

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle Bureau international

(43) Date de la publication internationale 18 avril 2013 (18.04.2013)

(10) Numéro de publication internationale WO 2013/054053 A2

(51) Classification internationale des brevets :  
**C25B 1/04** (2006.01)      **B01D 53/32** (2006.01)  
**C25B 15/00** (2006.01)      **C25B 3/04** (2006.01)  
**C25B 15/08** (2006.01)      **B01D 53/62** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2012/052319

(22) Date de dépôt international : 11 octobre 2012 (11.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 1159223      12 octobre 2011 (12.10.2011)      FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AREVA [FR/FR]; 33 Rue La Fayette, F-75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(71) Déposants (pour US seulement) : SALA, Béatrice [FR/FR]; 142 Mail des Hauts de St Gely, F-34980 Saint Gely du Fesc (FR). GRASSET, Frédéric [FR/FR]; 526 Avenue du Val de Montferrand Résidence Eglantiers, F-34090 Montpellier (FR). LACROIX, Olivier [FR/FR]; Résidence Nouveau Palace, 797 Avenue du Marché Gare Appartement B13, F-34000 Montpellier (FR). SIRAT, Ab-

delkader [FR/FR]; Résidence Doce Vita B302, 310 Rue Salaison, F-34000 Montpellier (FR). TETARD, Elodie [FR/FR]; Résidence Le Clos du Val de Montferrand App 103, 264 Rue Sonia Henié, F-34090 Montpellier (FR). RAHMOUNI, Kamal [MA/FR]; Le Michelet Bat A24, 164 Rue des Eucalyptus, F-34090 Montpellier (FR). MAZOYER, Joel [FR/FR]; 34 Rue Saint-Pierre, F-30800 Saint-Gilles (FR).

(74) Mandataire : LEBKIRI, Alexandre; CABINET CAMUS LEBKIRI, 87 Rue Taitbout, F-75009 Paris (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND SYSTEM FOR TREATING CARBON GASES BY ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION IN ORDER TO OBTAIN A  $C_xH_yO_z$  COMPOUND

(54) Titre : PROCÉDÉ ET SYSTÈME DE TRAITEMENT DE GAZ CARBONÉS PAR HYDROGÉNATION ÉLECTROCHIMIQUE POUR L'OBTENTION D'UN COMPOSÉ DE TYPE  $C_xH_yO_z$

(57) Abstract : The present invention relates to a method for treating  $CO_2$  by electrochemical hydrogenation, said method comprising: a step of transferring heat from a heating means (160) towards a proton-conductive electrolyser (110) such that said electrolyser (110) reaches an operating temperature suitable for electrolysing steam; a step of feeding the  $CO_2$  produced by said heating means (160) at the cathode of the electrolyser; a step of feeding the steam at the anode; a step of oxidising the steam at the anode; a step of generating protonated species in the membrane with proton conduction; a step of migrating said protonated species into said proton-conductive membrane; a step of reducing said protonated species on the surface of the cathode into reactive hydrogen atoms; and a step of hydrogenating the  $CO_2$  on the surface of the cathode of the electrolyser (110) by means of said reactive hydrogen atoms, said hydrogenation step enabling the formation of  $C_xH_yO_z$  compounds, where  $x \geq 1$ ;  $0 < y \leq (2x+2)$  and  $0 \leq z \leq 2x$ .

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

Fig. 2

AA Fuel  
BB Carbon products



Publiée :

UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

---

La présente invention concerne un procédé de traitement de C02 par hydrogénéation électrochimique, ledit procédé comportant une étape de transfert de chaleur de moyens de chauffage (160) vers un électrolyseur à conduction protonique (110) de manière à ce que ledit électrolyseur (110) atteigne une température de fonctionnement pour réaliser une électrolyse de vapeur d'eau, ledit électrolyseur; une étape d'introduction du C02 produits par lesdits moyens de chauffage (160) au niveau de la cathode de l'électrolyseur; une étape d'introduction de vapeur d'eau au niveau de l'anode; une étape d'oxydation de la vapeur d'eau au niveau de l'anode; une étape de génération d'espèces protonées dans la membrane à conduction protonique; une étape de migration desdits espèces protonées dans ladite membrane à conduction protonique; une étape de réduction desdites es<sup>-</sup> pèces protonées à la surface de la cathode sous forme d'atomes d'hydrogène réactifs; une étape d'hydrogénéation du C0<sub>2</sub> à la surface de la cathode de l'électrolyseur (110) au moyen desdits atomes d'hydrogène réactifs, ladite étape d'hydrogénéation permettant de former des composés du type C<sub>x</sub>-H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, avec x≥1; 0<y≤(2x+2) et 0≤z≤2x.

## **Procédé et système de traitement de gaz carbonés par hydrogénéation électrochimique pour l'obtention d'un composé de type $C_xH_yO_z$**

La présente invention concerne un procédé et un système de traitement de gaz carbonés - dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et/ou monoxyde de carbone (CO) – à partir d'hydrogène très réactif généré par une électrolyse de l'eau pour l'obtention d'un composé de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, notamment avec x≥1 ; 0<y≤(2x+2) et 0≤z≤2x.

Les membranes céramiques conductrices font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches pour augmenter leurs performances ; notamment, ces membranes trouvent des applications particulièrement intéressantes dans les domaines :

- de l'électrolyse de l'eau à haute température pour la production d'hydrogène,
- dans le traitement de gaz carbonés (CO<sub>2</sub>, CO) par hydrogénéation électrochimique pour l'obtention de composés du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (x≥1 ; 0<y≤(2x+2) et 0≤z≤2x), la demande de brevet WO2009150352 décrit un exemple d'un tel procédé.

A l'heure actuelle, deux modes de production d'électrolyse de vapeur d'eau sont connus :

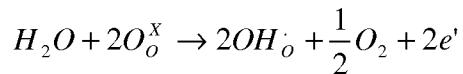
- l'électrolyse utilisant les conducteurs anioniques O<sup>2-</sup> et fonctionnant à des températures généralement comprises entre 750 °C et 1000 °C ;
- l'électrolyse utilisant les conducteurs protoniques qui interviennent dans ce brevet.

Le mode de production, illustré à la figure 1, utilise un électrolyte capable de conduire les protons et fonctionnant à des températures généralement comprises entre 200 °C et 800 °C.

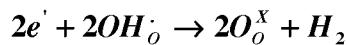
Plus précisément, cette figure 1 représente de manière schématique un électrolyseur 10 comportant une membrane céramique 11 conductrice de protons assurant la fonction d'électrolyte séparant une anode 12 et une cathode 13.

L'application d'une différence de potentiel entre l'anode 12 et la cathode 13 entraîne une oxydation de la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O du côté de l'anode

12. La vapeur d'eau introduite dans l'anode 12 est ainsi oxydée pour former de l'oxygène  $O_2$  et des ions  $H^+$  (ou  $OH_o$  dans la notation de Kröger-Vink), cette réaction libérant des électrons  $e^-$  suivant l'équation :



5 Les ions  $H^+$  (ou  $OH_o$  dans la notation de Kröger-Vink) migrent à travers l'électrolyte 11, pour former de l'hydrogène  $H_2$  à la surface de la cathode 13 suivant l'équation :



10 Ainsi, ce procédé fournit en sortie de l'électrolyseur 10 de l'hydrogène pur – compartiment cathodique - et de l'oxygène mélangé avec de la vapeur d'eau –compartiment anodique.

15 Plus précisément, la formation de  $H_2$  passe par la formation de composés intermédiaires qui sont des atomes d'hydrogène adsorbés à la surface de la cathode avec des énergies et des degrés d'interaction variables et/ou des atomes d'hydrogène radicalaires  $H^{\cdot}$  (ou  $H_{Electrode}^X$  dans la notation de Kröger-Vink). Ces espèces étant hautement réactives, elles se recombinent habituellement pour former de l'hydrogène  $H_2$  suivant l'équation :



20 Ces espèces hautement réactives sont utilisées pour réaliser le traitement de gaz carbonés ( $CO_2$ ,  $CO$ ) par hydrogénéation électrochimique de manière à obtenir en sortie de l'électrolyseur 10 des composés de type  $C_xH_yO_z$ . ( $x \geq 1$  ;  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $0 \leq z \leq 2x$ , selon la relation suivante :



25 L'invention a pour but de valoriser les gaz carbonés résultant par exemple de la production de chauffage à partir de produits carbonés (charbon, bois, pétrole), ou de l'incinération de déchets, et de réduire de façon optimum la production de gaz à effet de serre pour la réalisation du traitement par hydrogénéation.

30 A cette fin, l'invention propose un procédé de traitement de  $CO_2$  et/ou du  $CO$  par hydrogénéation électrochimique pour l'obtention d'un composé

de type  $C_xH_yO_z$ , avec  $x \geq 1$  ;  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $z$  compris entre 0 et  $2x$ , ledit  $CO_2$  et/ou du CO étant obtenu par la combustion de produits carbonés via des moyens de chauffage (160), ledit procédé comportant :

- une étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage vers un 5 électrolyseur à conduction protonique de manière à ce que ledit électrolyseur atteigne une température de fonctionnement  $T_1$  pour réaliser une électrolyse de vapeur d'eau, ledit électrolyseur à conduction protonique comportant une membrane à conduction protonique disposée entre une anode et une cathode ;
- une étape d'introduction du  $CO_2$  et/ou du CO produits par lesdits 10 moyens de chauffage au niveau de la cathode de l'électrolyseur à conduction protonique,
- une étape d'introduction de vapeur d'eau au niveau de l'anode dudit électrolyseur ;
- une étape d'oxydation de la vapeur d'eau au niveau de l'anode ;
- une étape de génération d'espèces protonées dans la membrane à 15 conduction protonique suite à ladite étape d'oxydation ;
- une étape de migration desdits espèces protonées dans ladite membrane à conduction protonique ;
- une étape de réduction desdites espèces protonées à la surface de la cathode sous forme d'atomes d'hydrogène réactifs ;
- une étape d'hydrogénéation du  $CO_2$  et/ou du CO à la surface de la cathode de l'électrolyseur au moyen desdits atomes d'hydrogène réactifs, ladite étape d'hydrogénéation permettant de former des composés 20 du type  $C_xH_yO_z$ , avec  $x \geq 1$  ;  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $0 \leq z \leq 2x$ .

On entend par atomes d'hydrogène réactifs des atomes absorbés à la surface de la cathode et/ou des atomes d'hydrogène radicalaire H (ou  $H_{Electrode}^X$  dans la notation Kröger-Vink).

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de valoriser les gaz carbonique produits par des moyens de chauffage résultant de la combustion de produits carbonés en utilisant conjointement l'électrolyse de la vapeur d'eau qui génère de l'hydrogène hautement réactif à la cathode de l'électrolyseur avec une hydrogénéation électrocatalysée des produits carbonés injectés au 30

niveau de la cathode de l'électrolyseur par réaction avec l'hydrogène hautement réactif.

A titre d'exemple, ces composés du type  $C_xH_yO_z$  sont des paraffines  $C_nH_{2n+2}$ , des oléfines  $C_{2n}H_{2n}$ , des alcools  $C_nH_{2n+2}OH$  ou  $C_nH_{2n-1}OH$ , des aldéhydes et des cétones  $C_nH_{2n}O$ .

Avantageusement, les composés  $C_xH_yO_z$  produits sont des composants permettant d'alimenter la combustion des moyens de chauffage de manière à réduire l'apport extérieur en produits carbonés. Avantageusement, les composés formés sont des produits carbonés combustibles, tels que par exemple des aliphatiques ou aromatiques appartenant à la famille des alcanes, alcènes ou alcynes, substitués ou non, pouvant inclure une ou plusieurs fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acétal, éther, peroxyde, ester, anhydride.

L'invention permet également d'utiliser avantageusement la chaleur produite par les moyens de chauffage (résultant de la combustion de produits carbonés) pour mettre en température l'électrolyseur à conduction protonique, la mise en température de l'électrolyseur étant nécessaire pour la réalisation de la réaction d'électrolyse et la réaction hydrogénéation électrocatalysée. Ainsi, l'électrolyseur ne nécessite pas l'utilisation de moyens de mise en température spécifiques coûteux et générateur de gaz à effet de serre.

Le procédé selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- le procédé comporte une étape d'utilisation des composés du type  $C_xH_yO_z$  produits par hydrogénéation comme combustible desdits moyens de chauffage :
- préalablement à l'utilisation des composés de type  $C_xH_yO_z$  comme combustible desdits moyens de chauffage, ledit procédé comporte une étape de séparation de phase permettant d'injecter dans les moyens de chauffage les composés de type  $C_xH_yO_z$  uniquement sous forme gazeux :

- préalablement à ladite étape d'introduction du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage dans le compartiment cathodique de l'électrolyseur, ledit procédé comporte une étape de purification du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage de manière à obtenir du CO<sub>2</sub> et/ou du CO purs ;
- ladite étape d'oxydation de la vapeur d'eau au niveau de l'anode génère de l'oxygène en sortie du compartiment anodique ;
- ledit procédé comporte une étape de séparation de phase de l'oxygène produit par ledit électrolyseur,
- ledit procédé comporte une étape de réinjection de l'oxygène sous forme gazeux dans lesdits moyens de chauffage ;
- le procédé comporte une étape de contrôle de la nature des composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés en fonction du potentiel et/ou du courant appliqué à la cathode ou aux bornes de l'électrolyseur ;
- les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés appartiennent à la famille des alcanes ou des alcènes ou des alcynes, substitués ou non, pouvant inclure une ou plusieurs fonctions alcool ou aldéhyde ou cétone ou acétal ou éther ou peroxyde ou ester ou anhydride ;
- les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés sont des composés carbonés combustibles ;
- ladite étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage vers ledit électrolyseur est réalisée au moyen d'un échangeur de chaleur ;
- ladite étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage vers ledit électrolyseur est réalisée par transfert de chaleur direct, ledit électrolyseur étant positionné dans une zone de chaleur au voisinage desdits moyens de chaleur ;
- le transfert de chaleur des moyens de chauffage vers un électrolyseur à conduction protonique est réalisé de manière à ce que ledit électrolyseur atteigne une température supérieure ou égale à 200 °C et inférieure ou égale à 800 °C, avantageusement comprise entre 350 °C et 650 °C ;

- le transfert de chaleur des moyens de chauffage vers un électrolyseur à conduction protonique est réalisé de manière à ce que ledit électrolyseur atteigne une température comprise entre 500 °C et 600 °C.

L'invention a également pour objet un système de traitement de gaz 5 carbonés par hydrogénéation électrochimique pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, ledit système comportant :

- des moyens de chauffage émettant du CO<sub>2</sub> et/ou du CO par la combustion de produits carbonés ;
- un électrolyseur à conduction protonique comportant un électrolyte 10 sous forme d'une membrane conductrice protonique, une anode et une cathode ; ledit électrolyseur étant positionné à proximité des moyens de chauffage ;
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte via ladite anode ;
- des moyens pour introduire sous pression du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par les moyens de chauffage à la surface de la cathode de l'électrolyseur ;
- des moyens pour évacuer les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés par hydrogénéation à la surface de la cathode de l'électrolyseur ;
- des moyens pour évacuer l'oxygène et l'eau générés à l'anode par la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau.

Selon un mode avantageux de l'invention, les moyens de chauffage sont formés par une chaudière.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1, déjà décrite, est une représentation schématique simplifiée d'un électrolyseur de vapeur d'eau à conduction protonique,
- la figure 2 est une représentation schématique d'un système de traitement de gaz carbonés produits par une chaudière lors de la combustion de produits carbonés ;

- la figure 3 est une représentation schématique simplifiée générale d'une cellule d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

La figure 2 représente schématiquement un système de traitement de 5 gaz carbonés 100 permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le système de traitement 100 comporte :

- des moyens de chauffage 160, tels qu'une chaudière, rejetant du CO<sub>2</sub> et/ou du CO ainsi que d'autre gaz résultant de la combustion de produits carbonés utilisée pour la production de chaleur ;
- un purificateur 120 permettant de purifier des gaz rejetés par la chaudière 160 de manière à isoler le CO<sub>2</sub> et/ou du CO ;
- un électrolyseur à conduction protonique 110 comportant un électrolyte 31 sous forme d'une membrane conductrice protonique, une anode 32 et une cathode 33 (figure 3) ;
- des moyens 34 (figure 3) pour induire un courant circulant entre l'anode 32 et la cathode 34 de l'électrolyseur 110 ;
- des moyens 41 permettant d'insérer, avantageusement sous pression, de la vapeur d'eau pH<sub>2</sub>O dans l'électrolyte via l'anode 32 ;
- des moyens 42 pour introduire, avantageusement sous pression, le pCO<sub>2</sub> et/ou du pCO purifié à la surface de la cathode 33 de l'électrolyseur 110 ;
- des moyens pour évacuer les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés par hydrogénéation à la surface de la cathode 33 de l'électrolyseur 110 ;
- des moyens pour évacuer l'oxygène généré à l'anode 32 par la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau.

Les moyens 34 pour induire un courant circulant entre l'anode 32 et la cathode 34 peuvent être un générateur de tension, de courant ou un potentiostat (dans ce cas, la cellule comportera également au moins une électrode de référence cathodique ou anodique).

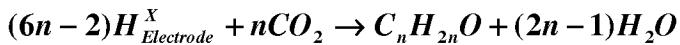
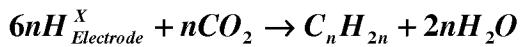
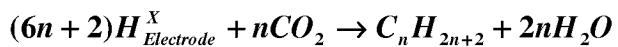
La figure 3 illustre de façon plus détaillée un exemple de réalisation d'une cellule d'électrolyse 30 de l'électrolyseur 110 utilisée pour former des composés du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, (avec x≥1, 0<y≤(2x+2) et 0≤z≤2x) suite à la réduction du CO<sub>2</sub> et/ou du CO.

A l'anode 32, l'eau est oxydée en libérant des électrons tandis que des ions  $H^+$  (sous forme  $OH_o^-$ ) sont générés.

Ces ions  $H^+$  migrent à travers l'électrolyte 31 et sont donc susceptibles de réagir avec différents composés qui seraient injectés à la cathode 33, les composés carbonés du type  $CO_2$  et/ou  $CO$  réagissant à la cathode 33 avec ces ions  $H^+$  pour former des composés de type  $C_xH_yO_z$  (avec  $x \geq 1$ ,  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $0 \leq z \leq 2x$ ) et de l'eau à la cathode 33.

Les équations chimiques des différentes réactions peuvent notamment s'écrire :

10



15

La nature du composé formé dépendant des conditions opératoires, la réaction globale de formation de  $C_xH_yO_z$  peut donc s'écrire :



20

La nature des composés  $C_xH_yO_z$  synthétisés à la cathode 33 dépend de nombreux paramètres opératoires tels que, par exemple, la pression du compartiment cathodique, la pression partielle des gaz, la température T1 de fonctionnement, le couple potentiel/courant/tension appliqué à la cathode 33 ou aux bornes de l'électrolyseur, le temps de séjour du gaz et la nature des électrodes.

La température T1 de fonctionnement de l'électrolyseur est comprise dans la plage entre 200 et 800 °C, avantageusement entre 350 °C et 650 °C.

La température T1 de fonctionnement dans cette plage de température va également dépendre de la nature des composés carbonés  $C_xH_yO_z$  qu'on souhaite générer.

Ces paramètres opératoires sont définis de manière à former en sortie de la cathode 33 de l'électrolyseur 110 un composé combustible, apte à alimenter la combustion de la chaudière 160.

Il est également avantageux que ces paramètres opératoires soient 5 définis de manière à produire de l'hydrogène en même temps que le composé  $C_xH_yO_z$ . Le mélange hydrogène/composé  $C_xH_yO_z$  a pour avantage d'aider la combustion du composé  $C_xH_yO_z$  dans les moyens de chauffage.

Selon un exemple de réalisation, les paramètres opératoires sont définis de manière à obtenir un mélange formé par 90% de composé  $C_xH_yO_z$  10 et 10% d'hydrogène.

Selon un premier mode de réalisation, l'anode 32 et la cathode 33 sont préférentiellement formées par un cermet constitué par le mélange 15 d'une céramique à conduction protonique et d'un alliage passivable conducteur électronique qui est apte à former une couche d'oxyde de protection de manière à le protéger dans un environnement oxydant (i.e. au niveau de l'anode d'un électrolyseur). Cet alliage passivable est préférentiellement un alliage métallique

L'alliage passivable comporte par exemple du Chrome (et préférentiellement au moins 40% de Chrome) de manière à avoir un cermet présentant 20 la particularité de ne pas s'oxyder en température. La teneur en Chrome de l'alliage est déterminée de manière à ce que le point de fusion de l'alliage soit supérieur à la température de frittage de la céramique. On entend par température de frittage la température de frittage nécessaire pour fritter la membrane électrolyte de manière à la rendre étanche au gaz.

25 L'alliage de Chrome peut également comporter également un métal de transition de manière à garder un caractère conducteur électronique de la couche passive. Ainsi l'alliage de Chrome est un alliage de Chrome et de l'un des métaux de transition suivant : Cobalt, Nickel, Fer, Titane, Niobium, Molybdène, Tantale, Tungstène, etc.

30 La céramique des électrodes anodiques et cathodiques 32 et 33 est avantageusement la même céramique que celle utilisée par la réalisation de la membrane électrolytique de l'électrolyte 31.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, la céramique à conduction protonique utilisée par la réalisation du cermet des électrodes 32 et 33 et de l'électrolyte 31 est une perovskite de type zirconate de formule de formule générale  $A\text{ZrO}_3$  pouvant être dopée avantageusement par 5 un élément A choisi parmi les lanthanides.

L'utilisation de ce type de céramique pour la réalisation de la membrane nécessite donc l'utilisation d'une température de frittage élevée afin d'obtenir une densification suffisante pour être étanche au gaz. La température de frittage de l'électrolyte 31 est plus particulièrement définie en fonction de la nature de la céramique mais également en fonction du taux de porosité désiré. De façon classique, on estime que pour être étanche au gaz, l'électrolyte 31 doit comporter un taux de porosité inférieur à 6% (ou une densité supérieure à 94%).

Avantageusement, le frittage de la céramique est réalisé sous une 15 atmosphère réductrice de manière à éviter l'oxydation du métal à haute température, c'est-à-dire sous une atmosphère d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et d'Argon (Ar), voire de monoxyde de carbone (CO) s'il n'y a pas de risque de carburation.

Les électrodes 32 et 33 de la cellule 30 sont également frittées à une 20 température supérieure à 1500°C (selon l'exemple de frittage d'une céramique de type zirconate).

Selon un second mode de réalisation, l'anode 32 et la cathode 33 peuvent également être formées par un matériau céramique qui est une perovskite dopée par un lanthanide. La perovskite peut être un zirconate de formule  $A\text{ZrO}_3$ . Le zirconate est dopé par un lanthanide qui est par exemple de l'erbium. En outre, la perovskite dopée par le lanthanide est dopée par un élément dopant pris dans le groupe suivant : niobium, tantale, vanadium, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. Ces éléments dopants sont choisis pour doper la céramique car ils peuvent passer d'un degré d'oxydation égal 25 à 5 à un degré d'oxydation de 3, ce qui permet de libérer de l'oxygène lors du frittage. Plus précisément, l'élément dopant est de préférence du niobium ou du tantale. Chaque électrode peut également comporter un métal mélangé à la céramique de façon à former un cermet. La céramique comporte par 30

exemple entre 0.1% et 0.5% en masse de niobium, entre 4 et 4.5% en masse d'erbium et le reste en zirconate. Le fait de doper la céramique avec du niobium, du tantale, du vanadium, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine ou du bismuth permet de rendre la céramique conductrice des électrons. La céramique est alors une céramique à conduction mixte ; en d'autres termes, elle est conductrice à la fois des électrons et des protons tandis qu'en l'absence de ces éléments dopants, la perovskite dopée avec un lanthanide à un seul degré d'oxydation n'est pas conductrice des électrons. Une telle configuration permet d'avoir des électrodes réalisées dans un matériau de même nature que l'électrolyte solide qui présente une bonne conductivité à la fois des protons et des électrons, et ce même lorsque la céramique n'est pas mélangée à un métal (comme c'est le cas du premier mode de réalisation).

Le système 100 comporte en outre un condenseur 130 recevant en entrée le composé  $C_xH_yO_z$  synthétisé à la cathode 33 de l'électrolyseur 110. Le condenseur 130 permet de séparer le composé  $C_xH_yO_z$  à l'état gazeux et l'eau qui sont produits par la réaction d'hydrogénéation. Ainsi, le condenseur 130 piége l'eau sous forme liquide permettant d'obtenir en sortie du condenseur 130 uniquement le composé  $C_xH_yO_z$  synthétisé à l'état gazeux (des composés carbones combustibles dans l'exemple de réalisation illustré à la figure 2). Le composé  $C_xH_yO_z$  est ensuite injecté dans le circuit d'alimentation en produits carbonés de la chaudière 160 après déshydratation dans une cartouche desséchante 170. L'apport du composé  $C_xH_yO_z$  synthétisé permet de réduire l'apport spécifique de produits carbonés. Le système selon l'invention permet donc de fonctionner en circuit semi-fermé, l'apport extérieur de combustible étant réduit par l'alimentation de la chaudière en composé  $C_xH_yO_z$  synthétisé.

L'eau récupérée dans le condenseur 130 est ensuite réinjectée dans le circuit d'alimentation en eau de manière à limiter les apports extérieurs d'eau.

De manière similaire au paragraphe précédent, le système 100 comporte également un condenseur 140 recevant en entrée l'oxygène produit par électrolyse de la vapeur d'eau à l'anode 31. L'oxygène étant mélangé

avec de l'eau en sortie de l'électrolyseur 110, le condenseur 140 permet de séparer l'oxygène de l'eau. L'oxygène est ensuite réinjecté dans la chaudière 160 pour alimenter la combustion des produits carbonés, et l'eau est réinjectée dans le circuit d'alimentation en eau. L'oxygène ainsi injecté permet de réaliser une oxycombustion en utilisant directement l'oxygène sortant de l'électrolyseur comme comburant à la place de l'air.

Les condenseurs 130 et 140 ont également pour fonction de refroidir les composés entrant dans les condenseurs de manière à réinjecter dans les différents circuits du système 100 des composés refroidis à une température comprise entre 80 et 85 °C.

La mise en température de l'électrolyseur 110 est réalisée par transfert de chaleur de la chaudière 160 vers l'électrolyseur 110 de manière à ce que l'électrolyseur atteigne la température T1 supérieure ou égale à 200 °C et inférieure ou égale à 800 °C, avantageusement comprise entre 350 °C et 15 650 °C.

Pour obtenir des composés organiques hydrogénés, la température T1 de l'électrolyseur doit être avantageusement comprise entre 500 °C et 600 °C.

Selon un premier exemple de réalisation, le transfert de chaleur est réalisé en positionnant l'électrolyseur 110 dans une zone de chaleur 150 autour de la chaudière 160.

Selon un deuxième exemple de réalisation, le transfert de chaleur est réalisé au moyen d'un échangeur de chaleur (non représenté) permettant de transférer l'énergie thermique produite par la chaudière vers l'électrolyseur.

Selon un mode de réalisation particulier non limitatif, le système comporte en outre une turbine positionnée à la sortie de l'électrolyseur, et plus précisément à la sortie anodique (vapeur d'eau) et/ou cathodique de l'électrolyseur. Sur la figure 2, une telle turbine est illustrée à titre d'exemple en pointillée par la référence 50. Dans cet exemple, la turbine est positionnée sur le trajet du flux gazeux de sortie au niveau de l'anode de l'électrolyseur. Une telle turbine est adaptée pour générer de l'électricité par le passage du flux gazeux. Selon un mode avantageux de l'invention, l'électricité produite alors d'alimenter électriquement l'électrolyseur.

Ainsi ce mode de réalisation particulier permet de réduire la consommation électrique d'un générateur spécifique pour générer une différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur.

Selon un mode de réalisation particulier non limitatif, le système selon 5 l'invention comporte des appareils thermoélectriques avantageusement placés de manière à récupérer la chaleur des produits formés par la réaction d'électrolyse de l'eau.

Selon un mode de réalisation particulier non limitatif, le système comporte 10 un échangeur de chaleur adapté pour refroidir le mélange oxygène/eau généré à l'anode par la réaction d'électrolyse et pour échauffer l'eau en entrée de l'électrolyseur de manière à former la vapeur d'eau apte à être insérée dans l'électrolyte via l'anode.

L'invention trouve une application particulièrement intéressante pour valoriser les gaz carbonés résultant par exemple de la production de chauffage 15 à partir de produits carbonés (charbon, bois, pétrole), ou de l'incinération de déchets.

## REVENDICATIONS

- 5

10

15

20

25

30

  1. Procédé de traitement de  $\text{CO}_2$  et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique pour l'obtention d'un composé de type  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , avec  $x \geq 1$  ;  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $z$  compris entre 0 et  $2x$ , ledit  $\text{CO}_2$  et/ou du CO étant obtenu par la combustion de produits carbonés via des moyens de chauffage (160), ledit procédé comportant :
    - une étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage (160) vers un électrolyseur à conduction protonique (110) de manière à ce que ledit électrolyseur (110) atteigne une température de fonctionnement ( $T_1$ ) pour réaliser une électrolyse de vapeur d'eau, ledit électrolyseur à conduction protonique (110) comportant une membrane à conduction protonique (31) disposée entre une anode (32) et une cathode (33) ;
    - une étape d'introduction du  $\text{CO}_2$  et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage (160) au niveau de la cathode (33) de l'électrolyseur à conduction protonique (110),
    - une étape d'introduction de vapeur d'eau au niveau de l'anode (32) dudit électrolyseur (110) ;
    - une étape d'oxydation de la vapeur d'eau au niveau de l'anode (32) ;
    - une étape de génération d'espèces protonées dans la membrane à conduction protonique (31) suite à ladite étape d'oxydation ;
    - une étape de migration desdits espèces protonées dans ladite membrane à conduction protonique (31) ;
    - une étape de réduction desdites espèces protonées à la surface de la cathode (33) sous forme d'atomes d'hydrogène réactifs ;
    - une étape d'hydrogénéation du  $\text{CO}_2$  et/ou du CO à la surface de la cathode (33) de l'électrolyseur (110) au moyen desdits atomes d'hydrogène réactifs, ladite étape d'hydrogénéation permettant de former des composés du type  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , avec  $x \geq 1$  ;  $0 < y \leq (2x+2)$  et  $0 \leq z \leq 2x$ .

2. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dit procédé comporte une étape d'utilisation des composés du type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> produits par hydrogénéation comme combustible desdits moyens de chauffage (160).  
5
3. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que préalablement à l'utilisation des composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> comme combustible desdits moyens de chauffage (160), ledit procédé comporte une étape de séparation de phase permettant d'injecter dans les moyens de chauffage (160) les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> uniquement gazeux :  
10
4. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que préalablement à ladite étape d'introduction du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage (160) au niveau de la cathode (32) de l'électrolyseur (110), ledit procédé comporte une étape de purification du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage de manière à obtenir du CO<sub>2</sub> et/ou du CO purs.  
15
5. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ladite étape d'oxydation de la vapeur d'eau au niveau de l'anode (32) génère de l'oxygène en sortie de l'électrolyseur (110).  
20
6. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon la revendication 5 caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de séparation de phase de l'oxygène produit par ledit électrolyseur (110).  
25

7. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 5 à 6 caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de réinjection de l'oxygène gazeux dans lesdits moyens de chauffage (160).
- 5
8. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le procédé comporte une étape de contrôle de la nature des composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés en fonction du potentiel et/ou du courant appliqué à la cathode (33) ou aux bornes de 10 l'électrolyseur (110).
- 15
9. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés appartiennent à la famille des alcanes ou des alcènes ou des alcynes, substitués ou non, pouvant inclure une ou plusieurs fonctions alcool ou aldéhyde ou cétone ou acétal ou éther ou peroxyde ou ester ou anhydride.
- 20
10. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les composés de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formés sont des composés carbones combustibles.
- 25
11. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que ladite étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage (160) vers ledit électrolyseur (110) est réalisée au moyen d'un échangeur de chaleur.
- 30
12. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que ladite étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage (160) vers ledit électrolyseur (110) est réalisée par 35

transfert de chaleur direct, ledit électrolyseur (110) étant positionné dans une zone de chaleur (150) au voisinage desdits moyens de chaleur (160).

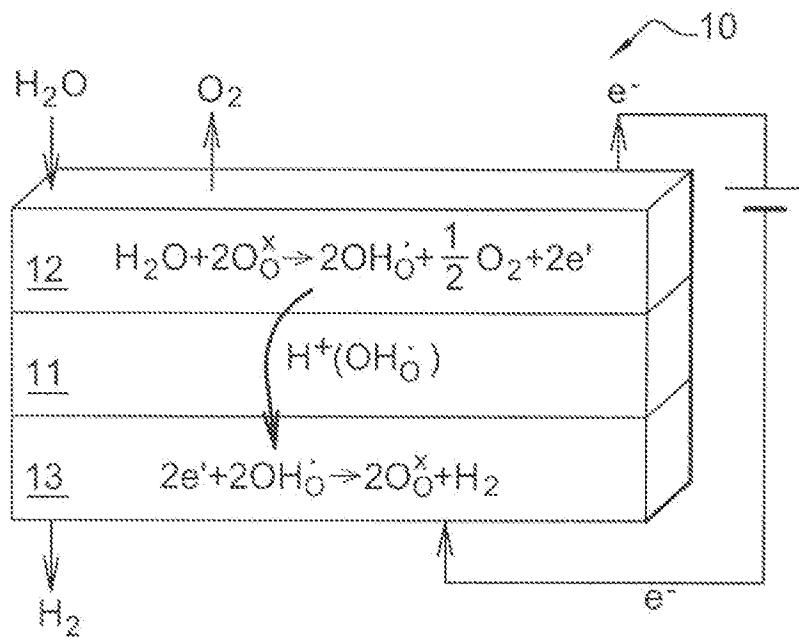
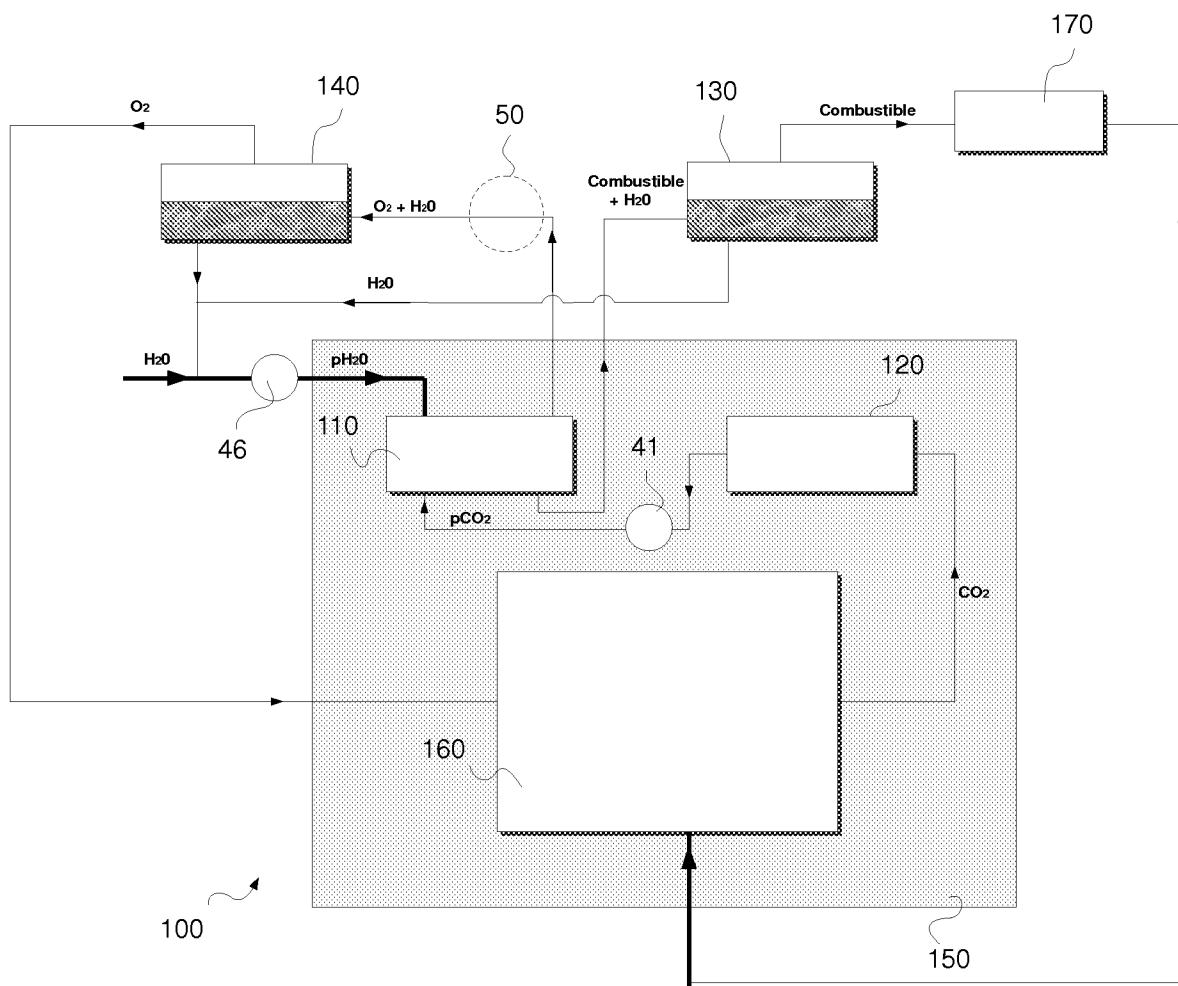
- 5 13. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que ledit transfert de chaleur des moyens de chauffage (160) vers un électrolyseur à conduction protonique (110) est réalisé de manière à ce que ledit électrolyseur (110) atteigne une température (T1) supérieure ou égale à 200 °C et inférieure ou égale à 800 °C, avantageusement comprise entre 350 °C et 650 °C.
- 10 14. Procédé de traitement de CO<sub>2</sub> et/ou du CO par hydrogénéation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que ledit transfert de chaleur des moyens de chauffage (160) vers un électrolyseur à conduction protonique (110) est réalisé de manière à ce que ledit électrolyseur (110) atteigne une température (T1) comprise entre 500 °C et 600 °C.
- 15 20 15. Système de traitement de gaz carbonés par hydrogénéation électrochimique (100) pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, ledit système comportant :
- des moyens de chauffage (160) émettant du CO<sub>2</sub> et/ou du CO par la combustion de produits carbonés ;
  - un électrolyseur à conduction protonique (110) comportant un électrolyte (31) sous forme d'une membrane conductrice protonique, une anode (32) et une cathode (33) ; ledit électrolyseur (110) étant positionné à proximité des moyens de chauffage (160) ;
  - des moyens (42) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte (110) via ladite anode (32) ;
  - des moyens (41) pour introduire sous pression du CO<sub>2</sub> et/ou du CO produits par les moyens de chauffage (160) à la surface de la cathode (33) de l'électrolyseur (110) ;

- des moyens pour évacuer les composés de type  $C_xH_yO_z$  formés par hydrogénéation à la surface de la cathode (33) de l'électrolyseur (110) ;
- des moyens pour évacuer l'oxygène et l'eau générés à l'anode par la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau.

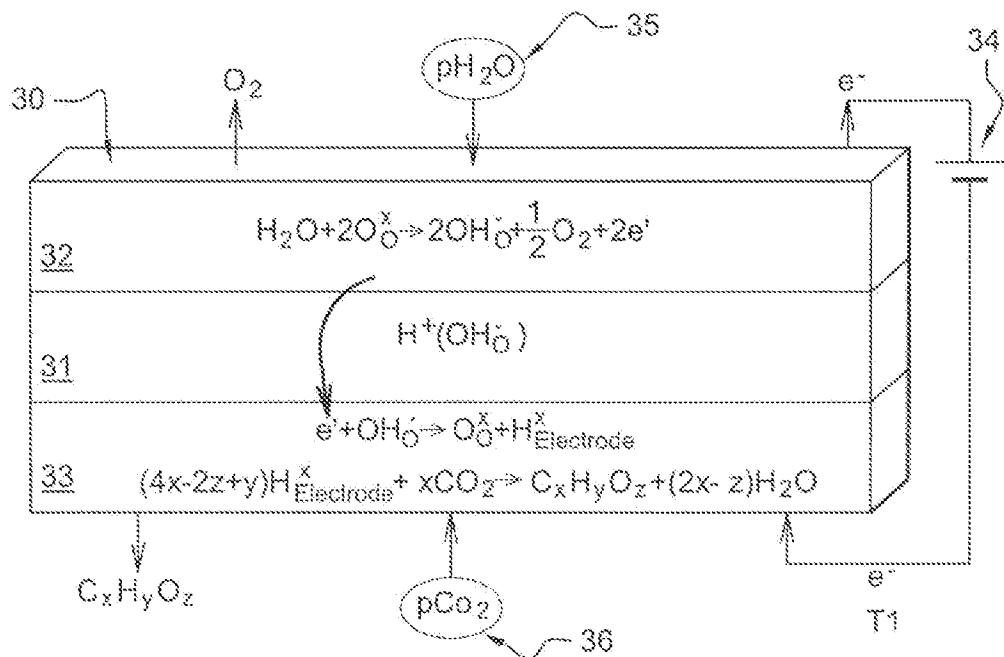
5

16. Système de traitement de gaz carbonés par hydrogénéation électrochimique (100) selon la revendication 15 caractérisé en ce que les moyens de chauffage sont formés par une chaudière.

10

**Fig. 1****Fig. 2**

Produits Carbonés

**Fig. 3**