

cm



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062833- -00000-0000

Fecha: 2014-03-25 14:51:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 82

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO HIDROLISIS ACIDICA DE BIOMASA LIGNOCELULOSICA
CON USO MINIMO DE UN CATALIZADOR DE ACIDO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C13K 1/02 (2006.01)

71. SOLICITANTE BIOCHEMTEX S.P.A

DOMICILIO TORTONA (ALESSANDRIA) ITALIA.

74. APODERADO JESÚS R. MÉNDEZ

22. BOGOTÁ, D. C., MAZO 25 DE 2014.



No. 14-062833- -00000-0000

Fecha: 2014-03-25 14:51:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEI/II Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8182

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/066263	Fecha 21.08.2012
Publicación Internacional No.		WO2013/026849	Fecha 28.02.2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
HIDRÓLISIS ACÍDICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON USO MÍNIMO DE UN CATALIZADOR DE ÁCIDO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C13K 1/02 (2006.01)			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
		Biochemtex S.p.A	
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: Strada Ribrocca 11 I-15057 Tortona (Alessandria) (IT)		No. TELÉFONO - 6235828	
CIUDAD: Tortona (Alessandria)		CORREO ELECTRÓNICO - notificaciones@wolfmendez.com	
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O	
PAÍS DE RESIDENCIA: Italia		LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. RIVAS TORRES		Beatriz	Italiana
2. MARRONE		Michelle	Italiana
3. BOZZANO		Irene	Italiana
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO: notificaciones@wolfmendez.com			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Italia		Arenzano (Genova)	Via Terrarossa 37 I-16011 Arenzano (Genova) (IT)
2. Italia		Novi Ligure (Alessandria)	Via Caduti del Lodolino 6 I-15067 Novi Ligure (Alessandria) (IT)
3. Italia		Genova	Via Sapello 15A-20 I-16157 Genova (IT)
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
Méndez Bermúdez		Jesús M.	C.C. 13.491.525 T.P. 99.678
DIRECCIÓN	Calle 83 A No. 23 - 90		No. TELÉFONO 6235828
CIUDAD	Bogotá D.C.		CORREO ELECTRÓNICO notificaciones@wolfmendez.com
PAÍS	Colombia		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. Italia		IT	TO2011A000773	2011/08/24
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO		N°	Fecha
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
Jesús M. Méndez Bermúdez				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.		
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 16		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas		
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas		
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.		
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		
		Universidades públicas o privadas		
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación		
		Entidades sin ánimo de lucro		
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.		
		☐ Hoja de información complementaria.		
		☐ Otros, especificar		
		14. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.		
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.		
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.		
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención			FECHA DE PRESENTACIÓN Marzo 25 de 2014	
☐ Patente de Modelo de Utilidad				
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE Biochemtex S.p.A	IDENTIFICACIÓN	TIPO
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA 2. Italia		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD Tortona (Alessandria)	DIRECCIÓN Strada Ribrocca 11 I-15057 Tortona (Alessandria) (IT)
TELÉFONO 2.6235828		FAX 6235828 Ext. 123	E-MAIL notificaciones@wolfmendez.com	NACIONALIDAD Italia
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS 6. RIVAS TORRES		NOMBRE Beatriz	NACIONALIDAD Italiana	
7. MARRONE		Michelle	Italiana	
8. BOZZANO		Irene	italiana	
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN 6 Vía Terrarossa 37 I-16011 Arenzano (Genova) (IT)		CIUDAD Arenzano (Genova)	DEPART./ESTADO	PAÍS RESIDENCIA Italia
7 Vía Caduti del Lodolino 6 I-15067 Novi Ligure (Alessandria) (IT)		Novi Ligure (Alessandria) (IT)		Italia
8 Vía Sapello 15A-20 I-16157 Genova (IT)		Genova (IT)		Italia
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN 4. Italia		CÓDIGO PAÍS IT	NÚMERO TO2011A000773	FECHA (AAAA/MM/DD) 2011/08/24

GÓMO DILIGENCIAR EL PETITORIO PCT

Este formulario debe ser diligenciado únicamente por el (los) solicitante(s) que desea entrar en Colombia a la Fase Nacional en virtud del Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PCT).

1. TIPO DE SOLICITUD

Marcar en la casilla correspondiente si se trata de una solicitud internacional de Patente de Invención o de Patente de Modelo de Utilidad. Únicamente se acepta una opción por cada solicitud. Indique si la solicitud se tramitó bajo el Capítulo I o el Capítulo II

2. DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT

Indique el número asignado como Solicitud Internacional por la Oficina receptora y la fecha de presentación de la solicitud. Además, indique el número y la fecha de la publicación internacional.

3. TÍTULO DE LA INVENCION

Defina en forma breve y precisa el nombre técnico de la invención que deberá ser congruente con las reivindicaciones y la descripción. El título no debe referirse a marcas ni nombres comerciales. Máximo 200 caracteres.

4. CIP (Clasificación Internacional de Patentes)

Indique las clasificaciones que aparecen en la publicación internacional.

5. SOLICITANTE (S)

Si existieran más solicitantes, utilícese las hojas de información complementaria.

- Apellidos o Razón Social.

En el caso de ser el solicitante una persona natural, indíquese los dos apellidos.

En el caso de ser el solicitante una persona jurídica indíquese la razón social completa de ésta.

- Nombre.

Llénese únicamente para personas naturales.

- Identificación.

Solo para solicitantes nacionales: Las personas naturales indicarán su C.C. (cédula de ciudadanía) y las personas jurídicas indicarán el NIT (Número de Identificación Tributaria).

- Tipo de solicitante.

Las personas jurídicas habrán de contestar con un dígito: [1] Microempresa: menos de 10 trabajadores, activos totales inferiores a 501 salarios mínimos legales vigentes. [2] Pequeña empresa. Entre 11 y 50 trabajadores, activos totales mayores a 501 y menores a 5.001 salarios mínimos mensuales vigentes. [3] Mediana empresa: personal entre 51 y 200 trabajadores, activos totales entre 5.001 y 15.000 salarios mínimos mensuales legales vigentes. [4] La empresa no es PYME. Si la persona jurídica no es empresa, indicar [5] Institución educativa (universidad, colegio, instituto, etc.). [6] Centro de investigación. [7] Si es persona natural.

6. DATOS DEL SOLICITANTE

Los datos indicados en esta sección, servirán para las posibles comunicaciones que la SIC realice, en caso de que la tramitación no se haga por intermedio de un representante o apoderado.

- Dirección, ciudad, departamento/estado/provincia y país de residencia.

Indíquese los datos completos de localización. Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI). En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

- Nacionalidad.

Indíquese la nacionalidad del solicitante. En caso de ser una persona jurídica, indíquese el lugar de constitución.

Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

e-mail: Indicar claramente el correo electrónico con el fin de establecer comunicación.

7. INVENTORES

Indicar Apellidos, nombre y nacionalidad del inventor o inventores (deben ser personas naturales) en las casillas correspondientes. En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

8. DATOS DE LOS INVENTORES

- Dirección, ciudad, departamento/estado/provincia y país de residencia.

Indicar los datos completos de localización. Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

9. REPRESENTANTE O APODERADO

Si la solicitud la presenta una persona natural sin apoderado, no debe diligenciarse esta sección.

Si la solicitud la presenta una persona jurídica sin apoderado, debe diligenciarse esta sección indicando el nombre del representante legal. Deberá anexarse el documento que acredite la existencia y representación legal.

Si la solicitud se presenta a través de apoderado, debe diligenciarse esta sección indicando el nombre del abogado que adelantará la actuación administrativa. Deberá anexarse el poder.

Número de Protocolo: En caso de haber presentado poder general y tiene un número de protocolo asignado por favor escribirlo.

10. DECLARACIÓN DE PRIORIDAD

Si el solicitante reclamó prioridad en la Solicitud Internacional indicar: - País de origen.

Indique el país donde se presentó por primera vez la solicitud. Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

- Número.

Indique el número asignado a la solicitud en el país del que se reivindica prioridad.

- Fecha (AAAA/MM/DD).

Indique la fecha de solicitud en el país del que se reivindica prioridad.

En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

11. DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS

Marcar "SI" cuando la invención fue desarrollada a partir de recursos genéticos o recursos biológicos de los que cualesquiera de los países miembros de la Comunidad Andina (Bolivia, Colombia, Ecuador y Perú) es país de origen y anexar el contrato de acceso emitido por la Autoridad Nacional Competente (Ministerio del Medio Ambiente para Colombia).

12. DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Si la invención fue desarrollada usando conocimiento tradicional asociado a recursos genéticos o recursos biológicos de comunidades indígenas, afrodescendientes o locales de países miembros de la Comunidad Andina, debe anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional emitido por la comunidad.

14. COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO

Indique el número y fecha del recibo de pago de la tasa establecida o del pago electrónico. El comprobante de pago deberá anexarse.

15. FIRMA

Escribir el nombre completo y la firma de la persona que solicita la concesión de la patente.

Si se actúa a través de abogado la firma deberá ser la del apoderado; si actúa directamente una persona jurídica la firma deberá ser la del representante legal y si actúa directamente una persona natural ésta deberá firmar la solicitud.

16. RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD

La documentación de la solicitud deberá presentarse en el orden que viene la relación de documentos, primero la documentación técnica y luego la documentación jurídica.

Señale en las casillas correspondientes a los documentos que acompañarán la solicitud e indíquese los números de folios y el número de reivindicaciones que correspondan.

OTROS : LISTADO SE SECUENCIAS

Si la solicitud contiene listado de secuencias aminoácidos y/o secuencias nucleótidos, estas deben suministrarse también en formato digital (CD o DVD con listado de secuencias en archivo de texto alfanumérico)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
PATENTE PCT	☒	MODELO DE UTILIDAD	☐
		DISEÑO INDUSTRIAL	☐
SOLICITANTE/S, RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES Biochemtex S.p.A			
DOMICILIO	Tortona, Alessandria (Italia)		
APODERADO	JESUS M. MÉNDEZ BERMÚDEZ		
TITULO	HIDRÓLISIS ACÍDICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON USO MÍNIMO DE UN CATALIZADOR DE ÁCIDO		
	CLASIFICACION		
EXPEDIENTE No.	FECHA DE SOLICITUD	Marzo 25 de 2014	ROLLO MICROFILM
CERTIFICADO No.	FECHA DE CONCESION		VIGENCIA DESDE HASTA
PRORROGA			
TRASPASO A			
INVENTOR (ES)	RIVAS TORRES, Beatriz		
	MARRONE, Michelle		
	BOZZANO, Irene		
OTROS			

	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN	
	☒ Patente de Invención	☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT
(21) No. De solicitud:	(51) int. Cl: C13K 1/02 (2006.01)	
(22) Fecha de solicitud: Marzo 25 de 2014	(71) Solicitante: Biochemtex S.p.A	
(30) Prioridad: Si	(72) Interventor (es):	
(31) No. Prioridad: TO2011A000773	1. RIVAS TORRES, Beatriz	
(32) Fecha: 2011/08/24	2. MARRONE, Michelle	
(33) Pais: Italia (IT)	3. BOZZANO, Irene	
	(74) Apoderado (s): JESÚS M. MÉNDEZ BERMÚDEZ	
(54) Título: HIDRÓLISIS ACÍDICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON USO MÍNIMO DE UN CATALIZADOR DE ÁCIDO		
<i>Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT</i>		
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional: Marzo 25 de 2014.		
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: Fecha: 21.08.2012 No. de solicitud PCT: PCT/EP2012/066263	(87) Publicación internacional Fecha: Fecha (28.02.2013) No. Publicación: WO2013/026849	

Resumen:

La presente descripción describe un proceso de producción de una corriente de azúcar monomérica, con adición de ácido poca o sin adición, de una solución de azúcar oligomérica utilizando las características intrínsecas de la biomasa vegetal ligeramente pretratada o ligno-celulósica, a saber la presencia de sales que ocurren naturalmente. Esto se logra mediante la disminución del pH de la solución de azúcar de oligómero con adición de ácido poca o nada y luego la exposición de la biomasa con el pH disminuido a una temperatura elevada mayor a 80°C durante un tiempo suficiente para hidrolizar los componentes de la biomasa.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMATICO PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: Marzo 25 de 2014 (51) Clasificación Internacional : C13K 1/02 (2006.01) (71)Solicitante (s): Biochemtex S.p.A (72) Inventor (es): 1. RIVAS TORRES, Beatriz 2. MARRONE, Michelle 3. BOZZANO, Irene (74) Apoderado: JESUS M. MÉNDEZ BERMÚDEZ (30) Prioridad: Si (31) TO2011A000773 32) 24.08.2011 (33) IT (85) Fecha límite inicio fase nacional: Marzo 25 de 2014.(86) Datos relativos a la presentación de la PCT Fecha de presentación de la solicitud: 21.08.2012 No. de solicitud: PCT/EP2012/066263 (87) Publicación internacional: Fecha: (28.02.2013) No. Publicación: WO2013/026849	
(54) Título: HIDRÓLISIS ACÍDICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON USO MÍNIMO DE UN CATALIZADOR DE ÁCIDO (57) Resumen: La presente descripción describe un proceso de producción de una corriente de azúcar monomérica, con adición de ácido poca o sin adición, de una solución de azúcar oligomérica utilizando las características intrínsecas de la biomasa vegetal ligeramente pretratada o ligno-celulósica, a saber la presencia de sales que ocurren naturalmente. Esto se logra mediante la disminución del pH de la solución de azúcar de oligómero con adición de ácido poca o nada y luego la exposición de la biomasa con el pH disminuido a una temperatura elevada mayor a 80°C durante un tiempo suficiente para hidrolizar los componentes de la biomasa.	

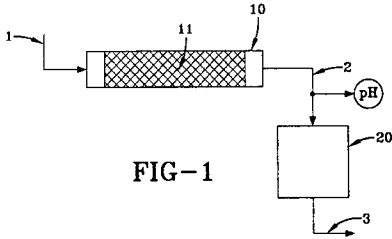


FIG-1

Box No. VIII (iv) DECLARATION: INVENTORSHIP (only for the purposes of the designation of the United States of America)
The declaration must conform to the following standardized wording provided for in Section 214; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (iv). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

**Declaration of inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv))
 for the purposes of the designation of the United States of America:**

I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought.

This declaration is directed to the international application of which it forms a part (if filing declaration with application).

This declaration is directed to international application No. PCT/EP2012/066263 (if furnishing declaration pursuant to Rule 26ter).

I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications," by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.

Prior Applications:

I hereby acknowledge the duty to disclose information that is known by me to be material to patentability as defined by 37 C.F.R. § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

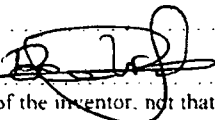
Name: RIVAS TORRES, Beatriz

Residence: ARENZANO (Genova) Italy
 (city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address: Via Terrarossa 37

I-16011 ARENZANO (Genova) Italy

Citizenship: Spanish

Inventor's Signature:  Date: September 6th, 2012

(The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

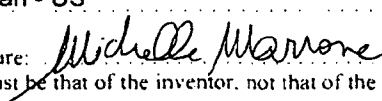
Name: MARRONE, Michelle

Residence: NOVI LIGURE (Alessandria) Italy
 (city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address: Via Caduti del Lodolino 6

I-15067 NOVI LIGURE (Alessandria) Italy

Citizenship: Italian - US

Inventor's Signature:  Date: September 4th, 2012

(The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

☒ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (iv)".

Continuation of Box No. VIII (i) to (v) DECLARATION

If the space is insufficient in any of Boxes Nos. VIII (i) to (v) to furnish all the information, including in the case where more than two inventors are to be named in Box No. VIII (iv), in such case, write "Continuation of Box No. VIII ..." (indicate the item number of the Box) and furnish the information in the same manner as required for the purposes of the Box in which the space was insufficient. If additional space is needed in respect of two or more declarations, a separate continuation box must be used for each such declaration. If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

"Continuation of Box No. VIII (iv)"
(International application No. PCT/EP2012/066263.....)

Name: BOZZANO, Irene

Residence: GENOVA (Italy)

Mailing Address: Via Sapello 15A-20, I-16157 GENOVA (Italy)

Citizenship: Italian

Inventor's Signature: Irene Bozzano Date: 5th Sept 2012



Vollmacht¹
Authorisation¹
Pouvoir¹

Bitte vor dem Ausfüllen des Formblatts Rückseite beachten.
Please read the notes overleaf before completing the form.
Veuillez lire les remarques au verso avant de remplir le formulaire.

10

Zeichen des Anmelders / Applicant's reference / Référence du demandeur
(max. 15 Positionen / max. 15 spaces / 15 caractères au maximum)

PC1156AG

Anmelde-/Patentnummer / Application/Patent No. /
N° de la demande (du brevet)

PCT/EP2012/066263

Ich (Wir)² /
I (We)² /
Je (Nous)²

CHEMTEX ITALIA S.p.A.
Strada Ribrocca 11
I-15057 TORTONA (Alessandria) Italy

bevollmächtigte(n) hiermit³ /
do hereby authorise³ /
autorise (autorisons) par la présente³

JACOBACCI, Guido (IT); QUINTERNO, Giuseppe (IT); RAMBELLI, Paolo (IT); GERBINO, Angelo (IT); FIORAVANTI, Corrado (IT); DEAMBROGI, Edgardo (IT); COMOGLIO, Elena (IT); RONDANO, Davide (IT); VANZINI, Christian (IT); FASSIO, Valeria (IT);
all c/o JACOBACCI & PARTNERS S.p.A.,
Corso Emilia 8, I-10152 TORINO (Italy)

☐ sowie weitere auf einem gesonderten Blatt angegebene Vertreter / and additional representatives indicated on a separate sheet / ainsi que d'autres mandataires mentionnés sur une feuille supplémentaire

mich (uns) zu vertreten als / to represent me (us) as / à me (nous) représenter en tant que

☒ Anmelder oder Patentinhaber, / applicant(s) or patent proprietor(s), /
demandeur(s) ou titulaire(s) du brevet.

☐ Einsprechenden (Einsprechende), / opponent(s), /
opposant(s).

und in den durch das Europäische Patentübereinkommen geschaffenen Verfahren
betreffend die folgende(n) europäische(n) Patentanmeldung(en) oder das (die)
folgende(n) europäische(n) Patent(e)⁴ für mich (uns) zu handeln und Zahlungen
für mich (uns) in Empfang zu nehmen: /
to act for me (us) in all proceedings established by the European Patent Convention
concerning the following European patent application(s) or patent(s)⁴ and to receive
payments on my (our) behalf: /
à agir en mon (notre) nom dans toute procédure instituée par la Convention sur
le brevet européen et concernant la (les) demande(s) de brevet ou le (les)
brevet(s) européen(s)⁴ suivant(s) et à recevoir des paiements en mon (notre) nom:

☐ Fortsetzung auf einem gesonderten Blatt. / Additional applications or patents are indicated on a supplementary sheet. / Suite sur une feuille supplémentaire.

☒ Diese Vollmacht gilt auch für Verfahren nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens. /
This authorisation also applies to any proceedings established by the Patent Cooperation Treaty. /
Ce pouvoir s'applique également à toute procédure instituée par le Traité de coopération en matière de brevets.

☒ Diese Vollmacht gilt auch für etwaige europäische Teilanmeldungen. / This authorisation also covers any European divisional applications. /
Ce pouvoir vaut également pour toute demande divisionnaire européenne.

☒ Es kann eine Untervollmacht erteilt werden. / A sub-authorisation may be given. / Ce pouvoir peut être délégué.

☐ Ich (Wir) widerrufe(n) hiermit frühere Vollmachten in Bezug auf die oben genannte(n) Anmeldung(en) oder das (die) oben genannte(n) Patent(e)⁵. /
I (We) hereby revoke all previous authorisations in respect of the above application(s) or patent(s)⁵. /
Je révoque (Nous révoquons) par la présente tout pouvoir antérieur, donné pour la (les) demande(s) ou le (les) brevet(s) mentionné(e)(s) ci-dessus⁵.

Ort / Place / Lieu

TORTONA (Alessandria) Italy

Datum / Date

SEPTEMBER 5th, 2012

Unterschrift(en)⁶ / Signature(s)⁶

CHEMTEX ITALIA S.p.A.

Dario GIORDANO
(R&D Director)

Das Formblatt muss vom (von den) Vollmachtgeber(n) eigenhändig unterzeichnet sein (bei juristischen Personen vom Unterschriftsberechtigten). Nach der Unterschrift bitte den (die) Namen des (der) Unterzeichneten in Druckschrift wiederholen und bei juristischen Personen die Stellung des Unterschriftsberechtigten innerhalb der Gesellschaft angeben. /
The form must bear the personal signature(s) of the authoriser(s) (in the case of legal persons, that of the officer empowered to sign). After the signature, please print the name(s) of the signatory(ies) adding, in the case of legal persons, his (their) position within the company. /
Le formulaire doit être signé de la propre main du (des) mandant(s) (dans le cas de personnes morales, de la personne ayant qualité pour signer). Veuillez ajouter en caractères d'imprimerie, après la signature, le (les) nom(s) du (des) signataire(s) en mentionnant, dans le cas de personnes morales, ses (leurs) fonctions au sein de la société.

bitte wenden / P.T.O. / T.S.V.P.



Vollmacht¹
Authorisation¹
Pouvoir¹

Bitte vor dem Ausfüllen des Formblatts Rückseite beachten. /
Please read the notes overleaf before completing the form. /
Veuillez lire les remarques au verso avant de remplir le formulaire.

11

Zeichen des Anmelders / Applicant's reference / Référence du demandeur
(max. 15 Positionen / max. 15 spaces / 15 caractères au maximum)

PC1156AG

Anmelde-/Patentnummer / Application/Patent No. /
N° de la demande (du brevet)

PCT/EP2012/066263

Ich (Wir)² /
I (We)² /
Je (Nous)²

RIVAS TORRES, Beatriz (ES), Via Terrarossa 37, I-16011 ARENZANO(Genova) Italy
MARRONE, Michelle (IT-US), Via Caduti del Lodolino 6, I-15067 NOVI LIGURE
(Alessandria) Italy
BOZZANO, Irene (IT), Via Sapello 15A-20, I-16157 GENOVA (Italy)

bevollmächtigte(n) hiermit³ /
do hereby authorise³ /
autorise (autorisons) par la présente³

JACOBACCI, Guido (IT); QUINTERNO, Giuseppe (IT); RAMBELLI, Paolo (IT); GERBINO,
Angelo (IT); FIORAVANTI, Corrado (IT); DEAMBROGI, Edgardo (IT); COMOGLIO, Elena
(IT); RONDANO, Davide (IT); VANZINI, Christian (IT); FASSIO, Valeria (IT);
all c/o JACOBACCI & PARTNERS S.p.A.,
Corso Emilia 8, I-10152 TORINO (Italy)

☐ sowie weitere auf einem gesonderten Blatt angegebene Vertreter / and additional representatives indicated
on a separate sheet / ainsi que d'autres mandataires mentionnés sur une feuille supplémentaire

mich (uns) zu vertreten als / to represent me (us) as / à me (nous) représenter en tant que

☒ Anmelder oder Patentinhaber. / applicant(s) or patent proprietor(s), /
demandeur(s) ou titulaire(s) du brevet.

☐ Einsprechenden (Einsprechende), / opponent(s), /
opposant(s).

und in den durch das Europäische Patentübereinkommen geschaffenen Verfahren
betreffend die folgende(n) europäische(n) Patentanmeldung(en) oder das (die)
folgende(n) europäische(n) Patent(e)* für mich (uns) zu handeln und Zahlungen
für mich (uns) in Empfang zu nehmen: /
to act for me (us) in all proceedings established by the European Patent Convention
concerning the following European patent application(s) or patent(s)* and to receive
payments on my (our) behalf: /
à agir en mon (notre) nom dans toute procédure instituée par la Convention sur
le brevet européen et concernant la (les) demande(s) de brevet ou le (les)
brevet(s) européen(s)* suivant(s) et à recevoir des paiements en mon (notre) nom:

☐ Fortsetzung auf einem gesonderten Blatt. / Additional applications or patents are
indicated on a supplementary sheet. / Suite sur une feuille supplémentaire.

☒ Diese Vollmacht gilt auch für Verfahren nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens. /
This authorisation also applies to any proceedings established by the Patent Cooperation Treaty. /
Ce pouvoir s'applique également à toute procédure instituée par le Traité de coopération en matière de brevets.

☒ Diese Vollmacht gilt auch für etwaige europäische Teilanmeldungen. / This authorisation also covers any European divisional applications. /
Ce pouvoir vaut également pour toute demande divisionnaire européenne.

☒ Es kann eine Untervollmacht erteilt werden. / A sub-authorisation may be given. / Ce pouvoir peut être délégué.

☐ Ich (Wir) widerrufe(n) hiermit frühere Vollmachten in Bezug auf die oben genannte(n) Anmeldung(en) oder das (die) oben genannte(n) Patent(e)*. /
I (We) hereby revoke all previous authorisations in respect of the above application(s) or patent(s)*. /
Je révoque (Nous révoquons) par la présente tout pouvoir antérieur, donné pour la (les) demande(s) ou le (les) brevet(s) mentionné(e)(s) ci-dessus⁴.

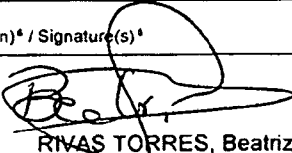
Ort / Place / Lieu

TORTONA (Alessandria) Italy

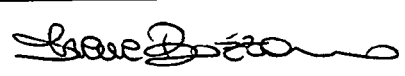
Datum / Date

September 4th, 2012

Unterschrift(en)* / Signature(s)*


RIVAS TORRES, Beatriz


MARRONE, Michelle


BOZZANO, Irene

Das Formblatt muss vom (von den) Vollmachtgeber(n) eigenhändig unterzeichnet sein (bei juristischen Personen vom Unterschriftsberechtigten). Nach der Unterschrift bitte den (die) Namen
des (der) Unterzeichneten in Druckschrift wiederholen und bei juristischen Personen die Stellung des Unterschriftsberechtigten innerhalb der Gesellschaft angeben. /
The form must bear the personal signature(s) of the authoriser(s) (in the case of legal persons, that of the officer empowered to sign). After the signature, please print the name(s) of the
signatory(ies) adding, in the case of legal persons, his (their) position within the company. /
Le formulaire doit être signé de la propre main du (des) mandant(s) (dans le cas de personnes morales, de la personne ayant qualité pour signer).
Veuillez ajouter en caractères d'imprimerie, après la signature, le (les) nom(s) du (des) signataire(s) en mentionnant, dans le cas de personnes
morales, ses (leurs) fonctions au sein de la société.

bitte wenden / P.T.O. / T.S.V.P.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ZAMBARDINO, Umberto
Botti & Ferrari S.r.l.
Via Cappellini, 11
I-20124 Milano
ITALIE

Date of mailing (day/month/year) 18 February 2014 (18.02.2014)	
Applicant's or agent's file reference BTX002BWO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2012/066263	International filing date (day/month/year) 21 August 2012 (21.08.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address CHEMTEX ITALIA S.p.A. Strada Ribrocca 11 I-15057 Tortona (Alessandria) Italy	State of Nationality IT	State of Residence IT
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality	☐ the residence	
Name and Address BIOCHEMTEX S.P.A. Strada Ribrocca 11 I-15057 Tortona (Alessandria) Italy	State of Nationality IT	State of Residence IT
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Blanc Veronique
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

GERBINO, Angelo
Jacobacci & Partners S.p.A.
Corso Emilia 8
I-10152 Torino
ITALIE

Date of mailing (day/month/year) 22 October 2012 (22.10.2012)	
Applicant's or agent's file reference PC1156AG	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2012/066263	International filing date (day/month/year) 21 August 2012 (21.08.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address MARRONE, Michelle Via Cavanna 18 I-15067 Novi Ligure (Alessandria) Italy	State of Nationality IT	State of Residence IT
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address MARRONE, Michelle Via Caduti del Lodolino 6 I-15067 Novi Ligure (Alessandria) Italy	State of Nationality IT	State of Residence IT
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☒ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 70	Authorized officer Beard Nathalie e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

HIDRÓLISIS ACÍDICA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON USO MÍNIMO DE UN CATALIZADOR DE ÁCIDO

5

ANTECEDENTES

La hidrólisis ácida de la biomasa y la celulosa
10 se conoce en la técnica. Se practica tanto en modalidades
homogéneas o heterogéneas.

Por lo general, los procesos para obtener una
corriente de azúcar monomérica a partir de una corriente de
azúcar oligomérica procedente del material lignocelulósico
15 pretratado (por ejemplo autohidrólisis, lavado con agua
caliente o explosión de vapor) tratar de limitar la
transformación monosacárida en productos de degradación
durante la post hidrólisis de los oligosacáridos en
monómeros. (Duarte et al, 2004; Girio et al, 2010).

20 La post hidrólisis, también conocida como
hidrólisis, las opciones para la hidrólisis de xilo-
oligosacáridos (XO) se catalizada por ácido (Boussaid et
al., 2001;), o los procesos catalizados enzimáticos (Duarte
et al., 2004) (Carvalho et al, 2008).

25 Los principales factores que afectan a la
recuperación de monosacárido en la post hidrólisis química
de ácido diluido son la concentración de catalizador,
tiempo de reacción y la temperatura. El proceso de ácido se
aplicó a los hidrolizados obtenidos a partir de maderas
30 blandas (Shevchenko et al., 2000), las maderas duras
(Garrote et al., 2001a) y de los materiales herbáceas

(Garrote et al., 2001b). El catalizador principal reportado es el ácido sulfúrico (Duarte et al, 2009; Shevchenko et al, 2000.), Aunque, otros catalizadores pueden ser empleados (tal como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido fórmico). En condiciones de la post hidrólisis totalmente optimizadas, la recuperación del azúcar puede estar cerca de 100% (Duarte et al, 2004, 2009; Garrote et al, 2001a, b; Shevchenko et al, 2000), en comparación con la hidrólisis de ácido diluido estándar (121°C, 4% H₂SO₄ y 60 min), que se utiliza generalmente para la hidrólisis de ácido cuantitativo de oligosacáridos. Durante la hidrólisis ácida de los oligosacáridos, las reacciones de degradación conducen a las formaciones de muchos compuestos, particularmente, 5-hidroxi-metilfurfural (HMF), ácidos furfural, fórmico y levulínico, que pueden inhibir otras medidas de bio-conversión, la reducción de los rendimientos de azúcar de la proceso (Duarte et al, 2009).

Además, los catalizadores de ácido por lo general implican el aumento de la concentración de compuestos sin azúcar hasta un valor incompatible con la sostenibilidad económica y ambiental.

Kim et al (Youngmi Kim, Rick Hendrickson, Nathan Mosier, y Michael R. Ladisch, "Reactor de corriente de taponado para la hidrólisis continua de glucanos y xilanos de fibra de maíz pre-tratada", Energía & Combustibles 2005, 19, 2189-2200), describe un sistema heterogéneo, cuando la corriente acuosa se pone en contacto primero con el catiónico intercambiador a la temperatura ambiente donde las proteínas, compuestos fenólicos, minerales y otros componentes del catalizador de ensuciamiento se eliminan. El material se pasa entonces a través de una lecho

empaquetado del mismo catalizador a 130°C para dar 88% de hidrólisis durante un tiempo de espacio de 105 min.

El proceso en Kim et al es la temperatura limitada porque el catalizador se degrada a temperaturas superiores a 130°C y el ensuciamiento del catalizador también aumenta con el aumento de temperatura por arriba de 130°C.

Alternativamente, la post hidrólisis de oligosacáridos puede ser catalizada por enzimas. Debido a que la estructura de la hemicelulosa compleja está todavía presente en los oligosacáridos obtenidos del pre-tratamiento, por lo general se requiere la acción de varias actividades de la enzima para la hidrólisis completa (por ejemplo, endoxilanasas, exoxilanasas, β -xilosidasas y actividades accesorias como xilanesterasa acetil, α -glucuronidasa, un arabinofuranosidasa y esterasa feruloil), por lo que potencialmente convierte el proceso antieconómico (Vázquez et al, 2002; Duarte et al, 2009). Además, los compuestos potencialmente presentes en el hidrolizado/ tóxicos inhibidores pueden reducir significativamente la actividad de la enzima (Carvalho et al, 2008). Independientemente de todos estos aspectos de tesis, la post-hidrólisis enzimática presenta la ventaja de minimizar las reacciones de degradación de monosacáridos.

Por tanto, es necesaria una hidrólisis catalizada ácida homogénea que produzca pocos productos de degradación.

BREVE DESCRIPCIÓN

Esta descripción describe un procedimiento para la hidrólisis de los oligosacáridos presentes en una corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica líquida derivada de ligno-biomasa celulósica pre-tratada, en donde el procedimiento comprende las etapas de

A. Crear una corriente ácida de la corriente de alimentación de biomasa líquida al aumentar el número de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida en una cantidad suficiente para que el pH de la corriente ácida sea al menos de 0.5 unidades de pH menor que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida antes de la adición de los iones H^+ , en donde menos del 80% de la cantidad total de iones H^+ agregados a la corriente de alimentación se derivan de un ácido o ácidos, y

B. Hidrolizar el flujo de ácido mediante el aumento de la temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis mayor que 80°C.

Se describe además que al menos una porción de los iones H^+ provienen de la descationización usando un agente de intercambio iónico y al menos una porción de la corriente ácida se separa del agente del intercambio iónico previo a la hidrólisis de la porción separada de la corriente ácida. También se da a conocer, además, que menos del 90% de la cantidad total de iones H^+ agregados a la corriente de alimentación se derivan de un ácido o ácidos.

Se describe además que el pH de la corriente ácida es menos de al menos 2.5. También se da a conocer, además, que al menos una porción de los iones H^+ se deriva

de un ácido o ácidos añadidos a la corriente de alimentación o la corriente acídica, o previo a la hidrólisis y/o durante la etapa de hidrólisis.

Una sal también puede añadirse al proceso y al menos una porción de la sal puede ser añadida a la corriente de alimentación antes de la adición de los iones H^+ a la corriente de alimentación.

La temperatura de hidrólisis de la corriente acídica se puede mantener en un intervalo de temperatura durante un tiempo dentro del intervalo de 1 segundo a 4 horas y la temperatura de hidrólisis puede estar dentro del intervalo de $80^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$.

También se describe concentrar la corriente de alimentación y/o la corriente acídica por lo tanto la corriente de alimentación comprende una concentración de xiloligómeros y la concentración de los xiloligómeros en la corriente de alimentación se puede aumentar antes de la descationización y la concentración de los xiloligómeros en la corriente acídica se puede aumentar previa a la hidrólisis.

También da a conocer que la concentración de protones se puede aumentar in situ, en donde el procedimiento comprende las etapas de

A. Incrementar el número de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida en una cantidad suficiente para que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida sea al menos de 0.5 unidades de pH menor que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida antes de la adición de la iones H^+ , e

B. Hidrolizar la corriente de alimentación de

biomasa líquida por hidrólisis a una temperatura mayor que 80°C en donde,

C. Al menos una porción de H^+ se crean mediante la adición de un compuesto que no contiene iones H^+ capaces de disociar en agua a la corriente de alimentación, pero el
5 compuesto cataliza una reacción, o el propio compuesto reacciona, con el componente(s) ya presente en la corriente de alimentación de biomasa líquida para crear al menos una porción de los iones H^+ .

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 es una vista esquemática de una primera modalidad del proceso.

15 La figura 2 es una vista esquemática de una segunda modalidad del proceso.

La figura 3 es una vista esquemática de una tercera modalidad del proceso.

20 La figura 4 es una vista esquemática de una cuarta modalidad del proceso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Esta descripción describe una forma de llevar a
25 cabo la hidrólisis ácida de un flujo de biomasa lignocelulósica poniendo en contacto los componentes de la biomasa lignocelulósica con muy poco o ningún ácido convencional o ácidos. El ácido(s) convencional son aquellos ácidos que donan un protón (H^+) y reaccionarán con
30 una base para formar una sal. El ácido(s) convencional no son aquellos ácidos que crean un ambiente ácido por

reacción con algo más para generar el protón, tales como AlCl_3 que reacciona con agua para formar HCl , el ácido convencional real. Como tal, cloruro de aluminio se conoce como un ácido de Lewis y no se considera un ácido convencional para el propósito de esta descripción.

Este proceso es útil para corrientes de alimentación obtenidos a partir de pre-tratamiento de biomasa lignocelulósica. Este proceso también es útil para la hidrólisis de las pectinas, tales como las que se encuentran en las frutas como las cáscaras de naranja, cáscara de manzana, por ejemplo.

Se cree que este proceso funciona en cualquier corriente que contiene azúcares poliméricos. Por ejemplo, la inulina es el polímero de fructosa. Preferiblemente, la solución contendrá sales de no-ácido, sin embargo, una sal podría añadirse a la corriente.

La biomasa vegetal pre-tratada es una materia prima preferida. Aparte de almidón, los tres componentes principales de la biomasa de la planta son la celulosa, hemicelulosa y lignina, que se conoce comúnmente por el término genérico de lignocelulosa. La biomasa que contiene polisacáridos es un término genérico que incluye tanto el almidón y la biomasa lignocelulósica. Por lo tanto, algunos tipos de materiales de alimentación pueden ser biomasa de la planta, la biomasa que contiene polisacáridos, y la biomasa lignocelulósica. Para que quede claro, en esta descripción, una biomasa lignocelulósica puede y/o no contiene almidón.

Este proceso está dirigido principalmente a pre-tratada materia prima lignocelulósica.

La materia prima puede ser libre de almidón,

sustancialmente libre de almidón, o tener un contenido de almidón de 0. El almidón, si está presente, puede ser menor que 75% en peso del contenido seco. No hay intervalo de almidón preferido como no se cree su presencia para afectar a la hidrólisis de la celulosa. Los intervalos para la cantidad de almidón, si están presentes, son entre 0 y 75% en peso del contenido seco, de 0 a 50% en peso del contenido seco, de 0 a 30% en peso del contenido seco y de 0 a 25% en peso de la materia seca.

El pre- tratamiento se usa a menudo para asegurar que la estructura del contenido lignocelulósico se hace más accesible para los catalizadores, tales como enzimas, y al mismo tiempo de las concentraciones de inhibidor subproductos nocivos tales como ácido acético, furfural y furfural hidroximetil permanecer sustancialmente bajo.

Hay varias estrategias de tratamiento previo muchas de las cuales aún pueden ser inventados. Las estrategias actuales implican someter el material lignocelulósico a temperaturas entre 110-250°C durante 1-60 min, por ejemplo: Los procesos típicos de hoy en día son: Extracción por agua caliente explosión de vapor

Casi cualquier pre-tratamiento, con la consiguiente eliminación de inhibidores de la reacción.

Si se elige un pre-tratamiento hidrotérmico, se prefieren las siguientes condiciones:

Temperatura del pre-tratamiento: 110-250°C, preferiblemente 120-240°C, más preferiblemente 130-230°C, más preferiblemente 140-220°C, más preferiblemente 150-210°C, más preferiblemente 160-200°C, aún más preferentemente 170-200°C o más preferiblemente 180-200°C.

Tiempo de pre-tratamiento: 1-60 min, preferiblemente 2-55 min, más preferiblemente 3-50 min, más preferiblemente 4-45 min, más preferiblemente 5-40 min, más preferiblemente 5-35 min, más preferiblemente 5-30 min, más
5 preferiblemente 5-25 min, más preferiblemente 5-20 min y lo más preferiblemente 5-15 min.

El contenido de la materia seca después del pre-tratamiento es preferiblemente al menos 20% (p/p).

Las biomásas que contienen polisacáridos de
10 acuerdo con la presente invención incluyen cualquier material que contiene azúcares poliméricos por ejemplo, en la forma de almidón así como almidón refinado, celulosa y hemicelulosa. Sin embargo, como se señaló anteriormente, el almidón no es necesariamente un componente importante.

15 Como se describe a continuación, el proceso descrito opera sobre el principio de la hidrólisis de biomasa lignocelulósica en presencia de un ambiente ácido. La hidrólisis de biomasa lignocelulósica en presencia de un ambiente ácido se establece experimentalmente en la
20 bibliografía para múltiples tipos de biomasa lignocelulósica. El concepto unificador que es la presencia de azúcares poliméricos en la forma que puede ser hidrolizado en medio ácido a temperatura elevada. Por lo tanto, mientras que los ejemplos son para las especies
25 descritas de la biomasa lignocelulósica, no hay ninguna razón científica conocida de por qué el proceso descrito debe dejar de trabajar sobre otras biomásas lignocelulósicas que contienen azúcares poliméricos conocidos por ser hidrolizable en un ambiente ácido (pH
30 bajo).

Los tipos relevantes de biomasa lignocelulósica

para la hidrólisis de acuerdo con la presente invención pueden incluir biomasa derivados de cultivos agrícolas, como por ejemplo: que contiene granos; rastrojo de maíz, bagazo, paja por ejemplo de arroz, trigo, centeno, avena, 5 cebada, nabo, sorgo; tubérculos por ejemplo remolacha, papa.

El material de alimentación de biomasa lignocelulósica es preferiblemente de la familia usualmente llamado hierbas. El nombre propio es la familia conocida 10 como Poaceae o Gramineae en la Clase Liliopsida (monocotiledóneas) de las plantas con flores. Las plantas de esta familia son generalmente llamadas pastos, e incluyen bambú. Hay alrededor de 600 géneros y unas 9,000-10,000 o más especies de gramíneas (Índice de Kew del Mundo 15 Césped Especies).

Poaceae incluye los granos básicos alimentarios y los cultivos de cereales cultivados en todo el mundo, césped y hierbas de forraje y de bambú. Poaceae generalmente tienen tallos huecos llamados tallos, que 20 están conectados (sólido) a intervalos llamados nodos, los puntos a lo largo del tallo en el que deja surgir. Las hojas de hierba son generalmente alternas, dísticas (en un plano) o raramente en espiral, y en paralelo con venas. Cada hoja se diferencia en una vaina inferior, que abraza 25 el tallo de una distancia y una hoja con márgenes generalmente enteros. Las láminas de las hojas de muchas hierbas se endurecen con los fitolitos de sílice, lo que ayuda a desalentar los animales de pastoreo. En algunas hierbas (tales como la espada hierba) esto hace que los 30 bordes de las hojas de hierba lo suficientemente afilados para cortar la piel humana. Un apéndice membranoso o flecos

de pelos, llamada lígula, se encuentra en el cruce entre la funda y la cuchilla, evitando que el agua o los insectos penetren en la vaina.

Las láminas de la hierba crecen en la base de la
5 hoja y no desde las puntas de los tallos alargados. Este punto de crecimiento bajo se desarrolló en respuesta a los animales de pastoreo y permite que los pastos pasten o sesguen regularmente sin graves daños a la planta.

Las flores de Poaceae son característicamente
10 colocadas en espiguillas, cada espiguilla tiene uno o más flósculos (las espiguillas se agrupan adicionalmente en panículas o picos). Un espiguilla consiste de dos (o a veces menos) brácteas en la base, llamados glumas, seguido por uno o más flores liguladas. Una flor ligulada consiste
15 en la flor rodeada por dos brácteas llamadas el lema (la externa) y la palea (la interna). Las flores suelen ser hermafroditas (maíz, monoica, es una excepción) y la polinización es casi siempre anemófila. El perianto se reduce a dos escalas, llamados lodículas, que se expanden y
20 contraen para difundir el lema y la palea, los cuales se interpretan generalmente que los sépalos modificados.

El fruto de Poaceae es una cariósipide en el que la cubierta de la semilla se fusiona a la pared del fruto y por lo tanto, no es separable de ella (como en un grano de
25 maíz).

Hay tres clasificaciones generales de hábito de crecimiento presentes en los pastos que trabajan en el proceso; tipo racimo (también llamado cespitosas), estolonífero y rizomatosa.

30 El éxito de las gramíneas se encuentra en parte en su morfología y procesos de crecimiento, y en parte en

su diversidad fisiológica. La mayoría de las hierbas se dividen en dos grupos fisiológicos, con el C3 y C4 rutas sintéticas de fotos para la fijación de carbono. Las gramíneas C4 tienen una ruta sintética foto especializado
5 vinculado a la hoja de la anatomía Kranz que particularmente los adapta a los climas calientes y una atmósfera baja en dióxido de carbono.

Las gramíneas C3 se conocen como "pastos de estación fría", mientras que las plantas C4 son
10 consideradas "pastos de estación cálida". Las hierbas pueden ser anuales o perennes. Los ejemplos de la temporada anual de frío son el trigo, centeno, pasto azul anual (los prados anuales, *Poa annua* y avena). Los ejemplos de estación fresca perenne son pasto ovillo (*dactilo*, *Dactylis*
15 *glomerata*), festuca (*Festuca* spp), Kentucky Bluegrass y raigrás perenne (*Lolium perenne*). Los ejemplos de estación cálida anual son el maíz, pasto sudán y el mijo de perla. Los ejemplos de temporada caliente perenne son el tallo azul, hierba de origen indio, bermuda y pasto varilla.

20 Una clasificación de la familia de las gramíneas que se cree que trabajan en el proceso reconoce doce subfamilias: Estos son 1) *anomochlooideae*, un pequeño linaje de hierbas de hoja ancha que incluye dos géneros (*Anomochloa*, *Streptochaeta*); 2) *Pharoideae*, un pequeño
25 linaje de hierbas que incluye tres géneros, incluyendo *Pharus* y *Leptaspis*; 3) *Puelioideae* un pequeño linaje que incluye el género africano *Puelia*; 4) *Pooideae* que incluye trigo, cebada, avena, bromo-grass (*Bronnus*) y caña de gramíneas (*Calamagrostis*); 5) *Bambusoideae* que incluye de
30 bambú; 6) *Ehrhartoideae*, que incluye arroz, y arroz salvaje; 7) *Arundinoideae*, que incluye el carrizo y la caña

común 8) Centothecoideae, una pequeña subfamilia de 11
géneros que a veces se incluye en Panicoideae; 9)
Chloridoideae incluyendo el capin annoni (Eragrostis, ca.
especies 350, entre ellas el tef), semillas caídas
5 (Sporobolus, algunas especies 160), el mijo africano
(Eleusine coracana (L.) Gaertn.), y los pastos muhly
(Muhlenbergia, ca. especies 175); 10) Panicoideae
incluyendo hierba pánico, maíz, sorgo, caña de azúcar, la
mayoría de los mijos, fonio y pastos bluestem. 11)
10 Micrairoideae; 12) Danthonioidae incluyendo hierba de
pampa, con Poa que es un género de cerca de 500 especies de
gramíneas, nativa de las regiones templadas de ambos
hemisferios.

Los pastos agrícolas cultivados por sus semillas
15 comestibles se denominan cereales. Tres cereales comunes
son el arroz, el trigo y el maíz (maíz). De todos los
cultivos, el 70% son pastos.

La caña de azúcar es la principal fuente de
producción de azúcar. Las gramíneas son de uso frecuente
20 para la construcción. Los andamios hechos de bambú son
capaces de soportar vientos con fuerza de tifón que
romperían andamios de acero. Los bambúes más grandes y
Arundodonax tienen tallos gruesos que se pueden utilizar de
una manera similar a la madera, y las raíces de hierba
25 estabilizan el césped del almacén del césped. Arundo se
utiliza para hacer cañas para instrumentos de viento de
madera y el bambú se utiliza para innumerables implementos.

Por lo tanto una biomasa lignocelulósica
preferida se selecciona del grupo que consiste de las
30 gramíneas. Alternativamente expresada, la biomasa
lignocelulósica preferida se selecciona del grupo que

consiste de las plantas pertenecientes a la familia Poaceae o Gramineae. En la mayoría de los casos no se ha extraído el almidón. Así pues, otra biomasa ligno-celulósica preferida es una seleccionada del grupo que consiste de las gramíneas que no han tenido el almidón extraído. Alternativamente expresada, la biomasa lignocelulósica preferida se selecciona del grupo que consiste de las plantas pertenecientes a la familia Poaceae o Gramineae que no ha tenido su almidón. Las extraídas son diferentes de las retiradas. La planta del maíz tiene la oreja y el rastrojo. La eliminación de la oreja elimina el componente de almidón principal, pero no es la extracción del almidón. La extracción del almidón separa el almidón de la composición de almidón de celulosa a través de un proceso químico o físico que no sea de corte o picado.

La biomasa lignocelulósica puede ser cortada en piezas donde 20% (p/p) de la biomasa varía preferiblemente dentro de 26-70 mm, antes de pre-tratamiento. El material pre-tratado tiene preferiblemente un contenido de materia seca por arriba de 20% antes de entrar en el proceso. Además de la liberación de los hidratos de carbono de la biomasa, el proceso de pre-tratamiento esteriliza y en parte se disuelve la biomasa y al mismo tiempo se lava a cabo cloruro de potasio de la fracción de lignina.

Las corrientes de alimentación pre-tratadas de la biomasa lignocelulósica generalmente contienen azúcares de 20% a 40% de compuestos solubles totales, mientras que 10% a 20% de compuestos de no-azúcar son sales inorgánicas. Estas sales inorgánicas son a menudo las sales de cationes calcio y magnesio. Mientras que otros cationes pueden estar presentes también, la presencia de cationes es beneficiosa

para el proceso.

La corriente de alimentación de biomasa líquida comprenderá agua, azúcares que incluye los azúcares monoméricos y oligoméricos azúcares, sales que son disociados en aniones y cationes en la corriente de alimentación de biomasa líquida, opcionalmente, fenoles, furfural, aceites y ácido acético. La corriente de alimentación contendrá en particular xiloligómeros que son oligómeros y polímeros que contienen xilosa.

10 Idealmente, la concentración de los azúcares totales en la corriente de alimentación de biomasa líquida debe estar en el intervalo de 0.1 a 300 g/l, de 50 a 290 g/L, siendo más preferido, y de 75 a 280 g/L, incluso más preferido con 100 a 250 más preferido. Esto implica la
15 concentración de los azúcares de sus concentraciones naturales que ocurren después del tratamiento previo.

El proceso contemplado comprende al menos dos pasos químicos. El primer paso es crear un flujo de ácido a partir de una corriente de alimentación de biomasa líquida.
20 Esto se logra mediante el aumento de la cantidad de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida para crear la secuencia de ácido. Después de obtener el pH deseado, el siguiente paso es hidrolizando los oligosacáridos en la corriente acídica por el aumento de la
25 temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis para la reacción de hidrólisis que se produzca la creación de un flujo de hidrolizado. Después de la hidrólisis, la corriente de hidrolizado se puede pasar a otras operaciones de la unidad para su posterior
30 procesamiento.

Haciendo referencia a las figuras, empezando con

la figura 1, que es una modalidad del proceso, la primera corriente de la etiqueta 1 es la corriente de alimentación de biomasa líquida. La corriente de la etiqueta 2 es la corriente ácida. La corriente de la etiqueta 3 es la corriente hidrolizada. La corriente de la etiqueta 4 en la Figura 2 es la corriente que contiene los cationes añadido a las corrientes antes de, o durante la descationización. Los diversos puntos de entrada en el proceso indican varios puntos de entrada posibles. La corriente de la etiqueta 5, (figura 3) contiene el compuesto que se convierte o reacciona cuando está en contacto con la corriente de proceso y libera iones H^+ en la corriente. La corriente de marcado 6 (figura 4) contiene el compuesto que se convierte o reacciona cuando está en contacto con la corriente de proceso y libera iones H^+ en la corriente. En la modalidad en la figura 4, el compuesto se añade directamente al reactor de hidrólisis. Cabe señalar que un ácido o ácidos igualmente se podrían añadir a través de las corrientes 5 y/o 6.

El recipiente 10 es el recipiente de la descationización, con el componente 11 siendo la resina de intercambio iónico. La palabra pH muestra un lugar preferido donde se puede medir el pH. El recipiente de marcado 20 es el recipiente de hidrólisis.

Mientras que la creación de la corriente acídica se puede hacer de cualquier manera que aumenta la concentración de iones H^+ , una modalidad preferida es tomar ventaja del contenido de sal de la corriente de alimentación. Con el fin de obtener la acidez requerida para la etapa de hidrólisis, el contenido de sales en la corriente de alimentación se puede reducir a través de

intercambio de cationes, mientras que al mismo tiempo la sustitución de los cationes con iones H^+ . Si bien las sales se pueden producir de forma natural en la biomasa, sino que también se pueden añadir como parte de los procesos de pre-
5 tratamiento o antes de o durante la creación de la corriente ácida.

Como se muestra en la sección experimental, se obtuvieron buenos resultados mediante la concentración de la corriente de alimentación después del pre-tratamiento.
10 Esta concentración se puede hacer mediante la eliminación de agua. Una eliminación del 50% de agua aumenta la concentración de las especies sin agua por dos. Mientras que diversos aumentos de concentración son aceptables, se prefiere al menos un aumento de dos veces en la
15 concentración de los xiloligómeros en la corriente de alimentación, con al menos un aumento de cuatro veces en la concentración de los xiloligómeros en la corriente de alimentación más preferida y al menos el más preferido de seis veces mayor en la concentración de los xiloligómeros
20 en la corriente de alimentación.

La corriente ácida también puede estar concentrada. Mientras que diversos aumentos de concentración son aceptables, se prefiere al menos un aumento de dos veces en la concentración de los
25 xiloligómeros en la corriente ácida, con al menos un aumento de cuatro veces en la concentración de los xiloligómeros en la corriente ácida más preferido y al menos una de seis veces aumento en la concentración de los xiloligómeros en la corriente ácida más preferido.

30 El proceso de reducción de la cantidad de cationes de las sales, llamado descationización, elimina

los cationes mediante el intercambio con iones H^+ . Una forma de los cationes en la solución pueden ser reemplazado por iones H^+ es mediante el uso de una resina de intercambio de iones. Los cationes también se pueden intercambiar utilizando una membrana. Por ejemplo, las resinas Dupont's Nafion® PFSA se pueden utilizar como resinas en una columna de intercambio o como una membrana a través del cual se hace pasar la solución. Estas son las resinas de por fluorado en forma de fluoruro de sulfonilo ($-SO_2F$).

Si se utiliza una resina de decationización (resina de intercambio de ión) o membrana de intercambio de ión, puede ser necesaria una etapa adicional para separar al menos una porción de la corriente ácida de los medios de intercambio iónico antes de someter la porción separada a las temperaturas de hidrólisis. Preferiblemente, todos los medios de intercambio iónico se separan de la corriente ácida antes de hidrolizar los oligosacáridos en la corriente acídica.

Mientras que la concentración de las sales de origen natural no es tan crítica, se debe reconocer que la cantidad de sales presentes influye en la cantidad de iones H^+ que se puede aumentar (añadido al líquido) a través del intercambio de iones. La cantidad de iones H^+ también determina el pH de la corriente acídica. Estas sales se pueden concentrar de acuerdo con los pasos descritos anteriormente.

En caso de que la corriente de alimentación no tenga suficientes sales con cationes, se puede añadir una sal o cationes de otra manera a la corriente de alimentación antes de la creación de la corriente acídica,

que en-elude antes y/o durante la descationización, y/o después de la descationización, o combinación de los mismos. Preferiblemente, se pueden utilizar las sales de magnesio, de calcio, de sodio, de potasio. Preferiblemente las sales con un catión monovalente se utilizan pues el catión no dañará los medios de intercambio de iones tanto como un ion bivalente. El ion asociado con la sal añadida debe ser seleccionado con el fin de beneficiarse, o al menos no crear problemas más adelante en el proceso o en el proceso subsiguiente. Por ejemplo, se prefiere el carbonato de calcio sobre sulfato de magnesio, como se conoce el azufre para causar problemas en el procesamiento posterior. La figura 2 da a conocer algunos de los puntos en los que se pueden añadir estas sales adicionales.

Si uno no quiere eliminar los cationes o sólo extraer una pequeña cantidad de los cationes, se pueden añadir iones H^+ adicionales a la corriente. La cantidad de iones H^+ se puede aumentar a través de cualquier medio conocido, incluyendo el uso de ácidos, corriente eléctrica, la adición de peróxido de hidrógeno, y el uso de una membrana, o incluso la producción in situ de los iones H^+ . Por supuesto, el practicante no utilizaría el proceso de intercambio iónico si se quería aumentar la cantidad de iones H^+ sin quitar cationes. La adición de una pequeña cantidad de ácido se representa en la figura 3.

El aumento de la cantidad de iones H^+ , o protones, in situ se puede lograr mediante la adición de un compuesto que no contiene iones H^+ capaces de disociar en agua, sino más bien cataliza una reacción, o el propio compuesto reacciona, con el componente (s) ya presente en la corriente de alimentación de biomasa líquida. Por

ejemplo, AlCl_3 no contiene iones H^+ . Sin embargo, cuando se añade a la corriente de alimentación de biomasa líquida, el AlCl_3 va a reaccionar con el agua en la corriente de alimentación de biomasa líquida para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$ y HCl , creando así el ion H^+ . De esta manera, la cantidad de los iones H^+ se aumentó sin la adición de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida. Esta modalidad se muestra en la figura 4, donde se añadiría el cloruro de aluminio a través de la corriente 6.

En el caso de la descationización, el pH de la corriente descationizada se hace menor que el pH de la corriente de alimentación. El pH que se puede lograr con descationización depende de la concentración de catión inicial en el líquido de alimentación, los cationes añadidos a la corriente, la capacidad de intercambio de iones de resina, la velocidad específica a través de la resina y la temperatura de exposición.

Por lo tanto, la descationización debe ocurrir a una temperatura en el intervalo de 5°C a 60°C , durante un tiempo suficiente para reducir el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida al menos 0.5 unidades, siendo más preferible 1.0 unidades, y 1.25 siendo más preferible.

Para una reacción de hidrólisis razonable, un pH ácido por debajo de flujo de al menos 3.0 es el más eficiente. Por lo tanto, el pH de la corriente ácida debe ser inferior a 3.0, más preferiblemente menos de 2.5, más preferiblemente menos de 2.0, más preferiblemente menos de 1.5, e incluso más preferiblemente menos de 1.39. Más preferido es menor que 1.2, con menos de 1.0, siendo preferido también. Un técnico sabe que el pH tiene un

límite inferior teórico de hasta, pero no incluyendo 0, por lo tanto cada uno de los números anteriores se puede expresar como el límite superior del pH de la corriente ácida, con el pH es mayor que, pero no incluyendo, 0.0.

5 Una vez que se alcanza el pH deseado, la corriente ácida se hidroliza (recipiente 20) mediante el aumento de la temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis mayor que 80°C, y preferiblemente dentro del intervalo de 80°C a 200°C. Otros intervalos son
10 de 80°C a 180°C, 100°C a 180°C, 95°C a 180°C, 120°C a 180°C y 120°C a 170°C, el más preferido. La temperatura de hidrólisis se mantiene durante un tiempo suficiente para hidrolizar los componentes (oligosacáridos) hasta el grado deseado. Como se muestra en la sección experimental, el
15 tiempo para la hidrólisis puede ser tan poco como menos de 1 segundo. Como se muestra en la sección experimental que es posible obtener rendimientos de hidrólisis cerca de 95%, sin adición de cualquier ácido en la corriente, y reducir significativamente los productos de degradación.

20 El ácido de frase significa ácido homogéneo que es un compuesto que se disocia en agua para ser al menos parcialmente soluble y al hacerlo dona al menos un protón [H⁺]. Mientras que algunos de ácido se puede añadir al proceso, la cantidad de ácido añadido debe ser tal que la
25 cantidad de los iones H⁺ derivado a partir del ácido o ácidos en combinación debe ser menos de 80% de la cantidad total de iones H⁺ agregados al proceso, independientemente de su ubicación, además. Además de disociar con agua, el ácido reacciona con una base para formar una sal. Mientras
30 que tener menos de 80% de la cantidad total de iones H⁺ añadido al proceso de ser derivado de un ácido o ácidos se

5 prefiere, menos de 90% es aún más preferible, con menos de 95% de ser otro nivel preferido, con ninguna cantidad de iones añadidos al proceso que se está derivado de un ácido o ácidos el más preferido H^+ ; independientemente de la ubicación de adición.

Una forma de lograr estos niveles es añadir los iones H^+ por lo menos en parte, si no todos, de entre el grupo seleccionado de la descationización y la generación in situ. Se ha observado que cuanto menor es el pH de la corriente ácida, menor es la temperatura y el tiempo necesario para la hidrólisis. Debido a que el pH es una medida logarítmica, no se cree que la relación de menor pH a ser lineal con la temperatura y el tiempo reducido. Los resultados hasta la fecha, indican que es el tiempo a las 10 temperaturas de hidrólisis más altos ($>120^{\circ}C$) que debe ser minimizado con el fin de mantener los productos de degradación mínima.

De esta manera, se evita el uso de tradicionalmente grandes cantidades de ácido o ácidos utilizados en la etapa de hidrólisis, lo que permite el paso de un tratamiento bastante duro para uno totalmente suave y el consumo de ácido utilizado puede ser reducida a la cantidad necesaria para regenerar la resina catiónica (o no se utiliza en absoluto). El ácido se recupera a 20 continuación en una corriente separada y luego más fácilmente eliminados.

Al mismo tiempo, la corriente de hidrolizado final es un líquido limpiador, que contiene azúcares casi exclusivamente monoméricas, bajo contenido de sales y baja 30 cantidad de productos de degradación que podrían obstaculizar la posterior transformaciones biológicas de

los azúcares o química.

Experimental

5 El material de alimentación de los experimentos
se deriva de la pre-tratamiento de Arundodonax por
inmersión en agua a 155°C durante 117 minutos. En la
primera serie de experimentos, se eliminaron los sólidos y
los sólidos en suspensión se eliminaron mediante la
10 nanofiltración.

 El líquido de partida pre-tratada, contenía un
xilo -oligómeros (47 g/L (47,3)) y gluco -oligómeros (18
g/L (17,7)), tenía una composición mostrada en la Tabla 1,
con un pH de 3,94.

15 Como un primer control, el pre-tratado, pero no
la corriente descationizada se realizó a 150°C durante 60
minutos. Después de este tratamiento de autohidrólisis, la
composición de la muestra era casi la misma que al
principio. Esto indica que la corriente de pre-tratado no
20 sufre autohidrólisis, pero necesita un catalizador o
diferentes condiciones.

 La corriente filtrada obtenida a partir de pre-
tratamiento suave de la biomasa (véase la composición en la
Tabla 1) fue descationizada utilizando una columna de
25 vidrio que contiene 400 ml de resina catiónica en forma
ácida (Relite RPS, disponible a partir de) con una
velocidad de flujo de 4 BV/h (volumen de lecho/hora).

 La corriente descationizada resultante contenía
15% de cationes iniciales (85% eliminado) y el pH
30 resultante fue de 0.96. Por otra parte, se eliminaron
aproximadamente el 23% de los compuestos solubles a partir

desconocidos. El pH más bajo conseguido hasta ahora con descationización ha sido de 0.89.

Las pruebas de hidrólisis a 121°C se llevaron a cabo en un autoclave, mientras que las pruebas de hidrólisis a 150°C y 170°C se llevaron a cabo en un reactor de Parr.

Todos los resultados de experimentos llevados a cabo, se reportan en la tabla de abajo, y los efectos de la hidrólisis se muestran en los gráficos correspondientes a la Tabla 2.

TABLA 1 COMPOSICIONES DE CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN Y RESULTADOS DE EJEMPLOS COMPARATIVOS

15		Corriente Alimentada después de Nano filtración	Corriente alimentada Decatiónizada	Auto-hidrólisis de corriente alimentada CE-1	Hidrólisis por Adición de Ácido CE-2	Hidrólisis por Adición de Ácido CE-3
20	Tiempo de Hidrólisis (min)	----	----	60	30	30
	Temp de Hidrólisis (°C)	----	----	150	121	121
	Hidrólisis Antes de pH	3.94	0.96	3.94	1.05	0.73
	Hidrólisis Después de pH			3.93	1.12	0.71
25	Acido Sulfúrico Agregado (% p/p)				1.50	4.10
	Glucosa (g/L)	0.7	1.1	0.8	2.5	15.1
30	Xilosa (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
	Furfural (g/L)	1.6	0.9	1.6	2.9	2.5
	Gluco oligómeros (g/L)	17.7	18.6	17.6	16.9	4.6
	Xilo oligómeros (g/L)	47.3	48.8	47.4	38.2	5.3

38
81

Acetilos Solubles (g/L)		2.7	3.2	2.1	1.2
Otros Compuestos Solubles (g/L)	86.9	68.2	77.7	45.9	64.2
[H ⁺] g-mol H ⁺ /L antes de Hidrólisis	0.0001			0.089	0.186
[H ⁺] g-mol H ⁺ /L antes de Hidrólisis				0.076	0.195
Cationes Monovalentes (g/L)	1.8	0.2	No medido		
Cationes Bivalentes (g/L)	1.9	0.6	No medido		

TABLA 2 RESULTADOS DE HIDRÓLISIS DE EJEMPLOS DE TRABAJO A-E.

	WE-A	WE-B	WE-C	WE-D	WE-E
Tiempo de Hidrólisis (min)	0.0001	20	27	30	30
Temp de Hidrólisis (°C)	150	150	170	121	121
Hidrólisis Antes de pH	0.96	0.96	0.96	0.96	0.73
Hidrólisis Después de pH	1.12	1.02	1.04	0.99	0.85
Acido Sulfúrico Agregado (% p/p)	0	0	0	0	1.23

	Glucosa (g/L)	14.7	18.8	16.9	5.9	16.1
	Xilosa (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
5	Furfural (g/L)	1.2	3.9	8.0	0.9	2.0
	Gluco oligó- meros (g/L)	4.2	1.6	1.6	12.4	5.1
	Xilo oligó- meros (g/L)	0.0	0.4	0.0	6.4	0.4
10	Acetilos Solubles (g/L)	0.2	0.1	0.0	0.7	0.5
	Otros Compuestos Solubles (g/L)	68.0	55.5	61.6	71.4	66.8
15	Protones libres totales calculados de pH [H ⁺] g- mol H ⁺ /L antes y después de la hidrólisis	0.110 0.076	0.110 0.095	0.110 0.091	0.110 0.102	0.186 0.141
20	Protones de ácido sulfúrico					

Observación: 0.0001 minutos significa que la temperatura se llevó hasta 150°C e inmediatamente bajó de nuevo, lo que significa que, dado el comportamiento de calentamiento del sistema, el líquido se somete a una temperatura entre 120 y 150°C durante un total de siete minutos.

* En la muestra E, se añadió ácido sulfúrico a la solución hasta que se alcanzó un pH de 0.73 corresponde a una concentración de ácido sulfúrico de 1.23% (p/p). Se puede calcular por diferencia, la cantidad de aumento de

los iones H+ debido a la descationización y cuánto se debe a la adición del ácido sulfúrico.

La siguiente serie de experimentos se realizó con una corriente de alimentación de la paja del trigo, empapado en agua a 155°C, durante 72 minutos y sin nanofiltración.

La corriente se concentró mediante la eliminación de 50% del agua antes de la descationización y otro 50% en peso después de la descationización. El pH previo a la hidrólisis fue de 0.93. Este análisis se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3 APLICACIÓN DEL PROCESO PARA LA PAJA DE TRIGO.

	Hidrólisis Antes de la Corriente de Alimentación	Hidrólisis Después de la Corriente del Producto WE-F
Tiempo de hidrólisis (min)		0.0001* (véase la nota superior)
Temp de hidrólisis (°C)		142
Hidrólisis antes de pH	0.93	0.93
Hidrólisis después de pH		0.88
Ácido Sulfúrico Agregado (% p/p)	0	0
Glucosa (g/L)	2.5	36.3
Xilosa (g/L)	16.5	91.6
5-HMF (g/L)	0.2	0.7
Furfural (g/L)	0.0	2.2
Gluco oligómeros (g/L)	35.1	7.4
Xilo oligómeros (g/L)	79.0	11.6
Acetilos Solubles (g/L)	2.4	1.5
Otros Compuestos Solubles (g/L)	68	49

La siguiente serie de experimentos estuvo en corrientes concentradas. La tabla 4 muestra los efectos de la concentración de las corrientes, como se indica en la tabla. La tabla 5 muestra la conversión de hidrólisis en porcentaje, el establecimiento de la eficacia del procedimiento descrito.

TABLA 4 RESULTADOS DE VARIOS PASOS DE CONCENTRACIÓN

	WE-H		WE-I		WE-J		WE-K		WE-L
Tiempo de hidrólisis (min)	0.001		0.001		0.001		0.001		0.001
Temp de hidrólisis (°C)	153		124		150		151		149
Hidrólisis antes de pH	0.83		0.83		0.83		0.83		0.54
Hidrólisis después de pH	0.90		0.97		0.96		0.95		0.62
Concentración antes de decationización	2x		2x		2x		2x		ninguno
Concentración después de decationización n	2x		2x		3x		4x		8x
Concenración antes de la Hidrólisis									
Glucosa (g/L)	1.3		1.3		3.8		2.0		1.9
Xilosa (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
Furfural (g/L)	0.1		0.1		0.0		0.0		0.0
Glucos oligómeros (g/L)	39.3		39.3		70.9		99.1		100.5
Xilos oligómeros (g/L)	39.6		39.6		73.1		105.9		104.1
Acetilos Solubles (g/L)	61.9		61.9		143.3		182.4		169.8
Otros Compuestos Solubles (g/L)	6.1		6.1		14.1		0.0		22.6
Concentración después de la Hidrólisis									
Glucosa (g/L)	34.2		16.5		52.5		55.0		56.8
Xilosa (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
Furfural (g/L)	2.8		0.5		5.3		14.6		9.1
Glucos oligómeros (g/L)	11.1		24.2		41.0		51.0		8.3

Xilo oligómeros (g/L)	9.6	7.0	29.0	29.1	7.7
Acetilos Solubles (g/L)	3.2	0.9	6.3	8.1	3.3
Otros Compuestos Solubles(g/L)	65.6	82.6	116.2	165.6	97.5

5

TABLA 5. RENDIMIENTOS DE PORCENTAJE DE DERIVADOS DE XILOSA Y GLUCOSA DE ARUNDO DONAX

	RENDIMIENTO DERIVADO DE XILOSA (% de Total)			RENDIMIENTOS DERIVADOS DE GLUCOSA (% de Total)		
	Monómero	Oligómero	Productos de Degradación	Monómer	Oligómero	Productos de Degradación
Auto hi- drólisis 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 (promedio de múltiples ensayos)	90.3	6.4	3.3	81.6	16.9	1.6
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

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidrólisis de los oligosacáridos presentes en una corriente de alimentación de biomasa líquida derivada de biomasa lignocelulósica pre-
5 tratada, en donde el procedimiento comprende las etapas de

A. Crear una corriente ácida de la corriente de alimentación de biomasa líquida mediante el aumento del número de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida en una cantidad suficiente para que el pH
10 de la corriente ácida sea al menos de 0.5 unidades de pH menor que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida antes de la adición de los iones H^+ , en donde menos del 80% de la cantidad total de iones H^+ agregados a la
15 corriente de alimentación se derivan de un ácido o ácidos, y

B. Hidrolizar la corriente ácida mediante el aumento de la temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis mayor que 80°C.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una porción de los iones H^+ provienen de la descationización usando un agente de intercambio iónico y al menos una porción de la corriente ácida se separa del agente de intercambio
20 iónico previo a la hidrólisis de la porción separada de la corriente ácida.

3. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque menos de 90% de la cantidad total de iones H^+ agregados a la corriente
30 de alimentación se derivan de un ácido o ácidos.

4. El proceso de conformidad con cualquiera de

las reivindicaciones 1 a la 3, caracterizado porque el pH de la corriente ácida es menos de al menos 2.5.

5 5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 4, caracterizado porque al menos una porción de los iones H^+ se deriva de un ácido añadido a ya sea la corriente de alimentación o la corriente ácida, o previo a la hidrólisis.

10 6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, caracterizado porque menos de 25% de la cantidad total de iones H^+ agregados al proceso se originan de un ácido o ácidos.

15 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, caracterizado porque al menos una porción de los iones H^+ se deriva de un ácido o ácidos agregados a la corriente ácida durante la etapa de hidrólisis.

8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque una sal se añade al proceso.

20 9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 8, caracterizado porque al menos una porción de la sal se añade a la corriente de alimentación antes de la adición de los iones H^+ a la corriente de alimentación.

25 10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 9, caracterizado porque la temperatura de la corriente ácida se mantiene en el intervalo de temperatura de hidrólisis durante un tiempo en el intervalo de 1 segundo a 4 horas.

30 11. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10, caracterizado porque la

temperatura de hidrólisis está dentro del intervalo de 80°C a 200°C.

12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 11, caracterizado porque la corriente de alimentación comprende una concentración de xiloligómeros y la concentración de los xiloligómeros en la corriente de alimentación se aumenta antes de la descationización.

13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 12, caracterizado porque la corriente ácida comprende una concentración de xiloligómeros y la concentración de los xiloligómeros en la corriente ácida se incrementa previo a la hidrólisis.

14. Un procedimiento para la hidrólisis de los oligosacáridos presentes en una corriente de alimentación de biomasa ligno-celulósica líquida derivada de la biomasa pre-tratada, en donde el procedimiento comprende las etapas de

A. Incrementar el número de iones H^+ a la corriente de alimentación de biomasa líquida en una cantidad suficiente de manera que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida sea al menos de 0.5 unidades de pH menor que el pH de la corriente de alimentación de biomasa líquida antes de la adición de la iones H^+ , y

B. Hidrolizar la corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica líquida a una temperatura de hidrólisis mayor que 80°C en donde,

C. al menos se crea una porción del número incrementado de los iones H^+ in situ mediante la adición de un compuesto que no contiene iones H^+ capaces de disociar

en agua a la corriente de alimentación, y el compuesto cataliza una reacción, o el propio compuesto reacciona, con componentes) ya presentes en la corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica líquida para crear al menos una
5 porción de los iones H^+ .

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la temperatura de hidrólisis está dentro del intervalo de $80^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$.

16. El proceso de conformidad con cualquiera de
10 las reivindicaciones 14 a la 15, caracterizado porque la corriente de alimentación comprende una concentración de xiloligómeros y la concentración de los xiloligómeros en la corriente de alimentación se aumenta previo a la hidrólisis.

15

20

25

30

RESUMEN

La presente descripción describe un proceso de producción de una corriente de azúcar monomérica, con
5 adición de ácido poca o sin adición, de una solución de
azúcar oligomérica utilizando las características
intrínsecas de la biomasa vegetal ligeramente pretratada o
ligno-celulósica, a saber la presencia de sales que ocurren
naturalmente. Esto se logra mediante la disminución del pH
10 de la solución de azúcar de oligómero con adición de ácido
poca o nada y luego la exposición de la biomasa con el pH
disminuido a una temperatura elevada mayor a 80°C durante
un tiempo suficiente para hidrolizar los componentes de la
biomasa.

15

20

1/2

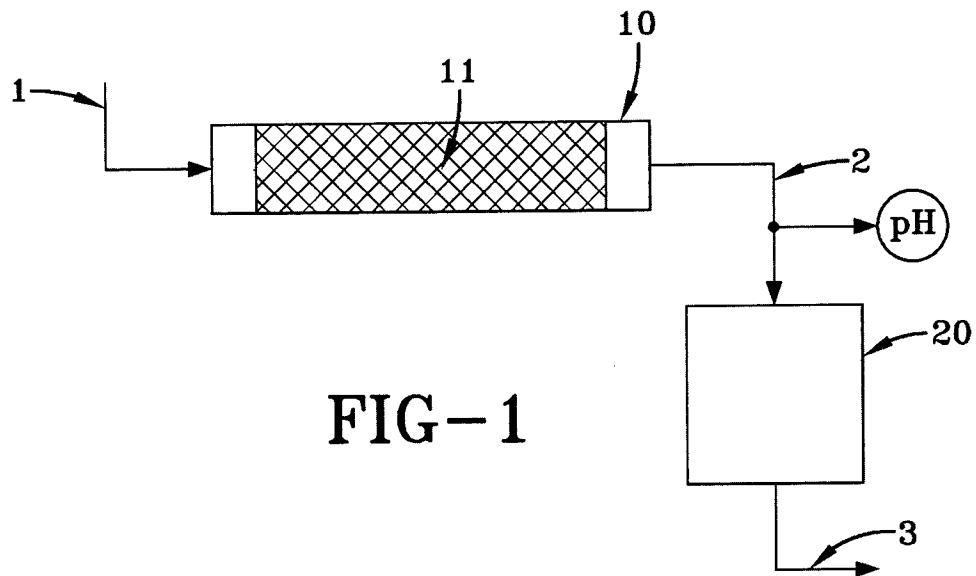


FIG-1

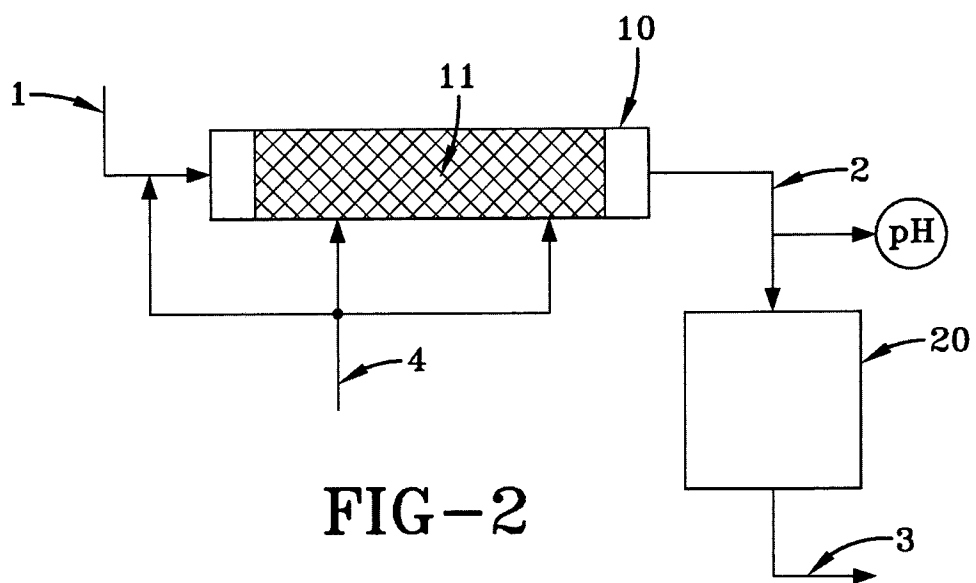


FIG-2

2/2

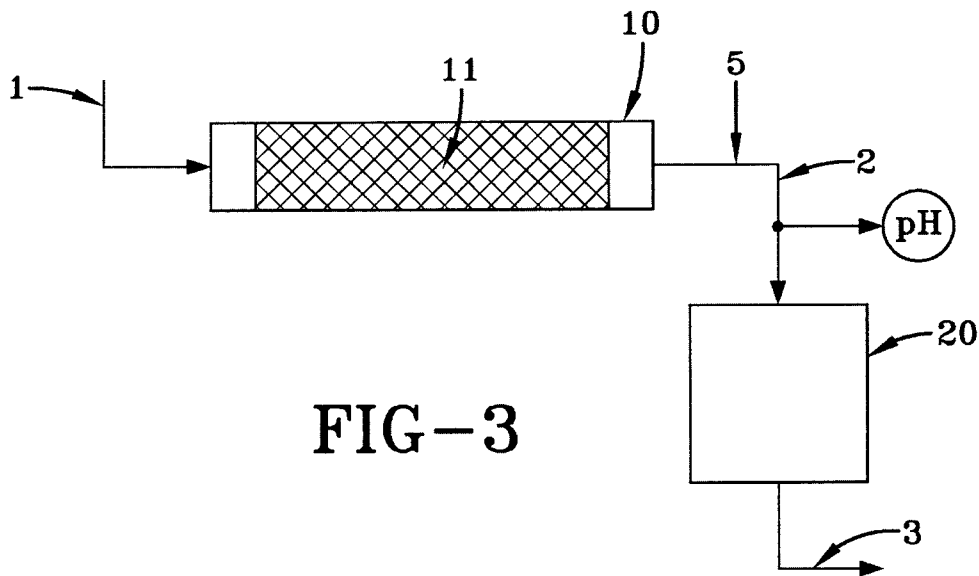


FIG-3

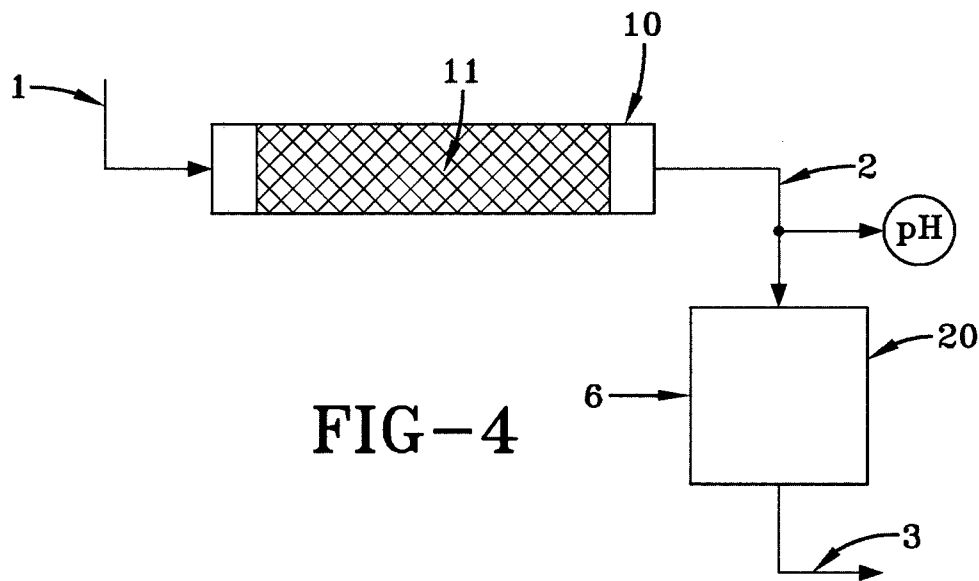


FIG-4



- (51) International Patent Classification:
C13K 1/02 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2012/066263
- (22) International Filing Date:
21 August 2012 (21.08.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
TO2011A000773 24 August 2011 (24.08.2011) IT
- (71) Applicant (for all designated States except US): CHEM-
TEX ITALIA S.p.A. [IT/IT]; Strada Ribrocca 11, I-15057
Tortona (Alessandria) (IT).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): RIVAS TORRES,
Beatriz [ES/IT]; Via Terrarossa 37, I-16011 Arenzano
(Genova) (IT). MARRONE, Michèle [IT/IT]; Via Caduti
del Lodolino 6, I-15067 Novi Ligure (Alessandria) (IT).
BOZZANO, Irene [IT/IT]; Via Sapello 15A-20, I-16157
Genova (IT).
- (74) Agents: GERBINO, Angelo et al.; Jacobacci & Partners
S.p.A., Corso Emilia 8, I-10152 Torino (IT).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: ACIDIC HYDROLYSIS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS WITH MINIMAL USE OF AN ACID CATALYST

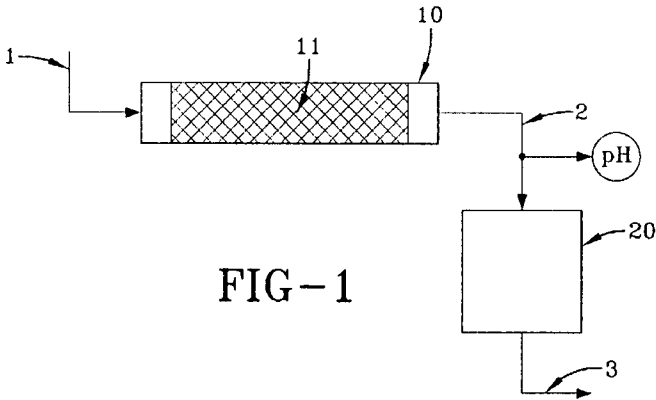


FIG-1

(57) Abstract: This specification describes a process of producing a monomeric sugar stream, with little or no acid addition, from an oligomeric sugar solution using the intrinsic features of the mildly pre-treated vegetable or ligno-cellulosic biomass, namely the presence of naturally occurring salts. This is accomplished by lowering the pH of the oligomer sugar solution with little or no addition of an acid and then exposing the biomass with the lowered pH to an elevated temperature greater than 80°C for a time sufficient to hydrolyze the components of the biomass.

Acidic hydrolysis of lignocellulosic biomass with minimal use of an acid catalystBACKGROUND

5 Acid hydrolysis of biomass and cellulose is known in the art. It is practiced both in homogenous or heterogeneous manners.

Usually processes to obtain a monomeric sugar stream from an oligomeric sugar stream coming from pre-treated lignocellulosic material (e.g. autohydrolysis, hot water washing or
10 steam explosion) seek to limit the monosaccharide transformation into degradation products during post hydrolysis of the oligosaccharides into monomers. (Duarte et al., 2004; Girio et al, 2010).

Post hydrolysis, also known as hydrolysis, options for the xylo-oligo-saccharides (XOs)
15 hydrolysis are acid catalyzed (Boussaid et al., 2001;), or enzymatic catalysed processes (Duarte et al., 2004) (Carvalho et al, 2008).

The main factors affecting monosaccharide recovery in dilute-acid chemical post hydrolysis are catalyst concentration, reaction time, and temperature. The acid process was applied
20 to hydrolysates obtained from softwoods (Shevchenko et al., 2000), hardwoods (Garrote et al., 2001a) and herbaceous materials (Garrote et al., 2001b). The main catalyst reported is sulphuric acid (Duarte et al., 2009; Shevchenko et al., 2000), although, other catalysts can be employed (such as phosphoric acid, hydrochloric acid, formic acid). Under fully optimized post hydrolysis conditions, sugar recovery can be close to 100% (Duarte et al., 2004,
25 2009; Garrote et al., 2001a,b; Shevchenko et al., 2000), as compared to the standard dilute acid hydrolysis (121°C, 4% H₂SO₄ and 60 min) which is generally used for the quantitative acid hydrolysis of oligosaccharides. During the acid hydrolysis of oligosaccharides, degradation reactions lead to the formations of many compounds, particularly, 5-hydroxymethylfurfural (HMF), furfural, formic and levulinic acids, which can inhibit further bio-
30 conversion steps, reducing the sugar yields of the process (Duarte et al, 2009).

Additionally, acid catalysts usually involve increasing the concentration of non-sugar

compounds up to a value incompatible with the economic and environmental sustainability.

Kim et al (Youngmi Kim, Rick Hendrickson, Nathan Mosier, and Michael R. Ladisch,
5 "Plug-Flow Reactor for Continuous Hydrolysis of Glucans and Xylans from Pretreated
Corn Fiber", Energy & Fuels 2005, 19, 2189-2200), describes a heterogeneous system
when the aqueous stream is first contacted with the cation exchanger at room temperature
where proteins, phenolics, minerals, and other catalyst fouling components are removed.
The material is then passed over a packed-bed of the same catalyst at 130 °C to give 88%
10 hydrolysis for a space time of 105 min.

The process in Kim et al is temperature limited because the catalyst degrades at temperatures greater than 130 °C and catalyst fouling also increases with increasing temperature above than 130°C .

15

Alternatively, the post hydrolysis of oligosaccharides can be catalysed by enzymes. Because the complex hemicellulose structure is still present in the oligosaccharides obtained from the pre-treatment, the action of several enzyme activities is usually required for the complete hydrolysis (e.g., endoxylanase, exoxylanase, β -xylosidase and accessory activities like acetyl xylanesterase, α -glucuronidase, α -arabinofuranosidase, and feruloyl esterase); hence potentially turning the process uneconomical (Vázquez et al., 2002; Duarte et al, 2009). Moreover, toxic/inhibitors compounds potentially present in the hydrolysate can significantly reduce enzyme activity (Carvalho et al, 2008). Regardless of all these aspects, the enzymatic posthydrolysis presents the advantage of minimizing the monosac-
20 charide degradation reactions.
25

There exists therefore, a need for a homogeneous acidic catalyzed hydrolysis which produces few degradation products.

30 SUMMARY

This specification discloses a process for the hydrolysis of oligosaccharides present in a

liquid ligno-cellulosic 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.

10

It is further disclosed that at least a portion of the H^+ ions come from decationization 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. It is also further disclosed that less than 90% of the total amount of H^+ ions added to the feed stream are derived from an acid or acids.

15

It is further disclosed that the pH of the acidic stream is less than at least 2.5. It is also further disclosed that at least a portion of the H^+ ions is derived from an acid or acids added to either the feed stream or the acidic stream, or both prior to hydrolysis and/or during the hydrolysis step.

20

A salt may also be added to the process and at least a portion of the salt may be added to the feed stream prior to adding the H^+ ions to the feed stream.

25

The hydrolysis temperature of the acidic stream can be maintained in a temperature range for a time within the range of 1 sec to 4 hours and the hydrolysis temperature may be within the range of 80 °C to 200 °C.

30

It is also disclosed to concentrate the feed stream and/or the acidic stream thus the feed stream comprises a concentration of xyloligomers and the concentration of the xyloligomers in the feed stream can be increased prior to decationization and the concentration of the xyloligomers in the acidic stream can be increased prior to hydrolysis.

It also disclosed that the proton concentration may be increased in-situ, wherein the process comprises the steps of

5 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 biomass feed stream by at a hydrolysis temperature greater than 80 °C wherein,

10 C. at least a portion of the H^+ are created by adding a compound which does not contain H^+ ions capable of disassociating in water to the feed stream, but the compound catalyzes a reaction, or the compound itself reacts, with component(s) already present in the liquid biomass feed stream to create at least a portion of the H^+ ions.

BRIEF DESCRIPTION OF FIGURES

15 Fig. 1 is a schematic of a first embodiment of the process.

Fig. 2 is a schematic of a second embodiment of the process.

Fig. 3 is a schematic of a third embodiment of the process.

Fig. 4 is a schematic of a fourth embodiment of the process.

20 DETAILED DESCRIPTION

This specification discloses a manner to conduct acidic hydrolysis of a ligno-cellulosic biomass stream by contacting components of the ligno-cellulosic biomass with very little or no conventional acid or acids. Conventional acid(s) are those acids which donate a proton
25 (H^+) and will react with a base to form a salt. Conventional acid(s) are not those acids which create an acidic environment by reacting with something else to generate the proton, such as $AlCl_3$ which reacts with water to form HCl, the actual conventional acid. As such, Aluminum Chloride is known as a Lewis Acid and is not considered a conventional acid for the purpose of this specification.

30

This process is useful for feed streams obtained from pre-treatment of ligno-cellulosic biomass. This process is also useful for the hydrolysis of pectins, such as those found in

fruits like orange peels, apple skins, for example.

It is believed that this process will work on any stream containing polymeric sugars. For example, inulin is the polymer of fructose. Preferably, the solution will contain non-acid salts, however, a salt could be added to the stream.

Pre-treated plant biomass is a preferred feedstock. Apart from starch, the three major constituents in plant biomass are cellulose, hemicellulose and lignin, which are commonly referred to by the generic term lignocellulose. Polysaccharide-containing biomass is a generic term that includes both starch and lignocellulosic biomasses. Therefore, some types of feedstocks can be plant biomass, polysaccharide containing biomass, and lignocellulosic biomass. To be clear, in this specification, a ligno-cellulosic biomass may and/or may not contain starch.

This process is primarily aimed at pre-treated ligno-cellulosic feedstock.

The feedstock can be free of starch, substantially free of starch, or have a starch content of 0. Starch, if present, can be less than 75% by weight of the dry content. There is no preferred starch range as its presence is not believed to affect the hydrolysis of the cellulose. Ranges for the starch amount, if present, are between 0 and 75% by weight of the dry content, 0 to 50% by weight of the dry content, 0 to 30% by weight of the dry content and 0 to 25% by weight of the dry content.

The pre-treatment is often used to ensure that the structure of the lignocellulosic content is rendered more accessible to the catalysts, such as enzymes, and at the same time the concentrations of harmful inhibitory by-products such as acetic acid, furfural and hydroxymethyl furfural remain substantially low.

There are several pre-treatment strategies many of which may yet be invented. The current strategies imply subjecting the lignocellulosic material to temperatures between 110-250 °C for 1-60 min e.g.: The typical processes of today are:

Hot water extraction

Steam explosion

Almost any pre-treatment with subsequent removal of reaction inhibitors.

If a hydrothermal pre-treatment is chosen, the following conditions are preferred:

5 Pre-treatment temperature: 110-250 °C, preferably 120-240 °C, more preferably 130-230 °C, more preferably 140-220 °C, more preferably 150-210 °C, more preferably 160-200 °C, even more preferably 170-200 °C or most preferably 180-200 °C.

Pre-treatment time: 1-60min, preferably 2-55min, more preferably 3-50min, more preferably 4-45min, more preferably 5-40min, more preferably 5-35min, more preferably
10 5-30min, more preferably 5-25min, more preferably 5-20min and most preferably 5-15min.

Dry matter content after pre-treatment is preferably at least 20% (w/w).

Polysaccharide-containing biomasses according to the present invention include any mate-
15 rial containing polymeric sugars e.g. in the form of starch as well as refined starch, cellulose and hemicellulose. However, as discussed earlier, the starch is not necessarily a major component.

As described below, the disclosed process operates upon the principle of the hydrolysis of
20 ligno-cellulosic biomass in the presence of an acidic environment. The hydrolysis of ligno-cellulosic biomass in the presence of an acidic environment is experimentally established in the literature for multiple types of ligno-cellulosic biomass. The unifying concept being the presence of polymeric sugars in the form that can be hydrolyzed in acid environment at elevated temperature. Thus, while the examples are to the disclosed species of ligno-
25 cellulosic biomass, there is no known scientific reason as to why the disclosed process should fail to work upon other ligno-cellulosic biomasses which contain polymeric sugars known to be hydrolyzable in an acidic environment (low pH).

Relevant types of lignocellulosic biomasses for hydrolysis according to the present inven-
30 tion may include biomasses derived from agricultural crops such as e.g.: containing grains; corn stover, bagasse, straw e.g. from rice, wheat, rye, oat, barley, rape, sorghum; tubers e.g. beet, potato.

The ligno-cellulosic biomass feedstock is preferably from the family usually called grasses. The proper name is the family known as Poaceae or Gramineae in the Class Liliopsida (the monocots) of the flowering plants. Plants of this family are usually called grasses, and include bamboo. There are about 600 genera and some 9,000–10,000 or more species of
5 grasses (Kew Index of World Grass Species).

Poaceae includes the staple food grains and cereal crops grown around the world, lawn and forage grasses, and bamboo. Poaceae generally have hollow stems called culms, which are
10 plugged (solid) at intervals called nodes, the points along the culm at which leaves arise. Grass Leaves are usually alternate, distichous (in one plane) or rarely spiral, and parallel-veined. Each leaf is differentiated into a lower sheath which hugs the stem for a distance and a blade with margins usually entire. The leaf blades of many grasses are hardened with
15 silica phytoliths, which helps discourage grazing animals. In some grasses (such as sword grass) this makes the edges of the grass blades sharp enough to cut human skin. A membranous appendage or fringe of hairs, called the ligule, lies at the junction between sheath and blade, preventing water or insects from penetrating into the sheath.

Grass blades grow at the base of the blade and not from elongated stem tips. This low
20 growth point evolved in response to grazing animals and allows grasses to be grazed or mown regularly without severe damage to the plant.

Flowers of Poaceae are characteristically arranged in spikelets, each spikelet having one or more florets (the spikelets are further grouped into panicles or spikes). A spikelet consists
25 of two (or sometimes fewer) bracts at the base, called glumes, followed by one or more florets. A floret consists of the flower surrounded by two bracts called the lemma (the external one) and the palea (the internal). The flowers are usually hermaphroditic (maize, monoecious, is an exception) and pollination is almost always anemophilous. The perianth is reduced to two scales, called lodicules, that expand and contract to spread the lemma and
30 palea; these are generally interpreted to be modified sepals.

The fruit of Poaceae is a caryopsis in which the seed coat is fused to the fruit wall and thus,

not separable from it (as in a maize kernel).

There are three general classifications of growth habit present in grasses which work in the process: bunch-type (also called caespitose), stoloniferous and rhizomatous.

5

The success of the grasses lies in part in their morphology and growth processes, and in part in their physiological diversity. Most of the grasses divide into two physiological groups, using the C3 and C4 photosynthetic pathways for carbon fixation. The C4 grasses have a photosynthetic pathway linked to specialized Kranz leaf anatomy that particularly
10 adapts them to hot climates and an atmosphere low in carbon dioxide.

C3 grasses are referred to as "cool season grasses" while C4 plants are considered "warm season grasses". Grasses may be either annual or perennial. Examples of annual cool season are wheat, rye, annual bluegrass (annual meadowgrass, *Poa annua* and oat). Examples
15 of perennial cool season are orchardgrass (cocksfoot, *Dactylis glomerata*), fescue (*Festuca* spp), Kentucky Bluegrass and perennial ryegrass (*Lolium perenne*). Examples of annual warm season are corn, sudangrass and pearl millet. Examples of Perennial Warm Season are big bluestem, indiagrass, bermudagrass and switchgrass.

20 One classification of the grass family believed to work in the process recognizes twelve subfamilies: These are 1) anomochlooideae, a small lineage of broad-leaved grasses that includes two genera (*Anomochloa*, *Streptochaeta*); 2) Pharoideae, a small lineage of grasses that includes three genera, including *Pharus* and *Leptaspis*; 3) Puelioideae a small lineage that includes the African genus *Puelia*; 4) Pooideae which includes wheat, barely, oats, brome-grass (*Bromus*) and reed-grasses (*Calamagrostis*); 5) Bambusoideae which includes bamboo; 6) Ehrhartoideae, which includes rice, and wild rice; 7) Arundinoideae, which includes the giant reed and common reed 8) Centothecoideae, a small subfamily of 11 genera that is sometimes included in Panicoideae; 9) Chloridoideae including the lovegrasses (*Eragrostis*, ca. 350 species, including teff), dropseeds (*Sporobolus*, some 160
25 species), finger millet (*Eleusine coracana* (L.) Gaertn.), and the muhly grasses (*Muhlenbergia*, ca. 175 species); 10) Panicoideae including panic grass, maize, sorghum, sugar cane, most millets, fonio and bluestem grasses. 11) Micrairoideae: 12)

30

Danthonioidae including pampas grass; with *Poa* which is a genus of about 500 species of grasses, native to the temperate regions of both hemispheres.

Agricultural grasses grown for their edible seeds are called cereals. Three common cereals
5 are rice, wheat and maize (corn). Of all crops, 70% are grasses.

Sugarcane is the major source of sugar production. Grasses are often used for construction. Scaffolding made from bamboo is able to withstand typhoon force winds that would break steel scaffolding. Larger bamboos and *Arundo donax* have stout culms that can be used in
10 a manner similar to timber, and grass roots stabilize the sod of sod houses. *Arundo* is used to make reeds for woodwind instruments, and bamboo is used for innumerable implements.

Therefore a preferred ligno-cellulosic biomass is selected from the group consisting of the grasses. Alternatively phrased, the preferred lignocellulosic biomass is selected from the
15 group consisting of the plants belonging to the Poaceae or Gramineae family. In most instances the starch will not have been extracted. Thus another preferred ligno-cellulosic biomass is one selected from the group consisting of the grasses which have not had the starch extracted. Alternatively phrased, the preferred lignocellulosic biomass is selected from the group consisting of the plants belonging to the Poaceae or Gramineae family
20 which has not had its starch extracted. Extracted is different from removed. The corn plant has the ear and the stover. Removal of the ear removes the primary starch component but is not extracting the starch. Extracting the starch is separating the starch from the cellulosic starch composition through a chemical or physical process other than cutting or chopping.

25 The lignocellulosic biomass may be cut into pieces where 20% (w/w) of the biomass preferably ranges within 26-70mm, before pre-treatment. The pre-treated material has preferably a dry matter content above 20% before entering the process. Besides liberating the carbohydrates from the biomass, the pre-treatment process sterilizes and partly dissolves the biomass and at the same time washes out potassium chloride from the lignin fraction.

30

The pre-treated feedstreams of ligno-cellulosic biomass usually contain sugars from 20% to 40% of total soluble compounds; while 10% to 20% of non-sugar compounds are inor-

ganic salts. These inorganic salts are often the salts of Calcium and Magnesium cations. While other cations may also be present, the presence of cations is beneficial to the process.

5 The liquid biomass feed stream will comprise water, sugars which includes the monomeric sugars and oligomeric sugars, salts which are disassociated into anions and cations in the liquid biomass feed stream, optionally phenols, furfural, oils and acetic acid. The feed stream will in particular contain xyloligomers which are oligomers and polymers containing xylose.

10

Ideally, the concentration of the total sugars in the liquid biomass feed stream should be in the range of 0.1 to 300 g/L, with 50 to 290 g/L being more preferred, and 75 to 280 g/L, even more preferred with 100 to 250 most preferred. This implies concentrating the sugars from their natural occurring concentrations after pre-treatment.

15

The process contemplated comprises at least two chemical steps. The first step is to create an acidic stream from a liquid biomass feed stream. This is accomplished by increasing the amount of H^+ ions to the liquid biomass feed stream to create the acidic stream. After the desired pH is obtained, the next step is hydrolyzing the oligosaccharides in the acidic stream by raising the temperature of the acidic stream to a hydrolysis temperature for the hydrolysis reaction to occur creating a hydrolyzed stream. After hydrolysis, the hydrolyzed stream can be passed to other unit operations for further processing.

Referring to the figures, starting with Fig. 1, which is an embodiment of the process, the first stream labelled 1 is the liquid biomass feed stream. The stream labelled 2 is the acidic stream. The stream labelled 3 is the hydrolyzed stream. The stream labelled 4 in Figure 2 is the stream containing the cations added to the streams prior to, or during decationization. The various entry points into the process indicate multiple possible entry points. The stream labelled 5, (Fig. 3) contains the compound which is converted or reacts when in contact with the process stream and releases H^+ ions into the stream. The stream labelled 6 (Fig. 4) contains the compound which is converted or reacts when in contact with the process stream and releases H^+ ions into the stream. In the embodiment in Fig. 4, the compound

is directly added to the hydrolysis reactor. It should be pointed out that an acid or acids could equally be added through streams 5 and/or 6.

Vessel 10 is the decationization vessel, with component 11 being the ion exchange resin.

- 5 The word pH shows a preferred location where the pH can be measured. The vessel labelled 20 is the hydrolysis vessel.

While the creation of the acidic stream can be done in any manner which increases the concentration of H^+ ions, a preferred embodiment is to take advantage of the salt content of the feed stream. In order to obtain the required acidity for the hydrolysis step, the content of salts in the feed stream can be reduced via cation exchange while at the same time replacing the cations with H^+ ions. While the salts may naturally occur in the biomass, they can also be added as part of the pre-treatment processes or prior to or during the creation of the acidic stream.

15

As shown in the experimental section, good results were obtained by concentrating the feed stream after pre-treatment. This concentration can be done by the removal of water. A 50% removal of water increases the concentration of the non-water species by two. While various concentration increases are acceptable, at least a two fold increase in the concentration of the xyloligomers in the feed stream is preferred, with at least a fourfold increase in the concentration of the xyloligomers in the in the feed stream more preferred and at least a six fold increase in the concentration of the xyloligomers in the feed stream most preferred.

25

The acidic stream can also be concentrated. While various concentration increases are acceptable, at least a two fold increase in the concentration of the xyloligomers in the acidic stream is preferred, with at least a fourfold increase in the concentration of the xyloligomers in the acidic stream more preferred and at least a six fold increase in the concentration of the xyloligomers in the acidic stream most preferred.

30

The process of reducing the amount of cations of the salts, called decationization, removes the cations by exchanging them with H^+ ions. One way the cations in the solution can be

replaced by H⁺ ions is by using an ion exchange resin. The cations can also be exchanged using a membrane. For example, Dupont's Nafion® PFSA Resins can be used as resins in an exchange column or as a membrane through which the solution is passed. These are per-fluorinated resins in the sulfonyl fluoride (-SO₂F) form.

5

If a decationizing resin (ion exchange resin) or ion exchange membrane is used, an additional step of separating at least a portion of the acidic stream from the ion exchange media before subjecting the separated portion to the hydrolysis temperatures may be needed. Preferably, all the ion exchange media is removed from the acidic stream before hydrolyzing the oligosaccharides in the acidic stream.

10

While the concentration of the natural occurring salts is not so critical, it should be recognized that the amount of salts present influences the amount of H⁺ ions that can be increased (added to the liquid) via ion exchange. The amount of H⁺ ions also determines the pH of the acidic stream. These salts can be concentrated according to the steps outlined above.

15

Should the feed stream not have sufficient salts with cations, one can add a salt or cations in another manner to the feed stream prior to the creation of the acidic stream, which includes prior to and/or during decationization, and/or after decationization, or combination thereof. Preferably, the salts of Magnesium, Calcium, Sodium, Potassium can be used. Preferably salts with a monovalent cation are used as the cation will not damage the ion exchange media as much as a bivalent ion. The ion associated with the added salt should be selected so as to benefit, or at least not create problems later in the process or in subsequent process. For example, calcium carbonate is preferred over magnesium sulfate as the sulfur is known to cause problems in later processing. Figure 2 discloses some of the points where these additional salts may be added.

20

25

Should one not want to remove the cations or only remove a small amount of the cations, one may add additional H⁺ ions to the stream. The amount of H⁺ ions can be increased via any known means, including the use of acids, electrical current, the addition of hydrogen peroxide, and the use of a membrane; or even in-situ production of the H⁺ ions. Of course,

30

the practitioner would not use the ion exchange process if one wanted to increase the amount of H^+ ions without removing cations. The addition of a small amount of acid is depicted in Fig. 3.

5 Increasing the amount of H^+ ions, or protons, in-situ can be accomplished by adding a compound which does not contain H^+ ions capable of disassociating in water, but rather catalyzes a reaction, or the compound itself reacts, with component(s) already present in the liquid biomass feed stream. For example, $AlCl_3$ contains no H^+ ions. However, when added to the liquid biomass feed stream, the $AlCl_3$ will react with the water in the liquid biomass feed stream to form $Al(OH)_3$ and HCl , thus creating the H^+ ion. In this manner,
10 the amount of the H^+ ions are increased without adding H^+ ions to the liquid biomass feed stream. This embodiment is demonstrated in Fig 4, where the aluminum chloride would be added via stream 6.

15 In the case of decationization, the pH of the decationized stream becomes lower than the pH of the feedstream. The pH that can be achieved with decationization depends on the initial cation concentration in the feed liquid, the cations added to the stream, the ion resin exchange capacity, specific velocity through the resin and temperature of exposure.

20 Therefore, the decationization should occur at a temperature in the range of 5 °C to 60 °C, for a time sufficient to lower the pH of the liquid biomass feed stream at least 0.5 units, with 1.0 units being more preferable, and 1.25 being most preferable.

For a reasonable hydrolysis reaction, an acidic stream pH below at least 3.0 is most efficient. Therefore, the pH of the acidic stream should be less than 3.0, more preferably less
25 than 2.5, more preferably less than 2.0, more preferably less than 1.5, and even more preferably less than 1.39. More preferred is less than 1.2, with less than 1.0 being preferred as well. One of ordinary skill knows that pH has a lower theoretical limit of up to but not including 0, thus each of the above numbers can be expressed as the upper limit of the pH of
30 the acidic stream, with the pH being greater than, but not including, 0.0.

Once the desired pH is reached, the acidic stream is hydrolyzed (vessel 20) by increasing

the temperature of the acidic stream to a hydrolysis temperature greater than 80 °C. and preferably within the range of 80 °C to 200 °C. Other ranges are 80 °C to 180 °C, 100 °C to 180 °C, 95 °C to 180°C, 120 °C to 180 °C and 120 °C to 170 °C the most preferred. The hydrolysis temperature is maintained for a time sufficient to hydrolyze the components (oligosaccharides) to the degree desired. As shown in the experimental section, the time for hydrolysis can be as little as less than 1 second. As shown in the experimental section it is possible to obtain hydrolysis yields close to 95%, without addition of any acid into the stream, and significantly reducing degradation products.

10 The phrase acid means homogeneous acid which is a compound that disassociates in water to become at least partially soluble and in so doing donates at least one proton [H⁺]. While some acid may be added to the process, the amount of acid added should be such that the amount of the H⁺ ions derived from the acid or acids in combination should be less than 80 % of the total amount of H⁺ ions added to the process, regardless of addition location. In addition to disassociating with water, the acid will react with a base to form a salt. While 15 having less than 80% of the total amount of H⁺ ions added to the process be derived from an acid or acids is preferred, less than 90% is even more preferred, with less than 95% being another preferred level, with no amount of H⁺ ions added to the process being derived from an acid or acids the most preferred; regardless of addition location.

20 One way to achieve these levels is to add the H⁺ ions at least in part, if not all, from the group selected from decationization and in situ generation. It has been observed that the lower the pH of the acidic stream, the lower the temperature and time needed for hydrolysis. Because pH is a logarithmic measure, the relationship of lower pH is not believed to be linear with the reduced temperature and time. The results so far, indicate that it is the time 25 at the higher hydrolysis temperatures (>120 °C) which should be minimized so as to keep the degradation products minimal.

In this way, the use of traditionally large amounts of acid or acids used in the hydrolysis 30 step is avoided, allowing the passage from a rather harsh treatment to a totally mild one and the consumption of acid used can be reduced to the amount needed to regenerate the cationic resin (or not used at all). The acid is then recovered in a separate stream and then

more easily disposed of.

At the same time, the final hydrolysed stream is a cleaner liquid, containing almost exclusively monomeric sugars, low content of salts and low amount of degradation products that
5 could hinder subsequent chemical or biological transformations of the sugars.

Experimental

The feedstock of the experiments was derived from the pre-treatment of Arundo Donax by
10 soaking in water at 155 °C for 117 minutes. In the first set of experiments, the solids were removed and the suspended solids were removed by nanofiltration.

The starting pre-treated liquid, contained a xylo-oligomers (47 g/L (47.3)) and gluco-oligomers (18 g/L (17.7)), had a composition shown in Table 1, with a pH of 3.94.
15

As a first control, the pre-treated, but not decationized stream was held at 150 °C for 60 minutes. After this autohydrolysis treatment, the composition of the sample was almost the same as the one at the beginning. This indicates that the pre-treated stream does not undergo autohydrolysis, but needs a catalyst or different conditions.
20

The filtered stream obtained from mild pre-treatment of biomass (see composition in Table 1) was decationized using a glass column containing 400 ml of cationic resin in acid form (Relite RPS, available from) with a flow rate of 4 BV/h (bed volume/hour).

25 The resulting decationized stream contained 15% of initial cations (85% removed) and the resulting pH was 0.96. Moreover, about 23% of the starting unknown soluble compounds were removed. The lowest pH achieved so far with decationization has been 0.89.

The hydrolysis tests at 121 °C were carried out in an autoclave, while hydrolysis tests at
30 150 °C and 170 °C were carried out in a Parr reactor.

All the results of experiments carried out, are reported in the table below, and the effects of

the hydrolysis are shown in the graphs corresponding to Table 2.

TABLE 1 FEED STREAM COMPOSITIONS AND COMPARATIVE EXAMPLE RESULTS

	Feed Stream after Nano filtration	De-cation-ized Feed Stream	Auto hy-drolysis of Feed Stream CE-1	Hydroly-sis by Acid Addition CE-2	Hydrolysis by Acid Addition CE-3
Hydrolysis Time (min)	----	----	60	30	30
Hydrolysis Temp (°C)	----	----	150	121	121
pH Before Hydrolysis	3.94	0.96	3.94	1.05	0.73
pH After Hydrolysis			3.93	1.12	0.71
Sulfuric Acid Added (% w/w)				1.50	4.10
Glucose (g/L)	0.7	1.1	0.8	2.5	15.1
Xylose (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
Furfural (g/L)	1.6	0.9	1.6	2.9	2.5
Glucose oligomers (g/L)	17.7	18.6	17.6	16.9	4.6
Xylose oligomers (g/L)	47.3	48.8	47.4	38.2	5.3

Soluble Acetyls (g/L)		2.7	3.2	2.1	1.2
Other Soluble Compounds (g/L)	86.9	68.2	77.7	45.9	64.2
[H ⁺] g-mol H ⁺ /L before Hydrolysis	0.0001			0.089	0.186
[H ⁺] g-mol H ⁺ /L before Hydrolysis				0.076	0.195
Monovalent cations (g/L)	1.8	0.2	Not measured		
Bivalent cations (g/L)	1.9	0.6	Not measured		

TABLE 2 HYDROLYSIS RESULTS OF WORKING EXAMPLES A-E.

	WE-A	WE-B	WE-C	WE-D	WE-E
Hydrolysis Time (min)	0.0001 *	20	27	30	30
Hydrolysis Temp (°C)	150	150	170	121	121
pH Before hydrolysis	0.96	0.96	0.96	0.96	0.73
pH After Hydrolysis	1.12	1.02	1.04	0.99	0.85
Sulfuric Acid Added (% w/w)	0	0	0	0	1.23

68

Glucose (g/L)	14.7	18.8	16.9	5.9	16.1
Xylose (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
Furfural (g/L)	1.2	3.9	8.0	0.9	2.0
Glucose oligomers (g/L)	4.2	1.6	1.6	12.4	5.1
Xylose oligomers (g/L)	0.0	0.4	0.0	6.4	0.4
Soluble Acetyls (g/L)	0.2	0.1	0.0	0.7	0.5
Other Soluble Compounds (g/L)	68.0	55.5	61.6	71.4	66.8
Total Free Protons calculated from pH [H ⁺] g-mol H ⁺ /L before and after hydrolysis	0.110 0.076	0.110 0.095	0.110 0.091	0.110 0.102	0.186 0.141
Protons from sulfuric acid					

Note: 0.0001 minutes means that temperature was brought up to 150°C and immediately lowered again, meaning that, given the heating behaviour of the system, liquid was subjected to a temperature between 120 and 150°C for a total of seven minutes.

5

* In Sample E, Sulfuric Acid was added to the solution until a pH of 0.73 was reached corresponding to a concentration of sulfuric acid of 1.23 % (w/w). One can calculate by difference, the amount of increase of the H⁺ ions due to decationization and how much was

due to the addition of the sulfuric acid.

The next set of experiments were done using a Wheat Straw feed stream, soaked in water at 155 °C, for 72 minutes without nanofiltration.

5

The stream was concentrated by removing 50% of the water before decationization and another 50% by weight after decationization. The pH before hydrolysis was 0.93. This analysis is shown in Table 3.

10 TABLE 3 APPLICATION OF PROCESS TO WHEAT STRAW.

	Feed Stream Before Hydrolysis	Product Stream After Hydrolysis WE - F
Hydrolysis Time (min)		0.0001* (see note above)
Hydrolysis Temp (°C)		142
pH Before Hydrolysis	0.93	0.93
pH After Hydrolysis		0.88
Sulfuric Acid Added (% , w/w)	0	0
Glucose (g/L)	2.5	36.3
Xylose (g/L)	16.5	91.6
5-HMF (g/L)	0.2	0.7
Furfural (g/L)	0.0	2.2
Gluco oligomers (g/L)	35.1	7.4
Xylo oligomers (g/L)	79.0	11.6
Soluble Acetyls (g/L)	2.4	1.5
Other Soluble Compounds (g/L)	68	49

The next set of experiments were on concentrated streams. Table 4 shows the effects of concentrating the streams as indicated in the table. Table 5 shows the hydrolysis conversion in percent, establishing the effectiveness of the disclosed process.

15

TABLE 4 RESULTS OF VARIOUS CONCENTRATION STEPS

	WE-H	WE-I	WE-J	WE-K	WE-L
Hydrolysis Time (min)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Hydrolysis Temp (°C)	153	124	150	151	149
pH Before Hydrolysis	0.83	0.83	0.83	0.83	0.54
pH After Hydrolysis	0.90	0.97	0.96	0.95	0.62
Concentration Before Decationization	2x	2x	2x	2x	None
Concentration After Decationization	2x	2x	3x	4x	8x
Concentration Before Hydrolysis					
Glucose (g/L)	1.3	1.3	3.8	2.0	1.9
Xylose (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
Furfural (g/L)	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Gluco oligomers (g/L)	39.3	39.3	70.9	99.1	100.5
Xylo oligomers (g/L)	39.6	39.6	73.1	105.9	104.1
Soluble Acetyls (g/L)	61.9	61.9	143.3	182.4	169.8
Other Soluble Compounds (g/L)	6.1	6.1	14.1	0.0	22.6
Concentration After Hydrolysis					
Glucose (g/L)	34.2	16.5	52.5	55.0	56.8
Xylose (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
Furfural (g/L)	2.8	0.5	5.3	14.6	9.1
Gluco oligomers (g/L)	11.1	24.2	41.0	51.0	8.3

Xylo oligomers (g/L)	9.6	7.0	29.0	29.1	7.7
Soluble Acetyls (g/L)	3.2	0.9	6.3	8.1	3.3
Other Soluble Com- pounds (g/L)	65.6	82.6	116. 2	165.6	97.5

TABLE 5. PERCENT YIELDS OF XYLOSE AND GLUCOSE DERIVATIVES FROM ARUNDO DONAX

	XYLOSE DERIVATIVE YIELD (% of Total)			GLUCOSE DERIVATIVE YIELDS (% of Total)		
	Monomer	Oligomer	Degradation Products	Monomer	Oligomer	Degradation Products
Auto hy- drolysis 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 (average of multi- ple trials)	90.3	6.4	3.3	81.6	16.9	1.6
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

CLAIMS

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
- 5 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^+
- 10 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
- 15 from decationization 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
- 20 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.
- 25 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
- 30 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 of according to any of claims 1 to 7, wherein a salt is added to the process.

5

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 1 sec 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.

15

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.

20 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.

25 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

30 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 disassociating 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.

5

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
10 a concentration of xyloligomers and the concentration of the xyloligomers in the feed stream is increased prior to hydrolysis.

1/2

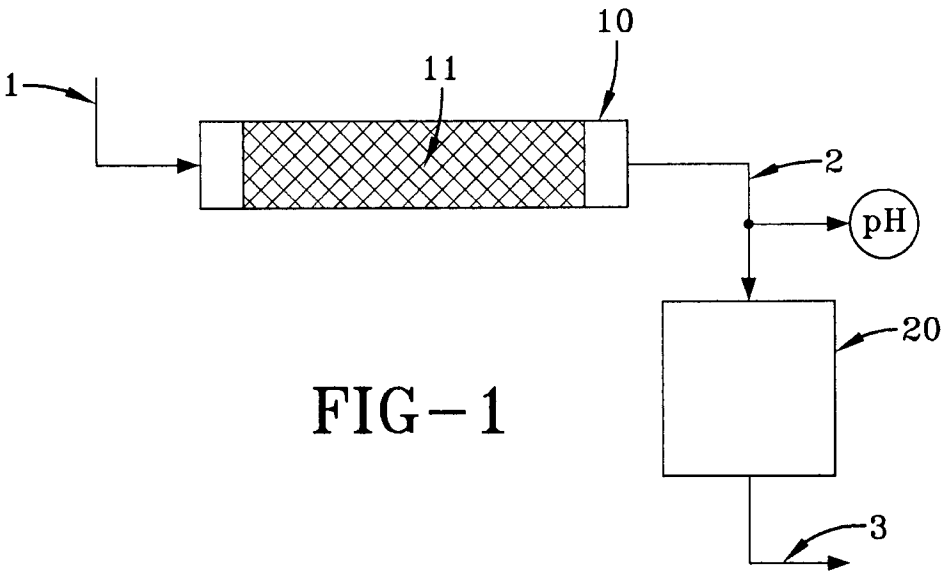


FIG-1

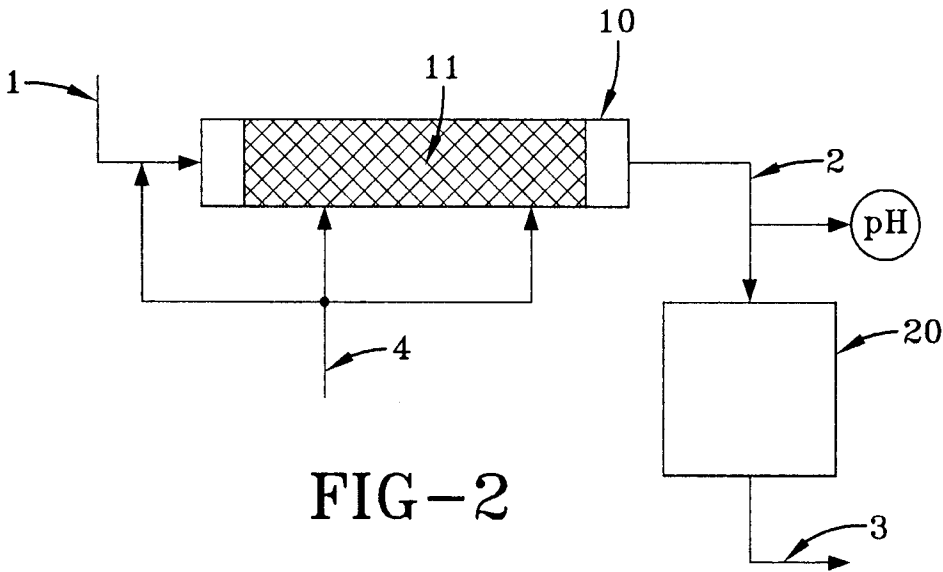


FIG-2

2/2

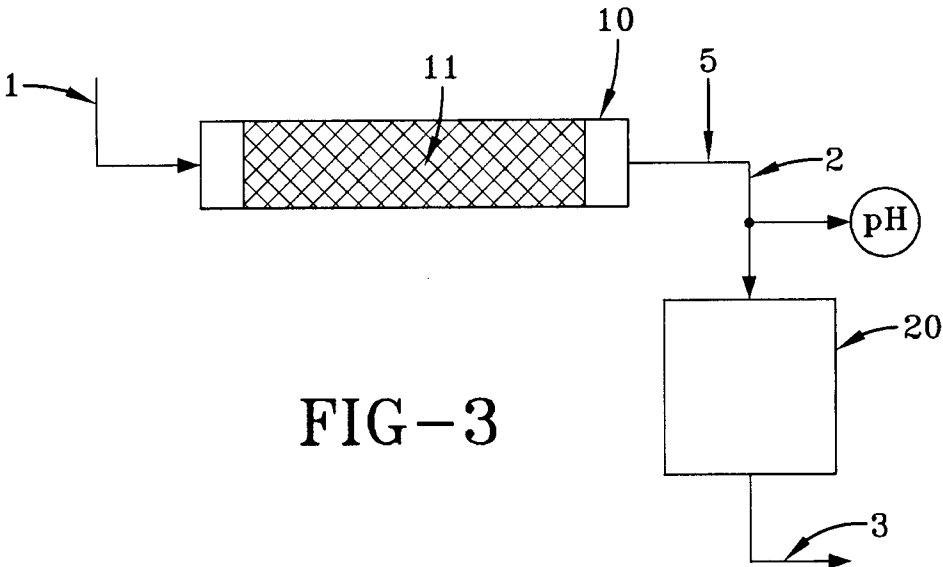


FIG-3

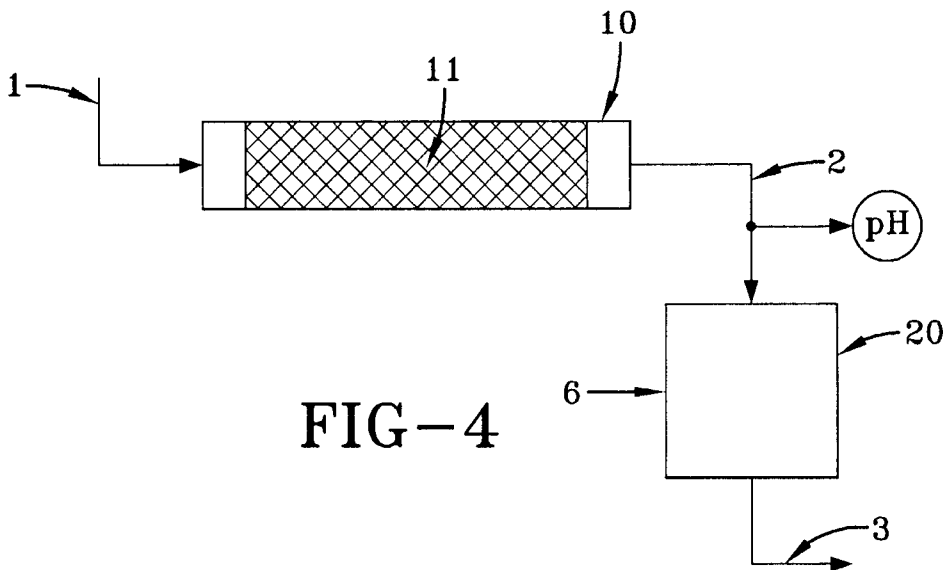


FIG-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C13K1/02 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C13K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 2010/071805 A2 (MASCOMA CORP [US]; LIU CHAOGANG [US]; WENGER KEVIN [US]) 24 June 2010 (2010-06-24) claims 1, 3 -----	1-16
A	WO 98/14270 A1 (MIDWEST RESEARCH INST [US]) 9 April 1998 (1998-04-09) the whole document -----	1-16
A	JP 2005 239979 A (NEMOTO JUNICHI) 8 September 2005 (2005-09-08) the whole document -----	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2012		Date of mailing of the international search report 05/11/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Picout, David

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010071805 A2	24-06-2010	CA 2746783 A1 US 2011300586 A1 WO 2010071805 A2	24-06-2010 08-12-2011 24-06-2010
WO 9814270 A1	09-04-1998	AU 4486697 A BR 9712170 A CA 2267172 A1 EP 0951347 A1 RU 2194078 C2 US 6022419 A WO 9814270 A1	24-04-1998 31-08-1999 09-04-1998 27-10-1999 10-12-2002 08-02-2000 09-04-1998
JP 2005239979 A	08-09-2005	JP 4064359 B2 JP 2005239979 A	19-03-2008 08-09-2005

78
81

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ZAMBARDINO, Umberto
Botti & Ferrari S.r.l.
Via Cappellini, 11
I-20124 Milano
ITALIE

Date of mailing (day/month/year) 18 February 2014 (18.02.2014)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BTX002BWO	
International application No. PCT/EP2012/066263	International filing date (day/month/year) 21 August 2012 (21.08.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

CHEMTEX ITALIA S.p.A.
Strada Ribrocca 11
I-15057 Tortona (Alessandria)
ItalyState of Nationality
ITState of Residence
IT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BIOCHEMTEX S.P.A.
Strada Ribrocca 11
I-15057 Tortona (Alessandria)
ItalyState of Nationality
ITState of Residence
IT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

- ☒
- the receiving Office
-
- ☐
- the International Searching Authority
-
- ☐
- the Authority(ies) specified for supplementary search

- ☐
- the International Preliminary Examining Authority
-
- ☒
- the designated Offices concerned
-
- ☐
- the elected Offices concerned
-
- ☐
- other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail pt06.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 06

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

80
81

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0032168

Bogotá D.C., Marzo 25 de 2014 - 14:24:49

RECIBIDO DE : WOLF MENDEZ ABOGADOS ASOCIADOS LTDA

NI 830.029.907

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	565816484	25/03/2014	5.236.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062833-00000-0000

Fecha: 2014-03-25 14:51:35

Tra. 11 PATENTE IYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 81

182

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 25 de 2014 - 14:24:50

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

81
81Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0032169

Bogotá D.C., Marzo 25 de 2014 - 14:24:49

RECIBIDO DE : WOLF MENDEZ ABOGADOS ASOCIADOS LTDA

NI 830.029.907

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	565816484	25/03/2014	5.236.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
6 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	186.000.00
				\$186.000.00

SON: **CIENTO OCHENTA Y SEIS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062833-00000-0000

Fecha: 2014-03-25 14:51:35
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 81

182

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 25 de 2014 - 14:24:50



No. 14-062833- -00000-0000

Fecha: 2014-03-25 14:51:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 81

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
 - ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐