

Procédé de production d'hydrocarbures gazeux et liquides et produits obtenus par ce procédé.

M. JEAN-FERDINAND-MARIE-PHILIPPE LAIGRET résidant en Tunisie.

Demandé le 16 octobre 1947, à 16^h 12^m, à Paris.

Délivré le 9 janvier 1952. — Publié le 17 avril 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention a pour objet un procédé qui permet de produire des hydrocarbures gazeux et des hydrocarbures liquides, en particulier des pétroles bruts, à partir de substances organiques par fermentation.

Le demandeur a trouvé en effet que, dans des conditions de milieu particulières, certains micro-organismes étaient susceptibles de provoquer des fermentations conduisant à la formation d'hydrocarbures à partir de substances organiques avec des rendements quantitatifs ou presque quantitatifs. Il a trouvé de plus que ces micro-organismes étaient capables d'accomplir leur action destructrice de substances organiques avec production d'hydrocarbures presque indéfiniment sans consommation appréciable d'éléments nutritifs et sans dégradation des catalyseurs employés.

Les micro-organismes propres à la production d'hydrocarbures par le procédé faisant l'objet de l'invention appartiennent à la catégorie des microbes anaérobies et plus particulièrement à la classe du bacille « perfringens ». La préférence est donnée à la souche de bacille perfringens identifiée par le Professeur Weinberg et cataloguée sous le numéro 5.029 dans la collection de l'Institut Pasteur de Paris.

Pour que la fermentation s'oriente vers la production d'hydrocarbures, le demandeur a trouvé que la présence d'iode et de silice, dans le milieu où travaille le bacille, était indispensable; pour la commodité et sans qu'il faille lier une théorie à ce choix de terme, iode et silice seront dénommés globalement « catalyseurs ».

Le milieu le plus commode et le plus favorable est un milieu aqueux dans lequel l'iode figure en très petite quantité, la teneur optimum en iode étant d'environ 0,02 à 0,01 % et la silice présente sous la forme d'un lit entièrement noyé. Pour l'obtention de fermentations rapides et actives, il y a intérêt à ce que la hauteur de ce lit représente au

moins le sixième de celle du bain au-dessus du fond du récipient qui le renferme.

La silice, afin de présenter une grande action de surface, est de préférence à l'état très divisé (grains ou poudre par exemple). Toutes sortes de sables constitués essentiellement par de la silice peuvent être utilisés mais le kieselgühr est particulièrement recommandé.

Quant à l'iode, il peut être par exemple introduit dans le milieu sous forme de liqueur iodo-iodurée telle que la liqueur de Lugol.

Parmi les substances organiques aptes à fournir des hydrocarbures sous l'action des bacilles anaérobies, les sels solubles des acides aliphatiques, plus particulièrement les sels alcalins, y compris les sels d'ammonium, ainsi que les acides aliphatiques inférieurs eux-mêmes et les alcools aliphatiques inférieurs, se sont révélés particulièrement intéressants et d'une mise en œuvre aisée à cause de leur solubilité dans l'eau. Les substances en question sont utilisables soit isolément, soit sous la forme de mélanges, en particulier de mélanges industriels ou de solutions industrielles. Des sels d'acides gras supérieurs peuvent notamment être utilisés sous la forme de savons, tels que les savons du commerce, préparés à partir de matières grasses végétales ou animales.

Ainsi, sous la forme qui est, de préférence, adoptée dans la pratique, notamment pour des raisons d'économie, le procédé objet de l'invention consiste principalement à maintenir, en présence de silice, dans les conditions de conduite d'une fermentation anaérobie, une solution aqueuse et neutre d'une ou plusieurs substances de la catégorie constituée par les acides aliphatiques inférieurs, les sels solubles dans l'eau des acides aliphatiques et les alcools aliphatiques inférieurs, solution qui renferme, en outre, de l'iode, des microbes de la classe du bacille perfringens et des substances nutritives pour ces bacilles.

Toutefois, l'invention réside, d'une façon plus générale, dans l'application de ces microbes à partir de substances organiques en présence de silice et de traces d'iode.

L'exécution d'une fermentation et la conduite de cette fermentation dans les conditions requises pour l'anaérobiose signifient évidemment que le milieu au sein duquel s'accomplit le processus doit être à une température de l'ordre de 37° et que la présence de l'air est nuisible. En ce qui concerne la température, le demandeur a trouvé qu'il était possible d'opérer à des températures un peu inférieures à 37° sans porter un préjudice sérieux à la production d'hydrocarbures; c'est ainsi que cette production est encore bonne à 30° mais plus lente. Afin d'exclure l'air dans la mesure du possible, il est commode d'opérer dans des cuves fermées par un couvercle muni d'un tube de dégagement de gaz avec robinet et de remplir ces cuves de liquide jusqu'au couvercle.

En marche normale, la fermentation s'équilibre d'elle-même à la neutralité (pH 7) mais si, accidentellement, le milieu vient à s'acidifier, il y a lieu de rétablir la neutralité par exemple par addition de soude ou de carbonate de sodium.

Pour la mise en œuvre du procédé il y a avantage à préparer tout d'abord une solution aqueuse de substances nutritives, à y ajouter une culture pure de bacilles ainsi que de l'iode, à placer le tout dans le ou les récipients garnis d'un lit de silice stérile, en les remplissant complètement, puis à ajouter les substances fermentescibles que l'on renouvelle au fur et à mesure de leur consommation.

La fermentation, une fois déclenchée, se poursuit ainsi en continu sans qu'il faille renouveler les substances nutritives et les catalyseurs, pour autant, du moins, qu'on puisse en conclure d'un essai de dix mois consécutifs de fermentation.

Pour entretenir la souche de bacille choisie, on opère de la manière bien connue des bactériologistes, par exemple suivant le procédé de repiquage en gélose Veillon ou en tubes d'Y. Hall. Lorsqu'on veut ensemercer un milieu destiné à la fermentation on peut commencer par repiquer la souche en bouillon glucosé à 2 pour mille, mettre à l'étuve à 37° pendant 48 heures, contrôler la pureté de la culture, — ajuster le pH à 7 et prendre 20 centimètres cubes de cette semence pour un litre du milieu qu'on désire fermenter.

On peut utiliser, comme éléments nutritifs, des substances azotées de diverses provenances: macérations de viande ou de poisson, décoctions stériles de déchets animaux, de fumiers, etc. Un milieu particulièrement avantageux est l'eau peptonée à 10 pour mille. Il est recommandé de ne pas dépasser la teneur en azote correspondante sous peine de voir baisser l'activité du ferment.

Lorsqu'on soumet à la fermentation des acides

aliphatiques inférieurs ou leurs sels alcalin, l'hydrocarbure qui commence à se former, au bout d'un certain temps, et qui, ensuite, est produit continuellement est le méthane ou principalement du méthane. Pour la bonne marche de la fermentation, il y a intérêt à utiliser initialement un sel alcalin — d'acide aliphatique inférieur comme matière fermentescible, ce qui conduit à la formation, dans le milieu réactionnel, de carbonate alcalin jouant par la suite le rôle de tampon et l'on peut poursuivre l'opération avec l'acide lui-même dès que la fermentation méthanique a commencé.

Lorsqu'il s'agit de soumettre des alcools aliphatiques inférieurs ou des sels d'acides aliphatiques supérieurs (ces derniers conduisant à la production de pétroles), il y a avantage à amorcer au préalable une fermentation méthanique, par exemple au moyen d'un formiate alcalin, et à procéder ensuite à l'addition d'alcools ou de sels d'acides supérieurs, éventuellement avec poursuite concomitante de l'addition d'acide ou de sel d'acide aliphatique inférieur.

L'invention comprend, au titre de produits industriels nouveaux, les mélanges d'hydrocarbures gazeux et d'hydrocarbures liquides préparables par le procédé défini ci-dessus. En raison de leur similitude d'aspect, de constitution et de propriétés avec les pétroles naturels, les mélanges d'hydrocarbures liquides sont désignés ici, pour la commodité, sous le nom de pétroles.

Afin d'illustrer la manière de mettre en œuvre le procédé faisant l'objet de l'invention, on donnera ci-après quelques exemples qui, bien entendu, n'ont aucun caractère limitatif.

Exemple 1. — Dans un milieu nutritif et iodé, préparé comme il a été dit ci-dessus, on introduit du formiate de sodium à raison de 4 à 8 parties en poids pour 1 000 parties en volume de ce milieu, en ensemence et l'on porte à 37°.

Il se dégage, pendant les trois premiers jours, du gaz carbonique et de l'hydrogène. Le volume de ce dégagement est variable: il est, en moyenne, de 500 parties en volume pour 1 000 parties en volume de cuvée. Sa composition varie également dans d'assez larges proportions, l'hydrogène pouvant constituer de 30 à 30 % du mélange.

A partir du quatrième jour, on observe une période négative pendant laquelle rien ne se dégage. Elle dure en moyenne 8 jours. Vers le dixième ou douzième jour, un nouveau dégagement apparaît: il se compose de gaz carbonique (moyenne 50 %) et de méthane (moyenne 50 %). On récolte, de ce mélange gazeux et combustible, en moyenne 1 000 parties en volume pour 1 000 de cuvée.

La fermentation méthanique est alors installée. On peut l'entretenir indéfiniment par de nouveaux apports de formiate ou, plus simplement encore, d'acide formique, car le milieu s'est spontanément

tamponné avec le carbonate résultant de la décomposition du formiate. On introduit, à partir de ce moment, de 2 à 4 parties en volume d'acide formique par jour et par 1 000 parties en volume de cuvée; il se fait un bouillonnement de gaz carbonique qu'on laisse partir librement puis on laisse se poursuivre la fermentation. La marche en continu se trouve, par ce moyen, assurée. Son débit, très régulier, est de 800 parties en volume de gaz par jour et par 1 000 parties en volume de cuvée. Toutefois, le rendement pratique est médiocre : ramené à l'unité de poids de matière première, il ne dépasse pas 200 parties en volume de gaz par partie en poids d'acide formique et le gaz, encore que bon combustible, contient seulement 50 % de méthane.

La fermentation des formiates seuls offre un intérêt réduit pour l'entretien continu de la production du méthane mais elle est utile pour amorcer celle-ci et, d'une manière générale, pour préparer le milieu aux autres types de fermentation. Par conséquent, en pratique, il est recommandé de commencer toujours par le formiate seul puis de passer soit aux additions d'alcool si l'on désire continuer de produire du gaz, soit aux additions de savons si l'on veut obtenir des carbures liquides, ainsi qu'il ressort des exemples suivants.

Exemple 2. — Dans un milieu où la fermentation méthanique a été amorcée au préalable par une ou plusieurs charges successives de formiate, on ajoute du méthanol ou de l'éthanol à raison d'une partie en volume par jour et par 1 000 parties en volume de cuvée. Ce volume d'une partie s'entend pour les alcools purs mais on peut tout aussi bien employer le même volume de mélanges d'alcools ou les volumes correspondants de solutions alcooliques diverses.

Les résultats sont les mêmes qu'on utilise l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique. On obtient un gaz contenant de 60 à 82 % de méthane; le reste est composé de gaz carbonique, jamais d'oxyde de carbone. Ce gaz n'est donc pas toxique et il est facile d'en éliminer le gaz carbonique si on le désire.

Les indications suivantes font ressortir les valeurs des rendements :

a. Une cuvée d'une contenance de 1.000 parties en volume a été entretenue du 25 avril au 4 mai 1947, soit pendant 10 jours, par additions d'alcool éthylique. On a utilisé au total 6 parties en poids d'alcool. La cuve a fourni 5.430 parties en volume de gaz.

Débit moyen par jour et par 1.000 parties en volume de cuvée : 543 parties en volume de gaz.

Production par parties en poids d'alcool : 905 parties en volume.

b. Une cuvée d'une contenance de 1.000 parties en volume a été entretenue du 31 mars au 9 mai 1947, soit pendant 40 jours, avec alternativement

alcool méthylique et alcool éthylique. On a utilisé au total 41 parties en poids d'alcools. La cuve a fourni 29.445 parties en volume de gaz.

Débit moyen par jour et par 1.000 parties en volume de cuvée : 736 parties en volume.

Production par partie en poids d'alcool : 718 parties en volume.

c. Une cuvée d'une contenance de 1.000 parties en volume a été entretenue du 31 mars au 7 août 1947, soit pendant 130 jours, par additions de méthanol et d'éthanol représentant au total 71 parties en poids d'alcools. Elle a dégagé 81.425 parties en volume de gaz.

Débit moyen par jour et par 1.000 parties en volume de cuvée : 626 parties en volume.

Production par partie en poids d'alcool : 1.146 parties en volume.

Exemple 3. — Dans un milieu où la fermentation méthanique a été amorcée au préalable par du formiate, on continue d'ajouter du formiate à raison de 2 à 3 parties en poids par jour et par 1.000 parties en volume de cuvée, et on ajoute en plus, chaque jour, un poids égal d'oléate de sodium ou de potassium. Pour faciliter l'addition du savon, on suture de la cuve une certaine quantité du milieu, on y dissout le savon à chaud, on fait bouillir quelques minutes et on remet dans la cuve.

Le dégagement du méthane s'arrête; il ne se dégage plus, pendant quelques jours, que du gaz carbonique puis finalement rien. En même temps on voit se former à la surface du milieu une zone d'aspect rougeâtre, à limite inférieure d'abord indécise; ensuite cette zone se condense pour faire une couche nettement séparée du liquide aqueux sous-jacent, elle prend une teinte acajou qui fonce de plus en plus et tend vers le noir. Cette couche est constituée de pétrole brut qu'on récolte facilement par expiration ou simple décantation.

C'est ainsi qu'une cuve a reçu du 5 juin au 24 août 1947, soit pendant 80 jours, 224 parties en poids d'acide formique et 203 parties en poids d'un savon ordinaire du commerce préparé à l'huile d'olives et à la potasse. Il se forme 197 parties en volume de brut qu'on soumet à la distillation fractionnée. On obtient pour cent :

1 partie en volume à 100 degrés (eau); 4 parties en volume de 100 à 200 degrés; 5 parties en volume de 200 à 300 degrés; puis 20 parties en volume de fractions passant entre 300 et 320 degrés, 30 parties en volume de fractions passant entre 320 et 340 degrés, enfin 5 parties en volume de fractions entre 340 et 350 degrés. Il reste, à 350 degrés, 35 parties en volume d'un brai noir qui n'est pas distillé mais qui brûle en laissant un enduit mince de coke résiduel.

Il est commode d'opérer à la pression atmosphérique mais on ne sort pas du cadre de l'invention

en travaillant à une pression différente.

Les proportions de matières premières indiquées dans les exemples sont les proportions optima; bien entendu, l'invention n'est pas limitée à l'adoption de telles proportions mais si l'on s'en écarte notablement, en particulier si l'on dépasse nettement le double ou si on les diminue, les rendements diminuent.

RÉSUMÉ.

La présente invention comprend notamment :

1° L'application de micro-organismes anaérobies, en particulier de bacilles de la classe du bacille *perfringens*, à la production d'hydrocarbures par fermentation de substances organiques en présence de catalyseurs, plus spécialement de silice et de traces d'iode.

2° Un procédé propre à la mise en œuvre de l'application spécifiée sous 1° et consistant principalement à maintenir, en présence de silice, dans les conditions de conduite d'une fermentation anaérobie, une solution aqueuse et neutre qui contient, d'une part, une ou plusieurs substances de la catégorie constituée par les acides aliphatiques inférieurs, les sels solubles des acides aliphatiques et les alcools aliphatiques inférieurs, d'autre part de l'iode, des micro-organismes, du type du bacille *perfringens* et des substances nutritives pour ces bacilles.

3° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Comme bacilles on utilise ceux de la souche n° 5029 de l'Institut Pasteur de Paris;

b. Le milieu au sein duquel s'accomplit la fermentation renferme environ 0,02 à 0,01 % d'iode;

c. La silice est placée dans l'enceinte de fermentation en un lit dont la hauteur représente au moins la sixième partie de celle de ce lit et du liquide qui le surmonte;

d. La silice est utilisée sous la forme de *kieselgühr*;

e. On maintient le milieu en fermentation à une température d'environ 30 à 37°;

f. On prépare une solution aqueuse de substances nutritives dont la teneur en azote n'excède pas celle d'une solution de peptones à 1 %, on y ajoute de l'iode et une culture de bacilles pure, on la place sur un lit de silice stérile, on ajoute la ou les substances fermentescibles et l'on renouvelle celles-ci chaque fois qu'elles sont consommées;

g. On provoque initialement une fermentation méthanique en utilisant comme matière fermentescible un acide aliphatique inférieur ou un sel d'un tel acide et, lorsque cette fermentation a commencé à se produire, on assure la poursuite du processus de fermentation en ré-alimentant avec un ou plusieurs acides ou sels d'acides de ce genre ou en alimentant avec un ou des sels d'acides aliphatiques supérieurs ou avec un ou des alcools (le cas échéant sous la forme de solutions alcooliques aqueuses) ou encore, simultanément, avec un ou des acides ou sels d'acides aliphatiques inférieurs et avec une ou plusieurs des substances des deux autres espèces.

4° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les solutions aqueuses du type défini sous 2°;

b. Les mélanges gazeux et les mélanges liquides à base d'hydrocarbures préparables par les moyens indiqués sous 1°, 2° ou 3°.

JEAN-FERDINAND-MARIE-PHILIPPE LAIGRET.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune).

**Brevet du Dr Jean Laigret publié dans le cadre du
Projet Laigret organisé par le site
www.econologie.com**

En savoir plus: <http://www.econologie.com/projet-laigret-faire-du-petrole-vert-biologique-nouvelle-3917.html>

Participer au projet: <http://www.econologie.com/forums/groupe-de-travail-projet-petrole-du-dr-jean-laigret-vt5922.html>