

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901973991A1

Publication Date

20130224

Applicant

CHEMTEX ITALIA S.P.A.

Title

IDROLISI ACIDA DI BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA CON USO MINIMALE
DI CATALIZZATORE ACIDO.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"IDROLISI ACIDA DI BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA CON
USO MINIMALE DI CATALIZZATORE ACIDO",

di: CHEMTEX ITALIA S.r.l., nazionalità italiana,
Strada Ribrocca 11, 15057 TORTONA (AL).

Inventori designati: Beatriz Rivas Torres; Michelle
Marrone; Irene Bozzano.

Depositata il: 24 agosto 2011

* * * * *

DESCRIZIONE

Sfondo

L'idrolisi acida di biomassa e cellulosa è nota nella tecnica. Essa viene praticata in modi omogenei oppure eterogenei.

Normalmente, procedimenti per ottenere un flusso di zucchero monomerico da un flusso di zucchero oligomero proveniente da materiale lignocellulosico pre-trattato (per esempio autoidrolisi, lavaggio con acqua calda oppure esplosione con vapore) cercano di limitare la trasformazione del monosaccaride in prodotti di degradazione durante la post-idrolisi degli oligosaccaridi in monomeri. (Duarte et al., 2004; Girio et al, 2010).

Opzioni per la post-idrolisi, anche nota come idrolisi, per l'idrolisi di xilo-oligo-saccaridi

(XO) sono procedimenti catalizzati con acido (Bous-said et al., 2001;) oppure catalizzati in modo en-zimatico (Duarte et al., 2004) (Carvalho et al, 2008).

I fattori principali che influenzano il recupero di monosaccaridi nella post-idrolisi chimica acida diluita sono concentrazione del catalizzatore, tempo di reazione e temperatura. Il procedimento con acido è stato applicato ad idrolizzati ottenuti da legni di conifere (Shevchenko et al., 2000), legni di latifoglie (Garrote et al., 2001a) e materiali erbacei (Garrote et al., 2001b). Il catalizzatore principale riportato è acido solforico (Duarte et al., 2009; Shevchenko et al., 2000), sebbene possano venire impiegati altri catalizzatori (come acido fosforico, acido cloridrico, acido formico). In condizioni di post-idrolisi completamente ottimizzate, il recupero di zuccheri può essere prossimo al 100% (Duarte et al., 2004, 2009; Garrote et al., 2001a,b; Shevchenko et al., 2000), rispetto all'idrolisi acida diluita standard (121°C, 4% H₂SO₄ e 60 minuti) che viene generalmente usata per l'idrolisi acida quantitativa di oligosaccaridi. Durante l'idrolisi acida di oligosaccaridi, le reazioni di degradazione portano alla for-

mazione di molti composti, in particolare 5-idrossimetilfurfurale (HMF), furfurale, acidi formico e levulinico che possono inibire ulteriori fasi di bioconversione, riducendo le rese di zuccheri del procedimento (Duarte et al, 2009).

Inoltre, i catalizzatori acidi comportano normalmente un aumento della concentrazione di composti diversi da zucchero fino ad un valore incompatibile con la sostenibilità economica ed ambientale.

Kim et al (Youngmi Kim, Rick Hendrickson, Nathan Mosier, e Michael R. Ladisch, "Plug-Flow Reactor for Continuous Hydrolysis of Glucans and Xylans from Pretreated Corn Fiber", Energy & Fuels 2005, 19, 2189-2200), descrivono un sistema eterogeneo in cui il flusso acquoso viene dapprima portato a contatto con lo scambiatore cationico a temperatura ambiente in cui proteine, composti fenolici, minerali e altri componenti che inquinano il catalizzatore vengono rimossi. Il materiale viene quindi fatto passare su un letto impaccato dello stesso catalizzatore a 130°C per ottenere una idrolisi dell'88% per un intervallo di tempo di 105 minuti.

Il procedimento in Kim et al viene limitato dalla temperatura, poiché il catalizzatore si de-

grada a temperature maggiori di 130°C e anche l'inquinamento del catalizzatore aumenta con l'aumento della temperatura oltre 130°C.

In alternativa, la post-idrolisi di oligosaccaridi può venire catalizzata con enzimi. Poiché la struttura emicellulosica complessa è ancora presente negli oligosaccaridi ottenuti dal pre-trattamento, l'azione di diverse attività enzimatiche è normalmente richiesta per l'idrolisi completa (per esempio endoxilanasi, esoxilanasi, β -xilosidasi e attività accessorie come acetilxilanesterasi, α -glucuronidasi, α -arabinofuranosidasi e feruloilesterasi); rendendo quindi potenzialmente il procedimento non economico (Vázquez et al., 2002; Duarte et al, 2009). Inoltre, composti tossici/di inibizione potenzialmente presenti nell'idrolizzato possono ridurre significativamente l'attività dell'enzima (Carvalho et al, 2008). Indipendentemente da tutti questi aspetti, la post-idrolisi enzimatica presenta il vantaggio di minimizzare le reazioni di degradazione dei monosaccaridi.

Esiste quindi una necessità di una idrolisi omogenea catalizzata acida che produca meno prodotti di degradazione.

Sommario

La presente descrizione descrive un procedimento per l'idrolisi di oligosaccaridi presenti in un flusso di carica di biomassa lignocellulosica liquida ottenuta da biomassa lignocellulosica pretrattata, in cui il procedimento comprende le fasi di

A. creare un flusso acido dal flusso di carica di biomassa liquida aumentando il numero di ioni H^+ del flusso di carica di biomassa liquida fino ad una quantità sufficiente affinché il pH del flusso acido sia almeno 0,5 unità di pH minore del pH del flusso di carica di biomassa liquida prima dell'aggiunta degli ioni H^+ , in cui meno dell'80% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al flusso di carica viene ottenuto da un acido oppure da acidi, e

B. idrolizzare il flusso acido aumentando la temperatura del flusso acido fino ad una temperatura di idrolisi maggiore di 80°C.

Viene inoltre descritto che almeno una porzione degli ioni H^+ provengono dalla decationizzazione usando un agente a scambio ionico e almeno una porzione del flusso acido viene separata dall'agente a scambio ionico prima di idrolizzare la porzione separata del flusso acido. Viene inoltre descritto

che meno del 90% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al flusso di carica viene ottenuto da un acido oppure da acidi.

Viene inoltre descritto che il pH del flusso acido è minore di almeno 2,5. Viene anche inoltre descritto che almeno una porzione degli ioni H^+ viene ottenuta da un acido oppure da acidi aggiunti al flusso di carica oppure al flusso acido, oppure prima dell'idrolisi e/oppure durante la fase di idrolisi.

Un sale può anche venire aggiunto al procedimento e almeno una porzione del sale può venire aggiunta al flusso di carica prima di aggiungere gli ioni H^+ al flusso di carica.

La temperatura di idrolisi del flusso acido può venire mantenuta in un campo di temperatura per un tempo nel campo da 1 secondo a 4 ore e la temperatura di idrolisi può essere nel campo da 80°C a 200°C.

Viene anche descritta la concentrazione del flusso di carica e/oppure del flusso acido, quindi il flusso di carica comprende una concentrazione di xilo-oligomeri e la concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso di carica può venire aumentata prima della decationizzazione e la concentrazione

degli xilo-oligomeri nel flusso acido può venire aumentata prima dell'idrolisi.

Viene anche descritto che la concentrazione di protoni può venire aumentata in situ, in cui il procedimento comprende le fasi di

A. aumentare il numero di ioni H^+ del flusso di carica di biomassa liquida fino ad una quantità sufficiente affinché il pH del flusso di carica di biomassa liquida sia almeno 0,5 unità di pH minore del pH del flusso di carica di biomassa liquida prima dell'aggiunta degli ioni H^+ , e

B. idrolizzare il flusso di carica di biomassa liquida ad una temperatura di idrolisi maggiore di $80^{\circ}C$, in cui

C. almeno una porzione degli H^+ vengono creati aggiungendo un composto che non contiene ioni H^+ in grado di dissociarsi in acqua nel flusso di carica, ma il composto catalizza una reazione, oppure il composto stesso reagisce, con un componente(i) già presente nel flusso di carica di biomassa liquida per creare almeno una porzione degli ioni H^+ .

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

La figura 1 è uno schema di una prima realizzazione del procedimento.

La figura 2 è uno schema di una seconda rea-

lizzazione del procedimento.

La figura 3 è uno schema di una terza realizzazione del procedimento.

La figura 4 è uno schema di una quarta realizzazione del procedimento.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

La presente descrizione descrive un modo per eseguire l'idrolisi acida di un flusso di biomassa lignocellulosica portando a contatto componenti della biomassa lignocellulosica con quantità molto ridotte di acido oppure acidi convenzionali, oppure in assenza di questi. Gli acidi convenzionali sono quegli acidi che donano un protone (H^+) e reagiranno con una base per formare un sale. Gli acidi convenzionali non sono quegli acidi che creano un ambiente acido reagendo con qualche altra cosa per generare il protone, come $AlCl_3$ che reagisce con acqua per formare HCl , l'acido convenzionale reale. Come tale, il cloruro di alluminio è noto come acido di Lewis e non viene considerato un acido convenzionale per lo scopo della presente descrizione.

Questo procedimento è utile per flussi di carica ottenuti dal pre-trattamento di biomassa lignocellulosica. Questo procedimento è anche utile per l'idrolisi di pectine, come quelle che si tro-

vano in frutti come, per esempio, bucce di arancia, bucce di mela.

Si ritiene che questo procedimento agirà su qualsiasi flusso contenente zuccheri polimerici. Per esempio, l'inulina è il polimero del fruttosio. Preferibilmente, la soluzione conterrà sali non acidi, tuttavia un sale può venire aggiunto al flusso.

La biomassa di pianta pre-trattata è una carica preferita. Oltre all'amido, i tre costituenti principali in biomassa di pianta sono cellulosa, emicellulosa e lignina, che vengono comunemente indicati con il termine generico lignocellulosa. Biomassa contenente polisaccaridi è un termine generico che comprende biomasse di amido e lignocellulosiche. Quindi, alcuni tipi di cariche possono essere biomassa di pianta, biomassa contenente polisaccaridi e biomassa lignocellulosica. Per essere chiari, in questa descrizione, una biomassa lignocellulosica può contenere o meno amido.

Questo procedimento è principalmente rivolto ad una carica lignocellulosica pre-trattata.

La carica può essere priva di amido, sostanzialmente priva di amido, oppure avere un contenuto di amido di 0. L'amido, se presente, può essere mi-

nore del 75% in peso del contenuto anidro. Non vi è un campo di amido preferito, poiché non si ritiene che la sua presenza influenzi l'idrolisi della cellulosa. Campi per la quantità di amido, se presente, sono fra lo 0 e il 75% in peso del contenuto anidro, dallo 0 al 50% in peso del contenuto anidro, dallo 0 al 30% in peso del contenuto anidro e dallo 0 al 25% in peso del contenuto anidro.

Il pre-trattamento viene spesso usato per assicurare che la struttura del contenuto lignocellulosico venga resa più accessibile ai catalizzatori, come enzimi, e contemporaneamente le concentrazioni di sottoprodotti inibitori dannosi come acido acetico, furfurale ed idrossimetilfurfurale rimangano sostanzialmente basse.

Vi sono diverse strategie di pre-trattamento, molte delle quali devono ancora venire inventate. Le strategie attuali comprendono il sottoporre il materiale lignocellulosico, per esempio, a temperature fra 110 e 250°C per 1-60 minuti. I procedimenti tipici attuali sono:

Estrazione con acqua bollente.

Esplosione con vapore.

Pressoché qualsiasi pre-trattamento con successiva rimozione di inibitori di reazione.

Se viene scelto un pre-trattamento idrotermico, si preferiscono le condizioni seguenti:

Temperatura di pre-trattamento: 110-250°C, preferibilmente 120-240°C, più preferibilmente 130-230°C, più preferibilmente 140-220°C, più preferibilmente 150-210°C, più preferibilmente 160-200°C, ancora più preferibilmente 170-200°C oppure molto preferibilmente 180-200°C.

Tempo di pre-trattamento: 1-60 minuti, preferibilmente 2-55 minuti, più preferibilmente 3-50 minuti, più preferibilmente 4-45 minuti, più preferibilmente 5-40 minuti, più preferibilmente 5-35 minuti, più preferibilmente 5-30 minuti, più preferibilmente 5-25 minuti, più preferibilmente 5-20 minuti e molto preferibilmente 5-15 minuti.

Il contenuto di sostanza anidra dopo il pre-trattamento è preferibilmente almeno del 20% (peso/peso).

Le biomasse contenenti polisaccaridi secondo la presente invenzione comprendono qualsiasi materiale contenente zuccheri polimerici, per esempio in forma di amido come pure amido raffinato, cellulosa ed emicellulosa. Tuttavia, come descritto precedentemente, l'amido non è necessariamente un componente principale.

Come descritto in seguito, il procedimento descritto opera sul principio dell'idrolisi di biomassa lignocellulosica in presenza di un ambiente acido. L'idrolisi di biomassa lignocellulosica in presenza di un ambiente acido è stabilita sperimentalmente in letteratura per più tipi di biomassa lignocellulosica. Il concetto unificante essendo la presenza di zuccheri polimerici nella forma che può venire idrolizzata in ambiente acido a temperatura elevata. Quindi, sebbene gli esempi si riferiscano alle specie descritte di biomassa lignocellulosica, non vi è una ragione scientifica nota per la quale il procedimento descritto non possa funzionare su altre biomasse lignocellulosiche che contengono zuccheri polimerici noti per essere idrolizzabili in un ambiente acido (pH basso).

Tipi pertinenti di biomasse lignocellulosiche per l'idrolisi secondo la presente invenzione possono comprendere biomasse ottenute da raccolti agricoli come, per esempio, quelle contenenti grani; insilato di mais, bagassa, paglia ottenuta, per esempio, da riso, frumento, segale, avena, orzo, ravizzone, sorgo; tuberi, per esempio barbabietola, patata.

La carica di biomassa lignocellulosica provie-

ne preferibilmente dalla famiglia normalmente denominata graminacee. Il nome proprio è la famiglia nota come Poaceae oppure Gramineae nella classe Liliopsida (i monocotiledoni) delle piante da fiore. Le piante di questa famiglia vengono normalmente denominate graminacee, e comprendono il bambù. Vi sono circa 600 generi e approssimativamente 9.000-10.000 o più specie di graminacee (Kew Index of World Grass Species).

Le Poaceae comprendono grani alimentari in fiocchi e raccolti di cereali che crescono nel mondo, graminacee per prati e foraggio, e bambù. Le Poaceae hanno generalmente steli cavi denominati culmi, che sono inseriti (solidi) ad intervalli denominati nodi, i punti lungo il culmo in cui originano le foglie. Le foglie delle graminacee sono normalmente alternate, distiche (in un piano) oppure raramente a spirale, e con venatura parallela. Ciascuna foglia si differenzia in una guaina inferiore che pende dallo stelo per una certa distanza e una lama con margini normalmente interi. Le lame delle foglie di molte graminacee sono indurite con fitoliti di silice, che contribuiscono a scoraggiare gli animali da pascolo. In certe graminacee (come il gladiolo) questo rende i bordi delle lame

della graminacea sufficientemente affilati da tagliare la pelle umana. Una appendice o frangia di peli, denominata ligula, si trova alla giunzione fra la guaina e la lama, impedendo che acqua oppure insetti penetrino nella guaina.

Le lame delle graminacee crescono alla base della lama e non da punte di steli allungati. Questo punto di crescita basso è evoluto in risposta agli animali da pascolo e permette alle graminacee di venire brucate oppure falciate regolarmente senza un danno grave alla pianta.

I fiori delle Poaceae sono disposti in modo caratteristiche in spighette, ciascuna spighetta avendo uno o più fioretti (le spighette sono inoltre raggruppate in pannocchie oppure spighe). Una spighetta è costituita da due (oppure talvolta meno) brattee alla base, denominate glume, seguite da uno o più fioretti. Un fioretto è costituito dal fiore circondato dalle due brattee denominate lemma (quella esterna) e palea (quella interna). I fiori sono normalmente ermafroditi (il mais, monoico, è una eccezione) e l'impollinazione è pressoché sempre anemofila. Il perianzio è ridotto a due squame, denominate lodicule, che si espandono e contraggono per spandere il lemma e la palea; queste vengono

generalmente interpretate come sepali modificati.

Il frutto delle Poaceae è un cariosside, in cui il rivestimento dei semi è fuso alla parete del frutto e quindi non separabile da questo (come in un chicco di mais).

Vi sono tre classificazioni generali dell'ambiente di crescita presenti nelle graminacee che agiscono nel procedimento; il tipo a grappolo (anche denominato cespitoso), stolonifero e rizomatoso.

Il successo delle graminacee risiede in parte nella loro morfologia e nei procedimenti di crescita, e in parte nella loro diversità fisiologica. La maggior parte delle graminacee si suddivide in due gruppi fisiologici, usando i percorsi fotosintetici C3 e C4 per il fissaggio del carbonio. Le graminacee C4 hanno un percorso fotosintetico legato all'anatomia della foglia Kranz specializzata che le adatta in particolare ai climi caldi e ad un'atmosfera a basso contenuto di biossido di carbonio.

Le graminacee C3 vengono indicate come "graminacee della stagione fredda", mentre le piante C4 vengono considerate "graminacee della stagione calda". Le graminacee possono essere annuali oppure

perenni. Esempi di quelle della stagione fredda annuali sono frumento, segale, fienarola annuale (erba per prati annuale, *Poa annua* e avena). Esempi di quelle della stagione fredda perenni sono *dactylis glomerata*, *festuca* spp, fienarola del Kentucky e *lolium perenne*. Esempi di quelle della stagione calda annuali sono mais, sorgo del Sudan e miglio perlato. Esempi di quelle della stagione calda perenni sono erba spazzola gigante, palmarosa, graminigina capriola e *panicum virgatum*.

Una classificazione della famiglia delle graminacee che si ritiene funzioni nel procedimento riconosce 12 sottofamiglie: queste sono 1) *anomochlooideae*, una piccola stirpe di graminacee a foglia larga che comprende due generi (*Anomochloa*, *Streptochaeta*); 2) *Pharoideae*, una piccola stirpe di graminacee che comprende tre generi, comprendenti *Pharus* e *Leptaspis*; 3) *Puelioideae*, una piccola stirpe che comprende il genere africano *Puelia*; 4) *Pooideae* che comprende frumento, orzo, avena, *Bromus* e *Calamagrostis*; 5) *Bambusoideae* che comprende bambù; 6) *Ehrhartoideae* che comprende riso e riso selvatico; 7) *Arundinoideae* che comprende canna gigante e canna comune; 8) *Centothecoideae* una piccola sottofamiglia di 11 generi che talvolta è inclu-

sa nelle Panicoideae; 9) Chloridoideae comprendente *Eragrostis*, circa 350 specie, compreso teff, *Sporobolus*, approssimativamente 160 specie, *Eleusine coracana* (L.) Gaertn. e *Muhlenbergia*, circa 175 specie; 10) Panicoideae comprendenti panico, mais, sorgo, canna da zucchero, la maggior parte dei migli, fonio ed erba spazzola; 11) Micrairoideae; 12) Danthonioidieae comprendente erba della Pampa; con la Poa che è un genere di circa 500 specie di graminacee, nativa delle regioni temperate di entrambi gli emisferi.

Le graminacee agricole coltivate per i loro semi commestibili sono denominate cereali. Tre cereali comuni sono riso, frumento e mais (granoturco). Di tutti i raccolti, il 70% sono graminacee.

La canna da zucchero è la fonte principale per la produzione dello zucchero. Le graminacee vengono spesso usate per costruzioni. Impalcature formate da bambù sono in grado di sopportare venti della forza di un tifone che possono rompere impalcature in acciaio. I bambù più grandi e *Arundo donax* hanno culmi resistenti che possono venire usati in un modo simile al legname, e le radici delle graminacee stabilizzano le zolle di capanne di zolle e sterpi. *Arundo* viene usato per produrre canne per strumenti

a fiato di legno, e il bambù viene usato per numerose realizzazioni.

Quindi, una biomassa lignocellulosica preferita viene scelta dal gruppo costituito dalle graminacee. Detto in modo alternativo, la biomassa lignocellulosica preferita viene scelta dal gruppo costituito dalle piante appartenenti alla famiglia delle Poaceae oppure delle graminacee. Nella maggior parte dei casi l'amido non verrà estratto. Quindi, un'altra biomassa lignocellulosica preferita è una scelta dal gruppo costituito dalle graminacee dalle quali non è stato estratto l'amido. Detto in modo alternativo, la biomassa lignocellulosica preferita viene scelta dal gruppo costituito dalle piante appartenenti alla famiglia delle Poaceae oppure delle graminacee, il cui amido non è stato estratto. Estratto è diverso da rimosso. La pianta di mais ha la pannocchia e l'insilato di mais. La rimozione della pannocchia rimuove il componente di amido principale, ma non estrae l'amido. L'estrazione dell'amido consiste nella separazione dell'amido dalla composizione di amido cellulosico tramite un procedimento chimico oppure fisico diverso dal taglio oppure dalla macinazione.

La biomassa lignocellulosica può venire ta-

gliata in pezzi in cui il 20% (peso/peso) della biomassa è preferibilmente nel campo entro 26-70 mm, prima del pre-trattamento. Il materiale pre-trattato ha preferibilmente un contenuto di sostanza anidra superiore al 20% prima di entrare nel procedimento. Oltre a liberare i carboidrati dalla biomassa, il procedimento di pre-trattamento sterilizza e discioglie parzialmente la biomassa e contemporaneamente asporta mediante lavaggio il cloruro di potassio dalla frazione di lignina.

Le cariche pre-trattate di biomassa lignocellulosica contengono normalmente zuccheri dal 20% al 40% dei composti solubili totali; mentre dal 10% al 20% di composti diversi da zuccheri sono sali inorganici. Questi sali inorganici sono spesso i sali di cationi calcio e magnesio. Mentre possono anche essere presenti altri cationi, la presenza di cationi è utile per il procedimento.

Il flusso di carica di biomassa liquida comprenderà acqua, zuccheri che comprendono gli zuccheri monomerici e gli zuccheri oligomeri, sali che sono dissociati in anioni e cationi nel flusso di carica di biomassa liquida, opzionalmente fenoli, furfurale, oli e acido acetico. Il flusso di carica conterrà in particolare xilo-oligomeri che sono o-

ligomeri e polimeri che contengono xilosio.

In modo ideale, la concentrazione degli zuccheri totali nel flusso di carica di biomassa liquida dev'essere nel campo da 0,1 a 300 g/l, con 50 fino a 290 g/l essendo più preferiti, e 75 fino a 280 g/l ancora più preferiti, con 100 fino a 250 maggiormente preferiti. Questo implica la concentrazione degli zuccheri dalle loro concentrazioni naturali dopo il pre-trattamento.

Il procedimento previsto comprende almeno due fasi chimiche. La prima fase consiste nel creare un flusso acido da un flusso di carica di biomassa liquida. Questo viene eseguito aumentando la quantità di ioni H^+ del flusso di carica di biomassa liquida per creare il flusso acido. Dopo aver ottenuto il pH desiderato, la fase successiva consiste nell'idrolizzare gli oligosaccaridi nel flusso acido aumentando la temperatura del flusso acido fino alla temperatura di idrolisi affinché si verifichi la reazione di idrolisi creando un flusso idrolizzato. Dopo l'idrolisi, il flusso idrolizzato può venire passato ad altre operazioni unitarie per l'ulteriore trattamento.

Facendo riferimento alle figure, iniziando con la figura 1, che è una realizzazione del procedi-

mento, il primo flusso contrassegnato 1 è il flusso di carica di biomassa liquida. Il flusso contrassegnato 2 è il flusso acido. Il flusso contrassegnato 3 è il flusso idrolizzato. Il flusso contrassegnato 4 nella figura 2 è il flusso contenente i cationi aggiunti ai flussi precedenti prima oppure durante la decationizzazione. I vari punti di ingresso nel procedimento indicano più punti di ingresso possibili. Il flusso contrassegnato 5 (figura 3) contiene il composto che viene convertito oppure reagisce quando è a contatto con il flusso del procedimento e rilascia ioni H^+ nel flusso. Il flusso contrassegnato 6 (figura 4) contiene il composto che viene convertito oppure reagisce quando viene a contatto con il flusso del procedimento e rilascia ioni H^+ nel flusso. Nella realizzazione nella figura 4, il composto viene aggiunto direttamente al reattore di idrolisi. Occorre sottolineare che un acido oppure acidi possono ugualmente venire aggiunti tramite i flussi 5 e/oppure 6.

Il contenitore 10 è il contenitore di decationizzazione, con il componente 11 essendo la resina a scambio ionico. La parola pH mostra una posizione preferita in cui può venire misurato il pH. Il contenitore contrassegnato 20 è il contenitore di i-

drolisi.

Sebbene la creazione del flusso acido possa venire eseguita in qualsiasi modo che aumenti la concentrazione di ioni H^+ , una realizzazione preferita consiste nel trarre vantaggio dal contenuto di sale del flusso di carica. Per ottenere l'acidità richiesta per la fase di idrolisi, il contenuto di sali nel flusso di carica può venire ridotto mediante scambio cationico, sostituendo contemporaneamente i cationi con ioni H^+ . Sebbene i sali possano essere presenti in modo naturale nella biomassa, essi possono venire aggiunti come parte dei procedimenti di pre-trattamento oppure prima o durante la creazione del flusso acido.

Come mostrato nella sezione sperimentale, buoni risultati sono stati ottenuti concentrando il flusso di carica dopo pre-trattamento. Questa concentrazione può venire eseguita mediante rimozione di acqua. Una rimozione del 50% dell'acqua aumenta la concentrazione delle specie diverse da acqua di 2. Sebbene siano accettabili vari aumenti di concentrazione, si preferisce un aumento di almeno 2 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso di carica, con un aumento di almeno 4 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flus-

so di carica essendo più preferito e un aumento di almeno 6 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso di carica essendo molto preferito.

Il flusso acido può anche venire concentrato. Sebbene siano accettabili vari aumenti di concentrazione, si preferisce un aumento di almeno 2 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso acido, con un aumento di almeno 4 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso acido essendo più preferito e un aumento di almeno 6 volte nella concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso acido essendo molto preferito.

Il procedimento di riduzione della quantità di cationi dei sali, denominato decationizzazione, rimuove i cationi scambiandoli con ioni H^+ . Un modo in cui i cationi della soluzione possono venire sostituiti con ioni H^+ consiste nell'usare una resina a scambio ionico. Il catione può anche venire scambiato usando una membrana. Per esempio, resine di PFSA Nafion[®] della Dupont possono venire usate come resina in una colonna di scambio oppure come membrana attraverso la quale viene fatta passare la soluzione. Queste sono resine perfluorurate in forma di fluoruro di solfonile ($-SO_2F$).

Se viene usata una resina di decationizzazione (resina a scambio ionico) oppure una membrana a scambio ionico, può essere necessaria una fase addizionale di separazione di almeno una porzione del flusso acido dai mezzi di scambio ionico prima di sottoporre la porzione separata alle temperature di idrolisi. Preferibilmente, tutto il mezzo a scambio ionico viene rimosso dal flusso acido prima di idrolizzare gli oligosaccaridi nel flusso acido.

Sebbene la concentrazione dei sali presenti in modo naturale non sia così critica, occorre riconoscere che la quantità di sali presenti influenza la quantità di ioni H^+ che possono venire aumentati (aggiunti al liquido) mediante scambio ionico. La quantità di ioni H^+ determina anche il pH del flusso acido. Questi sali possono venire concentrati secondo le fasi delineate in precedenza.

Se il flusso di carica non ha sali sufficienti con cationi, si può aggiungere un sale oppure cationi in un altro modo al flusso di carica prima della creazione del flusso acido, il che comprende prima e/oppure durante la decationizzazione, e/oppure dopo la decationizzazione, o una loro combinazione. Preferibilmente, possono venire usati i sali di magnesio, calcio, sodio, potassio. Preferibil-

mente, vengono usati sali con un catione monovalente poiché il catione non danneggerà i mezzi a scambio ionico come uno ione bivalente. Lo ione associato con il sale aggiunto deve venire scelto in modo da essere utile, oppure almeno non creare problemi successivamente nel procedimento oppure nel procedimento successivo. Per esempio, il carbonato di calcio viene preferito rispetto al solfato di magnesio poiché lo zolfo è noto per causare problemi nel trattamento successivo. La figura 2 descrive alcuni dei punti in cui possono venire aggiunti questi sali addizionali.

Se non si desidera rimuovere i cationi oppure si desidera rimuovere solo una piccola quantità dei cationi, si possono aggiungere ioni H^+ addizionali al flusso. La quantità di ioni H^+ può venire aumentata mediante qualsiasi mezzo noto, comprendente l'uso di acidi, corrente elettrica, l'aggiunta di perossido di idrogeno, e l'uso di una membrana; oppure anche produzione in situ degli ioni H^+ . Naturalmente, l'esperto può non usare il procedimento di scambio ionico se desidera aumentare la quantità di ioni H^+ senza rimuovere cationi. L'aggiunta di una piccola quantità di acido è rappresentata nella figura 3.

L'aumento della quantità di ioni H^+ , o protoni, in situ può venire eseguito aggiungendo un composto che non contiene ioni H^+ in grado di dissociarsi in acqua, ma piuttosto catalizza una reazione, oppure il composto stesso reagisce con un componente(i) già presente nel flusso di carica di biomassa liquida. Per esempio, $AlCl_3$ non contiene ioni H^+ . Tuttavia, quando aggiunto al flusso di carica di biomassa liquida, $AlCl_3$ reagirà con l'acqua nel flusso di carica di biomassa liquida per formare $Al(OH)_3$ e HCl , creando così lo ione H^+ . In questo modo, la quantità degli ioni H^+ viene aumentata senza aggiungere ioni H^+ al flusso di carica di biomassa liquida. Questa realizzazione è mostrata nella figura 4, in cui il cloruro di alluminio può venire aggiunto mediante il flusso 6.

Nel caso di decationizzazione, il pH del flusso decationizzato diventa minore del pH della carica. Il pH che può venire ottenuto con la decationizzazione dipende dalla concentrazione iniziale di cationi nel liquido di carica, dai cationi aggiunti al flusso, dalla capacità di scambio ionico della resina, dalla velocità specifica attraverso la resina e della temperatura di esposizione.

Quindi, la decationizzazione può verificarsi a

una temperatura nel campo da 5°C a 60°C, per un tempo sufficiente per diminuire il pH del flusso di carica di biomassa liquida ad almeno 0,5 unità, con 1,0 unità essendo più preferibili, e 1,25 essendo molto preferibili.

Per una reazione di idrolisi ragionevole, un pH del flusso acido inferiore ad almeno 3,0 è molto efficiente. Quindi, il pH del flusso acido deve essere minore di 3,0, più preferibilmente minore di 2,5, più preferibilmente minore di 2,0, più preferibilmente minore di 1,5, e ancora più preferibilmente minore di 1,39. Più preferito è minore di 1,2, con minore di 1,0 essendo anche preferito. Una persona di ordinaria esperienza è a conoscenza che il pH ha un limite teorico inferiore di fino a, ma non comprendete, 0, quindi ciascuno dei numeri precedenti può venire espresso come il limite superiore del pH del flusso acido, con il pH essendo maggiore di, ma non comprendente, 0,0.

Quando viene raggiunto il pH desiderato, il flusso acido viene idrolizzato (contenitore 20) aumentando la temperatura del flusso acido fino ad una temperatura di idrolisi maggiore di 80°C, e preferibilmente nel campo da 80°C a 200°C. Altri campi sono da 80°C a 180°C, da 100°C a 180°C, da

95°C a 180°C, da 120°C a 180°C e da 120°C a 170°C quello maggiormente preferito. La temperatura di idrolisi viene mantenuta per un tempo sufficiente per idrolizzare i componenti (oligosaccaridi) fino al grado desiderato. Come mostrato nella sezione sperimentale, il tempo per l'idrolisi può essere ridotto come meno di 1 secondo. Come mostrato nella sezione sperimentale è possibile ottenere rese dell'idrolisi prossime al 95%, senza aggiunta di alcun acido nel flusso, e riducendo significativamente i prodotti di degradazione.

La parola acido indica acido omogeneo che è un composto che si dissocia in acqua per diventare almeno parzialmente solubile e così facendo dona almeno un protone $[H^+]$. Sebbene una certa quantità di acido possa venire aggiunta al procedimento, la quantità di acido aggiunta deve essere tale che la quantità degli ioni H^+ ottenuti dall'acido oppure dagli acidi in combinazione sia inferiore all'80% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al procedimento, indipendentemente dalla posizione di aggiunta. Oltre a dissociarsi con acqua, l'acido reagirà con una base per formare un sale. Sebbene si preferisca avere meno dell'80% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al procedimento ottenuta da

un acido o acidi, meno del 90% è ancora più preferito, con meno del 95% essendo un altro livello preferito, con nessuna quantità di ioni H^+ aggiunti al procedimento essendo ottenuta da un acido oppure acidi essendo quella maggiormente preferita; indipendentemente dalla posizione di aggiunta.

Un modo per ottenere questi livelli consiste nell'aggiungere gli ioni H^+ almeno in parte, se non tutti, dal gruppo scelto dalla decationizzazione e dalla generazione in situ. È stato osservato che minore è il pH del flusso acido, minori sono la temperatura e il tempo necessari per l'idrolisi. Poiché il pH è una misura logaritmica, si ritiene che la relazione del pH inferiore non sia lineare con la temperatura ed il tempo ridotti. I risultati finora indicano che è il tempo alle temperature di idrolisi maggiori ($>120^\circ C$) che deve venire minimizzato in modo da mantenere al minimo i prodotti di degradazione.

In questo modo, l'uso di quantità tradizionalmente elevate di acido oppure acidi usati nella fase di idrolisi viene evitato, permettendo il passaggio da un trattamento piuttosto severo ad uno completamente blando e il consumo di acido usato può venire ridotto alla quantità necessaria per ri-

generare la resina cationica (oppure non usato del tutto). L'acido viene quindi recuperato in un flusso separato e quindi eliminato più facilmente.

Contemporaneamente, il flusso idrolizzato finale è un liquido più pulito, contenente pressoché esclusivamente zuccheri monomerici, un basso contenuto di sali e una bassa quantità di prodotti di degradazione che possono ostacolare le successive trasformazioni chimiche oppure biologiche degli zuccheri.

Parte sperimentale

La carica degli esperimenti è stata ottenuta dal pre-trattamento di Arundo Donax mediante imbibizione in acqua a 155°C per 117 minuti. Nella prima serie di esperimenti, i solidi sono stati rimossi e i solidi sospesi sono stati rimossi mediante nanofiltrazione.

Il liquido pre-trattato di partenza conteneva xilo-oligomeri (47 g/l (47,3)) e gluco-oligomeri (18 g/l (17,7)), aveva una composizione mostrata nella tabella 1 con un pH di 3,94.

Come primo controllo, il flusso pre-trattato, ma non decationizzato, è stato mantenuto a 150°C per 60 minuti. Dopo questo trattamento di autoidrolisi, la composizione del campione era pressoché

uguale a quella iniziale. Questo indica che il flusso pre-trattato non subisce autoidrolisi, ma necessita di un catalizzatore oppure condizioni differenti.

Il flusso filtrato ottenuto dal pre-trattamento blando della biomassa (vedere composizione nella tabella 1) è stato decationizzato usando una colonna di vetro contenente 400 ml di resina cationica in forma acida (Relite RPS, disponibile da) con una portata di 4 BV/h (volume del letto/ora).

Il flusso decationizzato risultante conteneva il 15% dei cationi iniziali (85% rimossi) e il pH risultante era 0,96. Inoltre, circa il 23% dei composti solubili sconosciuti di partenza è stato rimosso. Il pH più basso finora ottenuto con la decationizzazione era 0,89.

I test di idrolisi a 121°C sono stati eseguiti in una autoclave, mentre i test di idrolisi a 150°C e 170°C sono stati eseguiti in un reattore Parr.

Tutti i risultati degli esperimenti eseguiti sono riportati nella tabella seguente, e gli effetti dell'idrolisi sono mostrati nei grafici corrispondenti alla tabella 2.

TABELLA 1. COMPOSIZIONI DEL FLUSSO DI CARICA E RISULTATI DEGLI ESEMPI COMPARATIVI

	Flusso di carica dopo na- nofiltra- zione		Flusso di carica de- cationiz- zato		Autoidro- lisi del flusso di carica CE-1		Idrolisi mediante aggiunta di acido CE-2		Idrolisi mediante aggiunta di acido CE-3
Tempo di idrolisi (minuti)	----		----		60		30		30
Temperatura di idrolisi (°C)	----		----		150		121		121
pH prima dell'idrolisi	3,94		0,96		3,94		1,05		0,73
pH dopo l'idrolisi					3,93		1,12		0,71
Acido solfo- rico aggiun- to (% peso/							1,50		4,10
so/peso)									
Glucosio (g/l)	0,7		1,1		0,8		2,5		15,1
Xilosio (g/l)	5,5		6,2		5,6		14,8		48,1
5-HMF (g/l)	0,5		0,3		0,6		0,7		0,3
Furfurale (g/l)	1,6		0,9		1,6		2,9		2,5
Glucoligomeri (g/l)	17,7		18,6		17,6		16,9		4,6
Xiloligomeri (g/l)	47,3		48,8		47,4		38,2		5,3

Acetili solubili (g/l)		2,7	3,2	2,1	1,2
Altri compo- sti solubili (g/l)	86,9	68,2	77,7	45,9	64,2
[H ⁺] g-mole H ⁺ /l prima dell'idrolisi	0,0001			0,089	0,186
[H ⁺] g-mole H ⁺ /l dopo l'idrolisi				0,076	0,195
Cationi monovalenti (g/l)	1,8	0,2	non misu- rati		
Cationi bi- valenti (g/l)	1,9	0,6	non misu- rati		

TABELLA 2. RISULTATI DELL'IDROLISI DEGLI ESEMPI
COMPARATIVI A-E.

	WE-A	WE-B	WE-C	WE-D	WE-E
Tempo dell'idrolisi (minuti)	0,0001*	20	27	30	30
Temperatura dell'idrolisi (°C)	150	150	170	121	121
pH prima dell'idrolisi	0,96	0,96	0,96	0,96	0,73
pH dopo l'idrolisi	1,12	1,02	1,04	0,99	0,85
Acido solforico aggiunto (% peso/ peso)	0	0	0	0	1,23
Glucosio (g/l)	14,7	18,8	16,9	5,9	16,1
Xilosio (g/l)	55,6	50,9	35,1	48,3	53,7

5-HMF (g/l)	0,4		1,2		1,7		0,3		0,5
Furfurale (g/l)	1,2		3,9		8,0		0,9		2,0
Gluco-oligomeri (g/l)	4,2		1,6		1,6		12,4		5,1
Xilo-oligomeri (g/l)	0,0		0,4		0,0		6,4		0,4
Acetili solubili (g/l)	0,2		0,1		0,0		0,7		0,5
Altri composti solubili (g/l)	68,0		55,5		61,6		71,4		66,8
Protoni liberi totali calcolati dal pH [H ⁺] g-mole H ⁺ /l prima e dopo l'idrolisi	0,110 0,076		0,110 0,095		0,110 0,091		0,110 0,102		0,186 0,141
Protoni da acido solforico									

Nota: 0,0001 minuti indica che la temperatura è stata portata a 150°C e immediatamente abbassata nuovamente indicando che, dato il comportamento di riscaldamento del sistema, il liquido è stato sottoposto ad una temperatura fra 120 e 150°C per un totale di 7 minuti.

* Nel campione E, acido solforico è stato aggiunto alla soluzione fino a quando è stato raggiunto un pH di 0,73 corrispondente ad una concentrazione di acido solforico dell'1,23% (peso/peso). Si può calcolare per differenza la quantità di aumento degli ioni H⁺ per effetto della decationizzazione e quanto sia dovuto all'aggiunta dell'acido

solforico.

La serie di esperimenti successiva è stata eseguita usando un flusso di carica di paglia di frumento, imbibita in acqua a 155°C, per 72 minuti senza nanofiltrazione.

Il flusso è stato concentrato rimuovendo il 50% dell'acqua prima della decationizzazione e un altro 50% in peso dopo decationizzazione. Il pH prima dell'idrolisi era 0,93. Questa analisi è mostrata nella tabella 3.

TABELLA 3. APPLICAZIONE DEL PROCEDIMENTO A PAGLIA DI FRUMENTO

	Flusso di carica prima dell'idrolisi	Flusso di prodotto dopo l'idrolisi WE - F
Tempo di idrolisi (minuti)		0,0001* (vedere nota precedente)
Temperatura di idrolisi (°C)		142
pH prima dell'idrolisi	0,93	0,93
pH dopo l'idrolisi		0,88
Acido solforico aggiunto (% peso/peso)	0	0
Glucosio (g/l)	2,5	36,3
Xilosio (g/l)	16,5	91,6
5-HMF (g/l)	0,2	0,7
Furfurale (g/l)	0,0	2,2

Gluko-oligomeri (g/l)	35,1	7,4
Xilo-oligomeri (g/l)	79,0	11,6
Acetili solubili (g/l)	2,4	1,5
Altri composti solubili (g/l)	68	49

La serie successiva di esperimenti è stata eseguita su flussi concentrati. La tabella 4 mostra gli effetti della concentrazione dei flussi come indicato nella tabella. La tabella 5 mostra la conversione per idrolisi in percentuale, stabilendo l'efficacia del procedimento descritto.

TABELLA 4. RISULTATO DI VARIE FASI DI CONCENTRAZIONE

	WE-H	WE-I	WE-J	WE-K	WE-L
Tempo di idrolisi (minuti)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Temperatura di idrolisi (°C)	153	124	150	151	149
pH prima dell'idrolisi	0,83	0,83	0,83	0,83	0,54
pH dopo l'idrolisi	0,90	0,97	0,96	0,95	0,62
Concentrazione prima della decationizzazione	2x	2x	2x	2x	nessuna
Concentrazione dopo la decationizzazione	2x	2x	3x	4x	8x
Concentrazione prima dell'idrolisi					
Glucosio (g/l)	1,3	1,3	3,8	2,0	1,9
Xilosio (g/l)	4,6	4,6	11,0	11,9	11,1
5-HMF (g/l)	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
Furfurale (g/l)	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
Gluko-oligomeri (g/l)	39,3	39,3	70,9	99,1	100,5
Xilo-oligomeri (g/l)	39,6	39,6	73,1	105,9	104,1

Acetili solubili (g/l)	61,9		61,9		143,3		182,4		169,8
Altri composti solubili (g/l)	6,1		6,1		14,1		0,0		22,6
Concentrazione dopo l'idrolisi									
Glucosio (g/l)	34,2		16,5		52,5		55,0		56,8
Xilosio (g/l)	41,3		43,6		71,3		65,4		60,9
5-HMF (g/l)	1,2		0,4		1,8		3,9		2,2
Furfurale (g/l)	2,8		0,5		5,3		14,6		9,1
Gluco-oligomeri (g/l)	11,1		24,2		41,0		51,0		8,3
Xilo-oligomeri (g/l)	9,6		7,0		29,0		29,1		7,7
Acetili solubili (g/l)	3,2		0,9		6,3		8,1		3,3
Altri composti solubili (g/l)	65,6		82,6		116,2		165,6		97,5

TABELLA 5. RESE PERCENTUALI DI DERIVATI DI XILOSIO
E GLUCOSIO DA ARUNDO DONAX

	RESE DI DERIVATO DI XILOSIO (% del totale)				RESE DI DERIVATO DI GLUCOSIO (% del totale)		
	Monomero	Oligomero	Prodotti di degradazione		Monomero	Oligomero	Prodotti di degradazione
Auto-idrolisi CE-1		100				100	
CE-2	18	78	4		7	91	2
CE-3	86	11	3		75	25	
WE A	94	1	5		72	27	1
WE B	89		10		85	8	7
WE C	58		42		76	8	16
WE D	83	15	2		24	65	12
WE E	98		2		65	22	13
WE-F (media di prove)	90,3	6,4	3,3		81,6	16,9	1,6

multiple)								
WE-H		70,7	8,3	21,0		70,7	2,8	26,5
WE-I		81,8	1,4	16,8		35,8	0,4	63,8
WE-J		59,5	8,1	32,4		50,7	2,0	47,3
WE-K		49,4	20,7	30,0		46,3	4,4	49,3
WE-L		70,7	8,3	21,0		70,7	2,8	26,5

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'idrolisi di oligosaccaridi presenti in un flusso di carica di biomassa liquida ottenuto da una biomassa lignocellulosica pre-trattata, in cui il procedimento comprende le fasi di

A. creare un flusso acido dal flusso di carica di biomassa liquida aumentando il numero di ioni H^+ nel flusso di carica di biomassa liquida fino ad una quantità sufficiente affinché il pH del flusso acido sia almeno 0,5 unità di pH minore del pH del flusso di carica di biomassa liquida prima dell'aggiunta degli ioni H^+ , in cui meno dell'80% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al flusso di carica viene ottenuto da un acido oppure da acidi, e

B. idrolizzare il flusso acido aumentando la temperatura del flusso acido fino ad una temperatura di idrolisi maggiore di 80°C.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui almeno una porzione degli ioni H^+ provengono dalla decationizzazione usando un agente di scambio ionico e almeno una porzione del flusso acido viene separata dall'agente di scambio ionico prima di idrolizzare la porzione separata del flusso acido.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui meno del 90% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al flusso di carica viene ottenuto da un acido oppure da acidi.

4. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui il pH del flusso acido è minore di almeno 2,5.

5. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, in cui almeno una porzione degli ioni H^+ viene ottenuta da un acido aggiunto al flusso di carica oppure al flusso acido, oppure ad entrambi, prima dell'idrolisi.

6. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, in cui meno del 25% della quantità totale di ioni H^+ aggiunti al procedimento proviene da un acido oppure da acidi.

7. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui almeno una porzione degli ioni H^+ viene ottenuta da un acido oppure da acidi aggiunti al flusso acido durante la fase di idrolisi.

8. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, in cui un sale viene aggiunto al procedimento.

9. Procedimento secondo qualsiasi delle ri-

vendicazioni 1 a 8, in cui almeno una porzione del sale viene aggiunta al flusso di carica prima di aggiungere gli ioni H^+ al flusso di carica.

10. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 9, in cui la temperatura del flusso acido viene mantenuta nel campo di temperatura di idrolisi per un tempo nel campo da 1 secondo a 4 ore.

11. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10, in cui la temperatura di idrolisi è nel campo da 80°C a 200°C.

12. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 11, in cui il flusso di carica comprende una concentrazione di xilo-oligomeri e la concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso di carica viene aumentata prima della decationizzazione.

13. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 12, in cui il flusso acido comprende una concentrazione di xilo-oligomeri e la concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso acido viene aumentata prima dell'idrolisi.

14. Procedimento per l'idrolisi di oligosaccaridi presenti in un flusso di carica di biomassa lignocellulosica liquida ottenuto da biomassa

pre-trattata, in cui il procedimento comprende le fasi di

A. aumentare il numero di ioni H^+ nel flusso di carica di biomassa liquida fino ad una quantità sufficiente affinché il pH del flusso di carica di biomassa liquida sia almeno 0,5 unità di pH minore del pH del flusso di carica di biomassa liquida prima dell'aggiunta degli ioni H^+ , e

B. idrolizzare il flusso di carica di biomassa lignocellulosica liquida ad una temperatura di idrolisi maggiore di $80^{\circ}C$, in cui

C. almeno una porzione del numero aumentato di ioni H^+ viene creata in situ aggiungendo un composto che non contiene ioni H^+ in grado di dissociarsi in acqua nel flusso di carica, e il composto catalizza una reazione, oppure il composto stesso reagisce, con un componente(i) già presente nel flusso di carica di biomassa lignocellulosica liquida per creare almeno una porzione degli ioni H^+ .

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui la temperatura di idrolisi è nel campo da $80^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$.

16. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni 14 a 15, in cui il flusso di carica comprende una concentrazione di xilo-oligomeri e la

concentrazione degli xilo-oligomeri nel flusso di
carica viene aumentata prima dell'idrolisi.

RIVENDICAZIONI

I0146355

1. A process for the hydrolysis of oligosaccharides present in a liquid biomass feed stream derived from pre-treated ligno-cellulosic biomass, wherein the process comprises the steps of

A. Creating an acidic stream from the liquid biomass feed stream by increasing the number of H^+ ions to the liquid biomass feed stream in an amount sufficient so that the pH of the acidic stream is at least 0.5 pH units less than the pH of the liquid biomass feed stream prior to the addition of the H^+ ions wherein less than 80% of the total amount of H^+ ions added to the feed stream are derived from an acid or acids, and

B. Hydrolyzing the acidic stream by increasing the temperature of the acidic stream to a hydrolysis temperature greater than 80 °C.

2. The process according to claim 1, wherein the at least a portion of the H^+ ions come from deacetylation using an ion exchange agent and at least a portion of the acidic stream is separated from the ion exchange agent before hydrolyzing the separated portion of the acidic stream.

3. The process according to claims 1 and 2, wherein less than 90% of the total amount of H^+

ions added to the feed stream are derived from an acid or acids.

4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the pH of the acidic stream is less than at least 2.5.

5. The process according to any of claims 1 to 4, wherein at least a portion of the H^+ ions is derived from an acid added to either the feed stream or the acidic stream, or both prior to hydrolysis.

6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein less than 25% of the total amount of H^+ ions added to the process come from an acid or acids.

7. The process according to any of claims 1 to 6, wherein at least a portion of the H^+ ions is derived from an acid or acids added to the acidic stream during the hydrolysis step.

8. The process according to any of claims 1 to 7, wherein a salt is added to the process.

9. The process according to any of claims 1 to 8, wherein at least a portion of the salt is added to the feed stream prior to adding the H^+ ions to the feed stream.

10. The process according to any of claims 1 to 9, wherein the temperature of the acidic stream is

maintained in the hydrolysis temperature range for a time within the range of 1sec to 4 hours.

11. The process according to any of claims 1 to 10, wherein the hydrolysis temperature is within the range of 80 °C to 200 °C.

12. The process according to any of claims 1 to 11, wherein the feed stream comprises a concentration of xyloligomers and the concentration of the xyloligomers in the feed stream is increased prior to decationization.

13. The process according to any of claims 1 to 12, wherein the acidic stream comprises a concentration of xyloligomers and the concentration of the xyloligomers in the acidic stream is increased prior to hydrolysis.

14. A process for the hydrolysis of oligosaccharides present in a liquid ligno-cellulosic biomass feed stream derived from pre-treated biomass, wherein the process comprises the steps of

A. increasing the number of H^+ ions to the liquid biomass feed stream in an amount sufficient so that the pH of the liquid biomass feed stream is at least 0.5 pH units less than the pH of the liquid biomass feed stream prior to the addition of the H^+ ions, and

B. Hydrolyzing the liquid ligno-cellulosic biomass feed stream at a hydrolysis temperature greater than 80 °C wherein,

C. at least a portion of the increased number of H^+ ions is created in-situ by adding a compound which does not contain H^+ ions capable of dissociating in water to the feed stream, and the compound catalyzes a reaction, or the compound itself reacts, with component(s) already present in the liquid ligno-cellulosic biomass feed stream to create at least a portion of the H^+ ions.

15. The process according to claim 14, wherein the hydrolysis temperature is within the range of 80 °C to 200 °C.

16. The process according to any of claims 14 to 15, wherein the feed stream comprises a concentration of xyloligomers and the concentration of the xyloligomers in the feed stream is increased prior to hydrolysis.

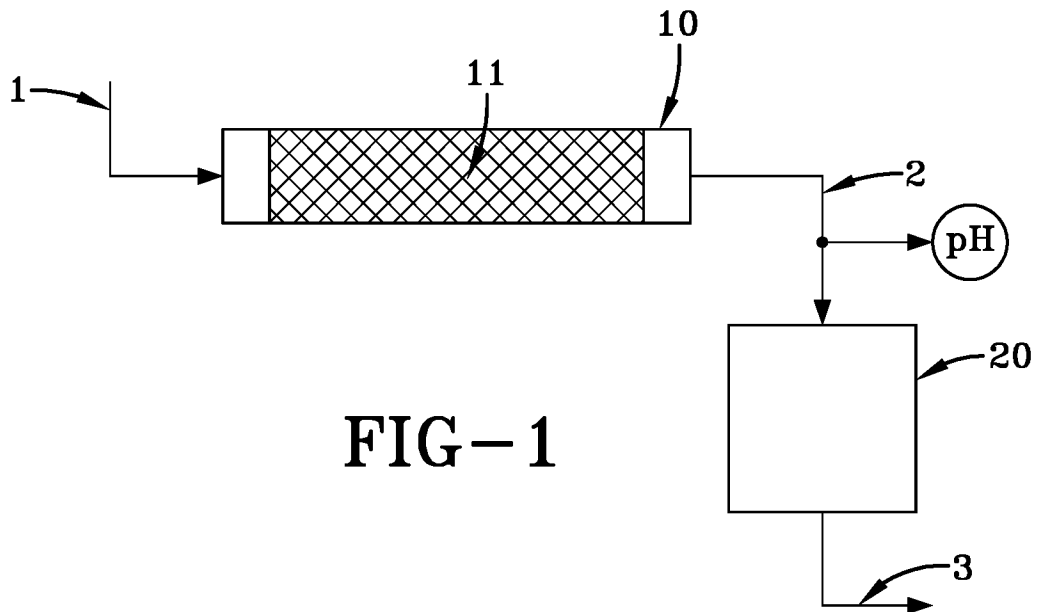


FIG-1

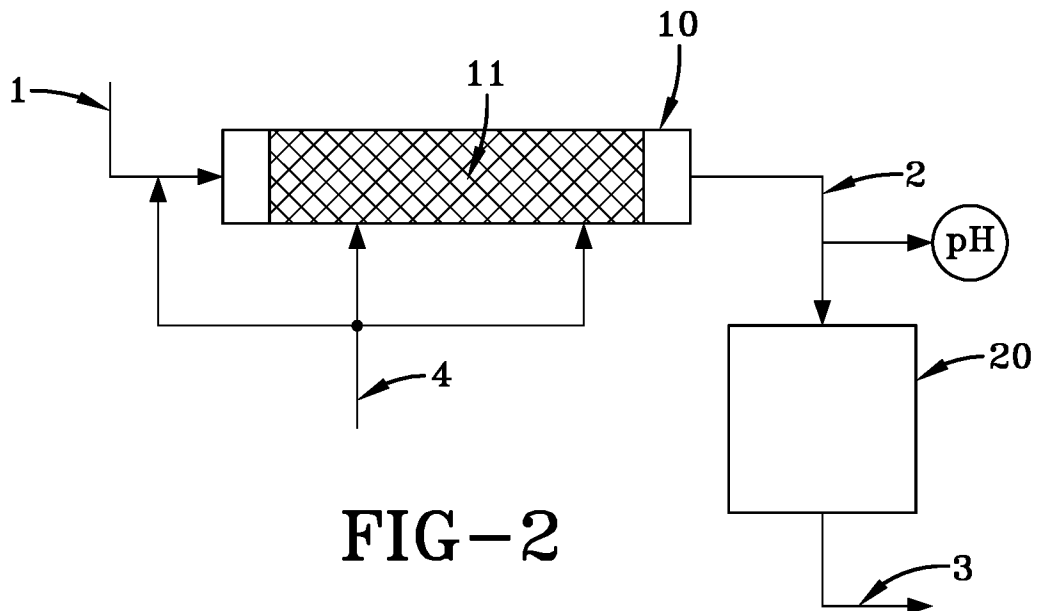


FIG-2

