B. E., Elander R. T., Holtzaple M., Ladisch M.R., e Lee Y. Y.: "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies." Biores. Technol 2005, 96: 1959-1966.

25 Zhang Y.-H.P., Lynd L.R.: "Determination of the number-average degree of polymerization of cellodextrins and cellulose

with application to enzymatic hydrolysis." *Biomacromolecules*
2005, 6: 1510-1515.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fracionar biomassa lignocelulósica, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(i) fornecimento de biomassa lignocelulósica com uma hemicelulose presente em uma matriz de celulose-hemicelulose-lignina natural em uma quantidade variando de 15-35% em peso da biomassa lignocelulósica;;

(ii) fornecimento de um primeiro solvente e a combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lignocelulósica; e

(iii) fornecimento de um segundo solvente e a combinação com o material do passo (ii), em que pelo menos parte da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a celulose que precipita no passo (iii) tem cristalinidade reduzida em comparação com a celulose fornecida no passo (i).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a celulose que precipita no passo (iii) é pelo menos 90% amorfa.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda a conversão da

celulose que é removida por precipitação da fase líquida no passo (iii) em monômeros e/ou em oligômeros de glicose.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda a recuperação e a reciclagem de pelo menos um dos solventes de volta para os passos (ii) e/ou (iii).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um ou ambos os passos (ii) e (iii) são efetuados em lotes.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente no passo (ii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutílamônio tri-hidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente no passo (iii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-

propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente no passo (iii) compreende acetona.

11. Processo para fracionar biomassa lignocelulósica, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(i) fornecimento de biomassa lignocelulósica com uma quantidade de hemicelulose presente na biomassa na sua forma natural;

(ii) fornecimento de um primeiro solvente e a combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lignocelulósica;

(iii) fornecimento de um segundo solvente e a combinação com o material do passo (ii), em que pelo menos parte da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida;

(iv) fornecimento de um terceiro solvente e a combinação com o material do passo (iii), e a seguir a separação da fase sólida e do líquido escuro; e

(v) fornecimento de um quarto solvente e a combinação com a fase sólida do passo (iv), e a seguir a separação da fase sólida e do líquido claro.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente no passo (ii) compreende uma ou mais substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de lítio/N,N-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/fluoreto de tetrabutílamônio tri-hidratado, N-metilmorfolino-N-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente no passo (iii) compreende uma ou mais das substâncias químicas selecionadas do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o terceiro solvente no passo (iv) compreende uma ou mais das substâncias químicas

selecionadas do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o quarto solvente do passo (v) compreende um ou mais materiais selecionados do grupo consistindo em água líquida, vapor, água reciclada, condensado do processo, condensado de caldo de fermentação e dióxido de carbono.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de compreender ainda um passo (vi) para submeter o líquido escuro, obtido no passo (iv) a uma operação de separação vapor/líquido selecionada do grupo consistindo em destilação, evaporação em fase única (*flash*), evaporação de múltiplos efeitos, termocompressão e lavagem Venturi.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os passos (ii) - (v) são cada um efetuados em bateladas.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o primeiro solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o segundo solvente no passo (iii) compreende acetona.

20. Processo para fracionar a biomassa lignocelulósica, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(i) fornecimento de biomassa lignocelulósica sem pré-tratamento, em que a biomassa compreende lignina, celulose, e hemicelulose com ligações intactas entre as mesmas;

(ii) fornecimento de ácido polifosfórico e combinação com a biomassa lignocelulósica, em que o ácido polifosfórico dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lignocelulósica;

(iii) fornecimento de acetona ou etanol e a combinação com o material do passo (ii), em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo ácido polifosfórico no passo (ii) é removida por precipitação da fase líquida;

(iv) fornecimento de acetona ou etanol e a combinação com o material do passo (iii), e a seguir a separação da fase sólida e do líquido escuro; e

(v) fornecimento de água e combinação com a fase sólida do passo (iv), e a seguir a separação da fase sólida e do líquido claro.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de compreender ainda a separação do líquido escuro e a recuperação do ácido polifosfórico.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a recuperação de ácido polifosfórico compreende a queima de uma corrente do processo e a reciclagem de P_2O_5 e o retorno da corrente para o passo (ii).

23. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de compreender ainda a recuperação de acetona do líquido escuro, o líquido claro ou ambos.

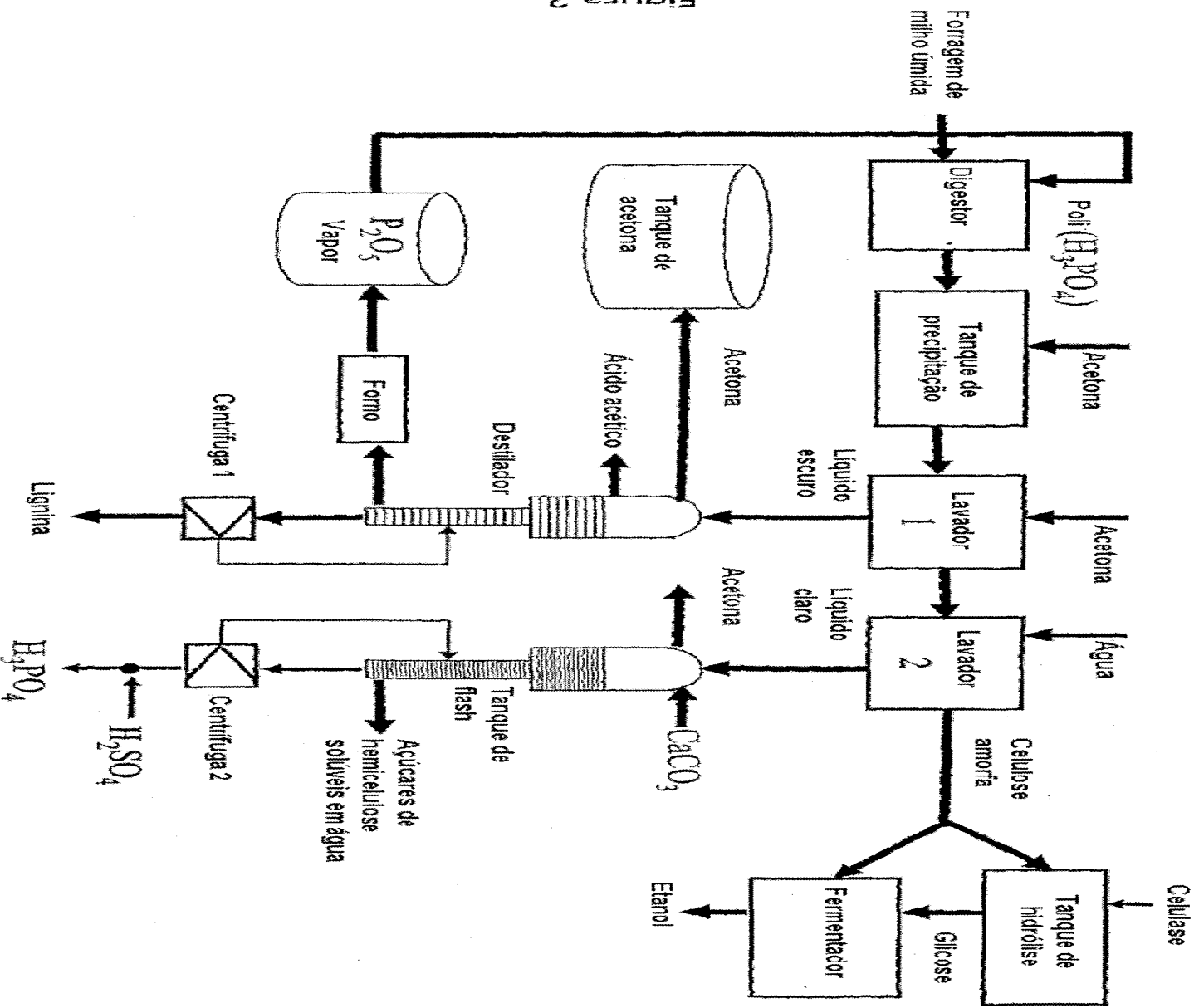


Figura 2

RESUMO

"PROCESSOS PARA FRACIONAR BIOMASSA LIGNOCELULOSICA BASEADO EM CELULOSE-SOLVENTE COM CONDIÇÕES REACIONAIS MODERADAS E RECICLAGEM DOS REAGENTES".

5 As modalidades da presente invenção superam a bem conhecida resistência da biomassa de lignocelulose de um modo economicamente viável. Um processo e um sistema são fornecidos para o fracionamento eficiente da biomassa lignocelulósica em celulose, açúcares de hemicelulose, 10 lignina e ácido acético. A celulose obtida dessa forma é altamente amorfa e pode ser prontamente convertida em glicose usando métodos conhecidos. Açúcares de hemicelulose fermentáveis, lignina de baixo peso molecular e ácido acético purificado são também produtos principais do 15 processo e sistema. As condições do processo moderadas e as baixas proporções solvente/sólido de algumas modalidades da invenção implicam em custos de processo e capital relativamente baixos.