



(10) **DE 199 45 975 B4** 2010.08.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 45 975.4**
(22) Anmeldetag: **24.09.1999**
(43) Offenlegungstag: **29.03.2001**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.08.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C10L 9/02 (2006.01)**
C10L 9/10 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Fakoussa, René M., Dr., 53757 Sankt Augustin, DE

(72) Erfinder:
Fakoussa, René M., Dr., 53757 Sankt Augustin, DE;
Lammerich, Hans Peter, 53859 Niederkassel, DE;
Götz, Georg, Dr., Vaals, NL

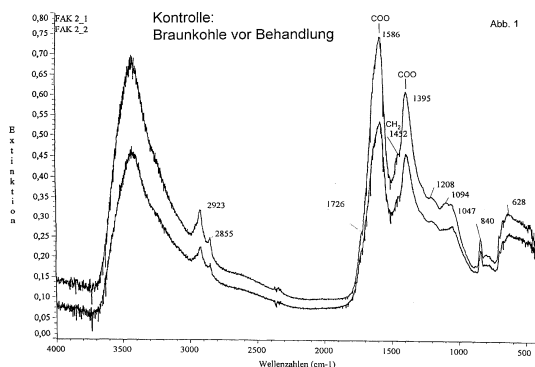
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 31 41 321 A1
DE 29 50 807 A1
DE 19 33 968

(54) Bezeichnung: **Behandlung von Braunkohlebestandteilen zum Zwecke der Veredelung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines veredelten Brennstoffs aus Braunkohle mit den Schritten:

- alkalischen Extraktion von Huminstoffen aus der Braunkohle unter
- teilweisem biochemischen Abbau der Huminstoffe zur Veränderung der Löslichkeits- und Präzipitationseigenschaften, wobei
- zumindest Decarboxylierungsreaktionen stattfinden, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Hydrophobizität der Huminstoffe durch Decarboxylierung erhöht wird, so dass sich eine hydrophobe Phase bildet, die sich von der wässrigen Phase absondert,
- die mineralische Bestandteile in der wässrigen Phase verbleiben und so von den Huminstoffen abtrennbar sind, wodurch
- der veredelte Brennstoff mit einem höheren spezifischen Brennwert entsteht.



Beschreibung

[0001] Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem aus Rheinischen Braunkohlen stammende natürliche oder oxidativ mikrobiologisch hergestellte Humin- und Fulvinsäuren bzw. Humine (= alle im folgenden durch „Huminstoffe“ abgekürzt) durch enzymatische Decarboxylierung in wässriger Lösung so hydrophobiert werden, dass die Reaktionsprodukte für den Einsatz als veredelter Brennstoff bzw. Rohstoff im Energiebereich verwendet werden können.

[0002] Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Huminstoffe nach der Decarboxylierung sich leichter agglomerieren oder präzipitieren oder ihre Löslichkeitseigenschaften und ihre spezifischen Brennwerte verändern. Das Verfahren weist im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren aufgrund seines Reaktionsmechanismus auch den Vorteil auf, dass es nur geringe Nebenreaktionen zulässt.

[0003] Stand der Technik

[0004] Huminstoffe aus Braunkohlen zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an COOH-Gruppen und anderen sauerstoffhaltigen Funktionen (Carbonyl-, Hydroxyl-, Phenolgruppen) aus (Stevenson, 1994; Fakoussa & Hofrichter, 1999; Götz & Fakoussa, 1999). Dadurch sind diese Substanzklassen hydrophil und damit in wässrigen und alkalischen Milieus gut löslich.

[0005] Die grundsätzliche Reaktion einer Decarboxylierung ist über viele Mechanismen bekannt. Sie wird über chemische, elektrochemische und enzymatische Reaktionsabläufe in der Regel für hochspezifische Reaktionen und Reaktanden meistens für Synthes Zwecke beschrieben. Daher funktionieren diese Decarboxylierungen nur für spezifische Moleküle und werden auch einschließlich spezieller Reaktionsbedingungen (z. B. essentielle Co-Faktoren) nur dafür beschrieben.

[0006] Beispiele für spezifische Decarboxylierungen sind:

- Chemische Decarboxylierung der durch geeignete funktionelle Gruppen aktivierten Carbonsäuren (Clark, 1969; Cohen et al., 1978);
- Darstellung von Benzoesäure durch chemische Decarboxylierung von Phthalsäure mittels $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in CO-H_2 -Atmosphäre (Friedman et al., 1972);
- Synthese von Alkanen, Alkenen oder Alkoholen durch chemische Decarboxylierung mittels Persulfat und Ag-Ionen (Fristad et al., 1983);
- elektrochemische Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels Kolbe-Elektrolyse (Ebersson, 1969);
- Synthese von Coumestanderivaten durch elektrochemische Decarboxylierung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure in Gegenwart von 4-tert.-Butylca-

techol und 4-Hydroxycoumarin (Golabi & Nematollahi, 1997);

- enzymatische Decarboxylierung von Ketosäuren (Hay, 1976; Recsei & Snell, 1984; O'Leary, 1992) und Aminosäuren (Joosten & Northolt, 1989; O'Leary, 1992);
- enzymatische Synthese von Acyloin mittels Benzoylformiatdecarboxylase (Wilcocks et al., 1992);
- enzymatische Synthese von Styrolderivaten mittels Hydroxyzimtsäuredecarboxylasen (Huang et al., 1993; Degrassi et al., 1995);
- enzymatische Acetoin-Synthese mittels $\square$ -Acetolactatdecarboxylase (Ohshiro et al., 1989).

[0007] Für heterogen aufgebaute Substanzen oder deren Gemische wie Braunkohlen oder Braunkohlenhuminstoffe werden bisher vorzugsweise die rein thermische Behandlung, die unter anderem zu einer Decarboxylierung führt, und die chemische Decarboxylierung bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart von Reagenzien eingesetzt. Nachteile der thermischen Behandlung sind, dass sie nur an festen Braunkohlebestandteilen funktioniert und Temperaturen oberhalb von 250°C erfordert (Larina et al., 1981; Blazso et al., 1985; Cai et al., 1986; Banerjee et al., 1989). In wässrigen Systemen kann das thermische Verfahren nur unter hohen Drücken und Temperaturen unter Gebrauch eines Autoklaven durchgeführt werden (Artok et al., 1998). Nachteile der chemischen Behandlung heterogen aufgebauter Substanzen oder deren Gemische wie Braunkohlen oder Braunkohlenhuminstoffe sind ebenfalls die Anwendung hoher Temperaturen sowie der Einsatz von Schwermetallkatalysatoren: z. B. Cu-, Ag-Ionen, Cobaltcarbonyl, etc. und der meist stöchiometrische Einsatz anderer Reagenzien: z. B. Persulfat, Chinolin, NaOH/Methanol, etc. (Friedman et al., 1970, 1972; Cody et al., 1984; Bimer et al., 1988; Stock & Obeng, 1997) und das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen bei z. B. oxidativen Decarboxylierungen. Die Nachteile der elektrochemischen Decarboxylierung sind der stöchiometrische Elektronenverbrauch sowie eine Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen der intermediär entstehenden Radikale oder Radikationen.

[0008] Verfahren, bei dem die Decarboxylierung in wässrigen Systemen bei niedrigen Temperaturen (< 100°C) und niedrigen Drücken an heterogen aufgebauten Substanzen oder deren Gemischen aus Braunkohle funktioniert, sind bisher nicht beschrieben worden.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, durch eine einfache unspezifische chemische Reaktion – die Decarboxylierung –, die heterogen zusammengesetzten und aufgebauten Huminstoffe durch Hydrophobierung zu vereinheitlichen und zu hydrophobieren, damit sie aus wässrigen Lösungen angereichert werden können.

[0010] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Beispiel 2:

[0011] Weil eine mikrobielle oder enzymatische Decarboxylierung vorgesehen ist, können unspezifisch wirkende Decarboxylasen die Huminstoffe so verändern, dass sie sich als hydrophobe Phase aus dem wässrigen System absondern lassen, sie gegebenenfalls leichter von mineralischen Bestandteilen befreit werden können, und/oder sie über einen höheren spezifischen Brennwert verfügen.

[0012] Damit entstehen außerdem je nach ausgewählter Fraktion auch Wertstoffe oder veredelte Brennstoffe.

[0013] Solche unspezifisch wirkenden Decarboxylasen sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben, so dass keine offizielle Nomenklatur vorliegt.

[0014] Die Entfernung der COOH-Gruppen soll die Lösungseigenschaften verändern und die Hydrophobizität steigern und den spezifischer Brennwert erhöhen, dies ist bisher noch nie beschrieben worden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß wesentliche Anteile von mineralischen Bestandteilen der Braunkohle in der abgetrennten wässrigen Phase verbleiben.

[0015] Dieses Verfahren läuft im wässrigen Milieu bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken ab – ganz im Gegensatz beispielsweise zu einer thermischen Decarboxylierung von Braunkohlepartikeln, die nur oberhalb von 250°C möglich ist. Die Decarboxylierung mit Hilfe chemischer Methoden kann zwar auch im wässrigen Milieu erreicht werden, verfügt aber für eine technische Anwendung über andere wesentliche Nachteile: hohe Temperatur, Einsatz von toxischen organischen Chemikalien und/oder Schwermetallen.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1:

[0016] Verdünnte Lösungen von natürlichen oder oxidativ mikrobiologisch hergestellten Braunkohlehuminstoffen können durch Decarboxylierung stark aufkonzentriert werden und ergeben einen pumpbaren Schlamm, der als veredelter Brennstoff verwendet werden kann. Es konnte im Rahmen des hier beschriebenen Verfahrens gemessen werden, dass der spezifische Brennwert der Huminstoffe um bis zu 20% ansteigt und damit eine bessere Auslastung der Brennkammern bewirken kann. Gleichzeitig findet eine Abreicherung an Mineralbestandteilen statt, aus der ein geringerer Ascheanfall resultiert.

[0017] Es folgt ein Verfahrensbeispiel zur enzymatischen Decarboxylierung von Braunkohlehuminstoffen. Braunkohlehuminstoffe wurden durch Extraktion mittels 0,1-N NaOH aus Rheinischer Braunkohle gewonnen (Götz & Fakoussa, 1999), neutralisiert und in wässriger Lösung für die enzymatische Decarboxylierung eingesetzt. Zur Anwendung kam in diesem Beispiel eine bakterielle Decarboxylase, die aus Fermenterkulturen gewonnen und vorgereinigt wurde. Die eingesetzte Enzymaktivität wurde durch Messung an Modellsubstanzen (z. B. aromatischen Carbonsäuren) standardisiert und vorzugsweise auf einen Aktivitätswert von 0,5–1,0 mU/ml eingestellt. Die Reaktion wurde vorzugsweise bei Raumtemperatur, Normaldruck und einem pH-Bereich von vorzugsweise pH: 6–8, auch in Gegenwart von Puffersubstanzen durchgeführt.

[0018] Das Reaktionsvolumen betrug 5–20 ml einer Huminstofflösung mit einer optischen Dichte von 0,5–3,0 bei 450 nm. Nach Inkubation der Huminstofflösung mit der eingesetzten Decarboxylaselösung begannen die Huminstoffe dann zu agglomerieren und je nach Dichte der Lösung zu größeren Partikeln zu verklumpen und auszufallen. Nach Abtrennung der agglomerierten Sedimente ergab sich über die Infrarot-Analytik eine Abnahme der Carboxylgruppengehalte der präzipitierten Huminstoffe um bis zu 18% gegenüber den Kontrollen (vgl. [Abb. 1–Abb. 3](#)). Gravimetrisch wurde eine Hydrophobierungsrate von ca. 10% ermittelt.

Literatur

Artok L, Schobert HH, Nomura M, Erbatur O, Kidena K (1998): Effects of Water and Molecular Hydrogen on Heat Treatment of Turkish Low-Rank Coals. *Energy Fuels* 12: 1200–1211.

Banerjee AK, Choudhury D, Choudhury SS (1989): Chemical changes accompanying oxygenation of coal by air and deoxygenation of oxidized coal by thermal treatment. *Fuel* 68: 1129–1133.

Bimer J, Salbut PD (1988): On the chemistry of the solubilization of coal by methanol/sodium hydroxide treatment. *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem* 41: 155–156.

Blazso M, Szekely T, Till F, Varhegyi G, Jakab E, Szabo P (1985) Pyrolysis-gas chromatographic-mass spectrometric and thermogravimetric-mass spectrometric investigation of brown coals. *J Anal Appl Pyrol* 8: 255–269.

Cai M, Yu S, Liu Y (1986) Characterization of humic acids by temperature-programmed pyrolysis in a mass spectrometer. *Ranliao Huaxue Xuebao* 14(2): 134–141.

Cody RJ, Heneghan EP, Houmire DM, Trantolo DJ (1985): Direct liquefaction of peat and lignite to BTX-type liquid fuel. Final technical report, June 1,

1981-August 31, 1984; Dynatech R/D Co., Cambridge, MA.

Clark LW (1969) The decarboxylation reaction. In: The chemistry of functional groups, Vol. 6. The chemistry of carboxylic acids and esters (Ed. S Patai), Interscience Publ., London: 589–622.

Cohen T, Berninger RW, Wood JT. (1978) Products and Kinetics of Decarboxylation of Activated and Unactivated Aromatic Cuprous Carboxylates in Pyridine and in Quinoline. *J Org Chem* 43: 837–848.

Degrassi G, Polverino de Laureto P, Bruschi CV (1995): Purification and Characterization of Ferulate and p-Coumarate Decarboxylase from *Bacillus pumilus*. *Appl Environ Microbiol* 61: 326–332.

Ebersson L (1969) Electrochemical reactions of carboxylic acids and esters. In: The chemistry of functional groups, Vol. 6. The chemistry of carboxylic acids and esters (Ed. S Patai), Interscience Publ., London: 53–101.

Fakoussa RM, Hofrichter M (1999): Biotechnology and Microbiology of coal degradation. *Appl Microbiol Biotechnol* 52: 25–41.

Friedman S, Harris S, Wender I (1970): Partial decarboxylation of coal aromatic acids by transition metal complexes. *Ind Eng Chem Prod Des Develop* 9: 347–350.

Friedman S, Harris S, Wender I (1972): Decarboxylation of coal acid to benzenedicarboxylic acids. *Proc Symp Chem Oil Coal* 1969: 191–196.

Fristad WE, Fry MA, Klang JA (1983) Persulfate/Silver Ion Decarboxylation of Carboxylic Acids. Preparation of Alkanes, Alkenes, and Alcohols. *J Org Chem* 48: 3575–3577.

Golabi SM, Nematollahi T (1997): Electrochemical study of 3,4-dihydroxybenzoic acid and 4-tert-butylcatechol in the presence of 4-hydroxycoumarin. Application to the electro-organic synthesis of coumestan derivatives. *J Electroanal Chem* 430: 141–146.

Götz GKE, Fakoussa RM (1999) Fungal biosolubilization of Rhenish brown coal monitored by Curie-point pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry using tetraethylammonium hydroxide. *Appl Microbiol Biotechnol* 52: 41–48.

Hay RW (1976) Metal Ion-Catalyzed Decarboxylations of Biological Interest. In: Metal ions in Biological Systems, Vol. 5 (Ed. H Sigel), Dekker, New York: 127–172.

Huang Z, Dostal L, Rosazza JPN (1993): Mechanisms of Ferulic Acid Conversions to Vanillic Acid and Guaiacol by *Rhodotorula rubra*. *J Biol Chem* 268: 23954–23958.

Joosten HMLJ, Northolt MD (1988) Conditions allowing the formation of biogenic amines in Cheese. 2. Decarboxylative properties of some non-starter bacteria. *Neth. Milk Dairy J* 41: 259–280.

Larina NK, Miessnerova OK, Skripchenko GB (1981): Characteristics of IR spectra of products of the thermal decomposition of humic acids in tablets containing potassium bromide. *Khim Tverd Topl* 1981(5): 34–42.

Ohshiro T, Aisaka K, Uwajima T (1989): Purification and Characterization of α -Acetolactate Decarboxylase from *Brevibacterium acetylum*. *Agric Biol Chem* 53: 1913–1918.

O'Leary MH (1992) Catalytic Strategies in Enzymic Carboxylation and Decarboxylation. In: The Enzymes. Mechanisms of Catalysis. Vol. XX (Ed. DS Sigman), 3rd Ed., Academic Press, San Diego, CA: 236–269.

Recsei PA, Snell EE (1984) Pyruvoyl Enzymes. *Ann Rev Biochem* 53: 357–387.

Stevenson FJ (1994): Humus chemistry: genesis, composition, reactions, Wiley, New York. Stock LM, Obeng M (1997): Oxidation and Decarboxylation. A Reaction Sequence for the Study of Aromatic Structural Elements in Pocahontas No. 3 coal. *Energy Fuels* 11: 987–997.

Wilcocks R, Ward OP, Collins S, Dewdney NJ, Hong Y, Prosen E (1992): Acyloin Formation by Benzoylformate Decarboxylase from *Pseudomonas putida*. *Appl Environ Microbiol* 58: 1699–1704.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines veredelten Brennstoffs aus Braunkohle mit den Schritten:

- alkalischen Extraktion von Huminstoffen aus der Braunkohle unter
- teilweisem biochemischen Abbau der Huminstoffe zur Veränderung der Löslichkeits- und Präzipitationseigenschaften, wobei
- zumindest Decarboxylierungsreaktionen stattfinden,

dadurch gekennzeichnet, dass

- die Hydrophobizität der Huminstoffe durch Decarboxylierung erhöht wird, so dass sich eine hydrophobe Phase bildet, die sich von der wässrigen Phase absondert,
- die mineralische Bestandteile in der wässrigen Phase verbleiben und so von den Huminstoffen abtrennbar sind, wodurch
- der veredelte Brennstoff mit einem höheren spezifischen Brennwert entsteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Zellen oder Zellverbände oder Zellbestandteile von Eukaryonten und insbesondere Prokaryonten mit decarboxylierenden Eigenschaften eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass decarboxylierende Enzyme von Eukaryonten und insbesondere Prokaryonten und/oder thermophile oder barophile Prokaryonten eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Temperaturbereich von 5–90°C, vorzugsweise 15–70°C (~278–363 K) und in einem Druckbereich von 1–20 bar (~0,1–2

MPa) und in einem pH-Bereich von 4–11, vorzugsweise 4,5–8,5 auch in Gegenwart von anorganischen oder organischen Puffersubstanzen gearbeitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass decarboxylierende Enzyme von strikt oder fakultativ aeroben Bakterien eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass decarboxylierende Enzyme von strikt oder fakultativ anaeroben Bakterien eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass decarboxylierende Enzyme von aeroben Bakterien wie z. B. der Gattungen *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Chryseomonas*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Xanthomonas*, *Nocardia*, *Streptomyces* u. a. eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–7, dadurch gekennzeichnet, dass natürliche und synthetische Peptide mit decarboxylierenden Eigenschaften eingesetzt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

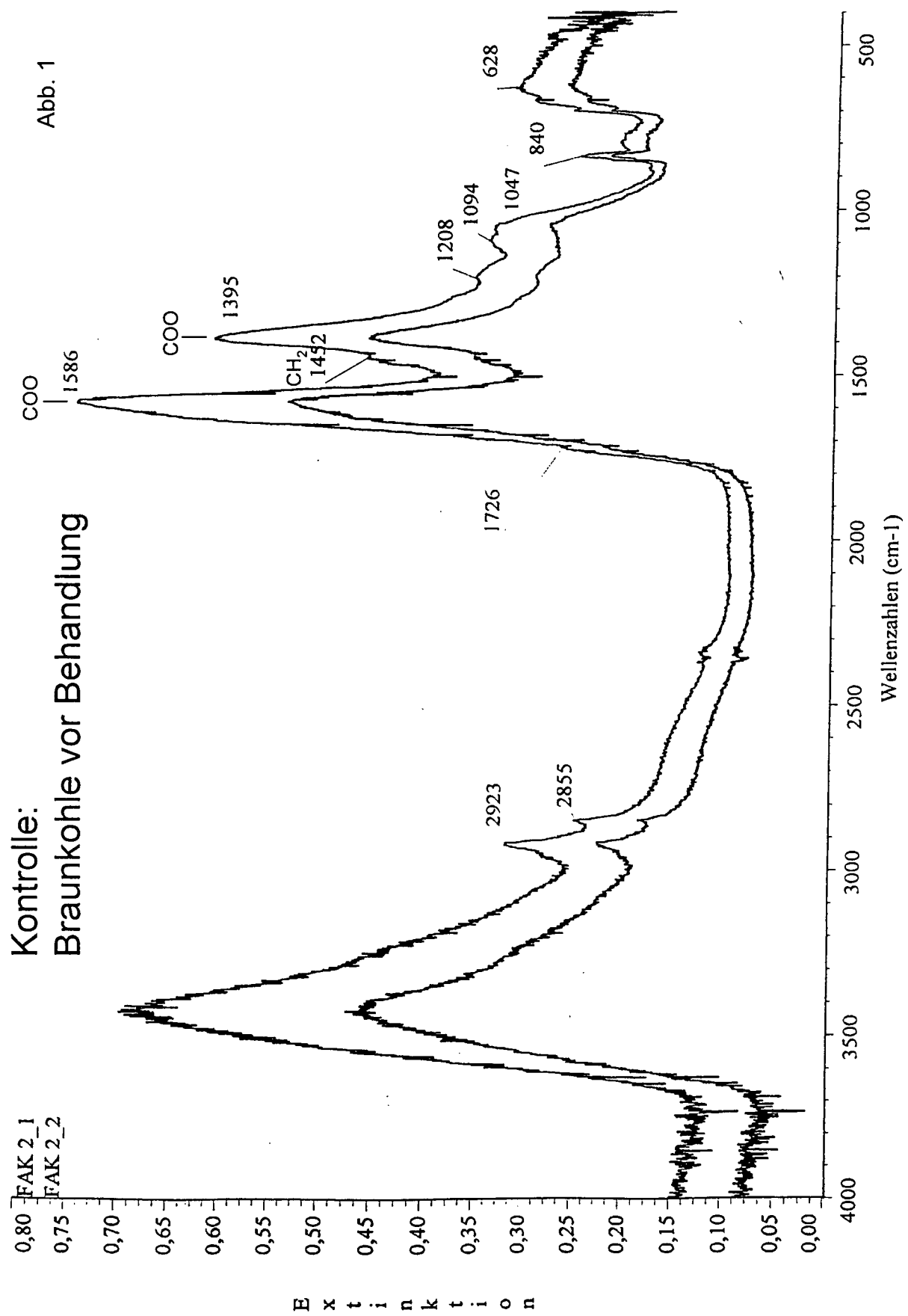


Abb. 2

Probe 1:
Braunkohle nach enzymatischer
Decarboxylierung (Stamm HS 13)

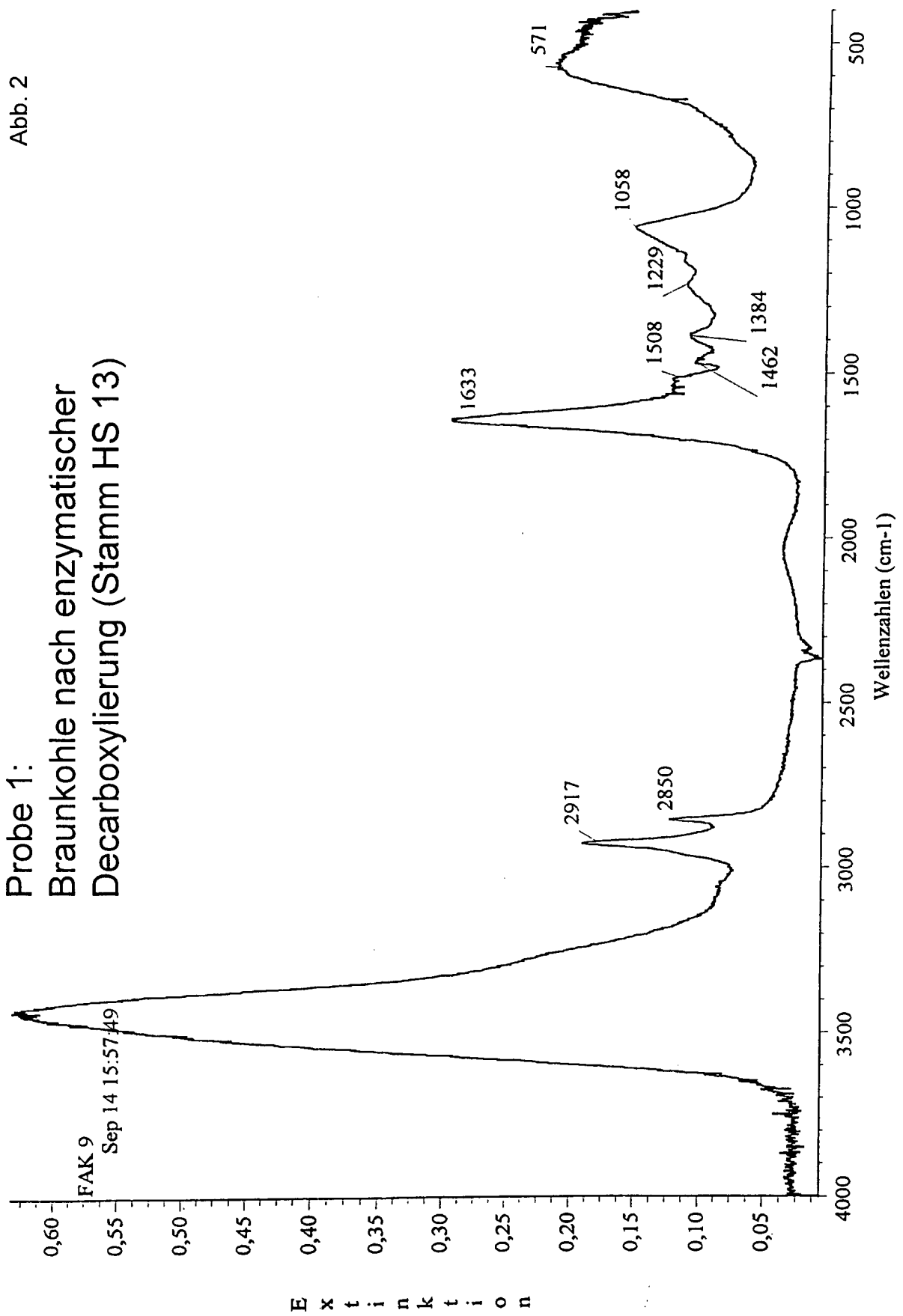


Abb. 3

Probe 2:
Braunkohle nach enzymatischer
Decarboxylierung (Stamm E1)

