



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **335461**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C12P 7/08 (2006.01)

C13K 1/02 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20071935	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.09.23 PCT/DK2005/000603
(22)	Inng.dag	2007.04.16	(85)	Videreføringsdag	2007.04.16
(24)	Løpedag	2005.09.23	(30)	Prioritet	2004.09.24, DK, 2004 01459
(41)	Alm.tilgj	2007.06.25			
(45)	Meddelt	2014.12.15			
(73)	Innehaver	Cambi Bioethanol APS, Rådvalsvej 15, DK-2400 COPENHAGEN NV, Danmark			
(72)	Oppfinner	Birgitte Kjær Ahring, Stakkeledet 27, DK-2970 HØRSHOLM, Danmark			
(74)	Fullmektig	Jens Munck, Ystadvej 10, DK-2850 NÆRUM, Danmark Onsagers AS, Postboks 1813 Vika, 0123 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for behandling av et materiale bestående av biomasse eller organisk avfall inneholdende lignocellulosemateriale.		
(56)	Anførte publikasjoner	WO 0160752 A1 WO 03071025 A2 WO 0214598 A1		
(57)	Sammendrag			

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for behandling av organisk lignocelluloseavfall eller biomasser, hvor karbohydrater gjøres mer tilgjengelig for etterfølgende hydrolyse, eksempelvis ved tilsetning av enzymer eller direkte fermentering til ett eller flere ønskede produkter. Oppfinnelsen vedrører særlig en fremgangsmåte som innbefatter en kombinasjon av de følgende prosessstrinn: termisk hydrolyse, våtoksidering og våteksplosjon. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan benyttes med udelte eller bare dårlig delte substrater som har en høy tørrstoffkonsentrasjon.

I de siste tiår har interessen for fornybare ressurser øket betydelig. Den komplekse kjemiske strukturen til biomasse og andre organiske materialer, primært bindingene mellom lignin, cellulose og hemicellulose, begrenser muligheten for utnyttelse av sukret som foreligger i cellulose og hemicellulose.

5 Den foreliggende oppfinnelsen er definert i de vedlagte kravene.

Alle materialtyper som består av lignocellulose-biomasse eller organisk avfall som inneholder betydelige mengder lignin, men fordelaktig slike med mer enn 5 vekt%, eksempelvis strå, trevirke, fibre, fôr, papirmasse, slam og husholdsavfall, kan fordelaktig behandles med en fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse, hvor
10 karbohydratfraksjoner (eksempelvis cellulose og hemicellulose) blir tilgjengelig for ytterligere hydrolyse og fermentering.

Oppfinnelsen vedrører det tekniske området som innbefatter behandling av lignocellulose-organisk avfall eller -biomasse, hvor innholdet av sukker og lignende i det behandlede substratet blir gjort mer tilgjengelig for hydrolyse, eksempelvis
15 ved hjelp av tilsetning av enzymer eller direkte fermentering til ett eller flere ønskede produkter. Oppfinnelsen vedrører mer særskilt en fremgangsmåte som innbefatter en kombinasjon av de følgende prosesstrinn: 1) termisk hydrolyse, 2) våtoksidering og 3) våteksplosjon ("flashing" med momentan trykkreduksjon). Det totale energiforbruket i en slik kombinert prosess er lavt.

20 *Forbehandling før våtoksideringsprosessen*

Materialet som skal behandles blir, om nødvendig, delt opp i partikkelstørrelser under 50 cm, men fortrinnsvis til størrelser mellom 0,5 og 25 cm. Forbehandlingen og oppvarmingen av materialet skjer under tilsetning av resirkulert prosessvann, resirkulert damp og ny damp. Avhengig av materialets sammensetning og av det
25 ønskede sluttproduktet kan pH-verdien og saltbalansen reguleres ved hjelp av syre/base og/eller andre kjemikalier. For å øke det endelige etanolutbyttet, kan lignocellulosematerialet eventuelt utsettes for en syrebehandling, som er beskrevet nærmere i eksempelvis det nedenfor gitte eksempel 4. Varigheten av forbehandlingen vil typisk være fra 0,1-48 timer under romtemperatur.

30 Forbehandlingstiden kan imidlertid reduseres ved å øke temperaturen. I et slikt tilfelle vil den foretrukne temperaturen være 50-110°C.

Tørrestoffinnholdet av lignocellulosematerialet kan være 10-50 %, avhengig av saltinnholdet i materialet, men ligger fordelaktig i intervallet 15-50 %, mer foretrukket i intervallet 20-50 %, så som 25-50 %, enda mer foretrukket i intervallet
35 30-50 %, så som 35-50 %, og mest foretrukket i intervallet 40-50 %, så som 45-50 %.

Termisk hydrolyse

Det eventuelt forbehandlede materialet overføres til en reaktor, hvor lignocellulosematerialet blandes og oppvarmes med direkte eller indirekte damp til

140-200°C, fortrinnsvis 150-190°C, mer foretrukket 160-180°C og mest foretrukket 170°C, under metningstrykk. Når den ønskede temperaturen og det ønskede trykket er nådd, holdes materialet under disse forhold i 5-30 min., fortrinnsvis 10-25 min., mer foretrukket 10-20 min., og mest foretrukket 15-20 min.

5 *Våtoksidering*

Etter avslutningen av den termiske hydrolysen blir et egnet oksideringsmiddel tilsatt lignocellulosematerialet, fortrinnsvis oksygen, hydrogenperoksid eller luft, i en mengde som er avhengig av lignininnholdet og som typisk svarer til 2-20 % av COD-innholdet (kjemisk oksygenbehov) for materialet, fortrinnsvis 3-19 %, mer foretrukket 5-17 %, så som fordelaktig 7-16 %, mer foretrukket 8-15 %, så som fordelaktig 9-14 %, mer foretrukket 10-13 %, og som bestemt av trykkutviklingen i reaktoren.

Trykk og temperatur økes i forbindelse med våtoksideringen til 15-35 bar, fortrinnsvis 20-35 bar, mer foretrukket 25-35 bar og mest foretrukket 30-35 bar, henholdsvis til 170-210°C, fortrinnsvis 180-200°C, mer foretrukket 190-200°C. Når ønsket trykk og temperatur er nådd etter tilsetningen av oksideringsmidlet, holdes tilstanden i 1-30 min., fortrinnsvis 5-25 min., mer foretrukket 10-20 min. og mest foretrukket 15-20 min. Etter avslutningen av våtoksideringsreaksjonen kan eventuelt trykket til lignocellulosematerialet avlastes til 5-10 bar, slik at det trykkintervall hvor den momentane dekompressjonen (dvs. våteksplosjonen) kan gjennomføres, blir 5-35 bar.

Våteksplosjon

Det oksiderte materialet blir deretter ført til en flashtank, hvor trykket reduseres fra 5-35 bar, fordelaktig 15-35 bar, til ca. 1 bar, dvs. atmosfæretrykk. Ved en slik våteksplosjon vil mesteparten av cellestrukturene desintegreres. Avfallsdamp fra våteksplosjonen blir fanget opp og benyttet ved den foran nevnte forbehandlingen av materialet. Umiddelbart etter våteksplosjonen vil temperaturen til det oksiderte materialet fordelaktig være 95-110°C, hvorved materialet blir sterilt.

Videre behandling

Etter en kjøling til den ønskede temperatur, avhengig av sluttproduktet, kan det behandlede materialet behandles videre for tilveiebringelse av etanol, hydrogen, melkesyre, metan, suksinat, organiske syrer eller andre ønskede produkter.

I litteraturen finnes det beskrevet flere behandlingsmåter for materialer, hvor det behandlede substratets sukkerinnhold og lignende gjøres mer tilgjengelig. De mest velkjente behandlingsmetodene er: a) sterk og svak syrehydrolyse, b) våteksplosjon (dampeksplosjon - STEX), c) våtoksidering (WO), d) basisk fibereksplosjon (ammoniakkfibereksplosjon - AFEX), e) termisk hydrolyse (væske varmt vann - LHW) og e) termisk hydrolyse med tilsetning av base og oksideringsmiddel.

Sterk og svak sur hydrolyse

De beskrevne typer av sterk og svak sur hydrolyse er kjennetegnet ved at hemicellulose blir hydrolysert og deretter løst med samtidig øking av cellulosen for en etterfølgende syrebasert eller enzymatisk hydrolyse. Ved bruk av disse metoder vil det, etter en utskilling av uløselige og de løste fraksjoner, være mulig å behandle disse fraksjonene videre, blant annet ved hjelp av fermentering.

Den sterke sure hydrolysen er blant annet beskrevet av Lightner (US 6 258 175), hvor det også beskrives en mulig gjentatt anvendelse av den benyttede syren etter en presipitering med etanol. Den primære hensikten med behandlingen er å løse cellulose og hemicellulose for etterfølgende bruk i eksempelvis en produksjon av etanol ved hjelp av fermentering. US patentene 6 022 419, 5 705 369, 5 503 996, 5 424 417, 5 125 977 og FR 2 580 669 beskriver svak sur hydrolyse (enkelt- og flertrinnsbehandling) for skilling av cellulose og hemicellulose fra de andre komponentene i biomassen. Hemicellulose løses ved den sure hydrolysen, og dessuten blir en mindre ligninfraksjon løst. De beskrevne prosesser innbefatter også utskilling av hemicellulose (i løs tilstand) og cellulose (som fast fraksjon).

Det er flere problemer knyttet til sur hydrolyse av biomasse. For det første vil det være nødvendig å dele materialet i meget fine partikler (mindre enn 1 mm), hvilket er meget energikrevende. Videre er det nødvendig med en nøytralisering av det behandlede materialet, hvilket vanligvis skjer med tilsetning av CaCO_3 (kalkstein). Dette betyr at kjemikalieforbruket i prosessen vil være høyt samtidig som en betydelig mengde hydratert kalsiumsulfat akkumuleres i nøytraliseringprosessen. Dessuten vil det behandlede materialet fra den sure hydrolysen ha en forstyrrende innvirkning på enzymhydrolysen og en mikrobial fermentering sammenlignet med materialer tilveiebrakt ved hjelp av andre behandlingsmetoder (se nedenfor). Dessuten vil pumper, reaktorer og lignende være utsatt for korrosjon som følge av den benyttede syrekatalysatorprosess.

Våteeksplosjon

Våteeksplosjon (STEX) ble beskrevet så langt tilbake som 1928, hvor Mason utviklet prosessen for fremstilling av plater (US 1 824 221 og US 2 759 856). Denne STEX-prosessen innbefatter termisk hydrolyse under høyt trykk, hvoretter trykket avlastes ved hjelp av en såkalt "flashing", hvor det skjer en eksplosjon av fibrene som følge av det store trykkfallet - herav navnet våteeksplosjon (eller dampeeksplosjon). Denne behandlingsmåten har senere vært videreutviklet for fremstilling av eksempelvis etanol (Morjanoff og Gray 1987) og papir (WO 98/27269). GB patentsøknad 2 145 090 vedrører en tretrinns hydrolyseprosess for behandling av organisk lignocellulosemateriale ved hjelp av høye temperaturer og trykk, hvor pentose-, heksose- og ligninfraksjoner utskilles i tre separate trinn. Dessuten innbefatter prosessen kjøling ved hjelp av "flash-evaporering" for derved å hindre en dissosiering av det resulterende sukker. Disse prosesstrinnene krever imidlertid en høy grad av mekanisk deling og innbefatter ikke en tilsetning av oksideringsmidler,

hvis bruk har vist seg å være fordelaktig i forbindelse med fremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse.

I en STEX vil det vanligvis skje en delvis oppløsning av hemicellulose (> 80 %), og cellulose blir tilgjengelig for etterfølgende hydrolyse. Virkningen av STEX ligner på virkningen til en sur hydrolyse - men STEX-prosessen utsetter prosessutstyret for meget mindre slitasje og er derfor ikke så krevende hva angår bruk av kjemikalier og akkumulering av avfall. I STEX vil det imidlertid foregå en betydelig dannelse av substanser som vil hindre en mulig etterfølgende fermenteringsprosess (Palmqvist og Hahn-Hägerdal 2000), særlig når materialet på forhånd er likvifisert med syre (SO₂ eller H₂SO₄ (Martin et al., 2002)). Videre foregår det ingen særlig dekomponering av lignin i STEX, og ligninet kan derfor fremdeles bevirke en mulig enzymatisk hydrolyse.

Våtoksidering

Våtoksidering (WO) har blitt utviklet for oksidering av organiske avfallsfraksjoner (US 2 690 425) og er senere blitt modifisert for oppnåelse av en løsning av hemicellulose fra lignocelluloseholdige biomasser og organiske avfall (WO 0014120). Våtoksidering innbefatter en termisk prosess med tilsetning av et trykkoverskudd av oksygen så vel som en basisk katalysator. Hemicellulosen blir delvis løst og en del av ligninet blir oksidert. Dette øker celluloseforekomsten. Sammenlignet med STEX og sur hydrolyse vil det ved en våtoksidering bare skje en delvis oppløsning av hemicellulose (Bjerre et al., 1996). Normalt vil våtoksidering (WO) ikke kreve et ekstra prosesstrinn for fjerning av inhiberende substanser. Klinke et al. (2002) beskriver at konsentrasjonen av slike inhiberende substanser vil være betydelig mindre i en våtoksideringsprosess enn ved bruk av STEX og sur hydrolyse. WO 0014120 beskriver en fremgangsmåte for oppløsning av hemicellulose i lignocelluloseholdige materialer (primært leguminøse plantekilder). Fremgangsmåten innbefatter oppvarming av biomasse i et vandig medium i nærvær av et oksideringsmiddel, i dette tilfellet oksygen. Denne fremgangsmåten innbefatter imidlertid ikke en "flashing", som benyttes i fremgangsmåtene ifølge foreliggende oppfinnelse. Våtoksideringen har tidligere vist seg å være effektiv for biomassekonsentrasjoner over 100 g tørrstoff/l eller for materialer med partikkelstørrelser over 10 mm. Begge disse begrensningene er skadelige for prosessøkonomien ved storskaladrift. De beskrevne prosesser muliggjør eller ikke gjentatt bruk av dampen, hvilket vil ha en negativ innvirkning på prosessøkonomien.

Basisk fiberekspløsjon

Basisk fiberekspløsjon (AFEX) er en prosess som kombinerer dampekspløsjon og tilsetning av en basisk katalysator for behandling av ulike typer biomasse for bedring av fôrstoffer og/eller for ytterligere fermentering til eksempelvis etanol (US 5 171 592). US patent 5 865 898 beskriver en prosess for behandling av lignocelluloseholdige biomasser, innbefattende tilsetning av kalsiumoksid eller

kalsiumhydroksid og et oksideringsmiddel, etterfulgt av oppvarming til en relativt høy temperatur (imidlertid alltid under 100°C for å unngå dekomponering av den lignocelluloseholdige biomasse). I en tradisjonell AFEX blir biomassen likvifisert i ammoniakk-vann ved moderate temperaturer (ca. 50°C), hvorefter trykket momentant avlastes (eksplosjon). I denne prosessen modifiseres cellulose og lignin, hvilket gjør cellulosen mer reaktiv (tilgjengelig), sammen med frigjøring av hemicellulose. Prosessen gir betydelig færre inhiberende substanser enn syrekatalysatorprosessen, men det er typisk et behov for ytterligere deling av materialet til en partikkelstørrelse på ca. 1,5 cm, hvilket krever ekstra energitilførsel (Holtzaple et al. 1991). Dessuten skjer det bare en modifisering av lignin, hvilket kan være et problem i forbindelse med en eventuell etterfølgende enzymatisk hydrolyse og fermentering.

Termisk hydrolyse

Termisk hydrolyse (LHW) er en prosess (170-230°C) hvor det skjer en høy oppløsning av hemicellulose samtidig med en delvis oppløsning av lignin og en bedret tilgjengelighet av cellulose (for enzymatisk hydrolyse). Avfall av sukkerrør som ikke på forhånd er blitt delt og som er blitt forbehandlet med LHW, gir opptil 90 % teoretisk etanolutbytte etter enzymatisk hydrolyse og fermentering etter tilsetning av moderate enzymmengder (Van Walsum et al. 1996). US patent 4 461 648 beskriver en fremgangsmåte som øker tilgjengeligheten av cellulose- og lignocelluloseholdige materialer. Denne fremgangsmåten innbefatter tilsetning av vanddamp under trykk, varmebehandling og våtekspløsjon. En tilsetning av et oksideringsmiddel er ikke beskrevet i forbindelse med denne prosessen. En ulempe med fremgangsmåten er den manglende virkningsgraden ved behandling av høyere biomassekonsentrasjoner.

LHW har vært testet med biokonsentrasjoner opp til 100 g/l, og det er usikkert hvor effektiv prosessen er for høyere konsentrasjoner, hvilket er en nødvendighet for oppnåelse av en økonomisk profitabel prosess, eksempelvis for fremstillingen av etanol.

Termisk hydrolyse med tilsetning av base og oksiderer

Avslutningsvis beskriver US 6 419 788 en fremgangsmåte for rensing av cellulose fra biomasse for fremstilling av papir, plast, etanol og andre kjemikalier. Prosessen består av en kombinasjon av termisk hydrolyse og våtoksidering, hvor delt biomasse (< 1 tomme) behandles under damptrykk (180-240°C) med tilsetning av et oksideringsmiddel så vel som en alkalisk katalysator i en motstrømreaktor. Under behandlingen skjer en delvis oppløsning av hemicellulose så vel som en oksidering av lignin, idet cellulosen renses i fastfraksjonen. Dette krever imidlertid en vasking av fastfraksjonen under varme og trykk for utvasking av restlignin og hemicellulose. Prosessen innbefatter videre en energigjenvinning, hvilket bidrar til en optimering av prosessøkonomien. Den kombinerte termiske hydrolysen og

våtoksideringen krever imidlertid en dyr energideling av biomassen, og det er ukjent hvor stor del av ligninet som i realiteten fjernes med denne prosessen.

5 WO 03/071025 A1 beskriver en fremgangsmåte for å behandle lignocelluloseholdig materiale ved termisk hydrolyse under alkaliske betingelser (pH ikke mindre en omtrent 8) og etterfølgende våtekplosjon. Materialet blir mekanisk malt før behandlingen for å oppnå en gjennomsnittlig partikkel størrelse på 0,7 cm. I fremgangsmåten i henhold til WO 03/071025 A1, er våt oksidasjon valgfri og foreslått utført samtidig med den termiske hydrolysen ved hjelp av trykksatt oksygen eller peroksid.

10 WO 02/14598 A1 beskriver en fremgangsmåte for behandling av lignocelluloseholdig materiale som har en gjennomsnittlig partikkel størrelse på høyst 1" (2,54 cm), som blir oppnådd ved mekanisk maling, ved termisk hydrolyse (180-240 °C) overføring av biomassen til en annen reaksjonsone, hvor biomassen blir vasket med varmt alkalisk vann (pH 8-19) og eventuelt med tilsetning av et oksidasjonsmiddel, slik som oksygen. WO 02/14598 A1 omfatter ikke et
15 våtekplosjonstrinn med den hensikt å nedbryte materialet, men en trinnvis reduksjon av trykk med den hensikt å avkjøle biomassen samtidig som varmen gjenvinnes.

20 WO 01/60752 A1 beskriver en fremgangsmåte for forbehandling av lignocellulose materiale, hvilket materiale blir utsatt for termisk hydrolyse ved en forhøyet temperatur (120-240 °C), og/eller overtrykks våt oksidasjon med et trykk over metningstrykket eller alternativt dampekplosjon. Det fremgår eksplisitt fra WO 01/60752 A1 at våt oksidasjon og dampekplosjon er to distinkte forbehandlings fremgangsmåter/utførelser. Videre kan fremgangsmåten som angitt i WO 01/60752 A1 kun benyttes på slurryer der ett eller flere
25 trinn med mekanisk oppdeling av lignocellulose materiale i form av for eksempel maling, sliping, knusing osv. er påkrevd.

Fordeler med foreliggende oppfinnelse sammenlignet med kjent teknikk
Foreliggende fremgangsmåte, som kombinerer termisk hydrolyse, våt oksidering og våtekplosjon, har flere fordeler sammenlignet med de tidligere kjente og foran
30 beskrevne fremgangsmåter.

Fremgangsmåten kan arbeide med tørrstoffkonsentrasjoner opp til 50 % uten redusert effektivitet og gir en effektiv åpning av lignocellulose-biomasser og avfall. Dette betyr at den etterfølgende behandlingen blir mer økonomisk profitabel sammenlignet med de tidligere beskrevne våt oksideringsprosesser.

35 Ved at våtekplosjonstrinnet utgjør en del av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, oppnås en effektiv åpning av alle cellestrukturer i materialet. Dette betyr at materialet lett kan pumpes og vil være direkte tilgjengelig for enzymatisk hydrolyse.

Ved å bruke fremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse vil det være mulig å oppnå et høyt utbytte av så vel heksosier som pentosier ved tilsetning av selv små mengder av enzymer, sammenlignet med andre behandlingsmåter.

5 Ved å bruke eksempelvis hydrogenperoksid som oksideringsmiddel i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir en stor del av ligninet oksidert til organiske sammensetninger, som med fermentering kan omdannes videre til etanol, metan, hydrogen, organiske syrer eller andre produkter.

10 Samtidig vil fremgangsmåtene ifølge foreliggende oppfinnelse bare gi små konsentrasjoner av inhiberende sammensetninger, sammenlignet med andre behandlingsmetoder, så som syrehydrolyse eller dampeksplasjon. Prosessvannet etter fermenteringen/behandlingen kan således benyttes om igjen i stor utstrekning.

15 Fremgangsmåter ifølge oppfinnelsen utnytter avfallsdamp fra våteksplasjonen, hvilket reduserer behovet for ekstern energi, dvs. elektrisitet, naturgass eller olje. Intern, utnyttbar energi vil dessuten også tilveiebringes i forbindelse med våtoksideringen.

20 Materialet vil samtidig være sterilt etter behandlingen, hvilket indikerer at en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen vil kunne egne seg særlig for destruksjon av patogener. Det behandlede materialet kan derfor eventuelt lagres under sterile betingelser over lengre tid. Dersom fremgangsmåten benyttes i kombinasjon med basetilsetning vil prosessen medføre en destruksjon av prioner, som eventuelt måtte forekomme i materialet.

Med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen unngår man også problemer tilknyttet varmeveksling og rengjøring av varmevekslere, tiltak som kan være dyre når det benyttes andre fremgangsmåter.

25 Kombinasjonen av våtoksidasjon og våteksplasjon så vel som direkte dampinjisering ifølge foreliggende oppfinnelse gjør det mulig at materialet ikke behøver deling eller bare en svak deling, hvilket betyr at materialet fordelaktig vil kunne ha partikkel/fiberstørrelser på mer enn 3 cm, fordelaktig mellom 5-20 cm. Fremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse kan således benyttes for materialer
30 med partikkelstørrelser større enn 3 cm, dvs. fortrinnsvis større enn 4 cm, så som større enn 5 cm, dvs. fortrinnsvis større enn 10 cm, så som større enn 15 cm, dvs. fortrinnsvis større enn 20 cm, så som større enn 25 cm, dvs. fortrinnsvis større enn 30 cm, så som større enn 35 cm, dvs. fortrinnsvis større enn 40 cm, større enn 45 cm, dvs. opp til 50 cm.

35 Fremgangsmåter ifølge oppfinnelsen gjennomføres som mengdeprosesser, hvilket muliggjør at prosessparametere, så som trykk, temperatur, behandlingstid og konsentrasjonen til oksideringsmidlene, kan varieres uavhengig. Dette har en gunstig innvirkning hva angår muligheten for påvirkning av utviklingen av inhiberende substanser, brenningen av sukker, etc.

Rester fra fremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse, hvilke rester vanligvis vil bestå av lavmolekylære organiske syrer fra våtoksidasjonen (så vel som organiske rester fra fermenteringen), kan fordelaktig benyttes ved fremstillingen av metan.

- 5 Gjenvinning av avfallsdamp fra våtekspløsjonen og produksjonen av metan medfører at den totale prosessen vil ha et minimalt eksternt energiforbruk og at den i visse tilfeller vil gi et energioverskudd.

Eksempel 1 - kombinert termisk hydrolyse, våtoksidasjon (hydrogenperoksid) og våtekspløsjon av strå

- 10 Det ble gjennomført eksperimenter med 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 12 % og 18 % hydrogenperoksid ved temperaturer på 170°C. Eksperimentene ble gjennomført slik at dagen før behandlingen ble biomassen veiet og vann tilsatt. Denne blandingen ble ført til reaktoren og oppvarmet til den ønskede temperatur. Denne ble holdt i ca. 10 min., hvoretter den ønskede mengde av hydrogenperoksid ble tilsatt og trykket i
- 15 prosessen ble øket til 20-24 bar. Etter avslutningen av reaksjonen (indikert med fallende trykk og temperatur), ble trykket i biomassen avlastet til 15 bar mot en ekspansjonsbeholder. Etter kjøling til ca. 50°C ble det tatt en biomasseprøve for analyse.

Materialkonsentrasjonen

- 20 Konsentrasjonen av lignocellulosematerialet var mellom 200 g strå/l vann og 350 g strå/l vann, fordelaktig 250 g strå/l vann eller en 20 % suspensjon.

Temperatur

For å sikre en tenning av det benyttede materialet (strå) var temperaturen vanligvis over 155°C, fordelaktig mellom 160 og 180°C.

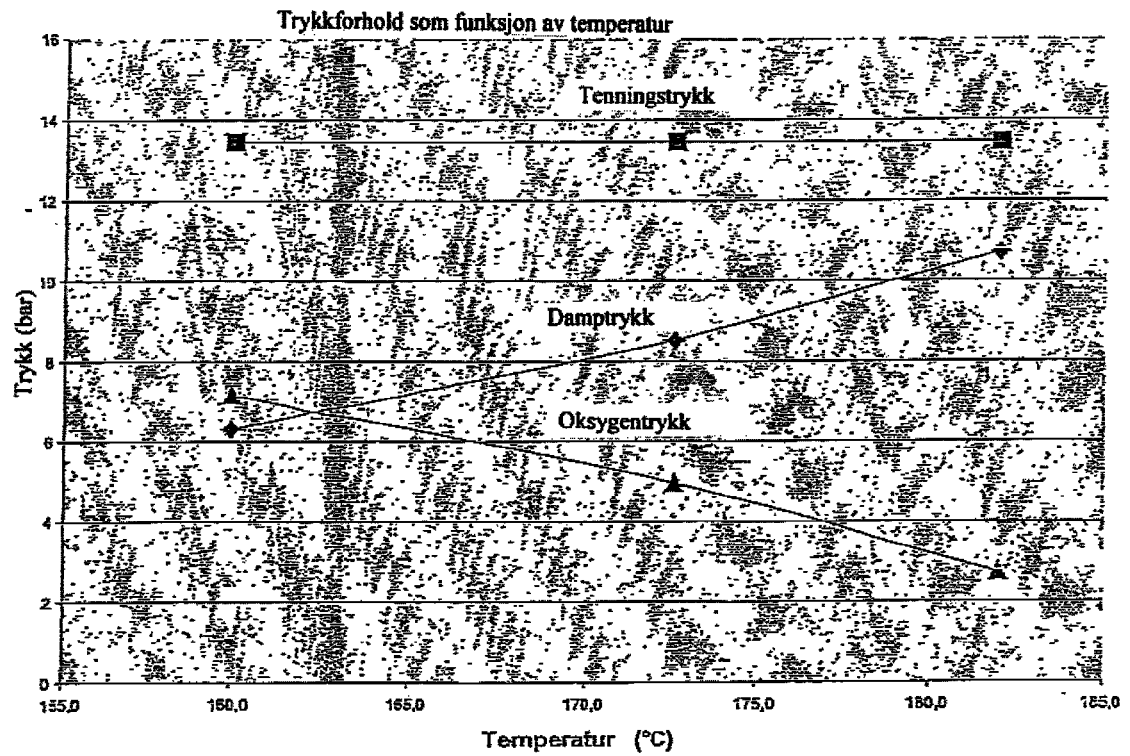
- 25 *Etterbehandling*

Etter kjølingen av det behandlede materialet ble det behandlet med enzymer (cellulaser) for derved å omdanne karbohydratene til monohydrater før fermentering til etanol. Videre ble det gjennomført en inhibiteringstest av de enzymbehandlede medier.

- 30

Resultater

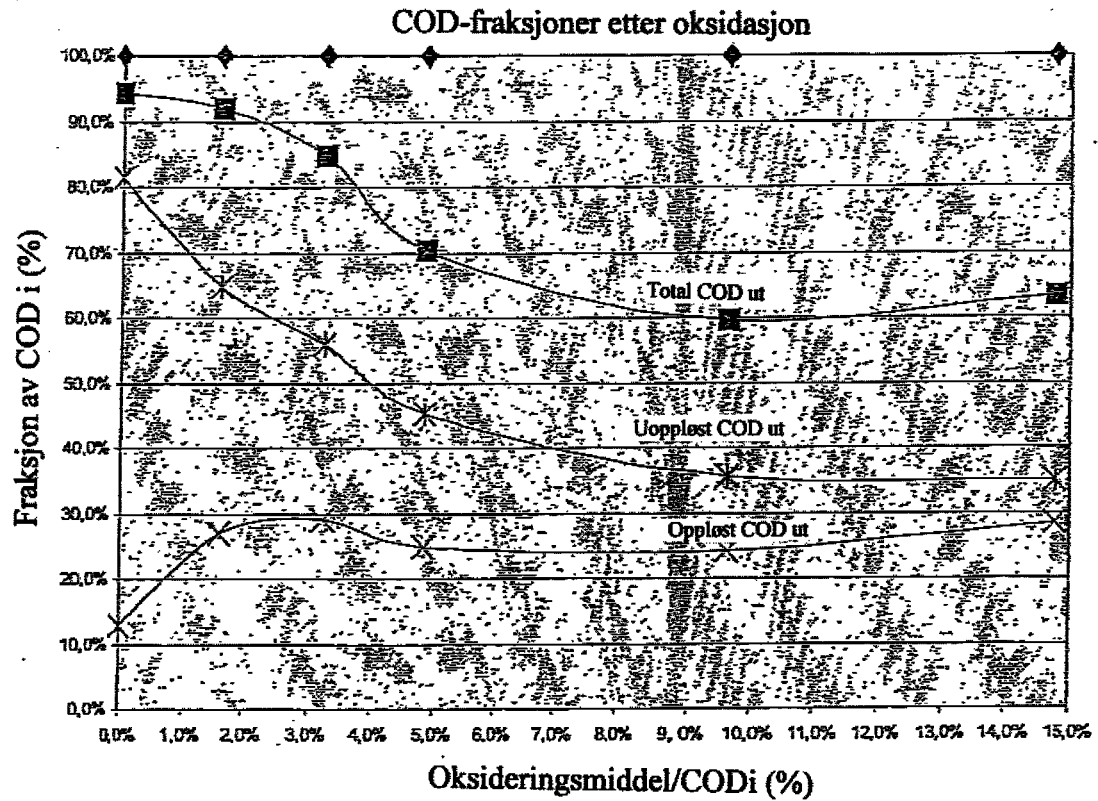
Fig. 1. Forholdet mellom trykk og temperatur ved behandlingen av strå.



Tabell 1. Tenningsstrykk og temperaturer i eksempel 1

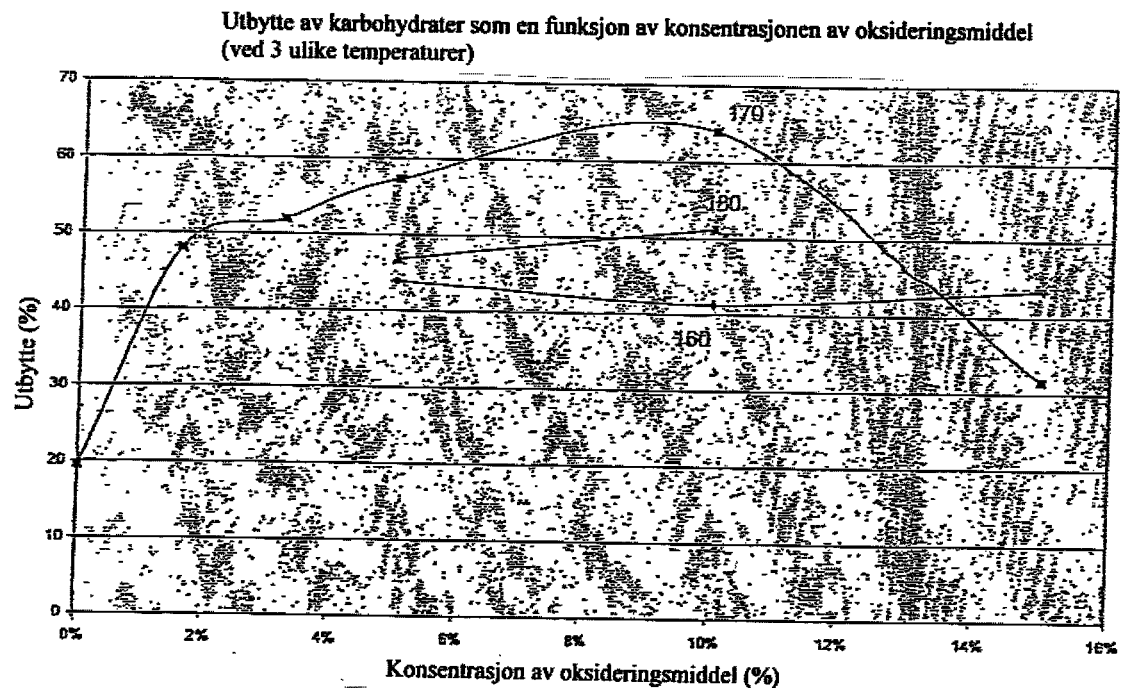
Målte data i de etterfølgende eksperimenter	Damptemperatur (°C)	Tenningsstrykk (bar)
5,1	185	
4,1	170	
4,2	172	14
4,3	174	13
1,1	160	13
1,2	174	14
1,3	184	14
2,1	160	13
2,2	170	13
2,3	180	14
3,1	160	13
3,2	174	14
3,2b	172	13
GNS		13,5
GNS n.1	160,0	13,5
GNS n.2	172,7	13,5
GNS n.3	182,0	13,5

Figur 2. COD-fraksjonen fra oksideringen av strå



Figur 3. Totalt utbytte av karbohydrater (%) fra behandlingen av strå som en funksjon av ulike temperaturer og ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel (hydrogenperoksid)

5



Tabell 2. Totalt utbytte av karbohydrater (%) fra behandlingen av strå ved ulike temperaturer og ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel (hydrogenperoksid)

Konsentrasjon av oksideringsmiddel	Temp. 160°C	Temp. 170°C	Temp. 180°C
0 %		20 %	
1,60 %		48 %	
3,20 %		52 %	
5 %	44 %	57 %	47 %
10 %	41 %	64 %	51 %
15 %	43 %	32 %	

- 5 Tabell 3. Totalt utbytte av karbohydrater fra behandlingen av strå (behandlet ved 170°C) med et tørrstoffinnhold på 25 % og med hydrogenperoksid som oksideringsmiddel

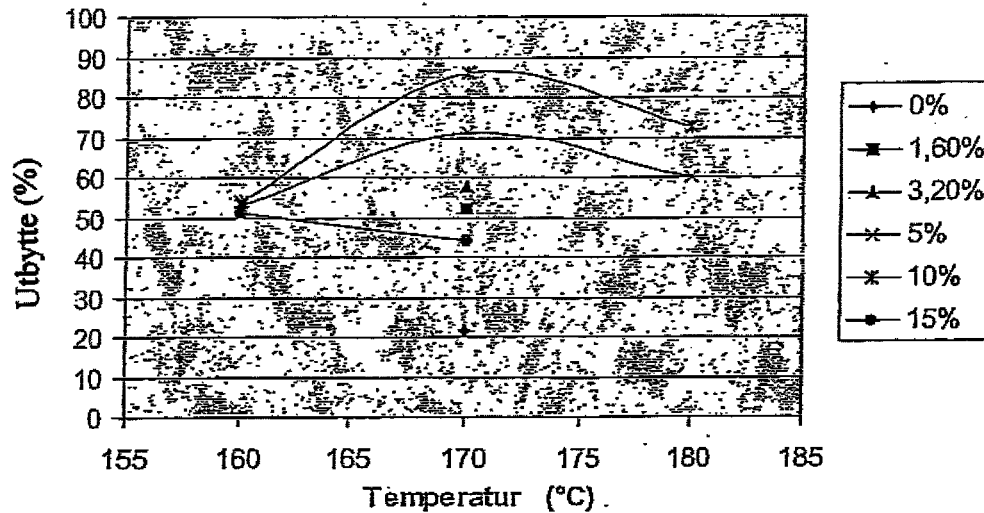
Oksygen/COD	Utbytte (g/l)
0 %	41,1
2 %	98,25
3 %	103,2

Oksygen/COD	Utbytte (g/g)
0 %	0,13
2 %	0,33
3 %	0,35

Oksygen/COD	Totalt utbytte av karbohydrater (%)
0 %	20
2 %	48
3 %	52

Fig. 4. Utbytte av glukose fra behandlingen av strå

Utbytte av glukose som en funksjon av ulike tenningsstemperaturer (ved 3 ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel)



5

Tabell 4. Utbytte av glukose fra behandlingen av strå ved tre ulike temperaturer og ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel

Konsentrasjon av oksideringsmiddel (hydrogenperoksid)	Temp. 160°C	Temp. 170°C	Temp. 180°C
0 %		22 %	
1,60 %		52 %	
3,20 %		57 %	
5 %	53 %	71 %	60 %
10 %	54 %	86 %	72 %
15 %	51 %	44 %	

10 Tabell 5. Utbytte av glukose fra behandlingen av strå (behandlet ved 170°C) med et tørrstoffinnhold på 25 % og med hydrogenperoksid som et oksideringsmiddel

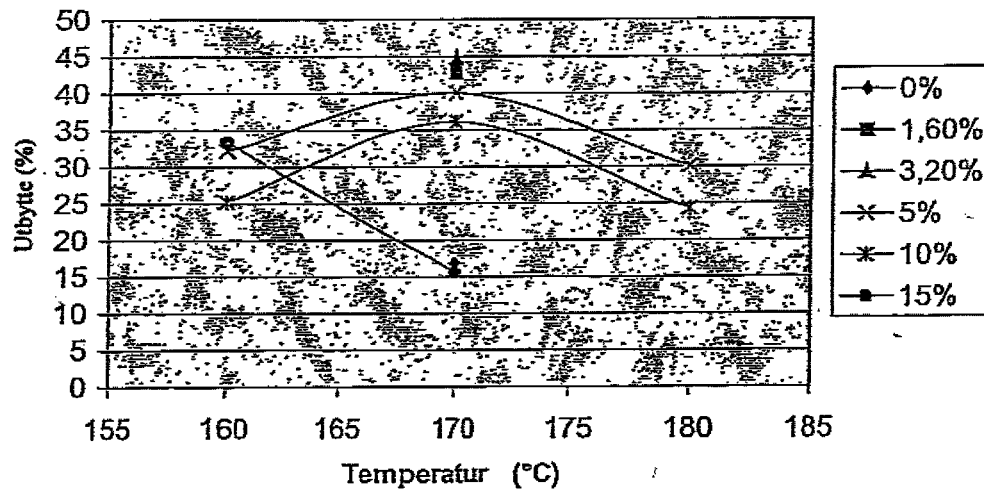
Oksygen/COD	Utbytte (g/l)
0 %	25,45
2 %	59,60
3 %	63,85

Oksygen/COD	Utbytte (g/g)
0 %	0,08
2 %	0,20
3 %	0,22

Oksygen/COD	Utbytte (%)
0 %	22
2 %	52
3 %	57

Figur 5. Utbytte av xylose fra behandlingen av strå

- 5 Utbytte av xylose som funksjon av tenningsstemperatur (ved 3 ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel)



- 10 Tabell 6. Utbytte av xylose fra behandlingen av strå ved tre ulike temperaturer og ulike konsentrasjoner av oksideringsmiddel

Konsentrasjon av oksideringsmiddel (hydrogenperoksid)	Temp. 160°C	Temp. 170°C	Temp. 180°C
0 %		17 %	
1,60 %		43 %	

3,20 %		45 %	
5 %	32 %	40 %	30 %
10 %	25 %	36 %	24 %
15 %	33 %	16 %	

Tabell 7. Utbytte av xylose fra behandlingen av strå (behandlet ved 170°C) med et tørrstoffinnhold på 25 % og med hydrogenperoksid som et oksideringsmiddel

5

Oksygen/COD	Utbytte (g/l)
0 %	15,65
2 %	38,65
3 %	39,35

Oksygen/COD	Utbytte (g/g)
0 %	0,05
2 %	0,13
3 %	0,13

Oksygen/COD	Utbytte (%)
0 %	17
2 %	43
3 %	45

Prosessen med termisk hydrolyse, våtoksidasjon og våtekspløsjon

10 I intervallet 160-180°C ble det ikke observert noen avhengighet mellom temperatur og TCOD (total COD), OCOD (løste materialer COD) i det behandlede materialet.

Inorganisk materiale blir åpenbart ikke dekomponert under behandlingen og det er derfor mulig å bruke dette som en referansebasis.

15 TCOD/g av tørrstoff i det behandlede materialet ble i alle mengdene (batcher) målt til 1,3.

I våtekspløsjonen ble ca. 25 % av den innkommende vannmengden evaporert.

I temperaturintervallet 160-180°C ble summen av damp- og oksygentrykk holdt mellom 13,5 og 14,0 bar for oksidering av materialet. Damptrykket før tilsetningen av hydrogenperoksid ble bestemt bare basert på temperaturen, slik at det ble tilsatt en slik mengde hydrogenperoksid som ville medføre at totaltrykket ved frigjøringen av oksygen oversteg 13,5-14,0 bar.

- Totalt COD ut fra reaktoren utgjør mellom 60 og 95 % av den inngående mengden. Når oksidasjonsmengden sammenlignet med inngående COD overstiger 10 %, observeres en stabil TCOD på ca. 60 %, OCOD på ca. 25 % og en UCOD på ca. 35 %. For en oksidasjonsmengde mindre enn 10 % observeres en klar avhengighet.
- Den tapte mengden av COD skyldes delvis oksideringen (små mengder) og delvis dannelsen av eddiksyre som evaporerer i våteksplosjonen. Det største tapet skjer i forbindelse med evaporeringen av eddiksyre, fordi pH-verdien vil være ca. 2 og damptrykket til eddiksyren vil være 1 bar ved 117°C. I et kommersielt anlegg kan eddiksyren oppsamles og benyttes eksempelvis i en biogassproduksjon.
- Dersom tilsetningen av oksideringsmiddel er 0 %, vil TCOD utgjøre 95 %, OCOD 13 % og UCOD 82 % av den inngående mengden. 5 % tap består i hovedsaken av eddiksyre som evaporerer under flashingen, konferer det som er sagt ovenfor.

Frigjøring av karbohydrater

- Generelt oppnås det største utbyttet av både glukose og xylose ved en temperatur på ca. 170°C. Utbyttene ved 160 og 180°C var mindre enn ved 170°C. Noen få målinger viste glukose- og xyloseutbytter over 90 %, med et innhold av karbohydrater i strå på 0,32 g glukose pr. gram og 0,12 g xylose pr. gram.

Oksideringsmiddel

- Det optimale utbyttet oppnås i intervallet 5-10 % (oksidasjonsmengde sammenlignet med COD-mengden). Det var imidlertid mulig å behandle suspensjoner opp til 35 % i vann.

- Kombinert termisk hydrolyse, våtoksidering og våteksplosjon av stråpellets
- I de nedenfor gitte eksempler 2-6 ble estimeringen av glukose-, xylose- og metanolutbytter fra stråpellets basert på den informasjonen at 1 g stråpellet (tørrestoff) inneholder 0,36 g glukose og 0,22 g xylose (i samsvar med indekslisten for stråpellets produsert av E2 i Køge, Danmark). Beregningen av etanolutbyttet baserer seg på et teoretisk utbytte fra glukosefermentering av 0,50 g etanol/g glukose og et teoretisk utbytte fra xylosefermentering av 0,40 g etanol/g xylose. Mer spesifikt baserte beregningene av glukose-, xylose- og etanolutbyttene fra stråpellets, både med og uten tidligere sidebehandling, seg på de nedenfor angitte formler.

Beregninger av glukose-, xylose- og etanolutbytter fra stråpellets uten syrebehandling:

$$\frac{L_{e \text{ tanol}}}{t_{TS}} = \frac{G \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm}}{\rho_{e \text{ tanol}}}$$

$$\frac{L_{e \text{ tanol}}}{t_{TS}} \text{ L etanol pr. tonn tørrstoff (TS) etter våtoksidering}$$

- 5 G glukoseinnhold av stråpellets på 0,36 g glukose pr. gram tørrstoff
 X xyloseinnhold av stråpellets på 0,22 g xylose pr. gram tørrstoff
 Y_{enz} totalt utbytte av forbehandlingen og den enzymatiske hydrolyse
 Y_{ferm} utbytte av fermentering av 0,50 g etanol/g glukose og 0,40 g etanol/g xylose
 ρ_{etanol} tettheten til etanol 0,789 g/ml

- 10 Beregninger av glukose-, xylose- og etanolutbytter fra stråpellets med syrebehandling:

$$\frac{L_{e \text{ tanol}}}{t_{TS}} = \frac{G \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{enz} \cdot Y_{ferm} + X \cdot Y_{syre} \cdot Y_{ferm}}{\rho_{e \text{ tanol}}}$$

$$\frac{L_{e \text{ tanol}}}{t_{TS}} \text{ L etanol pr. tonn tørrstoff (TS) etter våtoksidering}$$

- 15 G glukoseinnhold av stråpellets på 0,36 g glukose pr. gram tørrstoff
 X xyloseinnhold av stråpellets på 0,22 g xylose pr. gram tørrstoff
 Y_{enz} totalt utbytte av forbehandlingen og den enzymatiske hydrolyse
 Y_{ferm} utbytte av fermentering av 0,50 g etanol/g glukose og 0,40 g etanol/g xylose
 Y_{syre} En 75 % xyloseeliminering ved syrebehandlingen
 ρ_{etanol} tettheten til etanol 0,789 g/ml

- 20 For oppnåelse av et maksimalt utbytte av glukose, xylose og etanol ble den enzymatiske hydrolysen i de nedenfor gitte eksempler gjennomført med høy enzymlastning og lang hydrolysetid, idet det benyttet en enkel rysteinretning uten en pH-kontrollinnretning. En ytterligere optimering av den enzymatiske hydrolysen, og således av sluttutbyttene av glukose, xylose og etanol, kan oppnås
- 25 ved å benytte orbitale, roterende eller lignende rysteinretninger hvor det oppnås en optimal agitering og med samtidig pH-registrering for etablering av en pH i substratet i samsvar med enzymenes pH-optima. I samtlige av de nedenfor gitte eksempler ble utbyttene av henholdsvis glukose og xylose målt etter den enzymatiske hydrolysen ved hjelp av kommersielt tilgjengelig cellulase, Celluclast[®]
- 30 og Novozmes[®] 188.

De etterfølgende eksperimenter ble gjennomført i batch-anlegg, hvor trykkøkningen ble begrenset med sikkerhetsventiler, innstilt på et maksimum på 25 bar. I de

følgende eksempler (med unntagelse av eksempel 3) var således den totale dekomprimeringen under våtekspløsningen ca. 20-25 bar, dvs. fra ca. 25 bar til ca. 0 bar.

5 Eksempel 2 - Temperaturinnvirkning

For å evaluere temperaturvirkningen med hensyn til utbyttene av glukose, xylose og etanol, ble det gjennomført eksperimenter med stråpellets hvor atmosfæreluft med et trykk på 25 bar ble benyttet som oksideringsmiddel. Temperaturen ble målt i bunnen av reaktoren etter tilsettingen av oksideringsmidlet.

10

Tabell 8

Temperatur	170°C	180°C
Materiale	Stråpellets	Stråpellets
Oksideringsmiddel	25 bar atmosfæreluft	25 bar atmosfæreluft
Glukoseutbytte	57 %	87-90 %
Xyloseutbytte	67 %	85-94 %
L etanol pr. tonn tørrstoff etter våtoksidasjon	205	293-310

15

Ved bruk av stråpellets (sammenlignet med strå som benyttet i eksempel 1) som lignocellulosemateriale, resulterte en 10°C temperaturøkning, fra 170°C til 180°C, i signifikant bedre utbytter av glukose, xylose, så vel som etanol. Både sammensetningen av lignocellulosematerialet, blant annet tørrstoffkonsentrasjonen, fiberstørrelsene, forholdene mellom lignin, cellulose og hemicellulose, så vel som det benyttede oksideringsmidlet, påvirker således temperaturoptima i den krevde prosessen.

20

Eksempel 3 - innvirkningen av våtekspløsningen (flashing)

For å undersøke innvirkningen til våtekspløsningen ble stråpellets utsatt for termisk hydrolyse, våtoksidering og våtekspløsning. Netto trykkfall i våtekspløsningen var 20 bar henholdsvis 0 bar, dvs. et trykkfall fra 20 bar til 0 bar og fra 0 bar til 0 bar.

25

Nitrogen og atmosfæreluft ble benyttet som et "kontrollmiddel" henholdsvis som et oksideringsmiddel. Samtlige mengder eller batcher ble gjennomført ved temperaturer på 180°C og trykkene på 0 bar ble oppnådd ved å kjøle ned reaktoren og deretter langsomt nøytralisere trykket.

Tabell 9

Våtekspløsjonstrykk	0 bar	20 bar	0 bar	20 bar
Materiale	Stråpellets	Stråpellets	Stråpellets	Stråpellets
Oksideringsmiddel eller "kontrollmiddel"	Nitrogen	Nitrogen	25 bar atm. luft	25 bar atm. luft
Glukoseutbytte	65 %	63 %	83 %	87.90 %
Xyloseutbytte	75 %	73 %	89 %	85-94 %
L-etanol pr. tonn tørrstoff etter våtaksidering	232	225	289	293-310

5 Trykkfallet under våtekspløsjonen ved behandlingen av stråpellets hadde ingen innvirkning på de endelige glukose-, xylose- eller etanolutbytter når det ble benyttet nitrogen. Når det som oksideringsmiddel ble benyttet 25 bar atmosfæreluft, forekom det en liten, men allikevel signifikant øking ved introduseringen av våtekspløsjonen. Denne virkningen kan forventes å øke med en reaktorutførelse som har en øvre grense over 25 bar.

10 Eksempel 4 - virkningen av oksideringsmiddel og syrebehandling
 Dette eksperimentet, hvis hensikt var å undersøke betydningen av oksideringsmidlet så vel som innvirkningen av en eventuell bruk av en syrebehandling (eksempelvis sur prehydrolyse) i relasjon til utbyttene av glukose, xylose og etanol fra stråpellets, ble gjennomført med atmosfæreluft og hydrogenperoksid som oksideringsmidler og med nitrogen som et "kontrollmiddel". Ved syrebehandlingen ble stråpellets med 10 % tørrstoffinnhold behandlet med 0,7 % H₂SO₄ i 1 time ved 130°C.

Tabell 10

Materiale	Stråpellets forbehandlet med syre	Stråpellets forbehandlet med syre	Stråpellets	Stråpellets	Stråpellets forbehandlet med syre	Stråpellets
Oksideringsmiddel og "kontrollmiddel"	0 bar atm. luft	25 bar atm. luft	10 bar nitrogen	5 % H ₂ O ₂	3,3 % H ₂ O ₂	25 bar atm. luft
Glukoseutbytte	95-100 %	97 %	63 %	100-104 %	98 %	87-90 %

20 En signifikant positiv virkning på glukose-, xylose- og etanolutbyttet med en tilsetning av et oksideringsmiddel (luft så vel som hydrogenperoksid), ble observert når sammenlignet med "kontrollmidlet" nitrogen, med stråpellets som substrat. Bruken av hydrogenperoksid er fordelaktig sammenlignet med luft, når man ser på glukoseutbyttet. Som videre observert i eksperimentet ble utbyttet av glukose signifikant bedret etter en syrebehandling av stråpellets med 25 bar atmosfæreluft som oksideringsmiddel.

25

Eksempel 5 - innvirkningen av strå versus stråpellets

Det ble gjennomført en direkte sammenligning av to lignocellulose-biomasser for derved å etablere en mulig innvirkning av blant annet partikkel/fiberstørrelser og tørrstoffkonsentrasjon i relasjon til de endelige utbytter av glukose, xylose og etanol.

5

Tabell 11

Temperatur	180°C	180°C
Materiale	Strå	Stråpellets
Oksideringsmiddel	25 bar atm. luft	25 bar atm. luft
Glucoseutbytte	89 %	87-90 %
Xyloseutbytte	93 %	85-94 %
L etanol pr. tonn tørrstoff etter våt oksidasjon	307	293-310

Ved å bruke strå og stråpellets som lignocellulosematerialer i prosessen ifølge oppfinnelsen, ble det ikke observert signifikante forskjeller i relasjon til utbyttene av henholdsvis glukose, xylose og etanol, hvilket antyder at prosessen fordelaktig også kan benyttes for biomasser med større fiberstørrelser enn eksempelvis stråpellets.

10

Eksempel 6 - innvirkningen av tørrstoffkonsentrasjonen

For å etablere mulige forskjeller i utbyttene av xylose, glukose og etanol fra stråpellets med ulike tørrstoffkonsentrasjoner, ble det gjennomført eksperimenter hvor hydrogenperoksid og luft ble benyttet som oksideringsmidler. Tørrstoffkonsentrasjonen i stråpellets og stråpellets behandlet med syre, ble målt etter våt oksideringen.

15

20

Tabell 12

Tørrstoffkonsentrasjon (%)	4	21,5	26,8	11,4	17,6
Materiale	Stråpellets	Stråpellets	Stråpellets forbehandlet med syre	Stråpellets	Stråpellets
Oksideringsmiddel	5 % H ₂ O ₂	5 % H ₂ O ₂	10 bar atm. luft	25 bar atm. luft	25 bar atm. luft
Glukoseutbytte	89 %	95 %	95 %	90 %	87 %
Xyloseutbytte	70 %	74 %	24 %	94 %	85 %
L etanol pr. tonn tørrstoff etter våt oksidering	281	299	327	310	293

Ved å øke tørrstoffkonsentrasjonene som indikert i tabell 12, ble det observert en signifikant reduksjon av glukose-, xylose- og etanolutbyttene, uavhengig av det benyttede oksideringsmidlet. De reduserte utbyttene (selv om de er signifikante) var imidlertid relativt moderate og er sannsynligvis en følge av en utilstrekkelig agitering istedenfor et resultat av den økede tørrstoffkonsentrasjonen.

Referanser

- Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Femqvist, T., Plöger, A., and Schmidt, A.S. (1996) Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 49(5), 568-577.
- Holtzapple, M.T., Jun, J.H., Ashok, G., Patibandla, S.L., and Dale, B.E. (1991) The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process-A Practical Lignocellulose Pretreatment. *Appl. Biochem. Biotech.* 28-9, 59-74.
- Klinke, H.B., Ahring, B.K., Schmidt, A.S., and Thomsen, A.B. (2002) Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 82(1), 15-26.
- Martin, C., Galbe, M., Nilvebrant, N.O., and Jonsson, L.J. (2002) Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Appl. Biochem. Biotech.* 98 699-716.
- Morjanoff, P.J. and Gray, P.P. (1987) Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioeng.* 29(6), 733-741.
- Palmqvist, E. and Hahn-Hägerdal, B. (2000) Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresour. Technol.* 74(1), 25-33.
- Van Walsum, G.P., Allen, S.G., Spencer, M.J., Laser, M.S., Antal, M.J., and Lynd, L.R. (1996) Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem. Biotech.* 57-8 157-170.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for behandling av et materiale bestående av biomasse eller organisk avfall inneholdende lignocellulosemateriale, hvor materialet har en partikkel/fiber dimensjon mellom 3 og 50 cm og:
 - 5 • utsettes for en termisk hydrolyse ved en temperatur over 140°C opprettholdt i 5-30 minutter fulgt av,
 - oksidering ved et trykk på 15-35 bar og en temperatur på 170-210 °C opprettholdt i 1-30 min., etterfulgt av
 - 10 • våteksplasjon utført ved å redusere trykket fra 5-35 bar til atmosfærisktrykk,
 i den hensikt å gjøre karbohydratene i materialet mer egnet for en etterfølgende reaksjon med enzymatisk hydrolyse og/eller fermentering.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten gjennomføres som en batchprosess.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at materialet inneholder mer enn 5 vekt% lignin.
4. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at materialet har et tørrstoffinnhold mellom 10 og 50 %.
- 20 5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at materialet velges fra gruppen bestående av strå, trevirke, fibre, fôrstoff, papirmasse, slam og husholdningsavfall.
6. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at materialet har partikkel-/fiberdimensjoner mellom 5-25 20 cm.
7. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at lignocellulosematerialet behandles med syre som en forbehandling.
8. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den termiske hydrolysen gjennomføres med en oppvarming til 140-200°C, ved metningstrykket, og at disse forholdene holdes i 5-30 30 min.
9. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksideringen gjennomføres ved hjelp av
 - 35 - tilsetning av oksygen, hydrogenperoksid og/eller luft i en mengde svarende til 2-20 % av kjemisk oksygen behov-innholdet i materialet,
 - oppvarming til 180-200°C,

- bibehold av disse forholdene i 5-25 min.,
idet biomassetrykket etter avslutningen av våtoksidasjonsreaksjonen eventuelt
avlastes til 5-10 bar.

10. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-9,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at termisk hydrolyse blir utført ved oppvarming til
160-180 °C.
11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 7-8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte betingelser blir opprettholdt i 10-20 min.