

WO 2013/054053 A2



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).

Publiée :

— *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 CO₂ par hydrogénation 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 CO₂ 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 desdites 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'hydrogénation du CO₂ à la surface de la cathode de l'électrolyseur (110) au moyen desdits atomes d'hydrogène réactifs, ladite étape d'hydrogénation permettant de former des composés du type C_x-H_yO_z, avec $x \geq 1$; $0 < y \leq (2x+2)$ et $0 \leq z \leq 2x$.

Procédé et système de traitement de gaz carbonés par hydrogénation 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_2) 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 $C_xH_yO_z$, notamment avec $x \geq 1$; $0 < y \leq (2x+2)$ et $0 \leq z \leq 2x$.

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_2 , CO) par hydrogénation électrochimique pour l'obtention de composés du type $C_xH_yO_z$ ($x \geq 1$; $0 < y \leq (2x+2)$ et $0 \leq z \leq 2x$), 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 :

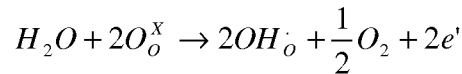
- l'électrolyse utilisant les conducteurs anioniques O^{2-} et fonctionnant à des températures généralement comprises entre $750^\circ C$ et $1000^\circ C$;
- l'électrolyse utilisant les conducteurs protoniques qui interviennent dans ce brevet.

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 $200^\circ C$ et $800^\circ C$.

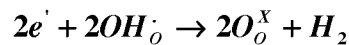
Plus précisément, cette figure 1 représente de manière schématique un électrolyseur 10 comportant une membrane céramique 11 conductrice de protons assurant la fonction d'électrolyte séparant une anode 12 et une cathode 13.

L'application d'une différence de potentiel entre l'anode 12 et la cathode 13 entraîne une oxydation de la vapeur d'eau H_2O 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 :

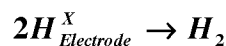


5 Les ions H^+ (ou OH_o dans la notation de Kröger-Vink) migrent à travers l'électrolyte 11, pour former de l'hydrogène H_2 à la surface de la cathode 13 suivant l'équation :

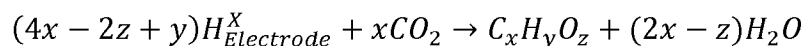


10 Ainsi, ce procédé fournit en sortie de l'électrolyseur 10 de l'hydrogène pur – compartiment cathodique - et de l'oxygène mélangé avec de la vapeur d'eau –compartiment anodique.

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
15 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 recombinaient 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 hydrogénation 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 :



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 hydrogénation.
25

A cette fin, l'invention propose un procédé de traitement de CO_2 et/ou
30 du CO par hydrogénation 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 :

- 5 - une étape de transfert de chaleur des moyens de chauffage vers un 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 ;
- 10 - une étape d'introduction du CO_2 et/ou du CO produits par lesdits 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 ;
- 15 - 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 suite à ladite étape d'oxydation ;
- une étape de migration desdites espèces protonées dans ladite membrane à conduction protonique ;
- 20 - une étape de réduction desdites espèces protonées à la surface de la cathode sous forme d'atomes d'hydrogène réactifs ;
- une étape d'hydrogénation 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'hydrogénation permettant de former des composés
- 25 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).

- 30 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 hydrogénation électrocatalysée des produits carbonés injectés au

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 al-

5 déhydes 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

10 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 hydrogénation électrocatalysée. Ainsi, l'électrolyseur ne nécessite pas l'utilisation de moyens de

15 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 :

- 25
- le procédé comporte une étape d'utilisation des composés du type $C_xH_yO_z$ produits par hydrogénation 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

30 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_2 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_2 et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage de manière à obtenir du CO_2 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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ formés en fonction du potentiel et/ou du courant appliqué à la cathode ou aux bornes de l'électrolyseur ;
- les composés de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 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.

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

- des moyens de chauffage émettant du CO₂ et/ou du CO par la combustion de produits carbonés ;
- un électrolyseur à conduction protonique comportant un électrolyte 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 ;
- 15 - des moyens pour introduire sous pression du CO₂ 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_xH_yO_z formés par hydrogénation à la surface de la cathode de l'électrolyseur ;
- 20 - 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.

25 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 ;
- 30

- 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 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_2 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_2 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_2O dans l'électrolyte via l'anode 32 ;
- des moyens 42 pour introduire, avantageusement sous pression, le pCO_2 et/ou du pCO purifié à la surface de la cathode 33 de l'électrolyseur 110 ;
- des moyens pour évacuer les composés de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ formés par hydrogénation 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).

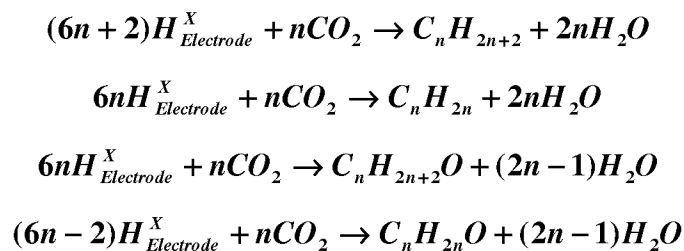
La figure 3 illustre de façon plus détaillée un exemple de réalisation d'une cellule d'électrolyse 30 de l'électrolyseur 110 utilisée pour former des composés du type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, (avec $x \geq 1$, $0 < y \leq (2x+2)$ et $0 \leq z \leq 2x$) suite à la réduction du CO_2 et/ou du CO.

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

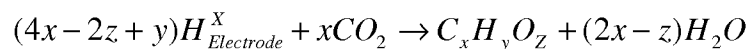
Les équations chimiques des différentes réactions peuvent notamment s'écrire :

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.

30

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 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
15 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 la particularité de ne pas s'oxyder en température. La teneur en Chrome
20 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.

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
25 l'un des métaux de transition suivant : Cobalt, Nickel, Fer, Titane, Niobium, Molybdène, Tantale, Tungstène, etc.

La céramique des électrodes anodiques et cathodiques 32 et 33 est
30 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 $AZrO_3$ pouvant être dopée avantageusement par 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 atmosphère réductrice de manière à éviter l'oxydation du métal à haute température, c'est-à-dire sous une atmosphère d'hydrogène (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 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 $AZrO_3$. 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 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

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'hydrogénation. Ainsi, le condenseur 130 piège 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 carbonés 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 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 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 permet 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.

5 Selon un mode de réalisation particulier non limitatif, le système selon 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.

10 Selon un mode de réalisation particulier non limitatif, le système comporte 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.

15 L'invention trouve une application particulièrement intéressante pour 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.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de CO_2 et/ou du CO par hydrogénation électrochimique pour l'obtention d'un composé de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, avec $x \geq 1$;
 5 $0 < y \leq (2x+2)$ 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 (160) vers un électrolyseur à conduction protonique (110) de manière à
 10 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 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),
 15
 - 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) ;
 20
 - une étape de génération d'espèces protonées dans la membrane à conduction protonique (31) suite à ladite étape d'oxydation ;
 - une étape de migration desdites espèces protonées dans ladite
 25 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'hydrogénation du CO_2 et/ou du CO à la surface de la cathode (33) de l'électrolyseur (110) au moyen desdits atomes
 30 d'hydrogène réactifs, ladite étape d'hydrogénation 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 CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape d'utilisation des composés du type C_xH_yO_z produits par hydrogénation comme combustible desdits moyens de chauffage (160).
3. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que préalablement à l'utilisation des composés de type C_xH_yO_z 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_xH_yO_z uniquement gazeux :
4. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que préalablement à ladite étape d'introduction du CO₂ 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 CO₂ et/ou du CO produits par lesdits moyens de chauffage de manière à obtenir du CO₂ et/ou du CO purs.
5. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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).
6. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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).

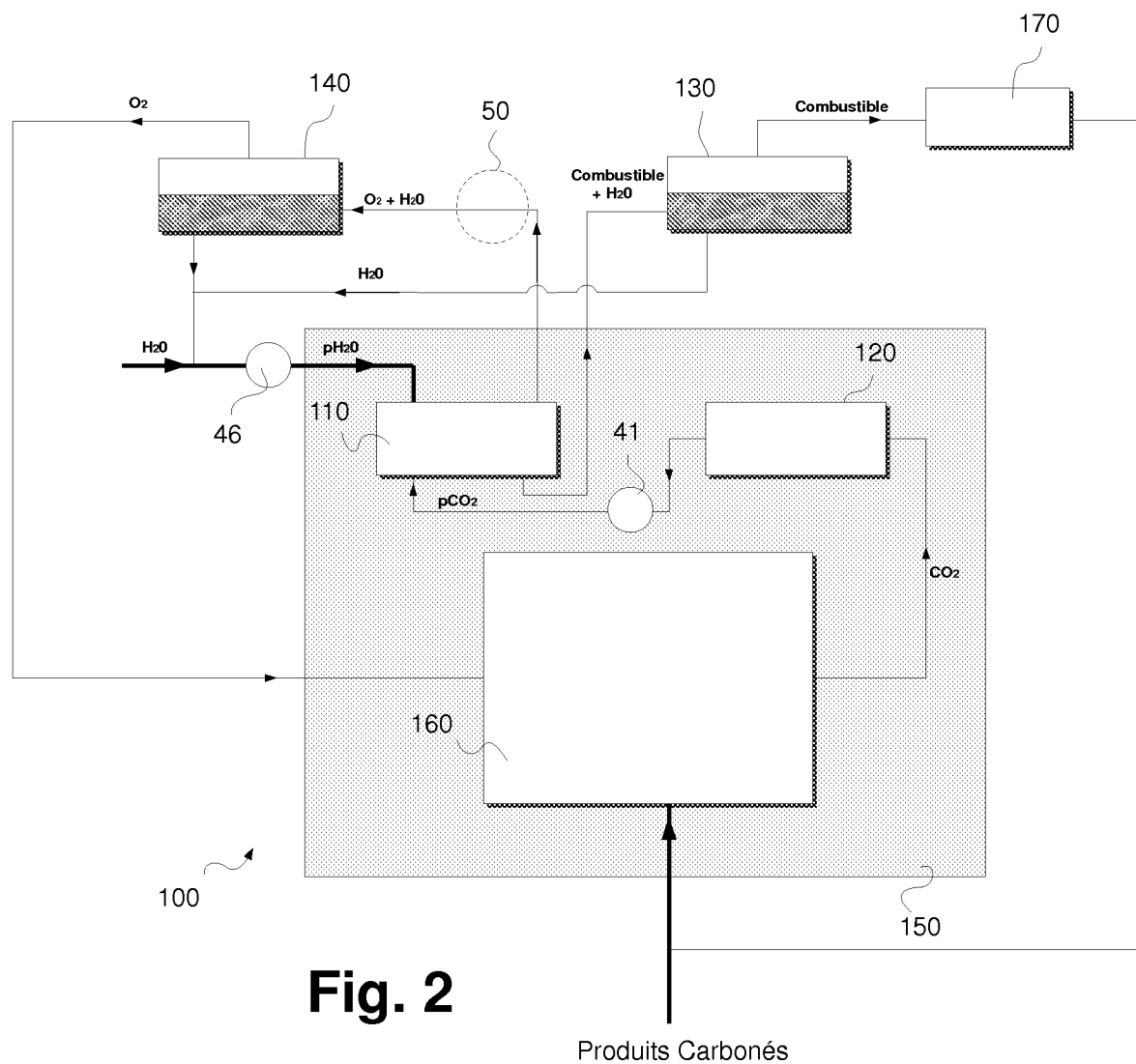
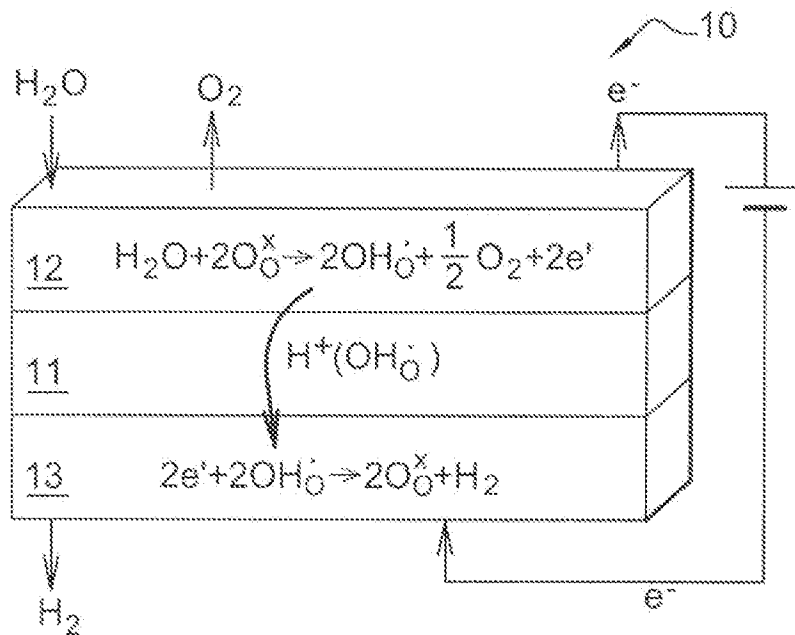
7. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 5 à 6 caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de réinjection de l'oxygène gazeux dans lesdits moyens de chauffage (160).
- 5
8. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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_xH_yO_z formés en fonction du potentiel et/ou du courant appliqué à la cathode (33) ou aux bornes de l'électrolyseur (110).
- 10
9. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que les composés de type C_xH_yO_z 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.
- 15
10. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les composés de type C_xH_yO_z formés sont des composés carbonés combustibles.
- 20
11. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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.
- 25
- 30
12. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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

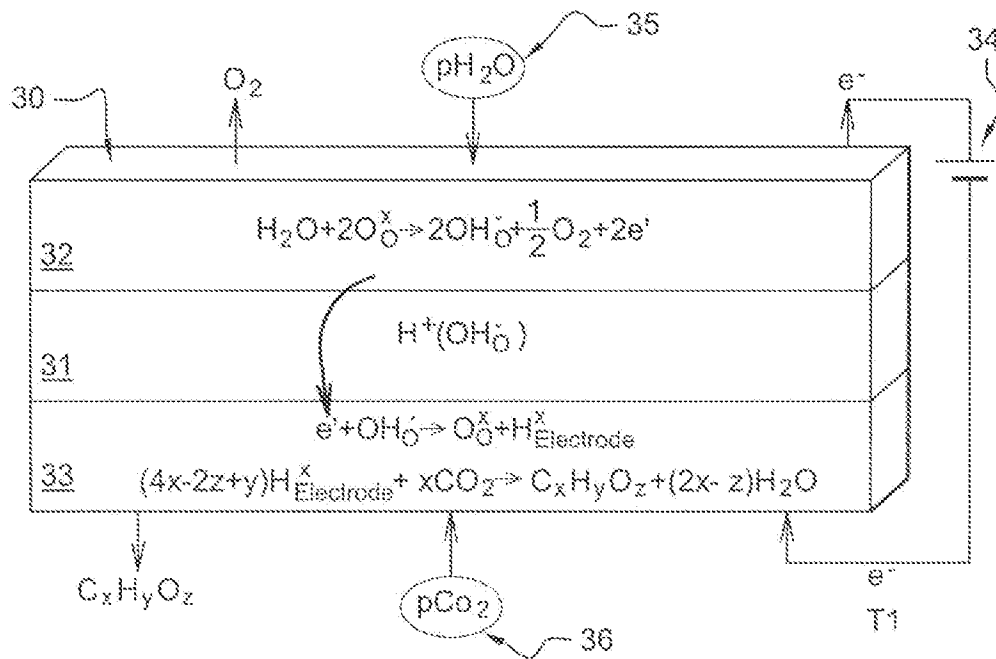
transfert de chaleur direct, ledit électrolyseur (110) étant positionné dans une zone de chaleur (150) au voisinage desdits moyens de chaleur (160).

- 5 13. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation 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
- 10 température (T1) supérieure ou égale à 200°C et inférieure ou égale à 800°C, avantageusement comprise entre 350°C et 650°C.
14. Procédé de traitement de CO₂ et/ou du CO par hydrogénation électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé
- 15 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.
- 20 15. Système de traitement de gaz carbonés par hydrogénation 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 CO₂ et/ou du CO par la combustion de produits carbonés ;
 - 25 - 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) ;
 - 30 - 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 CO₂ 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 hydrogénation 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 hydrogénation électrochimique (100) selon la revendication 15 caractérisé en ce que les moyens de chauffage sont formés par une chaudière.

Fig. 1

**Fig. 3**