

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/126499 A2

(43) Date de la publication internationale
06 juillet 2023 (06.07.2023)

(51) Classification internationale des brevets :

C25B 1/04 (2021.01) C25B 3/26 (2021.01)
C07C 1/02 (2006.01) C25B 9/05 (2021.01)
C10G 2/00 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/23 (2021.01) C25B 3/25 (2021.01)
C25B 3/03 (2021.01) C25B 15/04 (2006.01)
C25B 3/07 (2021.01)

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/088042

(22) Date de dépôt international :

29 décembre 2022 (29.12.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2114745 31 décembre 2021 (31.12.2021) FR

(72) Inventeur; et

(71) Déposant : **ARNOLD, Mickaël** [FR/FR] ; 18 rue des
Amandiers, 04200 SISTERON (FR).

(74) Mandataire : **TOUROUDE & ASSOCIATES** ; 2 Bis rue
Alfred Nobel, CHAMPS SUR MARNE, 77420 MARNE
LA VALLEE (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

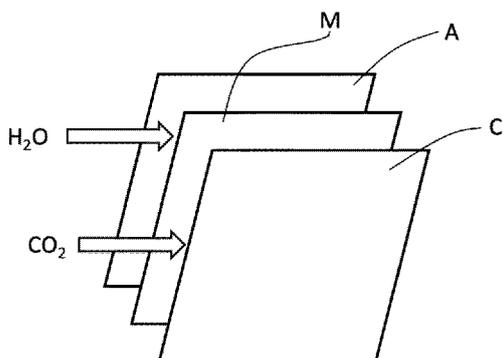
Publiée:

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: METHOD FOR ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF LIQUID OR SUPERCRITICAL CO₂

(54) Titre : PROCÉDE DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE CO₂ LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE

[Fig. 1]



(57) Abstract: The invention relates to a method for the electrochemical reduction of carbon dioxide in the liquid or supercritical state, comprising at least two electrodes separated from each other by a distance of less than or equal to 7 millimeters, preferably less than or equal to 1 millimeter.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 millimètres, préférentiellement inférieure ou égale à 1 millimètre.



WO 2023/126499 A2

DESCRIPTION

TITRE DE L'INVENTION : PROCEDE DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE CO₂ 5 LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE

L'invention se rapporte à un procédé, préférentiellement industriel, de réduction électrochimique de dioxyde de carbone et un réacteur électrochimique.

10 INTRODUCTION

Le dioxyde de carbone est issu de processus d'oxydation du carbone, telle que la respiration, la combustion,... qui libèrent de l'énergie. La respiration consiste, pour l'essentiel, à dégrader du glucose ou des graisses. En outre, c'est un processus d'oxydation (une combustion) que les hommes utilisent pour se chauffer ou se mouvoir
15 lorsqu'ils brûlent du bois ou des matériaux fossiles comme le charbon, le pétrole ou le gaz naturel. Ainsi, la combustion de combustibles fossiles dans les activités humaines telles que le transport, la fabrication pétrochimique, la production d'électricité, etc. produit des milliards de tonnes de dioxyde de carbone chaque année. A titre d'illustration, en deux siècles (c'est-à-dire depuis la révolution industrielle), la teneur en dioxyde de
20 carbone dans l'atmosphère est passée de 278 ppm à 400 ppm soit une augmentation de 40%. Or, comme il est bien connu, l'augmentation du taux de dioxyde de carbone atmosphérique est responsable d'effets dommageables sur la planète tel que le dérèglement climatique ou la modification du pH dans les mers et les océans.

Une manière possible d'atténuer les émissions de dioxyde de carbone consiste à
25 convertir le dioxyde de carbone en matériaux économiquement intéressants, tels que les carburants et les produits chimiques industriels. La quantité croissante de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère rendrait ce dernier particulièrement attirant pour sa conversion en produits avec une valeur ajoutée. Ainsi, idéalement il serait intéressant d'avoir un moyen technique économiquement viable pour 1) puiser dans cette ressource
30 (c'est-à-dire dans le CO₂ atmosphérique), et 2) utiliser le CO₂ comme matière première d'intérêt, en particulier pour la production de produits énergétiques ou tout du moins avec un intérêt industriel.

Ainsi, la réduction du CO₂ en matériaux combustibles (hydrocarbures, alcool, graphite...) présente l'avantage d'offrir des combustions non polluées, pour lesquelles
35 la récupération du CO₂ est facile. Ainsi, le CO₂ est donc recyclé, tantôt constituant un produit de réaction tantôt une matière première à réduire.

Le dioxyde de carbone (CO₂) est une molécule stable qui représente la forme la plus oxydée du carbone. En tant que produit final de combustion, le CO₂ a une stabilité thermodynamique élevée. Par conséquent, de nombreux procédés de conversion du CO₂ en produits finaux utiles sont énergivores et/ou dangereux.

5 La conversion du CO₂ sous des formes plus réduites de carbone nécessite donc un apport d'énergie. La photosynthèse est un processus biologique capable de réaliser cette conversion. La photosynthèse utilise l'énergie lumineuse pour transformer le CO₂ et l'eau (H₂O) en hydrates de carbone [-CH₂O-] comme le glucose (C₆H₁₂O₆). Ces hydrates de carbones sont utilisés comme réserves énergétiques et matériaux de base
10 pour la synthèse de matière organique. La photosynthèse transforme donc l'énergie de la lumière en énergie chimique. Cette énergie chimique est stockée sous la forme de liaisons C-C et C-H par réduction du CO₂. La matière organique végétale constitue donc une réserve de matière mais aussi d'énergie. Des processus biologiques et physico-chimique ont d'ailleurs transformés, au cours du temps, cette matière organique végétale
15 en énergies fossiles : charbon, pétrole et gaz.

Toutefois, le processus de la photosynthèse est relativement lent et implique donc une surface d'exploitation importante (telles que des forêts) pour pouvoir répondre aux besoins énergétiques actuels de l'humanité.

Alternativement, la stabilité thermodynamique du CO₂ peut être contournée par
20 une simple réduction d'un électron au niveau d'une électrode, conduisant à la génération *in situ* d'intermédiaires réactifs.

Ainsi, un procédé de conversion alternatif intéressant implique la réduction électrochimique du CO₂. L'électricité étant de plus en plus d'origine renouvelable, l'électrosynthèse organique apparaît donc être une technologie prometteuse pour des
25 procédés chimiques respectueux de l'environnement avec une capacité permettant de répondre au moins périodiquement aux besoins énergétiques actuels et futurs.

Ainsi, la réduction électrochimique du CO₂ peut être appliquée à la synthèse de carburants comme l'acide formique, le méthanol ou le méthane. Le carbone sous ses formes réduites est donc une source potentielle d'énergie, que ce soit dans des
30 molécules simples comme le méthanol ou le méthane ou dans des molécules plus complexes comme le glucose ou les hydrocarbures. Cette méthode a l'avantage en outre de permettre un stockage périodique de carburants par exemple pour une production momentanément accrue d'électricité. Cette stratégie s'inscrit donc dans une dynamique écoresponsable de gestion des moyens de production d'énergie.

35 Plusieurs réacteurs de réduction du CO₂ sont connus. Les configurations de réacteur de réduction de CO₂ ont en commun d'utiliser une membrane sélective d'ions

du type échangeuse de cations ou d'anions, et l'utilisation d'une phase aqueuse dans laquelle le CO₂ est solubilisé au compartiment cathodique.

Ainsi, la réduction et l'oxydation ont lieu respectivement dans le compartiment cathodique et le compartiment anodique du réacteur électrochimique.

5 En outre, la technologie des membranes bipolaires, catalytiquement active, peut contribuer à des conversions électrochimiques (cf. Balster et al., Chemical Engineering and Processing 2004, 43, 1115-1127).

10 Une membrane bipolaire est une membrane synthétique comprenant deux couches échangeuses d'ions de charges opposées en contact l'une avec l'autre. Ainsi, une membrane bipolaire peut être considérée comme la combinaison d'une membrane échangeuse de cations et d'une membrane échangeuse d'anions. Les membranes bipolaires sont connues pour faire partie de la conception des piles d'électrodialyse. Par cet arrangement de couches chargées, la membrane bipolaire n'est pas efficace pour transporter des cations ou des anions sur toute la largeur de la membrane, et doit être
15 distinguée des membranes sélectives d'ions utilisées dans la réduction électrochimique classique du CO₂.

L'utilisation d'une membrane bipolaire dans la réduction électrochimique du CO₂ est décrite dans le document CN102912374. CN102912374 concerne un réservoir électrolytique de réduction électrochimique de CO₂ utilisant une membrane bipolaire
20 comme diaphragme et une application du réservoir électrolytique de réduction électrochimique de CO₂. La réduction électrochimique / électrolytique du CO₂ dans ce document implique une température et une pression ambiante.

WO2014/043651 et US20130105304 décrivent en outre un procédé de réduction électrochimique du CO₂ à pression élevée. Dans les procédés divulgués dans ces
25 documents, le CO₂ est dissous dans l'eau, ce qui ne permet pas l'obtention de densités élevées de CO₂ dans le réacteur, ce qui en limite *de facto* le rendement.

WO2019010095A1 divulgue des procédés de production d'alcools ou du méthane en puisant du CO₂ à partir de l'air ou d'une autre source diluée, et en fournissant de l'eau, qui est convertie en hydrogène et en oxygène.

30 Les articles scientifiques de Y. Hori et al. (Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 11/12, pp 1833-1839, 1994) et T. Saeki et al. (Journal of Electroanalytical Chemistry 390, (1995), 77-82) fournissent également des enseignements de réduction de CO₂ en présence de méthanol ou en présence d'eau.

US9469910B2 divulgue un procédé de production d'hydrocarbures à partir de CO₂
35 et d'eau, utilisant l'électrolyse et deux réacteurs séparés.

Dans WO2017014635, le CO₂ est le principal milieu réactionnel (c'est-à-dire le solvant) et une petite fraction d'eau est ajoutée pour former des espèces réactionnelles

ioniques du côté cathode. Il y est divulgué que ces espèces réactives ioniques assurent la conductivité électrique et participent (simultanément) à la réaction globale de réduction du dioxyde de carbone et que ces deux aspects (conductivité et participation à la réaction) permettent une utilisation minimale, voire aucune utilisation, d'une solution électrolyte/catholyte.

De manière générale, les procédés décrits ci-dessus permettent de réduire du CO₂. Toutefois, les techniques sont généralement trop complexes pour être industrialisées. Par exemple, la présence systématique de membranes et/ou d'électrolytes rendent les procédés trop contraignants (en termes de contrôles à effectuer par exemple), et/ou trop dangereux pour être adaptés à l'échelle industrielle.

L'objet de la présente invention est de surmonter un ou plusieurs des problèmes rencontrés dans l'art antérieur.

RESUME DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention concerne un procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone, celui-ci se trouvant à l'état liquide ou supercritique.

Un **premier objet** de la présente invention concerne ainsi un procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 millimètres (mm), préférentiellement inférieure ou égale à 1 mm.

Le/les produit(s) réduit(s) obtenu(s) par le procédé selon la présente invention, tel que le monoxyde de carbone (CO), peuvent ainsi être des intermédiaires de réaction utilisés dans d'autres réactions subséquentes. Par exemple, le CO obtenu par le procédé selon la présente invention peut être ensuite utilisé dans une réaction de Fischer-Tropsch ou dans une condensation pour créer une liaison carbone-carbone.

Ainsi, l'électrochimie est utilisée comme technique et source d'énergie pour la réduction du CO₂. Le mécanisme global classique consiste à réduire le CO₂ en CO au niveau de la cathode (c'est-à-dire l'électrode qui reçoit les électrons du générateur) et en une oxydation au niveau de l'anode (c'est-à-dire l'électrode qui donne les électrons au générateur). Or, il a été découvert que la distance entre les deux types d'électrodes (cathode(s) et anode(s)) permet de s'affranchir de la présence d'électrolyte, de catalyseur et/ou de membrane échangeuse d'ion.

Le CO₂ en entrée de procédé se trouve à l'état supercritique ou liquide. De préférence, le CO₂ en entrée de procédé se trouve exclusivement à l'état supercritique. Ainsi le procédé de la présente invention comporte préférentiellement une première étape consistant à convertir le CO₂ gazeux en CO₂ supercritique ou liquide. Cette étape est réalisée par compression au moyen d'une pompe adaptée.

Le procédé de la présente invention peut être réalisé en l'absence d'eau ou en présence d'eau, qui est alors un donneur de proton. D'autres donneurs de protons sont également envisageables dans le cadre de la présente invention.

Dans le cas particulier dans lequel le CO₂ est le seul réactif (c'est-à-dire qu'il n'y
5 alors pas de réducteur), le procédé de l'invention produit du CO et de l'O₂.

Lorsque le procédé de l'invention met en œuvre de l'eau, qui est alors un donneur de proton, l'eau se décompose à l'anode (pôle positif (+) du générateur) pour donner des protons H⁺ selon l'équation : $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$. Le CO produit au cours du procédé de l'invention peut, à son tour, être utilisé dans une réaction de synthèse de
10 méthanol ou dans une réaction de Fischer-Tropsch pour produire des hydrocarbures.

Un **second objet** de la présente invention concerne un réacteur, préférentiellement un réacteur industriel, pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone selon la présente invention. Un tel réacteur comprend au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure
15 ou égale à 7 mm.

Un **troisième objet** de la présente invention concerne un procédé de synthèse de méthanol et/ou d'au moins un hydrocarbure consistant à mettre en œuvre une réaction de Fischer-Tropsch à partir du monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), le CO étant obtenu selon le procédé de réduction électrochimique de CO₂ décrit présentement.

Un **quatrième objet** de la présente invention concerne aussi un complément de réacteur industriel, ou un second réacteur positionné en série vis-à-vis du premier, pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone selon la présente invention pour une mise en œuvre du procédé de synthèse de méthanol et/ou d'au moins un hydrocarbure consistant à mettre en œuvre une réaction de Fischer-
20 Tropsch à partir de monoxyde de carbone (CO) obtenu selon le procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone (CO₂) décrit présentement.

Un **cinquième objet** de la présente invention concerne un dispositif réactionnel comprenant au moins un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone selon la présente invention, par exemple
30 comprenant un ou plusieurs réacteur(s) disposé(s) en série. Le dispositif réactionnel peut, en outre, comprendre un complément de réacteur industriel.

DEFINITIONS

Dans le cadre de la présente invention, les termes « dioxyde de carbone à l'état
35 liquide ou supercritique » désignent toute forme liquide comprenant du dioxyde de carbone, encore appelée de manière équivalente dans le cadre de la présente invention « formulation liquide comprenant le dioxyde de carbone ». De manière préférée, le

dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique comprend majoritairement du dioxyde de carbone, c'est-à-dire au moins 50% en poids de dioxyde de carbone par rapport au poids total du liquide comprenant le dioxyde de carbone. Les termes « dioxyde de carbone supercritique » désignent un état fluide du dioxyde de carbone
5 obtenu lorsqu'il est maintenu au-dessus de ses température et pression critiques, respectivement 304,25 K et 72,9 atm.

La présente invention s'inscrit dans le cadre de la « milli-fluidique » ou de la « micro-fluidique », c'est-à-dire un système manipulant des fluides dans des millicanaux ou des microcanaux, respectivement de taille millimétrique ou micrométrique (de l'ordre
10 du millième de millimètre) et qui permet la fabrication de dispositifs manipulant de très petites quantités de liquide dans des milli-volumes ou dans des micro-volumes.

Les termes « au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance x » indiquent une distance x entre les surfaces de chaque électrode. En d'autres mots, la surface d'une électrode est séparée de la surface la plus proche de l'électrode voisine
15 par la distance x indiquée.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « électrolyte » désigne une solution conductrice (par conséquent sous forme liquide) dans laquelle des sels, encore appelées molécules conductrices, sont dissous et qui conduit le courant électrique. Il est ainsi fait une différence entre un « solvant » et un « électrolyte » dans le cadre de la
20 présente invention. Un solvant est qualifié d'électrolyte lorsque des molécules conductrices y sont ajoutées (ou dissoutes). Ainsi, l'eau en tant que tel (sans ajout de molécules conductrices) ne constitue pas un électrolyte au sens de la présente invention. De même, le méthanol ou l'éthanol en tant que tel (sans ajout de molécules conductrices) ne constitue pas un électrolyte au sens de la présente invention.

Les termes « membrane échangeuse d'ion » désigne des membranes, avantageusement imperméables aux gaz, composées des mêmes matériaux que les résines échangeuses d'ions utilisées en techniques séparatives. La membrane échangeuse d'ion utilisée dans le cadre de la présente invention peut être de type monofonctionnelles ou homopolaires, ou alternativement de type bi-fonctionnelles, dans
30 lesquelles coexistent des sites échangeurs d'ions de natures différentes. De manière préférée, la membrane échangeuse d'ion qui peut être utilisée dans le cadre de la présente invention est une membrane échangeuse de proton, avantageusement imperméable aux gaz. Lors de l'utilisation d'un réacteur avec membrane, la membrane échangeuse de protons – dite « PEM », peut être séparée des électrodes par des tissus
35 ou toiles.

La « réaction de Fischer-Tropsch » désigne la réaction faisant intervenir une réduction par catalyse (typiquement hétérogène) du monoxyde de carbone (CO) par

l'hydrogène (H₂) en vue de les convertir en hydrocarbures. Des catalyseurs comme le fer, le cobalt, le ruthénium ou encore le nickel peuvent par exemple être utilisés pour conduire cette réaction. La synthèse de Fischer-Tropsch peut ainsi consister à synthétiser (par exemple à des pressions supérieures à 50 bars, à des températures
5 supérieures à 150°C et à l'aide de catalyseurs) des hydrocarbures à partir de de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂) selon l'équation suivante : $(2n+1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$.

Par « réacteur industriel », il est compris dans le contexte de la présente invention un dispositif permettant la réalisation des réactions chimiques à une échelle industrielle,
10 c'est-à-dire permettant la production en des quantités industrielles de produits issus de réactions chimiques. De telles quantités de produit(s) obtenus peuvent être supérieures ou égales à 10 kg, supérieures ou égales à 25 kg, supérieures ou égales à 50 kg, supérieures ou égales à 100 kg, supérieures ou égales à 500 kg, supérieures ou égales à 1000 kg, supérieures ou égales à 5000 kg, ou encore supérieures ou égales à
15 10000 kg, par jour.

Par « réacteur positionné en série », on désigne un second réacteur industriel positionné en sortie d'un premier réacteur industriel, de manière à ce que les produits issus du premier réacteur industriel (éventuellement purifiés) soient directement introduits dans le second réacteur industriel et alors considérés comme réactifs d'une
20 seconde réaction prenant place dans le second réacteur industriel.

Par « complément de réacteur industriel », il est compris dans le contexte de la présente invention un dispositif complémentaire d'un réacteur industriel selon la définition ci-dessus.

25 DESCRIPTION DETAILLEE

Dans le cadre de la présente invention :

- l'expression "compris entre ... et ..." (par exemple, une plage de valeurs) doit être entendu comme incluant les limites (par exemple, les valeurs limite de cette plage de valeurs) ;
- 30 - toute description en lien avec un mode de réalisation est applicable et interchangeable avec l'ensemble des autres modes de réalisation de l'invention ; et
- lorsqu'un élément ou un composant est inclus dans et/ou sélectionné dans une liste d'éléments ou de composants, il doit être compris que cet élément ou composant individuel peut être sélectionné et combiné avec d'autres éléments individuels, ou peut
35 être sélectionné pour constituer un sous-groupe de deux ou plusieurs éléments ou composants explicitement énumérés ; également, tout élément ou composant cité dans une liste d'éléments ou de composants peut être omis de cette liste.

Un **premier objet** de la présente invention concerne un procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 millimètres (mm). En d'autres termes, la présente invention concerne un procédé de
5 réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique, réalisé au sein d'un dispositif réactionnel comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 mm. Préférentiellement, le CO₂ est sous forme supercritique (i.e., 31,06°C et 73,83 bar).

Dans le cadre de la présente invention, les au moins deux électrodes sont
10 séparées d'une distance inférieure ou égale à 7 mm, préférentiellement inférieure ou égale à 5 mm, inférieure ou égale à 3 mm ou inférieure ou égale à 1 mm. Par exemple, les au moins deux électrodes sont séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 900 micromètres (µm), inférieure ou égale à 800 µm, inférieure ou égale à 700 µm, inférieure ou égale à 600 µm, inférieure ou égale à 500 µm, inférieure ou égale à
15 400 µm, inférieure ou égale à 300 µm, inférieure ou égale à 200 µm, inférieure ou égale à 100 µm, telle qu'inférieure ou égale à 50 µm (par exemple à environ 40 µm en l'absence d'une membrane échangeuse d'ion).

Le procédé de réduction de la présente invention comprend au moins deux électrodes, c'est-à-dire qu'il peut comprendre deux électrodes ou plus. Par exemple, il
20 peut comprendre entre 2 et 100 électrodes, par exemple entre 2 et 80 électrodes ou entre 2 et 50 électrodes.

Selon un mode de réalisation, le procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique de la présente invention est réalisé au sein d'un dispositif réactionnel en flux continu, par exemple un réacteur en (flux) continu. Un
25 exemple de réacteur en (flux) continu est un réacteur à plat ou tubulaire. Lorsqu'un tel type de dispositif réactionnel ou réacteur continu est utilisé, le procédé de l'invention est alors qualifié de procédé milli-fluidique ou micro-fluidique de réduction électrochimique du CO₂.

Selon un mode de réalisation, le CO₂ à l'état liquide ou supercritique comprend
30 majoritairement du CO₂, c'est-à-dire au moins 50% en poids de CO₂ par rapport au poids total du liquide comprenant le CO₂. Autrement dit, selon ce mode de réalisation, la formulation liquide comprenant le CO₂ comprend au moins 50% en poids de CO₂ à l'état liquide ou supercritique. Selon un autre mode de réalisation, la formulation liquide comprenant le CO₂ comprend au moins 60%, au moins 70%, au moins 80%, au moins
35 85%, au moins 90%, au moins 95% ou encore au moins 98% en poids de CO₂ par rapport au poids total de la formulation liquide comprenant le CO₂. La génération de nouvelles molécules au cours du procédé selon la présente invention est susceptible de

modifier les caractéristiques physico-chimiques de la formulation liquide contenant le CO₂. Ce dernier peut ainsi passer, au moins partiellement, de l'état supercritique à l'état liquide, et inversement. Préférentiellement, le CO₂ se trouve sous forme supercritique.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la formulation liquide
5 comprenant le CO₂ peut en outre comprendre un solvant en quantité minoritaire par rapport au CO₂ à l'état liquide ou supercritique, c'est-à-dire moins de 50% en poids par rapport au poids total de la formulation liquide comprenant le CO₂. Un tel solvant, lorsqu'il est présent, doit nécessairement être soluble avec le CO₂ supercritique. Il peut notamment être de l'eau, un alcool, notamment du méthanol, de l'isopropanol ou de
10 l'éthanol, ou un mélange de ceux-ci. Par exemple, la formulation liquide comprenant le CO₂ peut comprendre le CO₂ en phase liquide ou supercritique, de l'eau en tant que solvant et du méthanol en tant que co-solvant. Selon un mode de réalisation, la formulation liquide comprenant le CO₂ comprend, ou consiste en, au moins 50% en poids de CO₂ en phase liquide ou supercritique, et moins de 50% en poids d'eau et/ou de
15 méthanol.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la formulation liquide comprenant le CO₂ comprend moins de 40% en poids de solvant(s) par rapport au poids total de la formulation liquide comprenant le CO₂, moins de 30%, moins de 20%, moins de 15%, moins de 10%, moins de 8% ou moins de 5% en poids de solvant(s) par rapport
20 au poids total de la formulation liquide comprenant le CO₂. Le solvant est alors préférentiellement de l'eau, du méthanol ou un mélange des deux.

Au niveau de la cathode, le CO₂ est réduit en CO ou potentiellement sous d'autres formes comme le méthanol. La réduction électrochimique du CO₂ conduit à du CO qui peut alors être une source potentielle d'énergie, que ce soit dans des molécules simples
25 comme le méthanol ou le méthane ou dans des molécules plus complexes comme le glucose ou les hydrocarbures.

Au niveau de la cathode, en présence d'eau, la réduction des protons H⁺ génère du dihydrogène H₂ dans une réaction secondaire. Le mélange CO et H₂ (et CO₂ résiduel) constitue un mélange gazeux appelé syn-gas (ou syngas) qui est très utile pour la
30 synthèse d'intermédiaire chimique clés comme le méthanol et des hydrocarbures. Le procédé de Fischer-Tropsch permet de transformer le syngas en différents hydrocarbure et en fuel. Aujourd'hui, le méthanol est synthétisé quasiment exclusivement à partir de syn-gas selon un procédé proche du procédé de Fischer-Tropsch, selon l'équation suivante : $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

35 Selon un mode de réalisation, le procédé de réduction est réalisé en l'absence d'un électrolyte, ou en présence d'une quantité inférieure à 5% en poids par rapport au poids total du liquide (ou de la formulation liquide) comprenant le dioxyde de carbone,

par exemple en présence d'une quantité inférieure à 4%, en présence d'une quantité inférieure à 3%, en présence d'une quantité inférieure à 2%, en présence d'une quantité inférieure à 1%, ou même en présence d'une quantité inférieure à 0.5%. Selon un autre mode de réalisation, le procédé de réduction est réalisé en l'absence de catalyseur ou en présence d'une quantité de catalyseur inférieure à 10% en poids, par rapport au poids total du liquide (ou de la formulation liquide) comprenant le dioxyde de carbone, par exemple en présence d'une quantité inférieure à 5%, en présence d'une quantité inférieure à 4%, en présence d'une quantité inférieure à 3%, en présence d'une quantité inférieure à 2%, en présence d'une quantité inférieure à 1%, ou même en présence d'une quantité inférieure à 0.5%. Ainsi, le procédé de la présente invention est de préférence exempt (ou contient des quantités minimales) d'électrolyte et/ou exempt (ou contient des quantités minimales) de catalyseur, ce qui permet de réduire considérablement le coût du procédé de la présente invention. En effet, il a été découvert que la faible distance entre les électrodes permet de s'affranchir de la présence d'électrolyte et/ou de catalyseur.

Le procédé de la présente invention peut notamment être réalisé selon les modes de réalisation suivants :

- ledit procédé de réduction se fait en présence d'un composé donneur de protons, tel que l'eau ou l'eau déminéralisée, préférentiellement présent à l'anode ;
- ledit procédé de réduction se fait en présence d'eau, préférentiellement présente à l'anode ;
- ledit procédé de réduction se fait en présence d'eau, préférentiellement présente à l'anode ou uniquement présente à l'anode ;
- ledit procédé de réduction se fait en régime milli-fluidique ou micro-fluidique ;
- ledit procédé ne comprend pas l'utilisation d'une membrane d'électrolyse ;
- ledit procédé comprend l'utilisation d'une membrane d'électrolyse, telle qu'une membrane échangeuse d'ions, préférentiellement une membrane échangeuse de protons ;
- le dioxyde de carbone (c'est-à-dire le dioxyde de carbone entrant dans le procédé) à l'état liquide ou supercritique comprend un solvant en quantité minoritaire par rapport au CO₂ à l'état liquide ou supercritique, par exemple de l'eau ou un alcool, notamment moins de 30% en poids d'eau par rapport au poids total du liquide entrant dans le procédé, préférentiellement en une quantité inférieure ou égale à 15% d'eau, en une quantité inférieure ou égale à 10% d'eau en poids par rapport au poids total du liquide entrant dans le procédé, en particulier en la présence d'une membrane échangeuse d'ions ;

- l'eau est uniquement présente à l'anode (dans ce cas, les électrodes sont séparées par une membrane) ;
- ledit procédé comprend les étapes suivantes :
 - a. une étape de mise sous pression de CO₂ en présence d'eau,
 - 5 b. l'application d'une tension comprise entre 0,1 volts et 200 volts, préférentiellement entre 1 et 10 volts, entre lesdites au moins deux électrodes,
 - c. le contrôle optionnel de l'avancement de la réaction, et
 - d. la récupération des produits issus de la réaction de réduction ;
- la réaction de réduction peut être réalisée jusqu'à l'obtention de monoxyde de
10 carbone (CO) ;
- la réaction de réduction est réalisée jusqu'à l'obtention d'au moins un produit hydrocarboné, tel qu'un acide carboxylique, un aldéhyde, une cétone, un alcool, un alcane et/ou un alcène ; et/ou
- la réaction de réduction est réalisée jusqu'à l'obtention d'au moins un produit
15 réduit tel que le monoxyde de carbone (CO) et/ou un produit hydrocarboné, tel qu'un acide carboxylique, un aldéhyde, une cétone, un alcool, un alcane, un alcène et/ou un mélange de ces composés.

Le procédé de l'invention peut être opéré avec ou sans membrane échangeuse
20 d'ion (telle qu'une membrane échangeuse de protons).

Dans un mode de réalisation, l'objet de la présente invention concerne un procédé de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique avec membrane échangeuse d'ion (telle qu'une membrane échangeuse de protons) et comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 900
25 µm, inférieure ou égale à 800 µm, inférieure ou égale à 700 µm, inférieure ou égale à 600 µm, inférieure ou égale à 500 µm, inférieure ou égale à 400 µm, inférieure ou égale à 300 µm, inférieure ou égale à 200 µm, inférieure ou égale à 150 µm, telle que inférieure ou égale à 100 µm.

De manière avantageuse, l'objet de la présente invention concerne un procédé de
30 réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique avec membrane échangeuse d'ion (telle qu'une membrane échangeuse de protons) et comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 600 µm, inférieure ou égale à 500 µm, inférieure ou égale à 400 µm, inférieure ou égale à 300 µm, inférieure ou égale à 200 µm, préférentiellement comprise entre 200 et 400 µm.

35 Dans un mode de réalisation, l'objet de la présente invention concerne un procédé de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique sans membrane échangeuse d'ion (telle qu'une membrane échangeuse de protons) comprenant au

moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 900 μm , inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure ou égale à 400 μm , inférieure ou égale à 300 μm , inférieure ou égale à 200 μm , inférieure ou égale à 100 μm , telle que inférieure ou égale à 50 ou à 40 μm .

De manière avantageuse, l'objet de la présente invention concerne un procédé de réduction électrochimique de CO_2 à l'état liquide ou supercritique sans membrane échangeuse d'ion (telle qu'une membrane échangeuse de protons) comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure ou égale à 400 μm , telle que comprise entre 500 et 600 μm .

Lors de l'utilisation d'un réacteur avec membrane échangeuse de protons – dite « PEM », celle-ci peut être séparée des électrodes par des tissus ou toiles.

De manière préférée, un tissu métallique – par exemple en Inox 316, sépare l'anode (électrode reliée au pôle positif du générateur) et la membrane PEM. Ce tissu permet la conduction du courant et le passage des fluides donneurs de protons. Un tissu en polymère chimiquement neutre (tel que du polypropylène) sépare la cathode (électrode reliée au pôle négatif du générateur) et la membrane PEM. Ce tissu est un isolant électrique mais il permet le passage des fluides : le dioxyde carbone liquide et/ou en phase supercritique.

Le choix d'une membrane applicable au procédé selon la présente invention peut se faire selon plusieurs critères.

Par exemple, la membrane est préférentiellement conçue pour l'électrolyse de l'eau ; en effet, à l'anode peut s'opérer la même réaction d'oxydation de l'eau H_2O en O_2 et H^+ (l'eau est alors choisie comme donneur de proton). La membrane est donc préférentiellement conductrice de protons (H^+) et/ou avantageusement imperméable aux gaz (par exemple, elle évite le mélange des gaz).

La membrane est préférentiellement renforcée. Le renforcement est avantageux pour résister aux variations et aux différences de pressions (en particulier lors qu'il y a des variations ou des différences entre les compartiments de chaque côté de la membrane).

L'épaisseur de la membrane est ajustée en fonction des propriétés souhaitées. Ainsi, la membrane est préférentiellement plutôt épaisse si l'on souhaite éviter des contaminations de fluides (l'accroissement de l'épaisseur limite le passage de fluides). Alternativement, la membrane est préférentiellement plutôt fine si l'on souhaite

augmenter les performances de la réduction (la diminution de l'épaisseur facilite le passage des protons).

De manière avantageuse, les membranes échangeuses d'ions peuvent être de type fluorées, telle que le PTFE (polytétrafluoroéthylène) ou le PFSA (« perfluorosulfonic acid » en anglais).

De manière avantageuse, les membranes échangeuses d'ions peuvent comprendre un renfort afin par exemple de mieux résister aux variations de pressions (par exemple allant jusqu'à 15 bars). Les membranes échangeuses d'ions peuvent ainsi comprendre un renfort de type PEEK (« PolyEther Ether Ketone » en anglais).

Ainsi, une membrane dite Nafion™, en particulier la Nafion™ 115, (de type tétrafluoroéthylène sulfoné) pouvant être utilisée par exemple pour séparer les compartiments anodique et cathodique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ou dans le cadre d'électrolyseurs à eau, peut tout à fait convenir au procédé selon la présente invention. L'épaisseur de la membrane échangeuse de cations Nafion™ 115 a une épaisseur de 127 µm(5 mil).

Les membranes de type Fumasep, telle que la Fumasep F-1075-PK de 75 µm d'épaisseur, ou Fumasep F-10120-PK de 120 µm d'épaisseur, peuvent également être utilisées. Il est à noter en revanche une amélioration notable ces dernières années en termes de stabilité de ces membranes, ce qui les rend de plus en plus aptes à une diversification d'applications (en particulier selon la présente invention).

Toutefois, de manière avantageuse, un renfort PEEK peut être choisi pour les membranes de type fluorées, telles que PTFE ou PFSA, en particulier les membranes échangeuses de cations Fumasep (Fumasep F-1075-PK ou Fumasep F-10120-PK).

Selon un mode de réalisation de la présente invention, au moins une des deux électrodes est choisie parmi une électrode comprenant du cuivre, de l'or, de l'argent, du zinc, du palladium, du chrome, de l'aluminium, du carbone (tel que le graphite, le graphène ou des fibres de carbone), du gallium, du plomb, du mercure, du graphite, de l'indium, de l'étain, du cadmium, du thallium, du nickel, du fer, du platine, du titane et des alliages de ceux-ci, tel que l'acier ou l'acier inoxydable, et tel que le laiton (alliage cuivre et zinc). Par exemple, au moins une des deux électrodes est choisie parmi une électrode au cuivre, à l'or, à l'argent, au zinc, au palladium, au chrome, de l'aluminium, au carbone (tel que le graphite, le graphène ou des fibres de carbone), au gallium, au plomb, au mercure, au graphite, à l'indium, à l'étain, au cadmium, au thallium, au nickel, au fer, au platine, au titane et des alliages de ceux-ci, tel que l'acier ou l'acier inoxydable, et tel que le laiton (alliage cuivre et zinc). De préférence, au moins une électrode est choisie parmi une électrode comprenant du cuivre, du platine, du chrome, du carbone (tel que le

graphite), du zinc, du fer, ou un alliage de ceux-ci (tel que l'acier ou l'acier inoxydable). Par exemple, au moins une des deux électrodes est une électrode au cuivre, par exemple une anode ou une cathode au cuivre. Selon un autre exemple, au moins une des deux électrodes est une électrode au fer, par exemple une anode ou une cathode au fer. Selon un autre exemple encore, au moins une des deux électrodes est une électrode au zinc, par exemple une anode ou une cathode au zinc. Selon un autre exemple encore, au moins une des deux électrodes est une électrode au carbone, par exemple une anode ou une cathode au carbone.

Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, au moins une des deux électrodes est une électrode en acier, par exemple une anode ou une cathode en acier inoxydable, dit « Inox® », tel que l'inox 316.

De manière préférée, les électrodes utilisées dans le procédé selon la présente invention comprennent au moins 50% en poids d'un métal (tel que le cuivre) ou d'un alliage de métaux de degré d'oxydation 0 (sous forme purement métallique donc), préférentiellement au moins 60% en poids, au moins 70% en poids, au moins 80% en poids, au moins 85% en poids, au moins 90% en poids, au moins 95% en poids ou encore au moins 98% en poids d'un métal (tel que le cuivre) ou d'un alliage de métaux de degré d'oxydation 0, par rapport au poids total de l'électrode. De manière plus préférée, les électrodes utilisées dans le procédé selon la présente invention comprennent au moins 99% en poids d'un métal (tel que le cuivre) ou d'un alliage de métaux de degré d'oxydation 0.

Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, au moins une électrode est choisie parmi une électrode comprenant du cuivre et/ou du fer ou un alliage de celui-ci.

Selon un autre mode préféré de réalisation de la présente invention, une des au moins deux électrodes comprend du fer ou un alliage de celui-ci et une autre des au moins deux électrodes comprend du cuivre.

Selon certains modes de réalisation particuliers qui peuvent être combinés entre eux :

- la cathode comprend du cuivre et l'anode comprend du platine ou du graphite ;
- la cathode comprend du cuivre et l'anode comprend du platine ou est en platine ;
- la cathode comprend du cuivre et l'anode comprend du graphite ou est en graphite ;
- la cathode comprend du cuivre et l'anode comprend du fer ;
- la cathode comprend du cuivre et l'anode comprend de l'acier, de l'acier inoxydable, tel que l'inox 316 ;
- la cathode est en cuivre et l'anode est en fer ; ou

- la cathode est en cuivre et l'anode est en acier, par exemple en acier inoxydable, tel que l'inox 316.

Dans un mode de réalisation particulier, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une pression supérieure ou égale à 60 bars, supérieure ou égale à 70 bars, supérieure ou égale à 75 bars, supérieure ou égale à 80 bars, supérieure ou égale à 85 bars, supérieure ou égale à 90 bars, supérieure ou égale à 95 bars, supérieure ou égale à 100 bars, supérieure ou égale à 105 bars, supérieure ou égale à 110 bars, supérieure ou égale à 115 bars, supérieure ou égale à 120 bars, supérieure ou égale à 125 bars, supérieure ou égale à 130 bars, supérieure ou égale à 135 bars, supérieure ou égale à 140 bars, supérieure ou égale à 145 bars, supérieure ou égale à 150 bars, supérieure ou égale à 155 bars, supérieure ou égale à 160 bars ou encore supérieure ou égale à 165 bars.

Dans un autre mode de réalisation particulier, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une température supérieure ou égale à 0°C, supérieure ou égale à 5°C, supérieure ou égale à 10°C, supérieure ou égale à 15°C, supérieure ou égale à 20°C, supérieure ou égale à 25°C, supérieure ou égale à 30°C, supérieure ou égale à 35°C, supérieure ou égale à 40°C, supérieure ou égale à 45°C, supérieure ou égale à 50°C, ou encore supérieure ou égale à 60°C.

De manière préférée, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une température comprise entre 30°C et 60°C, préférentiellement comprise entre 35°C et 55°C, plus préférentiellement comprise entre 40°C et 50°C, telle que 44°C plus ou moins 3°C.

De manière préférée, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une température supérieure ou égale à 0°C et à une pression supérieure ou égale à 50 bars.

De manière plus préférée, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une température supérieure ou égale à 20°C, voire supérieure ou égale à 30°C, et à une pression supérieure ou égale à 70 bars, voire supérieure ou égale à 80 bars.

De manière encore plus préférée, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à une température supérieure ou égale à 35°C, voire supérieure ou égale à 40°C, et à une pression supérieure ou égale à 90 bars, voire supérieure ou égale à 100 bars.

Dans un mode de réalisation, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est effectuée à un pH supérieur ou égal à 2, supérieur ou égal à 4, supérieur ou égal à 5, supérieur ou égal à 6, supérieur ou égal à 7, supérieur ou égal à 8, supérieur ou égal à 9, supérieur ou égal à 10, supérieur ou égal à 11 ou encore supérieur ou égal à 12.

Dans un mode de réalisation particulier, la réaction de réduction électrochimique de CO₂ est réalisée en régime milli-fluidique ou micro-fluidique, impliquant une faible distance entre les électrodes, et optionnellement un écoulement continu des fluides au sein du dispositif. Les conditions de mise en œuvre du procédé de réduction peuvent ainsi être agencées de manière à ce qu'un film de dioxyde de carbone d'une épaisseur inférieure ou égale à 5 mm, inférieure ou égale à 4 mm, inférieure ou égale à 3 mm, inférieure ou égale à 2 mm, inférieure ou égale à 1 mm, préférentiellement inférieure ou égale à 500 microns (µm), inférieure ou égale à 400 microns, inférieure ou égale à 300 microns, inférieure ou égale à 200 microns, inférieure ou égale à 150 microns, ou encore inférieure ou égale à 100 microns, soit généré.

Dans un mode de réalisation particulier, la réaction de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est conduite dans un cadre d'une production industrielle, c'est-à-dire avec des quantités de produit(s) obtenus supérieures ou égales à 10 kg, supérieures ou égales à 25 kg, supérieures ou égales à 50 kg, supérieures ou égales à 100 kg, supérieures ou égales à 500 kg, supérieures ou égales à 1000 kg, supérieures ou égales à 5000 kg, ou encore supérieures ou égales à 10000 kg, par jour.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique du procédé selon la présente invention est réalisé en présence d'eau, en particulier en l'absence de membrane échangeuse d'ions. L'absence de membrane combinée à l'absence d'électrolyte rend le procédé selon la présente invention particulièrement attrayant en termes d'industrialisation. En outre, dans cette configuration, il est avantageux d'utiliser un réacteur en (flux) continu, par exemple un réacteur à plat ou tubulaire. En effet, ce type de réacteur permet une industrialisation aisée en toute sécurité en évitant la génération de surpressions incontrôlées.

Dans le cas de la présence d'une membrane, la présence d'eau du côté anodique en particulier permet la réduction du CO du côté cathodique. La solution anodique peut comprendre une quantité d'eau ou d'un équivalent de donneur de protons, supérieure ou égale à 10% en poids, supérieure ou égale à 25% en poids, supérieure ou égale à 50% en poids, supérieure ou égale à 75% en poids, supérieure ou égale à 80% en poids,

supérieure ou égale à 90% en poids ou encore supérieure ou égale à 95% en poids d'eau par rapport au poids total de la solution anodique.

En l'absence de membrane, la présence d'eau ou d'un équivalent de donneur de protons, dans le dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique peut être inférieur ou égal à 20% en poids, inférieur ou égal à 15% en poids, inférieur ou égal à 10% en poids ou encore inférieur ou égal à 5% en poids d'eau par rapport au poids total de la solution.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, l'eau utilisée, ou un équivalent de donneur de protons, à une conductivité (20°C) inférieure ou égale à 40 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 30 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 20 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 10 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 9 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 8 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 7 $\mu\text{S/cm}$, inférieure ou égale à 6 $\mu\text{S/cm}$ ou encore inférieure ou égale à 5 $\mu\text{S/cm}$.

Dans le cadre de la présente invention, deux conceptions de réacteurs ou de cellules électrochimiques sont possibles : avec membrane échangeuse d'ion (et en particulier de protons) ou sans membrane. Lorsque le réacteur comprend une membrane échangeuse d'ion (et en particulier de protons), la réalisation la plus simple consiste à faire circuler à l'aide d'une pompe un liquide réducteur (en particulier l'eau) dans le compartiment anodique (lieu de l'oxydation) et du CO_2 en phase supercritique dans le compartiment cathodique ; dans ce cas, le CO_2 en phase supercritique est conducteur de l'électricité sans ajout d'électrolytes. Lorsque le réacteur ne comprend pas une membrane échangeuse d'ion, selon un mode de réalisation, une quantité d'eau inférieure à 5% en poids peut être par exemple mélangée avec le CO_2 en phase supercritique.

En outre, suivant la tension appliquée, il est possible d'orienter les réactions chimiques en choisissant des effets seuils en dessous desquels certaines réactions seraient minimisées par rapport à d'autres réactions par exemple.

Le procédé de réduction électrochimique de CO_2 à l'état liquide ou supercritique selon la présente invention peut comprendre une tension comprise entre 0,1 volts et 200 volts, entre 1 et 50 volts, entre 2 et 25 volts, entre 3 et 15 volts, entre 4 et 10 volts, entre 5 et 9 volts, ou encore entre 6 et 8 volts, telle que 7 volts plus ou moins 0,5 volts entre les électrodes.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de réduction électrochimique de CO_2 à l'état liquide ou supercritique selon la présente invention peut comprendre une tension inférieure ou égale à 40 volts, inférieure ou égale à 36 volts, inférieure ou égale à 24 volts, inférieure ou égale à 12 volts, inférieure ou égale à 9 volts ou encore inférieure ou égale à 5 volts.

Dans un mode de réalisation particulier, il peut être avantageux d'ajuster la tension en fonction de la distance entre les électrodes et en fonction des constituants à électrolyser (l'eau par exemple nécessite une tension minimale de 1,23 volts).

5 Par exemple pour une tension inférieure ou égale à 100 volts, la distance entre les au moins deux électrodes peut être inférieure ou égale 7 mm, telle qu'inférieure ou égale 1 mm, inférieure ou égale à 900 μm , inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure ou égale à 400 μm , inférieure ou égale à 300 μm , inférieure ou égale à 200 μm , inférieure ou égale à 150 μm , inférieure ou égale à 100 μm , telle que inférieure ou égale à 50 ou à 40
10 μm .

Par exemple pour une tension inférieure ou égale à 40 volts, la distance entre les au moins deux électrodes peut être inférieure ou égale 5 millimètres, telle qu'inférieure ou égale 1 mm, inférieure ou égale à 900 μm , inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure
15 ou égale à 400 μm , inférieure ou égale à 300 μm , inférieure ou égale à 200 μm , inférieure ou égale à 150 μm , inférieure ou égale à 100 μm , telle que inférieure ou égale à 50 ou à 40 μm .

Par exemple pour une tension inférieure ou égale à 24 volts, la distance entre les au moins deux électrodes peut être inférieure ou égale à 2 mm, telle qu'inférieure ou égale à 1 mm, inférieure ou égale à 900 μm , inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure
20 ou égale à 400 μm , inférieure ou égale à 300 μm , inférieure ou égale à 200 μm , inférieure ou égale à 150 μm , inférieure ou égale à 100 μm , telle qu'inférieure ou égale à 50 ou à 40 μm .

25 Par exemple, pour une tension comprise entre 5 volts et 9 volts, la distance entre les au moins deux électrodes peut être inférieure ou égale à 1 mm, telle qu'inférieure ou égale à 900 μm , inférieure ou égale à 800 μm , inférieure ou égale à 700 μm , inférieure ou égale à 600 μm , inférieure ou égale à 500 μm , inférieure ou égale à 400 μm , inférieure ou égale à 300 μm , inférieure ou égale à 200 μm , inférieure ou égale à 150 μm , inférieure
30 ou égale à 100 μm , telle qu'inférieure ou égale à 50 ou à 40 μm .

Le procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone à l'état liquide ou supercritique selon la présente invention peut comprendre une intensité comprise entre 0,1 mA.cm⁻² et 1 A.cm⁻², entre 1 mA.cm⁻² et 500 mA.cm⁻², entre 5 mA.cm⁻² et 250 mA.cm⁻², entre 10 mA.cm⁻² et 100 mA.cm⁻², entre 25 mA.cm⁻² et 85 mA.cm⁻², entre 30 mA.cm⁻²
35 et 70 mA.cm⁻², entre 40 mA.cm⁻² et 60 mA.cm⁻² ou encore entre 45 mA.cm⁻² et 50 mA.cm⁻², telle que 50 plus ou moins 2 mA.cm⁻² entre les électrodes.

Dans les différents modes de réalisation de la présente invention décrits présentement, la réaction de réduction peut en outre être simplement contrôlée en fonction du temps de réaction.

Par « temps de réaction », il est compris dans le contexte de la présente invention le temps de présence dans le réacteur, entre les électrodes sous tension. Des expressions synonymes de « temps de réaction » peuvent être « temps de séjour » ou « temps de contact ». Ces expressions sont donc interchangeables.

Tout type de test de contrôle/analyse permettant d'apprécier l'avancement de la réaction et ainsi d'identifier les espèces produites sont applicables.

Ainsi, la réaction de réduction peut être réalisée jusqu'à l'obtention de CO et/ou d'un produit hydrocarboné, tel qu'un acide carboxylique, un aldéhyde, une cétone, un alcool, un alcane et/ou un alcène.

Les temps de réaction peuvent, par exemple, varier entre 0,1 minute à une heure, préférentiellement entre 0,2 minute et 30 minutes, entre 0,5 minute et 10 minutes, entre 1 minute et 5 minutes, entre 2 minutes et 4 minutes, ou encore entre 3 minutes et 4 minutes.

Préférentiellement, les temps de réaction peuvent varier entre 0,12 minute et 9 minutes, entre 0,14 minute et 8 minutes, entre 0,16 minute et 7 minutes, entre 0,18 minute et 6 minutes, ou encore entre 0,2 minute et 4 minutes.

Dans un mode de réalisation particulier :

- la tension est comprise entre 5 volts et 9 volts ;
- l'intensité est comprise entre 30 mA.cm⁻² et 70 mA.cm⁻² ;
- la distance entre les électrodes est comprise entre 200 et 400 µm dans la configuration avec membrane ou comprise entre 500 et 600 µm dans la configuration sans membrane ;
- la pression est comprise entre 75 et 125 bars ;
- la température du réacteur est comprise entre 40°C et 60°C ;
- préférentiellement le dioxyde carbone est sous forme supercritique (i.e., 31,06°C et 73,83 bar) ;
- l'eau utilisée a une conductivité inférieure ou égale à 10 µS/cm ;
- le temps de séjour moyen du CO₂ dans le réacteur est compris entre 0,2 et 4 minutes ; et/ou
- le mélange eau/scCO₂ (équivalent liquide ; « scCO₂ » pour dioxyde de carbone supercritique) compris respectivement entre (0,20 et 0,50) d'eau / (0,50 et 0,80) de scCO₂ dans le cas où la membrane est absente.

Toute technique de récupération des produits issus de la réaction de réduction est applicable. En particulier, toute technique industrielle de récupération des produits issus de la réaction de réduction est particulièrement préférée. Par exemple, les produits peuvent être comprimés, dilatés, chauffés, refroidis selon les températures et pressions d'ébullition des composés souhaités. Alternativement ou en combinaison, il est possible d'utiliser des techniques de purifications chromatographiques en phases liquides, gazeuses, etc.

Un **second objet** de la présente invention concerne également un réacteur, préférentiellement un réacteur industriel, pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone selon la présente invention, tel que décrit ci-dessus. Un tel réacteur comprend au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 mm.

Le réacteur selon la présente invention est capable de supporter des pressions supérieures à 73,9 bar (72,9 atm) et dans lequel les fluides s'écoulent en couches d'épaisseurs micrométriques ou millimétriques.

Le réacteur, ainsi que les fluides entrants, sont préférentiellement maintenus à une température supérieure à 32°C pour permettre au CO₂ d'être et de rester à l'état supercritique.

Par ailleurs, un tel réacteur peut notamment présenter les caractéristiques optionnelles suivantes :

- ledit réacteur fonctionne en (flux) continu, préférentiellement sous forme tubulaire et/ou à plat ; et/ou

- ledit réacteur est adapté pour supporter des pressions supérieures ou égales à 74 bar, par exemple 80 bar, 90 bar ou 100 bar.

L'écoulement continu des fluides (eau, CO₂...) est une caractéristique d'un procédé dit « continu ». Le débit d'écoulement du CO₂ ou du mélange eau/ CO₂ dans le cas du réacteur sans membrane conditionne le temps de présence du CO₂ dans le réacteur, c'est-à-dire la durée de contact du CO₂ avec l'électrode, c'est-à-dire la durée de la réaction.

Il est cependant également possible d'appliquer dans le contexte de la présente invention un procédé discontinu ou séquentiel dans lequel les fluides sont immobilisés dans la chambre réactionnelle pendant un temps de contact défini puis remplacés de manière séquentielle. Il est également possible de concevoir des réacteurs continus constitués de plusieurs cylindres emboîtés les uns dans les autres. Selon cette configuration, on utilise alors la notion de temps de contact (plutôt que la notion de débit des fluides).

Lorsque le procédé est de type discontinu, le temps de contact moyen utilisé dans le réacteur peut être inférieur ou égal à une heure, inférieur ou égal à 30 minutes, inférieur ou égal à 20 minutes, inférieur ou égal à 15 minutes, inférieur ou égal à 10 minutes, inférieur ou égal à 9 minutes, inférieur ou égal à 8 minutes, inférieur ou égal à 7 minutes, inférieur ou égal à 6 minutes, inférieur ou égal à 5 minutes, inférieur ou égal à 4 minutes, inférieur ou égal à 3 minutes, inférieur ou égal à 2 minutes, inférieur ou égal à 1 minute.

Le temps de contact moyen utilisé dans le réacteur peut ainsi être compris entre 0,1 minute (min) à 1 heure (h), préférentiellement entre 0,2 min et 30 min, entre 0,5 min et 10 min, entre 1 min et 5 min, entre 2 min et 4 min, ou encore entre 3 min et 4 min.

De manière préférée, le temps de contact moyen utilisé dans le réacteur peut être compris entre 10 secondes (s) et 5 min.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit réacteur est adapté pour supporter des pressions importantes.

Plus particulièrement, le réacteur peut être composé de plusieurs pièces usinées (par exemple quatre pièces usinées) creuses et/ou rainurées, de même forme (par exemple de forme polygonale tel qu'un carré) de manière à pouvoir disposer ces pièces en « sandwich » les unes avec les autres. Aux deux extrémités opposées de ce sandwich, deux pièces métalliques (par exemple en acier) d'une épaisseur permettant une résistance aux pressions soumise sont sertis par plusieurs boulons (tels que huit boulons en Inox assurant la tenue aux hautes pressions). Au cœur du sandwich, deux pièces en plastique accueillent les électrodes et le flux des fluides : eau et dioxyde de carbone à l'état supercritique. Les électrodes peuvent par exemple être de forme circulaire. Des joints assurent l'étanchéité du système.

Un moyen de contact électrique, tel qu'un fil, est inséré dans le réacteur pour permettre l'alimentation électrique des électrodes.

De manière avantageuse, un réacteur comprenant un système tubulaire peut facilement être soumis à des pressions importantes.

Par « système tubulaire » ou « dispositif tubulaire » (expression équivalentes), il est compris un système (ou dispositif) comprenant au moins un corps creux permettant le passage d'un fluide.

Les électrodes et optionnellement au moins une membrane échangeuse d'ions (en particulier cations) peuvent être insérées dans un tel système tubulaire. Il est ainsi par exemple possible de concevoir des réacteurs continus constitués d'au moins un cylindre emboîté dans un autre, chaque cylindre permettant de remplir une fonction particulière (membrane, électrode, enveloppe pour isoler le système du milieu extérieur).

Il y a plusieurs intérêts pour un tel système : par exemple, la pression étant répartie sur une grande surface de tube, le risque d'explosion (i.e. une déflagration violente et dangereuse) reste limité. Un autre intérêt d'un tel système est la possibilité d'une grande longueur de tube permettant d'appliquer un débit important de fluide tout en exposant ce

5 fluide à un temps de réaction voulu (proportionnel à la longueur du tube).

Un objet de la présente invention concerne également, de manière générique, un réacteur, préférentiellement un réacteur industriel, pour la mise en œuvre d'un procédé de réduction électrochimique de CO_2 à l'état critique ou supercritique, un tel réacteur comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure

10 ou égale à 7 mm, par exemple inférieure ou égale à 5 mm, inférieure ou égale à 3 mm, inférieure ou égale à 1 mm.

Un **troisième objet** de la présente invention concerne un procédé de synthèse de méthanol et/ou d'au moins un hydrocarbure à partir de CO et de H_2 , le CO étant obtenu

15 selon le procédé de réduction électrochimique de CO_2 de la présente invention. Le procédé de synthèse d'au moins un hydrocarbure peut notamment consister à mettre en œuvre une réaction de Fischer-Tropsch.

Un **quatrième objet** de la présente invention concerne aussi un complément de

20 réacteur industriel, ou un second réacteur positionné en série vis-à-vis du premier, pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de CO_2 selon la présente invention pour une mise en œuvre du procédé de synthèse de méthanol et/ou d'au moins un hydrocarbure à partir de CO obtenu selon le procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone décrit présentement. Le procédé de synthèse d'au moins un

25 hydrocarbure peut notamment consister à mettre en œuvre une réaction de Fischer-Tropsch.

Un **cinquième objet** de la présente invention concerne un dispositif réactionnel comprenant au moins réacteur pour la réduction électrochimique de dioxyde de carbone

30 à l'état liquide ou supercritique, un tel réacteur comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 mm, par exemple inférieure ou égale à 5 mm, inférieure ou égale à 3 mm, inférieure ou égale à 1 mm ; par exemple, le dispositif réactionnel selon l'invention comprend un ou plusieurs réacteur(s) disposé(s) en série et/ou en parallèle. Le dispositif réactionnel peut en outre comprendre

35 un complément de réacteur industriel.

La mise à l'échelle industrielle du procédé de la présente invention, via le dispositif réactionnel de la présente invention, est réalisée par multiplication du réacteur initial –

en d'autres mots par multiplication de l'installation initiale. Cette mise à échelle industrielle présente de nombreux avantages, notamment en termes de couts et de difficultés technique, en comparaison a un procédé qui ne s'inscrit pas dans le contexte milli-fluidique ou micro-fluidique. En effet, dans ce cas, la mise à l'échelle industrielle du
5 procédé se fait par agrandissement des installations, ce qui suppose de nombreuses études de génie des procédés.

Un **sixième objet** de la présente invention concerne l'utilisation d'un dispositif réactionnel comprenant au moins un réacteur comprenant au moins deux électrodes
10 séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 mm, par exemple inférieure ou égale à 5 mm, inférieure ou égale à 3 mm, inférieure ou égale à 1 mm, par exemple comprenant un ou plusieurs réacteur(s) disposé(s) en série, pour la réduction électrochimique de dioxyde de carbone a l'état liquide ou supercritique.

15 FIGURES

[Fig.1] La Figure 1 illustre un premier mode de réalisation d'un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de CO₂ selon la présente invention, selon lequel le réacteur électrochimique est de type plan avec une membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons).

20 [Fig.2] La Figure 2 illustre une vue en coupe d'un réacteur électrochimique plan avec membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons).

[Fig.3] La Figure 3 illustre un second mode de réalisation d'un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de CO₂ selon la présente invention, selon lequel le réacteur électrochimique est de type tubulaire ou cylindrique
25 avec membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons).

[Fig.4] La Figure 4 illustre un troisième mode de réalisation d'un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de CO₂ selon la présente invention, selon lequel le réacteur électrochimique est de type tubulaire ou cylindrique avec membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons).

30 [Fig.5] La Figure 5 illustre une vue en coupe d'un quatrième mode de réalisation d'un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de réduction électrochimique de CO₂ selon la présente invention, selon lequel le réacteur électrochimique présente plusieurs couches.

[Fig.6] La Figure 6 illustre une vue en coupe d'un mode de réalisation d'un réacteur
35 pour la mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

En référence à la Figure 1, le réacteur électrochimique plan est constitué d'une anode A plane, d'une cathode C plane et d'une membrane échangeuse d'ions (telle qu'une membrane échangeuse de protons), laquelle membrane est prise en sandwich entre l'anode A et la cathode C. Il est représenté sur la Figure 1 un flux d'eau (H₂O) entre
5 l'anode A et la membrane M et un flux de dioxyde de carbone (CO₂) entre la cathode C et la membrane M. La distance entre A et C est inférieure ou égale à 7 millimètres.

La Figure 2 illustre une vue en coupe du réacteur électrochimique plan de la Figure 1.

Sur les Figures 1 et 2, l'anode A est le lieu d'oxydation de l'eau selon la réaction
10 équilibrée : $4 \text{H}_2\text{O} (\text{solution}) \rightarrow 2 \text{O}_2 (\text{gaz}) + 8 \text{H}^+ (\text{protons en solution}) + 8 \text{e}^- (\text{électrons à l'anode})$. La cathode C est le lieu de réduction du CO₂ en matière réduite telle que de la matière organique. Il peut être vu que la membrane échangeuse d'ion (en particulier de cations tels que des protons) permet elle, la conduction des protons tout en séparant
15 les compartiments contenant l'eau H₂O d'une part et le dioxyde de carbone CO₂ d'autre part.

La Figure 3 est une illustration en coupe d'un réacteur tubulaire (ou multi-cylindrique lesquels cylindres sont emboîtés les uns dans les autres) avec optionnellement une membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons) placée entre la cathode C au centre du tube et l'anode A à l'extérieur du tube.
20 La distance entre A et C est inférieure ou égale à 7 millimètres. En l'absence de membrane, eau et dioxyde de carbone peuvent être mélangés, voire il peut y avoir une absence d'un donneur de proton tel que l'eau.

La Figure 4 est une illustration en coupe d'un réacteur tubulaire (ou multi-cylindrique lesquels cylindres sont emboîtés les uns dans les autres) avec
25 optionnellement une membrane échangeuse d'ions M (par exemple échangeuse de protons) placée entre l'anode A au centre du tube et la cathode C à l'extérieur du tube. En l'absence de membrane, eau et dioxyde de carbone peuvent être mélangés, voire il peut y avoir une absence d'un donneur de proton tel que l'eau.

Les Figures 3 et 4 permettent donc la conception de réacteurs en continus
30 constitués de plusieurs cylindres (tubes) emboîtés les uns dans les autres.

La Figure 5 illustre une coupe longitudinale d'une section de réacteur tubulaire (ou multi-cylindrique lesquels cylindres sont emboîtés les uns dans les autres) selon la Figure 3, ou une vue en coupe d'un autre mode de réalisation dans lequel un réacteur électrochimique plan selon la Figure 1 et 2 (couche 1) a été complétée par une anode A
35 pour former une seconde couche de réaction et ainsi bénéficier des deux faces de la cathode C pour la réaction d'électrolyse. Il s'agit donc d'un empilement de réacteurs selon la Figure 1 ou 2. Le nombre de couche ici est égal à 2, mais d'un point de vue

pratique le nombre de couches peut être supérieur à 2, supérieur ou égal à 3, supérieur ou égal à 4, supérieur ou égal à 5, supérieur ou égal à 6, supérieur ou égal à 7, supérieur ou égal à 8, ou encore supérieur ou égal à 9. Il est ainsi possible d'envisager une succession d'électrodes superposées les unes sur les autres par alternance.

5 La Figure 6 représente un réacteur plan selon la Figure 1 ou 2, placé dans une enceinte supportant des hautes pressions. Ainsi, l'enceinte peut être constituée d'une bride en acier 6 et d'une bride en plastique 7, reliées par exemple entre elles par des vis et écrous – tels que la vis 3 et l'écrou 4. Des joints d'étanchéité 5 peuvent permettre d'isoler correctement le réacteur. La partie centrale de l'enceinte accueille un réacteur
10 en sandwich tel que représenté selon les Figures 1 et 2 (anode A, cathode C et membrane échangeuse d'ions M, et distance maximale entre A et C est de 7mm, mais préférentiellement largement inférieure à 7 millimètres), alimenté en électricité par un générateur dont le pôle positif 1 est relié à l'anode A et le pôle négatif relié à la cathode C. Le réacteur en sandwich est alimenté en eau par des lignes 13 d'alimentation en eau
15 (partie gauche) et de récupération d'eau avec de l'oxygène (O₂) (partie droite). Le réacteur en sandwich est alimenté en CO₂ par des lignes 12 d'alimentation en dioxyde de carbone (partie gauche) et de récupération de CO₂ avec les produits de réaction (partie droite). Les lignes d'alimentation/récupération, selon le sens des flux, comprennent au moins une entrée 8 d'eau, au moins une entrée 10 de dioxyde de carbone, au moins une sortie 9 d'eau et oxygène (O₂) et au moins une sortie 11 de
20 dioxyde de carbone avec les produits de réaction. Les dimensions de l'enceinte sont adaptées aux pressions appliquées et aux quantités de réactifs. Par exemple, dans le cadre d'un réacteur test de laboratoire, la longueur D1 de l'enceinte peut être de 160 mm, l'épaisseur D2 de la bride en acier peut être de 33 mm et l'épaisseur D3 de la bride en plastique peut être de 16 mm. Ces valeurs peuvent être par exemple converties proportionnellement (e.g., plus ou moins 20%,) pour obtenir des tailles de réacteurs de type pilotes ou industriels.

Ainsi à titre d'illustration dans un mode de réalisation particulier (utilisé dans les exemples ci-dessous), un tel réacteur peut être composé de quatre pièces usinées, de
30 forme carrée de dimensions 160 mm X 160 mm. Ces pièces peuvent être disposées en « sandwich ». Aux deux extrémités, deux pièces en acier de 33 mm d'épaisseur peuvent être sertis par huit boulons Inox de 20 mm assurant la tenue aux hautes pressions. Au cœur, deux pièces en plastique peuvent accueillir les électrodes et le flux des fluides : eau et dioxyde de carbone à l'état supercritique. Les électrodes peuvent être de forme
35 circulaire de dimension 40 mm de diamètre. Des joints 5 (par exemple en silicone) assurent l'étanchéité du système. Le montage d'un tel réacteur peut se faire selon les étapes suivantes :

- Mise en place du premier des quatre éléments du réacteur ;
 - Ajout du second élément contenant une électrode en forme de disque et un joint d'étanchéité circulaire. Le fil électrique de contact s'érige vers le bas du réacteur ;
 - Ajout du troisième élément, le fil électrique de contact s'érige vers le haut.
- 5 L'électrode en forme de disque et le joint d'étanchéité circulaire sont positionnés vers le bas c'est-à-dire à l'intérieur du réacteur ; et
- Le réacteur complet après ajout du quatrième élément (qui est identique au premier élément).

10 EXEMPLES

On décrit ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, des formes d'exécution de la présente invention, en référence aux figures annexées.

1. Matériel

15 Les essais ont été réalisés à l'aide d'un générateur 30V/3A modèle ALR 3003 de marque ELC. Le dispositif a été réalisé en partie avec du matériel de la société Swagelok (vanne, tubulure etc.). Le dispositif comprend en particulier un réacteur tel qu'illustré en Figure 6 détaillé ci-dessus.

L'analyse des gaz (O_2 , CO_2 , CO , H_2 et CH_4) a été réalisée par prélèvement en sac
20 inertes de 2 litres Supelco Supel™ et analyseur de Biogaz portable GEMBIO.

Eau déminéralisée commerciale : conductivité ($20^\circ C$) $< 10 \mu S/cm$.

CO_2 industriel de la société Air Liquide : Pureté $\geq 99,7 \%$ (Vol.abs)

2. Conditions et résultats

25 Trois séries d'essais ont été réalisés tel que cela est détaillé dans les tableaux 1, 2 et 3 ci-dessous. La distance entre les électrodes est de $300 \mu m$ pour les essais réalisés avec membrane (tableaux 1 et 2) et de 500 à $600 \mu m$ pour les essais réalisés sans membrane (tableau 3). La tension appliquée varie entre $5V$ à $9V$. L'intensité utilisée se situe entre $0,1$ et $0,2$ Ampères, i.e., une intensité maximum moyenne : $50 mA \cdot cm^{-2}$. La
30 pression moyenne est de 100 bars / Gamme utilisée : 80 à 120 bars. La température du réacteur est de $40^\circ C$ à $45^\circ C$. La température des fluides entrants est de $40^\circ C$ à $55^\circ C$. Le temps de séjour moyen du CO_2 dans le réacteur varie entre $0,2$ à 4 min. Le débit de l'eau varie entre 0 et 2 ml/min. Le débit de gaz (détendu) varie entre 0 et 200 ml/min.

Le CO_2 est extrait des bouteilles commerciales (Air Liquide) sous forme de gaz à
35 la pression de 50 bar. Le CO_2 gazeux est alors conduit dans un circuit composé de tubes inox de diamètre $1/8'$ et $1/16'$ (mesure en pouces). Ces tubes sont enroulés en serpentins plongés dans un bain d'eau thermostaté à $0^\circ C$. Le CO_2 se liquéfie de sorte

que 30 ml de CO₂ sont stockés sous forme liquide. Au démarrage de l'expérience, le CO₂ liquide est déplacé dans le circuit comprenant le réacteur à l'aide d'une pompe. Au débit constant d'environ 0,3 ml/min de CO₂ liquide, la pression est ajustée puis maintenue à 100 bar par ajustement de vannes micrométriques situées en aval du réacteur. Dans le circuit et en amont du réacteur, le tube inox est enroulé pour former un second serpentin plongé dans un bain d'eau thermostatée à 55°C qui permet au CO₂ de passer en phase supercritique avant d'entrer dans le réacteur. Le CO₂ est ensuite maintenu en phase supercritique dans le réacteur car ce dernier est installé dans un four thermostaté à 40°C. En sortie d'installation, en aval des vannes micrométriques, le mélange gazeux contenant l'excès de CO₂ non transformé est détendu à pression atmosphérique puis stocké dans des sacs de 2 litres Supelco Supel™. Le mélange gazeux est analysé à l'aide d'un analyseur de Biogaz portable GEMBIO.

De manière générale, l'intensité électrique est le premier indicateur tangible de la présence de réactions chimiques. En outre, des composés organiques peuvent être identifiés en fin de synthèse. Ils sont odorants et ils forment une émulsion en présence d'eau. Un précipité blanc peut aussi être identifié visuellement dans le réacteur utilisé avec membrane. Un dépôt noir est visualisé en présence de membrane ou non. Dans le cas du réacteur utilisé sans membrane le dépôt est retrouvé en quantité importante (prélèvement sous forme de poudre).

Des études analytiques ont, en outre, été effectuées sur les gaz en sortie de réaction (essais 1.1 à 1.3 et essais 3.1 à 3.3). Des échantillons liquides ont également été prélevés et analysés (essais 2.1 et 2.2).

Le monoxyde de carbone (CO) est le marqueur le plus notable du processus de réduction du dioxyde de carbone (CO₂). Les volumes de CO et de H₂ mesurés sur les prélèvements, ramené à la quantité d'électrons générés dans les essais ont permis de calculer les rendements faradiques. Il faut noter que le CO est potentiellement une entité intermédiaire susceptible de se transformer en molécules plus complexes, notamment en méthanol ou éthanol.

Dans les essais réalisés sans membrane (tableau 3), le mélange eau/scCO₂ (équivalent liquide*) est de 0,33/0,66 (dans le réacteur sans membrane). Ces quantités relatives d'eau et de scCO₂ sont basées sur le volume de CO₂ pompé en phase liquide (par exemple un débit d'eau égale à 0,1 ml/min et un débit de CO₂ liquide égale à 0,3 ml/min).

En résumé, le système fonctionne de façon stable et reproductible. Les mesures de courant en témoignent.

	Essai 1.1	Essai 1.2	Essai 1.3
Anode	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Cathode	Zinc	Etain	Cuivre
Membrane	Fumasep F-10120-PK	Fumasep F-10120-PK	Fumasep F-10120-PK
Fluide anode Débit moyen	Eau 1,5 ml/min	Eau 1,5 ml/min	Eau 1 ml/min
Fluide cathode Débit moyen	CO ₂ 100 ml/min	CO ₂ 100 ml/min	CO ₂ 150 ml/min
Pression	115 bar	110 bar	100 bar
Température des fluides	55°C ± 5°C	50°C ± 5°C	50°C ± 5°C
Température du réacteur	40°C	35°C	35°C
Intensité maximale fixée	0,18 A	0,18 A	0,18 A
Tension maximale initiale	9 V	9 V	9 V
Tension minimale régulée	6,2 V	6,7 V	6,7 V
Durée de l'expérience	1h	1h45min	36 min
Durée du prélèvement	12 min	20 min	11 min
Prélèvement	Gazeux 1,7 litres	Gazeux 1,7 litres	Gazeux 2 litres
Produits mesurés en sortie cathode	CO (520 ppm) H ₂ (3000 ppm)	CO (3321 ppm) H ₂ (2424 ppm)	CO (236 ppm) H ₂ (4953 ppm)
Rendement Faradique (CO ₂ en CO)	5,9 %	22,5 %	3,8 %
Rendement Faradique (CO + H ₂)	39,7 %	38,9 %	84,5 %

Tableau 1 – essais avec membrane, prélèvement gazeux

	Essai 2.1	Essai 2.2
Anode	Inox 316	Inox 316
Cathode	Cuivre	Cuivre
Membrane	Fumasep F-10120-PK	Fumasep F-10120-PK

Fluide anode Débit moyen	Eau 1 ml/min	Eau 1,5 ml/min
Fluide cathode Débit moyen	CO ₂ 150 ml/min	CO ₂ 100 ml/min
Pression	100 bar	110 bar
Température des fluides	50°C ± 5°C	50°C ± 5°C
Température du réacteur	35°C	35°C
Intensité maximale fixée	0,18 A	0,18 A
Tension maximale initiale	9 V	9 V
Tension minimale régulée	6,3 V	6,4 V
Durée de l'expérience	35 min	55 min
Durée du prélèvement	NA	NA
Prélèvement	Liquide après rinçage	Liquide après rinçage
Produits mesurés en sortie cathode	Méthanol (33,6 µg)	Ethanol (18,2 µg)

Tableau 2 – essais avec membrane, prélèvements liquides

	Essai 3.1	Essai 3.2	Essai 3.3
Anode	Inox 316	Inox 316	Inox 316
Cathode	Cuivre	Cuivre	Cuivre
Fluide cathode Débit moyen	Eau 2 ml/min	Eau 1,4 ml/min	Eau 0,1 ml/min
Fluide anode Débit moyen	CO ₂ (liquide) 0,6 ml/min *	CO ₂ (liquide) 0,7 ml/min	CO ₂ (liquide) 0,3 ml/min **
Pression	110 bar	105 bar	110 bar
Température des fluides	50°C ± 5°C	50°C ± 5°C	55°C ± 5°C
Température du réacteur	35°C	35°C	45°C
Intensité maximale	0,18 A Fixée	0,18 A Fixée	0,53 A Régulée
Tension maximale initiale	9 V	9 V	9 V Fixée

Tension minimale	6,8 V Régulée	7,9 V Régulée	
Durée de l'expérience	30 min	23 min	54 min
Durée du prélèvement	8 min	6 min	24 min
Produits gazeux mesurés	CO (138 ppm) H ₂ (2028 ppm)	CO (79 ppm) H ₂ (1159 ppm)	CO (909 ppm) H ₂ (12377 ppm)
Rendement Faradique (CO ₂ en CO)	2,7 %	2,1 %	2,1 %
Rendement Faradique (CO + H ₂)	13,5 %	10,1 %	14,5 %

Tableau 3 – essais sans membrane, prélèvements gazeux

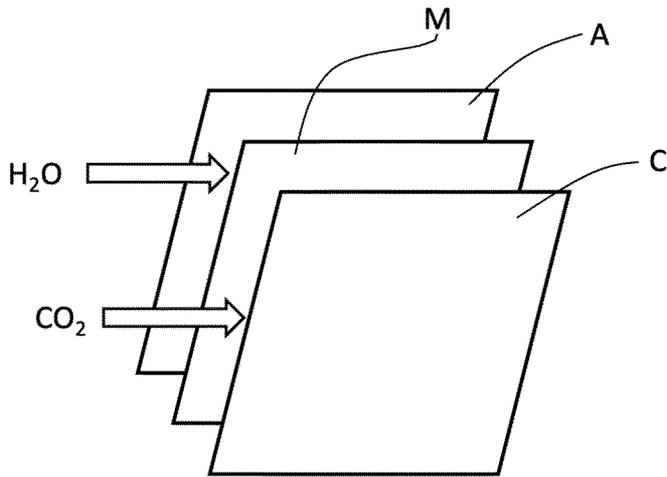
REVENDEICATIONS

1. Procédé de réduction électrochimique de dioxyde de carbone (CO₂) à l'état liquide ou supercritique comprenant au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre
5 d'une distance inférieure ou égale à 7 millimètres.
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel le CO₂ à l'état liquide ou supercritique se trouve sous forme d'une formulation liquide comprenant au moins 50% en poids de CO₂ à l'état liquide ou supercritique, par rapport au poids total de la formulation liquide.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2, selon lequel la formulation liquide ne comprend pas d'électrolyte ou comprend une quantité d'électrolyte inférieure à 5% en poids, par rapport au poids total de la formulation liquide.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel au moins une électrode comprend du cuivre, de l'or, de l'argent, du zinc, du palladium, du chrome,
15 de l'aluminium, du carbone (tel que le graphite), du gallium, du plomb, du mercure, du graphite, de l'indium, de l'étain, du cadmium, du thallium, du nickel, du fer, du platine, du titane, de l'acier, de l'acier inoxydable et/ou du laiton.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le procédé de réduction se fait en présence d'eau, préférentiellement présente à l'anode
20 ou uniquement présente à l'anode.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit procédé ne comprend pas l'utilisation d'une membrane d'électrolyse.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit procédé comprend l'utilisation d'une membrane d'électrolyse, telle qu'une
25 membrane échangeuse d'ion, préférentiellement une membrane échangeuse de protons.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes :
 - a. une étape de mise sous pression du CO₂ en présence d'eau,
 - 30 b. l'application d'une tension comprise entre 0,1 volts et 200 volts, préférentiellement entre 1 et 10 volts, entre lesdites au moins deux électrodes,
 - c. le contrôle optionnel de l'avancement de la réaction, et
 - d. la récupération des produits issus de la réaction de réduction.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que
35 la réaction de réduction est réalisée jusqu'à l'obtention d'au moins un produit réduit tel

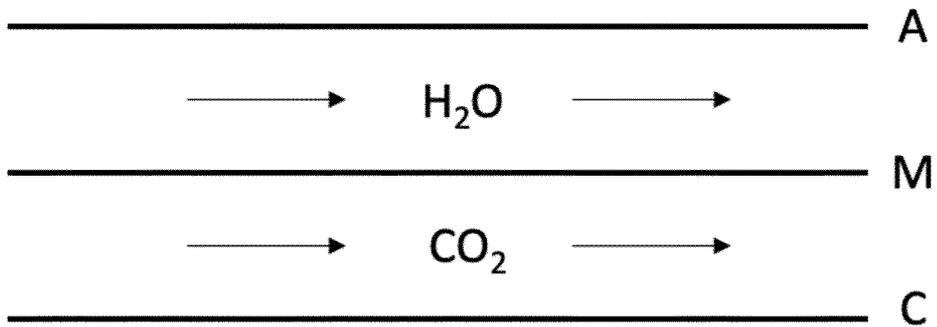
que le monoxyde de carbone (CO) et/ou un produit hydrocarboné, tel qu'un acide carboxylique, un aldéhyde, une cétone, un alcool, un alcane et/ou un alcène.

10. Procédé de synthèse d'au moins un hydrocarbure consistant à mettre en œuvre une réaction de Fischer-Tropsch à partir de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), le CO étant obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 5 11. Procédé de synthèse de méthanol à partir de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), le CO étant obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 9.
12. Réacteur, préférentiellement industriel, pour la mise en œuvre du procédé selon
10 l'une quelconque des revendications 1 à 9.
13. Réacteur selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit réacteur fonctionne en continu, préférentiellement sous forme tubulaire et/ou à plat.
14. Dispositif réactionnel comprenant au moins un réacteur pour la réduction électrochimique de CO₂ à l'état liquide ou supercritique, ledit réacteur comprenant au
15 moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 millimètres.
15. Dispositif selon la revendication 14, comprenant au moins deux réacteurs disposés en série.
16. Dispositif selon la revendication 14 ou 15, selon lequel le au moins un réacteur
20 est de type (flux) continu.
17. Complément de réacteur selon la revendication 12 ou 13, pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 10 ou 11.
18. Utilisation d'un dispositif réactionnel comprenant au moins réacteur comprenant
25 au moins deux électrodes séparées l'une de l'autre d'une distance inférieure ou égale à 7 mm, pour la réduction électrochimique de dioxyde de carbone a l'état liquide ou supercritique.

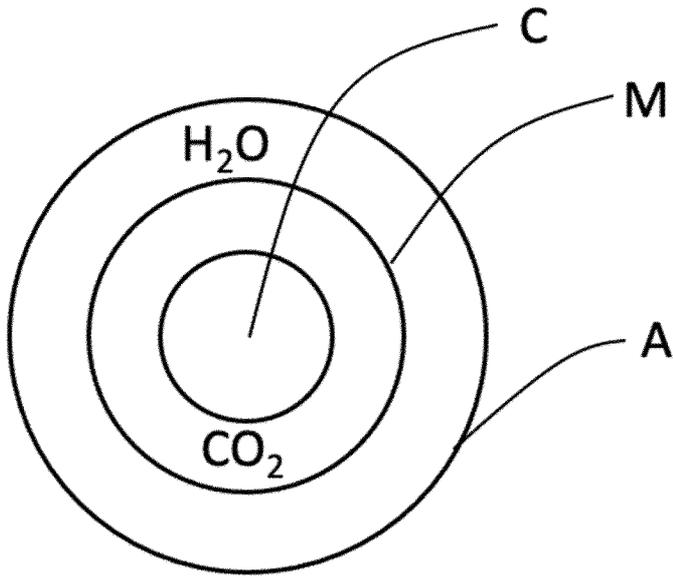
[Fig.1]



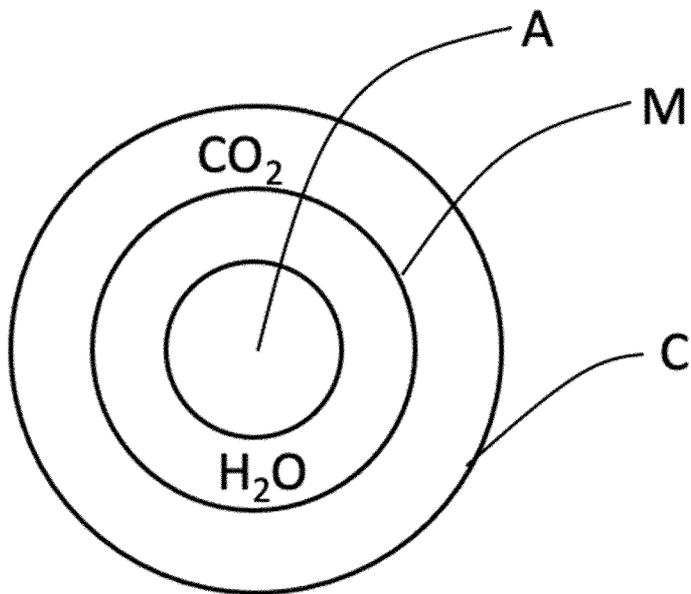
[Fig.2]



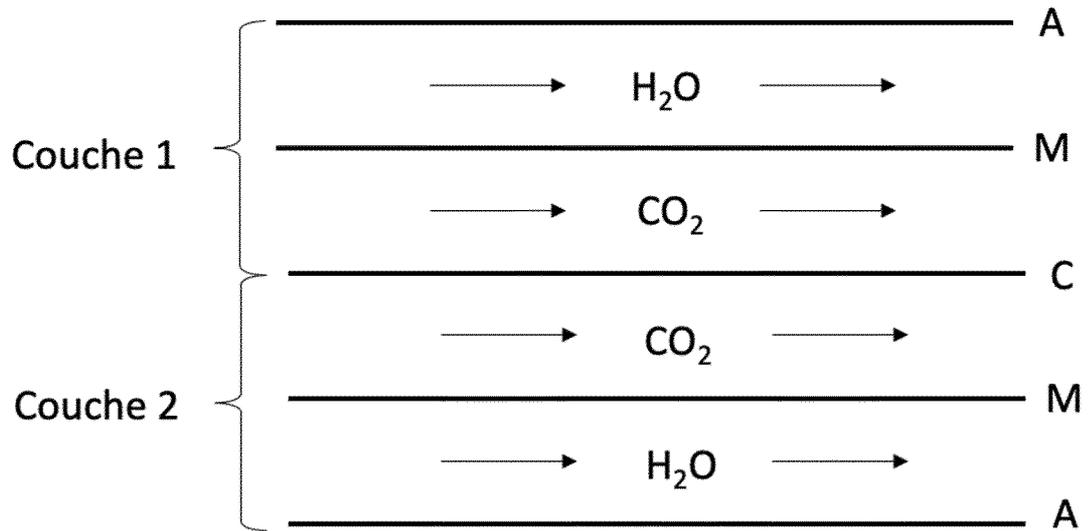
[Fig.3]



[Fig.4]



[Fig.5]



[Fig.6]

