## RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

## INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

11 N° de publication :

2 303 854

(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

**PARIS** 

Α1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

<sup>29</sup> N° 75 08170

		·	
<b>54</b>	Dispositif d'obtention d'hydrocarbure	s et/ou d'énergie électrique.	•
<b>61</b>	Classification internationale (Int. Cl. <sup>2</sup> ).	C 12 D 3/00.	
22 33 32 31	Date de dépôt Priorité revendiquée :	11 mars 1975, à 15 h 45 mn.	
-			
<b>41</b> )	Date de la mise à la disposition du public de la demande	B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 8-10-1976.	
70	Déposant : BUREAU D'ETUDES KAPLAN, résidant en France.		
@	Invention de : <b>Grégoire Kaplan.</b>		
73	Titulaire : Idem (71)		
<i>(</i> <b>100</b>	Mandataire : G. Kanlan chemin de la Carrère Sarres Castet 64160 Morless		

Dans le procédé faisant l'objet de ce brevet, on décrit un procédé d'obtention d'hydrocarbures ou autres combustibles et/ ou d'énergie à partir de matières organiques quelconques comportant une unité de production de matières organiques, une unité de transformation des dites matières organiques en acides gras, la neutralisation des dits acides par des carbonates naturels, une unité d'électrolyse des sels obtenus avec formation essentiellement d'hydrocarbures.

La photosynthèse conduit à l'obtention de matières organiques avec des productions annuelles pouvant être très importantes par exemple 30 tonnes à l'hectare dans le cas de la canne de Provence, 100 tonnes à l'hectare dans le cas d'algues unicellulaires. production sensiblement améliorable par la perfusion de gaz carbonique dans le milieu de culture.

10

15

20

25

30

35

Dans le procédé décrit dans le brevet, le gaz carbonique produit à divers stades (fermentations, neutralisations, électrolyse) est un aliment pour des organismes capable de photosynthèse

Le mode le plus simple d'emploi consiste à perfuser l'eau de bacs peu profonds (10 à 20 cm au maximum) dans lesquels sont élevés des organismes comme les chlorelles ou toutes autres algues ou bactéries à développement rapide qui trouvent là leur source de carbone.

Les matières organiques ainsi synthétisées grâce au gaz carbonique et à l'énergie de rayonnement solaire sont réutilisables comme matière première pour les fermentations. D'autre part, les organismes photosynthètiques libèrent de l'oxygène, utilisable comme comburant dans une pile à combustible.

Certaines bactéries chimiautotrophes peuvent également consommer le gaz carbonique comme source de carbone et utiliser l'énergie de réaction chimique venant de l'hydrogène (Hydrogenomanas carboxyvorans) ou de la destruction des composés azotés résidus de la digestion des matières premières lors de la fabrication des oses.

D'autres bactéries, telles que le Botyrococcus, sont utilisables avantageusement, car parmi les produits résultants de leur métabolisme se trouvent entre autre des hydrocarbures. Le procédé exige la transformation de matières organiques en acides gras en vue de neutralisation puis électrolyse suivant des procédés connus.

Ces acides peuvent être obtenus, soit directement à partir de matières organiques variées par fermentations acétique, propionique, butyrique etc..., soit en utilisant des matériaux élaborés à partir de matières premières brutes, par exemple par digestion de végétaux par l'acide sulfurique dilué pour obtenir des oses, ou par fermentation (trichoderma viride ou cellulomonas pour obtenir des protéines, ou par hydrolyse enzymatique (filtrat de culture de trichoderma viride) pour obtenir des oses, ou encore par pyrolyse de végétaux pour obtenir de l'acide acétique.

10

15

20

25

30

Les fermentations des bouillies ainsi obtenues peuvent être conduites sélectivement avec facilité; à titre indicatif et non limitatif, quelques exemples sont donnés ci-dessous :

La fermentation alcoolique des oses par les levures type Saccharomyces permet suivant une réaction classique, d'obtenir 2 éthanol et 2  $\rm CO_2$  à partir de un glucose.

En fait, les résultats expérimentaux font apparaître suivant les conditions opératoires les valeurs suivantes, en molécules.

Pour 100 molécules de glucose : I7I,5 d'éthanol; I80,8 de  $^{\rm CO}_2$ ; 0,52 d'acide acétique; 0,I3 d'acide butyrique; 0,36 d'acide formique; 0,82 d'acide lactique; 0,53 d'acide succinique; 0,75 de 2,3 butanediol; 6,I6 de glycérol.

La fermentation acide mixte par Serratia marcescens, donne, en molécules :

Pour 100 molécules de glucose : 46,0 d'éthanol; II6,8 de CO<sub>2</sub>64,0 de 2,3 butanédiol; I,87 d'acétoïne; I,28 de glycérol; 48,2 d'acide formique ; 3,83 d'acide acétique; IO,I2 d'acide lactique; 8,I5 d'acide succinique.

L'emploi d'Escherichia choli donne les mêmes corps dans des proportions différentes ainsi que de l'hydrogène (75 molécules pour IOO de molécules/glucose)

La fermentation acétique (Mycoderma aceti) transforme l'éthanol en acide acétique avec un rendement très élevé.

La fermentation butyrique donne, suivant les clostridies employées des proportions variables de divers acides, gaz carbonique et hydrogène : Par exemple : Pour IOO molécules de glucose, avec Clostrydium butyricum on obtient : 42 molécules d'acide acétique, 76 molécules d'acide butyrique, I88 molécules de CO<sub>2</sub> et 235 molécules d'hydrogène.

La fermentation propionique, en utilisant comme ferment le Clostridium propionicum, donne en molècules pour IOO molécules de glucose : I32 acide propionique, 66 acide acétique, et 73 gaz carbonique.

5

10

15

20

. 25

: :

30

Le Micrococcus lactilyticus fournit les mêmes corps dans des proportions différentes et, en plus, de l'hydrogène.

Le Propionibacterium arabinosus donne, pour IOO molécules de glucose: I48,8 molécules d'acide propionique, IO,0 molécules d'acide acétique, 63,6 molécules de gaz carbonique et 7,8 molécules d'acide succinique.

La fermentation éthanol acétique due à Clostridium kluyxeri, exige la présence comme substrat d'éthanol et d'acétate, produits obtenus dans les fermentations mentionnées ci-dessus et en particulier alcooliques, mixtes et butyriques, ou pour ce qui est de l'acide acétique, par la pyrolyse de végétaux. L'éthanol doit être en excès par rapport à l'acétate et l'on obtient la réaction suivante :

2 éthanol plus 1 acide acétique donne 1 acide caproïque et 2 molécules d'eau.

D'autres fermentations donnent soit des acides gras dans des proportions variables soit des alcools comme l'alcool amylique dont l'oxydation conduit à l'acide valérique.

Les processus de fermentation permettent donc d'obtenir une gamme très étendue de produits, en particulier les acides tels que les acides acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, ainsi que des diacides malonique, succinique, etc...

La liste n'est pas limitative puisqu'on peut obtenir ainsi de nombreux corps organiques utiles (par exemple : butanediol, acétone, acide itaconique)

Nous ne citons que pour mémoire, car les voies possibles sont nombreuses, le chemin qui consiste à passer par la fermentation lactique en partant des solutions d'oses. Après neutralisation de l'acide lactique par des carbonates de calcium par exemple (avec dégagement de  ${\rm CO_2}$ ), le lactate de calcium est

utilisé comme milieu de la fermentation butyrique (fermentation anaérobie) qui produit de l'acide butyrique.

Tous ces acides donnent avec les bases des sels. Ils attaquent également les carbonates, la réaction étant plus vive en présence d'eau. L'addition de soude caustique peut s'avérer utile. Suivant le carbonate utilisé, on obtiendra des sels par exemple de : calcium (attaque des calcaires), ou de calcium et de magnésium (attaque des dolomies), ou de sodium (attaque des natrons ou de l'urao), ou de cuivre (malachite), ou de zinc (smithsonite), etc... L'attaque de tous ces carbonates donne naissance à un dégagement de gaz carbonique.

5

10

15

20

25

30

35

Les carbonates naturels peuvent contenir des quantités notables de matières organiques fossiles (souvent appelées kérogène). Ces matières organiques sont ainsi libérées et utilisables comme matières premières pour les fermentations. Ces carbonates peuvent également contenir des produits utiles comme des oxydes de fer (calcaires oolithiques) qui sont ainsi libérés et utilisables par la métallurgie en tant que minerais.

L'électrolyse/alcalins ou alcalino-terreux d'acides gras donne, à la cathode des cations qui décomposent l'eau et donnent les bases correspondantes et de l'hydrogène, à l'anode des radicaux organiques qui s'associent 2 à 2 et du gaz carbonique.

Par exemple : 2 molécules d'acétate de sodium, en présence d'eau, donnent l molécule d'éthane, 2 de gaz carbonique, une d'hydrogène et 2 de soude.

2 molécules de propionate de sodium, en présence d'eau, donnent une molécule de butane, du gaz carbonique de l'hydrogène et de la soude.

2 molécules de laurate de scdium, donnent du n-docasane, du gaz carbonique, de l'hydrogène et de la soude.

L'électrolyse de sels des autres métaux, tels que cuivre, ou zinc, permet de retrouver directement ces métaux à la cathode.

L'emploi de solutions complexes de sels mélangés de plusieurs mono ou polyacides gras permet des greffes de radicaux différents et la condensation des alcanes les plus variés.

Certaines bactéries (Rhodospirillum rubrum, Chromatium etc;) sont capables de produire de l'hydrogène à partir des acétates, malates ou succinates fournis par les fermentations précédentes en anaérobiose et en présence de lumière solaire.

L'hydrogène fourni par les diverses fermentations et par l'électrolyse, les hydrocarbures et en particulier les plus légers (éthane) ainsi que l'oxygène issu des cultures industrielles citées précédemment peuvent alimenter les deux pôles de piles à combustibles.

L'eau et le gaz carbonique qui en sortent sont recyclables dans l'installation, le courant éléctrique est utilisé en particulier à l'électrolyse des sels d'acides gras.

Le bilan total est positif, car l'ensemble se comporte comme un convertisseur d'énergie solaire en énergie électrique, en hydrocarbures et comme un réacteur permettant la réintroduction dans le cycle vivant du carbone minéralisé sous forme de carbonates ou sequestré dans ces carbonates (kérogène).

Diverses substances utiles peuvent être exploitées à cette occasion (fer, calcium, magnésium, zinc, cuivre, etc...)

5

10

15

## REVENDICATIONS

- 1- Procédé d'obtention d'hydrocarbures ou autres combustibles et/ ou d'énergie à partir de matières organiques quelconques comportant une unité de production de matières organiques, une unité de transformation des dites matières organiques en acides gras, la 5 neutralisation des dits acides par des carbonates naturels, une unité d'électrolyse des sels obtenus avec formation essentiellement d'hydrocarbures, caractérisé en ce que les produits de chacune des unités sont utilisés comme sources de matières 10 premières ou d'énergie dans une ou plusieurs autres unités, en ce que les hydrocarbures combustibles ou l'énergie électrique obtenus peuvent l'être sans fourniture d'énergie extérieure au système autre que celle nécessaire à la photosynthèse des matières organiques, en ce que la quantité de carbone combustible obtenue peut être supérieure à l'apport initial de 15 carbone organique, du fait de la mobilisation du carbone provenant des carbonates.
- 2- Procédé suivant la revendication 1., caractérisé par l'injection de gaz carbonique dans des cultures industrielles d'organismes capables de photosynthèse, dont la production d'oxygène sert à alimenter un dispositif générateur d'électricité tel une pile à combustible, et la production de matière organique sert à alimenter une unité de fermentation.
- 3- Procédé suivant la revendication l., caractérisé par la culture industrielle
   25 d'organismes capables de chimioautotrophie à partir en particulier de gaz carbonique, et dont la production de matière organique sert à alimenter un circuit de fermentation.
- 4- Procédé suivant la revendications l ., caractérisé par la culture industrielle d'organismes tels que en particulier le
   Botyrococcus dont la production de matières organiques comprend entre autres produits, des hydrocarbures.

- 5- Procédé suivant la revendication l., caractérisé par la fermentation en une ou plusieurs étapes, de matières organiques dont la production de gaz carbonique sert à alimenter une culture industrielle d'organismes.
- 5 6- Procédé suivant la revendicationl., caractérisé en ce que les acides gras sont neutralisés par addition de bases et / ou de carbonates, le gaz carbonique provenant de la neutralisation servant à alimenter une culture industrielle d'organismes, les sels d'acides gras servant à alimenter un circuit d'électrolyse.
- 7- Procédé suivant les revendications 1 et 6., caractérisé en ce que les acides gras sont neutralisés avec des carbonates naturels, en particulier avec des carbonates naturels contenant des matières organiques fossiles, servant à alimenter l'unité de fermentation.
- 15 8- Procédé suivant la revendication 1., caractérisé en ce que l'électrolyse des sels d'acides conduit à l'obtention d'hydrogène qui sert en particulier à alimenter un générateur d'électricité tel qu'une pile à combustible, et à l'obtention d'hydrocarbures, dont éventuellement une partie ou la totalité sert à alimenter le générateur d'électricité, et à l'obtention de gaz carbonique qui sert à alimenter les cultures industrielles d'organismes.
- 9- Procédé suivant les revendications 1., caractérisé en ce qu'une chaine de fermentations aboutit à la production d'hydrogène qui sert à alimenter une pile à combustible et de gaz carbonique qui sert à alimenter les cultures industrielles.
- 10- Procédé suivant les revendications l., caractérisé en ce que la pile à combustible sert à produire de l'électricité destinée en particulier au circuit d'électrolyse, et du gaz carbonique qui sert à alimenter une unité de culture industrielle d'organismes.