

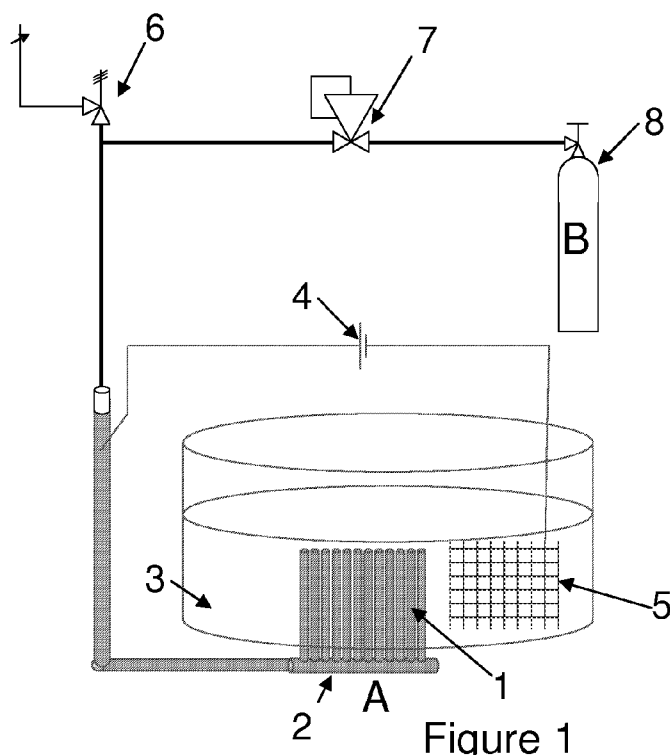


- | | |
|---|--|
| <p>(51) Classification internationale des brevets :
 C01B 3/04 (2006.01) C25B 1/02 (2006.01)
 C01B 3/50 (2006.01)</p> <p>(21) Numéro de la demande internationale :
 PCT/FR2013/052771</p> <p>(22) Date de dépôt international :
 18 novembre 2013 (18.11.2013)</p> <p>(25) Langue de dépôt : français</p> <p>(26) Langue de publication : français</p> <p>(30) Données relatives à la priorité :
 12/03427 14 décembre 2012 (14.12.2012) FR</p> <p>(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-malmaison (FR).</p> <p>(72) Inventeurs : KITTEL, Jean; 0062 Rue Moliere, F-69003 Lyon (FR). PASQUIER, David; 0008 Rue Vauban, F-69006 Lyon (FR). PARRAIN, Gilbert; 0011 Lot Le Vernay, F-38790 Diemoz (FR).</p> | <p>(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.</p> <p>(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, TM, ZW), eurasién (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> |
|---|--|

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title :** PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING PURE HYDROGEN UNDER PRESSURE, BY PERMEATION THROUGH A METALLIC MEMBRANE IN CONTACT WITH PROTIC LIQUID SOLUTION

- (54) Titre :** PROCÉDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'HYDROGENE PUR SOUS PRESSION, PAR PERMEATION A TRAVERS UNE MEMBRANE METALLIQUE EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION LIQUIDE PROTIQUE



- (57) Abstract :** The present invention describes a process for producing pure, dry hydrogen under pressure by electrolysis and permeation through a metallic wall immersed in a protic liquid solution containing a promoter for entry of the hydrogen into the metal. The invention also relates to the device for implementing said process.

- (57) Abrégé :** La présente invention décrit un procédé de production d'hydrogène pur, sec et sous pression par électrolyse et perméation à travers une paroi métallique immergée au sein d'une solution liquide protique contenant un promoteur d'entrée de l'hydrogène dans le métal. L'invention concerne également le dispositif permettant la mise en œuvre dudit procédé.

WO 2014/091101 A1



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'HYDROGENE PUR SOUS
PRESSION, PAR PERMEATION A TRAVERS UNE MEMBRANE METALLIQUE
EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION LIQUIDE PROTIQUE**

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention décrit un procédé de production d'hydrogène sous haute pression, à haut niveau de pureté et très faible teneur en eau, en exploitant la propriété de perméabilité de certains métaux (tel que l'acier) à l'hydrogène (atomique ou protonique). Dans ce procédé, l'hydrogène est généré en surface du métal par une réaction électrochimique de réduction, et son entrée dans le métal est favorisée par la présence d'une espèce chimique dite "promoteur d'entrée d'hydrogène", comme par exemple l'H₂S.

Ce phénomène est plutôt connu pour entraîner une corrosion des aciers, ainsi qu'une fragilisation par l'hydrogène. Dans le cadre de la présente invention, le phénomène de corrosion est évité en appliquant une polarisation de la membrane métallique immergée au sein du milieu liquide protique, qui permet par ailleurs d'augmenter le flux d'hydrogène produit par réaction électrochimique, de même que d'augmenter la pression d'équilibre d'hydrogène gazeux qui s'établit de l'autre côté de la membrane métallique.

Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène est généralement traité en utilisant des grades spécifiques d'acier ou d'autres alliages métalliques résistants.

Le procédé de production d'H₂ selon la présente invention permet de maximiser le courant (ou flux) d'hydrogène au travers de la membrane métallique, de manière à produire de l'hydrogène directement comprimé.

Le procédé assure ainsi de manière intrinsèque une pressurisation à faible coût énergétique, et une grande pureté de l'hydrogène produit qui peut trouver un intérêt dans certaines applications, comme les piles à combustibles par exemple. La pureté de l'hydrogène obtenu est supérieure à 99,999 % poids et la teneur en eau est inférieure à 0,01 ppm d'H₂.

Le niveau de pression de l'hydrogène produit se situe en fonction du choix de la membrane métallique, dans une gamme préférée de 10 à 500 bars.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

Nous n'avons pas connaissance d'un art antérieur pertinent sur un tel principe de production d'H₂.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES

La figure 1 représente schématiquement le procédé selon l'invention avec ses principaux éléments : le système de tubes capillaires (1), le collecteur d'hydrogène (2), le milieu liquide protique contenant un promoteur d'entrée d'hydrogène (3), le circuit électrique assurant la polarisation cathodique (4), la contre électrode (5), la soupape de sécurité (6), le déverseur (7) et le réservoir d'H₂ sous pression (8).

Un flux d'hydrogène (A) est généré à l'intérieur des tubes capillaires (1), et l'hydrogène ainsi produit (B) est stocké sous-pression dans le réservoir (8).

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention peut se définir comme un procédé de production d'hydrogène gazeux pur et sous pression utilisant une membrane métallique (1) dont l'une des faces est en contact avec une solution liquide protique (3) contenant une espèce hydrogénée dans laquelle l'hydrogène est à un degré d'oxydation supérieur à zéro, et une espèce dite "promoteur d'entrée de l'hydrogène" dans le métal. L'hydrogène est introduit dans la membrane métallique (1) par l'effet d'une réaction électrochimique de réduction de ladite espèce hydrogénée, puis diffuse à travers ladite membrane métallique sous l'action d'un gradient d'activité de l'hydrogène à travers l'épaisseur, et se recombine en hydrogène gazeux sur la seconde face de la membrane métallique (1) en contact avec un compartiment fermé contenant l'hydrogène sous pression, qui joue le rôle de réceptacle de l'hydrogène ainsi généré.

Le promoteur d'entrée d'hydrogène dans la membrane métallique est préférentiellement choisi parmi les corps suivants: H₂S, H₃As, H₃P, HSCN.

La solution liquide protique (3) est de préférence une solution aqueuse désaérée, avec un pH acide compris entre 0 et 6, préférentiellement compris entre 2 et 5, et de manière encore préférée compris entre 3 et 4.

La membrane métallique (1) est réalisée de préférence dans un acier de grade résistant à la fragilisation par l'hydrogène, ou tout autre matériau métallique perméable à l'hydrogène, tel que le fer, le palladium, le niobium, le thallium ou des alliages combinant au moins deux de ces différents éléments.

La réaction électrochimique de réduction conduisant à la formation d'hydrogène est favorisée par polarisation cathodique de la surface de la membrane (1) à un potentiel compris entre - 0,9 V et -1,5 V par rapport à une électrode standard au calomel saturée.

La température de la solution aqueuse (3) est généralement comprise entre 20°C et 800 °C, et de préférence entre 20°C et 100 °C.

Dans le procédé de production d'hydrogène sous pression selon la présente invention, la pression de la solution électrolytique liquide est préférentiellement maintenue à une pression supérieure à la pression de vapeur saturante de l'électrolyte.

De manière générale, l'hydrogène est généré à une pression comprise entre 1 et 2000 bar, et de préférence entre 10 et 500 bar. Bien entendu, le choix de l'épaisseur de la membrane et de son volume tient compte du niveau de pression souhaité.

Par exemple, pour des membranes constituées d'un ensemble de tubes capillaires de diamètre environ 200 microns, une épaisseur comprise entre 80 et 130 microns permet de supporter des pressions d'hydrogène généré de l'ordre de 100 bar.

La présente invention consiste également en un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé, dispositif consistant en:

- un ensemble de tubes capillaires (1) disposés en parallèle, chaque tube étant fermé à l'une de ses extrémités, et dont les extrémités ouvertes communiquent avec un collecteur (2), ledit collecteur (2) alimentant le circuit vapeur sur lequel se trouve une soupape de sécurité (6), un déverseur (7), et un réservoir pour la collecte de l'hydrogène produit (8),
- un circuit électrique permettant la polarisation cathodique des tubes capillaires (1) et d'une anode (5),
- un milieu électrolytique (3) constitué par une solution aqueuse alimenté en H₂S dans lequel se trouve immergés l'ensemble des tubes capillaires (1) et l'anode (5).

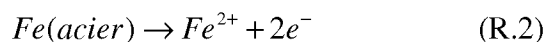
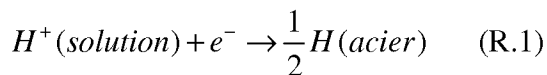
Le déverseur (7) sert à maintenir une pression d'hydrogène gazeux en contact avec la face de sortie de la membrane métallique, inférieure à la pression d'équilibre en entrée de ladite membrane. Cette différence de pression entre la face d'entrée et la face de sortie est nécessaire pour maintenir un gradient d'activité de l'hydrogène dans l'épaisseur de la membrane, et favoriser ainsi le transport de l'hydrogène depuis la face en contact avec la solution protique (3) vers la face en contact avec l'hydrogène produit.

L'épaisseur des tubes capillaires (1) utilisés dans le cadre de la présente invention est généralement comprise entre 20 microns et 500 microns pour des diamètres internes de tubes compris entre 50 microns et 2 mm.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention consiste à exploiter le phénomène de perméation à travers une paroi métallique pour produire de l'hydrogène sous pression. Une membrane métallique (1) en acier ou autre alliage métallique perméable à l'hydrogène, tel que le palladium, le niobium, le thallium (ou des alliages combinant ces différents éléments), est utilisée pour produire l'hydrogène par une réaction électrochimique de réduction, puis pour le séparer et pour le pressuriser.

A l'état naturel, ce phénomène induit la corrosion de l'acier ou de l'alliage métallique en contact avec la solution liquide protique, selon les réactions électrochimiques (R.1) et (R.2).



Dans l'exemple ci-dessus, la réaction (R.1) traduit la réduction du proton suivi de l'entrée de l'hydrogène dans l'acier, et la réaction (R.2) traduit la corrosion du fer.

La réaction (R.1) conduit à l'introduction dans le métal d'un atome d'hydrogène. Dans le cadre de la présente invention, le réactif (H^+) dans la réaction (R.1) peut être remplacé par tout composé chimique hydrogéné dans lequel l'hydrogène est présent à un degré d'oxydation supérieur à zéro.

Dans le contexte de la présente invention, une polarisation électrique cathodique est appliquée par une source extérieure de courant à la membrane (1) d'acier ou d'alliage métallique.

Cette polarisation conduit à une modification des cinétiques des réactions (R.1) et (R.2), dans le sens d'une augmentation de la vitesse de production d'hydrogène (R.1) et d'une diminution voire d'une annulation de la vitesse de corrosion (R.2).

La polarisation de la surface métallique (1) soumise au milieu liquide protique (3) présente donc un double avantage : d'une part, elle diminue très fortement la vitesse de dissolution du

métal (réaction R.2) et d'autre part elle augmente le flux d'hydrogène pénétrant dans le métal (réaction R.1), qui est le phénomène recherché dans le cadre de la présente invention.

Par ailleurs, cette polarisation conduit également à augmenter la pression d'équilibre qui s'établit sur l'autre face de la membrane métallique (1), non exposée au milieu liquide protique (3).

L'augmentation du flux d'hydrogène n'est toutefois pas monotone avec le potentiel de polarisation : au delà d'un potentiel limite, l'efficacité du mécanisme d'entrée, puis de perméation de l'hydrogène à travers la membrane métallique (1) diminue.

Une partie de l'hydrogène généré par la réaction électrochimique est alors susceptible de dégazer à la surface d'entrée, au lieu de traverser la membrane métallique (1). Cet hydrogène reste alors du côté de la solution liquide protique (3) et ne traverse plus la membrane métallique (1).

Sur ce principe, l'invention proposée consiste également en un dispositif de production d'hydrogène sous pression qui peut se décrire de la manière suivante:

Le dispositif consiste en un ou plusieurs tubes d'acier (1) de faible diamètre et d'épaisseur faible mais suffisante pour que le tube puisse supporter la pression d'hydrogène souhaitée, potentiellement jusqu'à plusieurs centaines de bars. On appelle généralement un tel tube "tube capillaire".

Les tubes capillaires métalliques (1), sont fermés à une de leurs extrémités (par toute méthode connue de l'homme du métier; écrasement, soudage...) et tous reliés à un collecteur (2) de plus grande épaisseur, lui-même relié à un déverseur (7) et à une soupape de sécurité (6).

En aval du déverseur (7) se trouve le réservoir (8) dans lequel s'accumule l'hydrogène sous pression. Les tubes capillaires (1) sont exposés sur leur face extérieure à une solution liquide protique (3), de préférence une solution aqueuse désaérée et à un pH acide, appelée solution de chargement. Cette solution de chargement contient des éléments promoteurs du chargement en hydrogène, qui peuvent être par exemple, mais de manière non exhaustive, H_2S , H_3As , H_3P , $HSCN$.

Le collecteur (2) est isolé électriquement du reste de la canalisation gaz.

Les tubes capillaires (1) sont immergés dans la solution aqueuse (3) constituant le milieu électrolytique en présence d'une contre électrode (5) de surface supérieure ou égale à la surface cumulée des tubes capillaires (1).

La contre électrode (5) permet de faire circuler le courant électrique induit par la polarisation cathodique des tubes métalliques. La contre-électrode (5) est préférentiellement réalisée dans un métal inerte, afin de ne pas subir de réactions électrochimiques parasites. Parmi les matériaux utilisables pour constituer la contre électrode (5), on peut citer de manière non exhaustive le platine, le carbone ou l'acier inoxydable.

Dans une variante du présent dispositif, cette contre-électrode (5) peut être séparée de la solution liquide protique (3) en contact avec les tubes métalliques (1), et être placée dans un autre compartiment liquide relié à la solution de chargement (3) par le biais d'une membrane échangeuse d'ions ou d'un séparateur poreux.

EXEMPLES SELON L'INVENTION

Exemple 1

On constitue une solution aqueuse (3) saturée en H_2S dissous sous une pression partielle $p(\text{H}_2\text{S}) = 50 \text{ mbar}$ ($1 \text{ mbar} = 10^{-3} \text{ bar} = 10^2 \text{ Pa}$), $\text{pH} = 4,5$, $T = 20^\circ\text{C}$,

On applique un potentiel de $-1,1\text{V}$ vs. Ag/AgCl entre une contre électrode inerte (5) et un ensemble de tubes capillaires (1)

On utilise des tubes capillaires (1) en acier : d'épaisseur $e=80 \mu\text{m}$ et de diamètre $\varnothing=200 \mu\text{m}$

La pression du déverseur (7) est réglée à 100 bar.

Pour les 480 tubes capillaires immergés dans la solution aqueuse (3) sur une hauteur de 15 cm, la surface déployée des tubes est de 4520 cm^2 .

On obtient alors un débit d' H_2 de $0,36 \text{ mol/J}$, soit 8 NL/h H_2 pur à une pression pouvant être supérieure à 100 bars.

Exemple 2

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés afin d'augmenter le flux d'hydrogène produit.

Dans une solution aqueuse contenant de l' H_2S dissous, le flux d'hydrogène produit augmente lorsque l'acidité de la solution augmente, lorsque la concentration en H_2S dissous augmente, et lorsque la température augmente.

L'exemple n°2 applique ces principes pour conduire à un procédé permettant d'augmenter le débit d'hydrogène produit.

Dans cet exemple, la solution aqueuse (3) est saturée en H_2S dissous sous une pression partielle $p(\text{H}_2\text{S}) = 10 \text{ bars}$, à $\text{pH} = 3,5$, et à une température de 80°C .

On applique un potentiel de -1,1V vs. Ag/AgCl entre une contre électrode inerte (5) et l'ensemble de tubes capillaires (1).

On utilise un ensemble de tubes capillaires (1) en acier : d'épaisseur $e = 80 \mu\text{m}$ et de diamètre $\varnothing = 200 \mu\text{m}$.

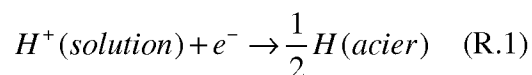
La pression du déverseur (7) est réglée à 200 bar.

Pour les 480 tubes capillaires immergés dans la solution aqueuse (3) sur une hauteur de 15 cm, la surface déployée des tubes est de 4520 cm^2 .

On obtient un débit d' H_2 de 195 mol/h, soit 4367 NL/h H_2 pur à une pression de 200 bars.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène gazeux pur (c'est à dire de pureté supérieure à 99,999 % poids) et sec (c'est à dire de teneur en eau inférieure à 0,01 ppm d'H₂O) et sous pression, utilisant une membrane métallique (1) perméable à l'hydrogène et réalisée en acier de grade résistant à la fragilisation par l'hydrogène ou tout autre matériau métallique perméable à l'hydrogène, tel que le fer, le palladium, le niobium, le thallium, dont l'une des faces est en contact avec une solution liquide protique (3) de pH compris entre 0 et 6, et contenant une espèce hydrogénée dans laquelle l'hydrogène est à un degré d'oxydation supérieur à zéro, et une espèce dite "promoteur d'entrée" de l'hydrogène dans le métal choisi parmi H₂S, H₃As, H₃P, HSCN, procédé dans lequel l'hydrogène est introduit dans la membrane métallique (1) par l'effet d'une polarisation cathodique de la surface de ladite membrane à un potentiel compris en – 0,9 et -1,5 V par rapport à une électrode standard au calomel saturée, l'ensemble de ces caractéristiques conduisant à une réaction électrochimique (R.1) de réduction de ladite espèce hydrogénée,



l'hydrogène atomique produit diffuse à travers ladite membrane métallique sous l'action d'un gradient d'activité de l'hydrogène à travers l'épaisseur, et se recombine en hydrogène gazeux sur la seconde face de la membrane métallique délimitant un compartiment fermé qui joue le rôle de réceptacle de l'hydrogène ainsi généré.

2. Procédé de production d'hydrogène sous pression selon la revendication 1, dans lequel la solution liquide protique (3) est une solution aqueuse désaérée, de préférence avec un pH acide compris entre 2 et 5 et de manière encore préférée compris entre 2 et 4.

3. Procédé de production d'hydrogène sous pression selon la revendication 1, dans lequel la membrane métallique (1) est réalisée dans un matériau métallique perméable à l'hydrogène, tel que le fer, le palladium, le niobium, le thallium ou des alliages combinant au moins deux de ces différents éléments.

4. Procédé de production d'hydrogène sous pression selon la revendication 1, dans lequel la température de la solution aqueuse (3) est comprise entre 20°C et 800 °C, et de préférence entre 20°C et 100 °C.
5. Procédé de production d'hydrogène sous pression selon la revendication 1, dans lequel la pression de la solution électrolytique liquide est maintenue à une pression supérieure à la pression de vapeur saturante de l'électrolyte.
6. Procédé de production d'hydrogène sous pression selon la revendication 1, dans lequel l'hydrogène est généré à une pression comprise entre 1 et 2000 bar, et de préférence entre 10 et 500 bar.
7. Dispositif permettant la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1, consistant en:
 - un ensemble de tubes capillaires (1) disposés en parallèle, chaque tube étant fermé à l'une de ses extrémités, et dont les extrémités ouvertes communiquent avec un collecteur (2), ledit collecteur (2) alimentant le circuit vapeur sur lequel se trouve une soupape de sécurité (6), un déverseur (7), et un réservoir pour la collecte de l'hydrogène produit (8),
 - un circuit électrique permettant la polarisation cathodique des tubes capillaires (1) et d'une anode (5),
 - un milieu électrolytique (3) constitué par une solution aqueuse contenant un promoteur d'entrée d'hydrogène dans lequel se trouve immergés l'ensemble des tubes capillaires (1) et l'anode (5).

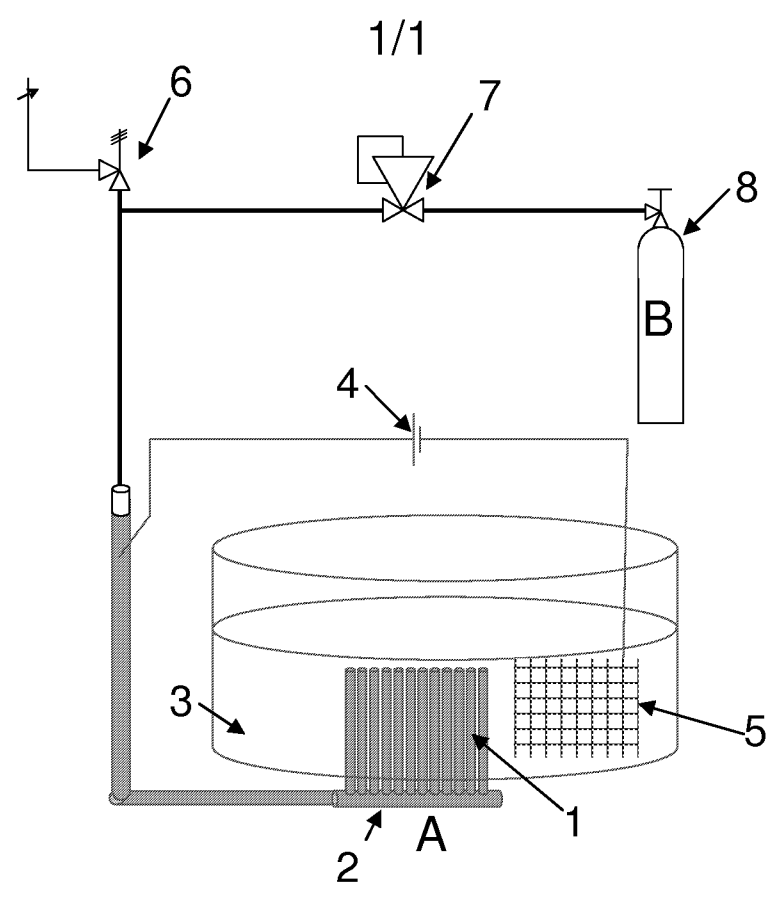


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/04 C01B3/50 C25B1/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RIECKE E M ET AL: "The effect of phosphorus on hydrogen uptake by iron in acidic sulphate and sulphide solutions", CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 27, no. 10-11, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 1027-1039, XP024047642, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/0010-938X(87)90096-5 [retrieved on 1987-01-01] the whole document ----- -/--	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2014

Date of mailing of the international search report

24/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052771

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PUMPHREY ET AL: "The role of sulfide inclusions in hydrogen entry during the exposure of steels to acids", CORROSION, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX; US, US, vol. 36, no. 10, 1 October 1980 (1980-10-01), pages 537-543, XP008163881, ISSN: 0010-9312 page 537 - page 539 -----	1-6
X	DE 40 39 018 A1 (GALLIEN ARNOLD [DE]) 11 June 1992 (1992-06-11) column 6, line 16 - line 51 claims; figures -----	7
A	US 2006/196777 A1 (BOCKRIS BURNARD P [US]) 7 September 2006 (2006-09-07) claims -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052771

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 4039018	A1	11-06-1992	AU	8944791 A		08-07-1992
			DE	4039018 A1		11-06-1992
			WO	9210597 A1		25-06-1992

US 2006196777	A1	07-09-2006	US	2006196777 A1		07-09-2006
			WO	2006096693 A2		14-09-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052771

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/04 C01B3/50 C25B1/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	RIECKE E M ET AL: "The effect of phosphorus on hydrogen uptake by iron in acidic sulphate and sulphide solutions", CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 27, no. 10-11, 1 janvier 1987 (1987-01-01), pages 1027-1039, XP024047642, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/0010-938X(87)90096-5 [extrait le 1987-01-01] le document en entier ----- -/-	1-6
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
17 février 2014	24/02/2014	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PUMPHREY ET AL: "The role of sulfide inclusions in hydrogen entry during the exposure of steels to acids", CORROSION, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON, TX; US, US, vol. 36, no. 10, 1 octobre 1980 (1980-10-01), pages 537-543, XP008163881, ISSN: 0010-9312 page 537 - page 539 -----	1-6
X	DE 40 39 018 A1 (GALLIEN ARNOLD [DE]) 11 juin 1992 (1992-06-11) colonne 6, ligne 16 - ligne 51 revendications; figures -----	7
A	US 2006/196777 A1 (BOCKRIS BURNARD P [US]) 7 septembre 2006 (2006-09-07) revendications -----	1,7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052771

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE 4039018	A1	11-06-1992	AU	8944791 A		08-07-1992
			DE	4039018 A1		11-06-1992
			WO	9210597 A1		25-06-1992

US 2006196777	A1	07-09-2006	US	2006196777 A1		07-09-2006
			WO	2006096693 A2		14-09-2006
