(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 272 973**
A1

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87402781.6**

(22) Date de dépôt: **08.12.87**

(51) Int. Cl.[4]: **C 10 G 11/18**
B 01 J 8/32

(30) Priorité: **17.12.86 FR 8617787**

(43) Date de publication de la demande:
29.06.88 Bulletin 88/26

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur: **Feugier, Alain**
3, Ruelle du Moulle Morainvilliers
F-78630 Orgeval (FR)

Martin, Gérard
29,31, Boulevard National
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

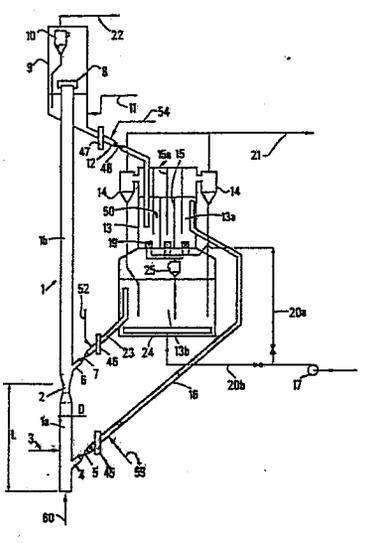
(54) **Procédé et appareil de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée dans une zône réactionnelle ou circulent des particules de solides sensiblement inertes et des particules catalytiques.**

(57) On décrit un procédé et un appareil de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée dans une zone réactionnelle où circulent des particules inertes et des particules catalytiques.

Selon le procédé, on introduit dans une zone de vaporisation, (1a) la charge et un premier mélange d'une majeure partie de particules de solides sensiblement inertes provenant de la ligne(4) à une température T'_2 comprise entre 650° C et 1200° C, on fait s'écouler la charge et ledit premier mélange de particules de solides dans un courant de gaz vecteur et on introduit dans une zone de craquage (1b) continue à la zone de vaporisation un second étage d'une majeure partie de particules catalytiques de granulométrie et de masse volumique plus petite provenant de la ligne (6) à une température T'_1 comprise entre 300 et 750° C inférieure à T'_2 ; on fait circuler à co-courant dans la zone de craquage (1b) le mélange résultant, on récupère (9) des effluents de craquage et les particules de solides et catalytiques, on sépare lesdits effluents desdites particules, on sépare (13a) et on régénère lesdites particules, on récupère séparément une fraction de particules de solides inertes et une fraction de particules catalytiques que l'on recycle respectivement dans la zone de vaporisation et dans la zone de craquage.

Application à l'industrie pétrolière

FIG.1



EP 0 272 973 A1

Description

L'invention concerne un procédé de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée contenant des matériaux résiduels, dans une zone réactionnelle où circulent des particules de solides de prétraitement et des particules catalytiques, l'appareil pour la mise en oeuvre du procédé et son utilisation.

La valorisation des charges lourdes, communément appelées résidus (par exemple résidu atmosphérique, résidu sous-vide, huiles désasphaltées, huiles de liquéfaction de charbon, huiles de schistes etc...), par la voie du craquage catalytique, impose au pétrolier des modifications de ses outils de raffinage et par exemple, un prétraitement consistant notamment à enlever le plus possible de matériaux résiduels comme le coke, le soufre et les métaux, poisons du catalyseur.

Lorsque la charge à traiter a des teneurs maximales en Carbone Conradson (CCR) et en métaux respectivement de 6-8 % et 20-30 ppm en poids, l'application de procédés du type FCC (Fluid Catalytic Cracking) est parfaitement envisageable. Par contre, si cette charge est plus lourde (par exemple CCR > 10%) et surtout si la quantité de nickel et de vanadium atteint plusieurs centaines de ppm, le prétraitement s'avère nécessaire, compte-tenu des performances des catalyseurs actuellement disponibles sur le marché. Plusieurs techniques de prétraitement existent, ce sont en particulier la cokéfaction retardée, la cokéfaction fluide, l'hydrotraitement, le désasphaltage, etc...

L'art antérieur est notamment illustré par les documents ci-dessous :

. le brevet EP 127.285 concerne un procédé de craquage où l'on vaporise la charge en amont d'une colonne réactionnelle par mise en contact d'un catalyseur conventionnel de craquage et l'on introduit en aval de faibles quantités d'un autre catalyseur, une zeolithe ZSM5, à plus faible température pour augmenter l'indice d'octane des essences obtenues par le catalyseur conventionnel,

. le brevet US 3 380 911 décrit un procédé de craquage d'une charge dans lequel on vaporise en partie et on convertit en partie cette charge par mise en contact avec des particules catalytiques de faible granulométrie, très actives et à température faible, à la base de la colonne réactionnelle. On vaporise ensuite et on convertit le reste de la charge, en aval, par des particules catalytiques de grande granulométrie, de faible activité et à température pius élevée,

. Enfin, il est connu dans le brevet US 4 243 514 de réaliser un prétraitement de la charge dans une enceinte réservée à cet effet, en vaporisant la charge par mélange à des particules de solides inertes préalablement chauffées. Ces particules ont des dimensions comprises entre 20 et 150 micromètres ($20 - 150 \times 10^{-6}$ m) et sont générées directement dans le régénérateur par pulvérisation de boues d'argile par exemple. Les microsphères obtenues se caractérisent par leur faible surface spécifique qui permet de limiter le taux de conversion à un bas niveau. Néanmoins, elles permettent de capter 95 % des métaux et sensiblement l'intégralité des asphaltènes contenus initialement dans la charge. Mais les effluents libérés constituant une charge satisfaisante de craquage catalytique en lit fluidisé (F.C.C.) doivent être refroidis avant d'être conduits vers une zone de craquage catalytique séparée et distante de celle où s'est déroulé le prétraitement, afin de minimiser les risques de craquage thermique qui ne manqueraient pas de se produire en raison des longs trajets et par conséquent d'un temps de séjour important à une température élévée. Il en résulterait alors une conversion où la formation de coke serait favorisée.

Un objet de l'invention est donc de prétraiter une charge d'hydrocarbures en la soumettant à une mise en contact avec des particules de solides préalablement chauffées, qui assurent notamment une démétallisation poussée et une élimination substantielle du coke potentiel contenu dans la charge pendant des temps de séjour qui n'entraînent sensiblement pas de craquage thermique.

Dans les procédés de craquage conventionnels où l'énergie nécessaire à la vaporisation de la charge est apportée par le catalyseur lui-même, les températures maximales admissables pour le catalyseur réchauffé sont de l'ordre de 800°C. Au-déla, on observe une désactivation accélérée du catalyseur surtout lorsque sa régénération conduit à libérer d'importantes quantités d'eau.

Un objet de l'invention est de pouvoir relever la température d'admission des particules de solides caloporteurs jusqu'à environ 1200 °C, notamment en présence de charges très asphalténiques, pour réaliser un flash thermique de la charge plus intense sans préjudice pour les particules du caloporteur qui n'ont sensiblement aucune activité catalytique.

Un autre objet de l'invention est de réduire le vieillissement du catalyseur lors de l'étape de craquage de la charge qui se trouve débarrassée de ses produits les plus lourds, de diminuer la désactivation du catalyseur et par voie de conséquence de réduire la consommation de catalyseur.

Par ailleurs, de manière générale, des rapports locaux catalyseur/huile élevés dans la zone de vaporisation dûs à une mauvaise répartition de la charge dans la zone d'injection, des températures locales de la charge vaporisée supérieures à 550-600° C en présence de catalyseur et l'existence d'hétérogénéités à l'échelle microscopique sont des facteurs induisant l'apparition de quantités de coke résiduel importantes.

Un autre objet de l'invention est donc d'assurer une répartition uniforme et homogène de la charge vaporisée dans la zone de craquage et de minimiser la formation de coke résiduel.

Un autre objet de l'invention est d'obtenir une conversion de la charge meilleure et plus sélective entraînant une augmentation de sa fraction valorisable.

En outre, lors du craquage des charges lourdes en présence du seul catalyseur, on fait apparaître trop de coke, qui une fois oxydé lors de la régénération du catalyseur, engendre une quantité d'énergie dépassant les besoins énergétiques du procédé. Un autre objet de l'invention est donc d'ajuster la quantité de coke strictement nécessaire au besoin des installations (vaporisation et craquage de la charge).

Par le terme de charge, on entend des charges classiques, c'est-à-dire des distillats présentant par exemple des points d'ébullition finaux de l'ordre de 400° C, tels que des gazoles sous vide, mais aussi des huiles hydrocarbonées plus lourdes, telles que des pétroles bruts et/ou désessenciés, et des résidus de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide ; ces charges peuvent le cas échéant avoir reçu un traitement préalable tel que, par exemple, un hydrotraitement en présence par exemple de catalyseurs de type cobalt-molybdène ou nickel-molybdène. Les charges préférées de l'invention seront celles pouvant contenir des pourcentages élevés de matériaux asphalténiques, et pouvant généralement présenter une teneur en carbone Conradson élevée par exemple supérieure à 8 %, avantageusement comprise entre 8 et 40 %, et de préférence comprise entre 10 et 25% (voir norme ASTM Test 189-65).

Ces charges peuvent être diluées ou non par des coupes plus légères conventionnelles, pouvant comprendre des coupes d'hydrocarbures ayant déjà subi l'opération de craquage, qui sont recyclées, comme par exemple des huiles de recyclage légères ("light cycle oils", L.C.O.) ou des huiles lourdes de recyclage ("heavy cycle oils", H.C.O.). Suivant un mode préféré de l'invention, ces charges sont préchauffées dans un domaine de température compris entre 100 et 450° C avant leur traitement.

L'invention résoud les inconvénients ci-dessus, et répond aux problèmes posés en proposant un procédé de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée renfermant des matériaux résiduels, dans une zone réactionnelle en lit fluide ou entraîné caractérisé en ce qu'on introduit dans une première portion de la zone réactionnelle appelée zone de vaporisation ladite charge, un gaz vecteur et un premier mélange d'une majeure partie de particules de solides sensiblement inertes et d'une mineure partie de particules catalytiques distinctes des particules de solides sensiblement inertes, à une température T'_2 comprise entre 650° C et 1200° C et de préférence entre 750 et 1000° C, lesdites particules de solides sensiblement inertes ayant une activité de craquage au plus égale à environ 15%, une granulométrie comprise entre 100 et 2000 micromètres (100-2000 x 10^{-6} m) et une masse volumique comprise entre 2000 kg/m3 et 6000 kg/m3 et lesdites particules catalytiques ayant une activité de craquage supérieure à 20%, une granulométrie comprise entre 10 et 100 micromètres (10-100x10^{-6} m) et une masse volumique comprise enre 600 kg/m3 et 1800 kg/m3. On fait s'écouler de préférence à co-courant dans ladite première portion de la zone réactionnelle, ledit premier mélange de particules avec la charge et le gaz vecteur, de façon à vaporiser sensiblement toute la charge et à la débarrasser d'au moins une partie des matériaux résiduels dans des conditions de craquage minimun. On introduit l'effluent total de la première portion de la zone réactionnelle dans une second portion de ladite zone, continue à ladite première portion et appelée zone de craquage, on introduit simultanément à l'entrée de ladite seconde portion, un second mélange d'une majeure partie de particules catalytiques et d'une mineure partie de particules de solides sensiblement inertes, définies ci-dessus, ledit second mélange étant introduit à une température T'_1 inférieure à ladite température T'_2 et comprise entre 300° C et 750° C, avantageusement entre 500° C et 750° C, et de préférence entre 500 et 650° C. On fait circuler à co-courant dans ladite zone de craquage le mélange dudit effluent total de la première portion de la zone réactionnelle avec ledit second mélange de particules, on récupère des effluents de craquage d'une part et les particules de solides et les particules catalytiques d'autre part, qui contiennent au moins en partie un résidu de craquage, on sépare les effluents de craquage des particules de solides et des particules catalytiques. On soumet lesdites particules de solides et catalytiques résultant de l'étape de séparation desdits effluents à au moins une étape de séparation des particules et à au moins une étape de régénération en lit fluidisé ou entraîné et on récupère séparément une fraction contenant la majeure partie des particules de solides et une fraction contenant la majeure partie des particules catalytiques et l'on recycle au moins en partie, lesdites particules de solides dans la zone de vaporisation et lesdites particules catalytiques dans la zone de craquage de ladite zone réactionnelle.

Les particules catalytiques sont, bien entendu, des particules de solides, mais actives. Pour les différencier des particules de solides sensiblement inertes, ou les appellera par commodité des particules catalytiques ou catalyseur. La température T'_1 d'introduction des particules catalytiques est avantageusement inférieure d'au moins 10° C à la température T'_2 d'introduction des particules de solides sensiblement inertes.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de réaliser en un temps très court la vaporisation de la charge et l'élimination des impuretés, réduisant substantiellement le craquage thermique et de ce fait la formation préférentielle de coke. Par ailleurs, la quantité de coke déposée sur des particules inertes lors de l'étape de vaporisation de la charge est moindre comparée à celle déposée sur un catalyseur conventionnel de craquage dans les mêmes conditions de température. La charge vaporisée au contact des particules de solides est rendue acceptable pour le catalyseur de craquage catalytique. Elle est en effet avantageusement débarrassée par exemple d'au moins 90 % des matériaux résiduels et on assure ainsi une plus longue durée de vie au catalyseur et une désactivation moins rapide de ses sites actifs lors de la régénération dudit catalyseur. On minimise par ailleurs le craquage catalytique et thermique dans la zone de vaporisation, ce qui évite la formation de coke et

assure une meilleure conversion.

L'existense d'hétérogénéités dans la zone de vaporisation est réduite et une répartition uniforme et homogène de la charge dans la zone de vaporisation où circulent en majorité les particules de solides sensiblement inertes, est assurée, ce qui minimise la formation de coke d'origine thermique. Par ailleurs, la conversion est meilleure et plus sélective car le craquage proprement dit s'effectue en atmosphère d'hydrocarbures gazeux donneurs d'hydrogène.

Enfin les vapeurs d'hydrocarbures de la charge peuvent être mises en contact avec le catalyseur à une température plus basse que celle que l'on rencontre habituellement dans les procédés de craquage catalytique puisque ce catalyseur ne doit apporter que la chaleur absorbée par le craquage, chaleur qui représente seulement environ 10 à 20% de la chaleur de vaporisation de la charge. Cette caractéristique peut permettre de minimiser la quantité de coke résiduel et de craquage. D'autre part, la durée de vie du catalyseur s'en trouve augmentée et son niveau d'activation maintenu plus longtemps.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la zone de vaporisation (et de prétraitement) peut présenter une longueur L et un diamètre interne D tels que le rapport L/D est compris entre 2 et 30 et de préférence entre 5 et 15, ce qui facilite une répartition homogène de la charge et une vaporisation sensiblement complète de celle-ci avant qu'elle n'atteigne la zone de craquage alimentée en particules catalytiques.

La distance séparant l'introduction des deux populations de particules distinctes est fonction par conséquent du diamètre de la zone réactionnelle où s'effectue la vaporisation de la charge. Dans les conditions préférées du rapport L/D, on parvient à vaporiser sensiblement toute la charge sans craquage substantiel dans la zone de vaporisation, à déposer la quasi totalité du coke résiduel et des métaux sur les particules de solides, et à ne générer sensiblement que le minimum de coke nécessaire au fonctionnement de l'unité, selon le procédé. Les installations en sont d'autant plus simplifiées puisque les niveaux thermiques sont abaissés et leur coût d'investissement diminué.

Les particules de solides sont distinctes des particules catalytiques non seulement par leur activité, mais surtout par leur taille et leur masse volumique, ce qui favorise leur séparation par la suite.

En effet, les particules de solides de prétraitement présentent en général une surface spécifique inférieure à 50 m^2/g, par exemple comprise entre 0,01 et 50 m^2/g (méthode dite BET en utilisant l'absorption d'azote), préférentiellement comprise entre 0,01 et 20 m^2/g et de manière encore plus préférée, comprise entre 0,01 et 10 m^2/g, ce qui contribue à minimiser le craquage thermique de la charge. Elles ont une taille variant de 100 à 2000 micromètres (100 à 2000 x 10^{-6} m) et de préférence de 200 à 300 micromètres (200 à 300 x 10^{-6} m). Leur masse volumique est comprise entre 2000 et 6000 kg/m^3 et de façon avantageuse entre 2500 et 5000 kg/m^3. Ces microsphères ont une activité catalytique faible et sont d'un coût faible. L'activité est définie comme étant le rapport du taux de conversion obtenu en présence des particules de solides considérées, sur le taux de conversion obtenu en présence du catalyseur de référence, dans le cadre des essais standardisés M.A.T. (Norme ASTM D 3907-80). Par exemple lors des essais M.A.T., des particules de sable de surface spécifique inférieure à 1 m^2/g conduisent à des taux de conversion de l'ordre de 7,3% avec une charge constitée par un résidu d'Arabian light, caractérisée par un carbone Conradson de 5,0%. Les essais ont été réalisés à 530°C avec un rapport C/O de 4,5. Ce taux de conversion est à comparer avec celui de 71% obtenu dans les mêmes conditions opératoires avec un catalyseur conventionnel à base de faujasite (zéolite Y) et de surface spécifique égale à 91 m^2/g. Le taux de conversion est défini comme étant le rapport : masse (gaz + essence + coke)/masse de la charge initiale. Il est donc recommandé en raison de leur faible coût de rejecter une partie de ces particules de solides de temps en temps et de les remplacer par une même quantité plus fraîche, de façon à maintenir une teneur en métal acceptable. En effet, leur analyse montre qu'elles contiennent, en plus de minéraux, de la silice, de l'alumine et de faibles quantités d'impuretés sous forme de titane, fer et d'alcalino-terreux. Les particules de solides employées sont par exemple de la calcite, de la dolomie, du calcaire, de la bauxite, de la baryte, de la chromite, de la zircone, de la magnésie, de la perlite, de l'alumine et de la silice, toutes ces particules de solides ayant une faible surface spécifique.

Par contre, les catalyseurs sont généralement ceux utilisés et décrits dans les procédés de craquage catalytique ; on préfère souvent les catalyseurs à base de zéolites et parmi ceux-ci, ceux qui présentent une bonne stabilité thermique en présence de vapeur d'eau. Ils ont une granulométrie moyenne égale à 50 micromètres (50 x 10^{-6} m) qui se répartit entre 10 et 100 micromètres, avantageusement entre 30 et 70 micromètres. Leur masse spécifique est comprise entre 600 et 1800 kg/m^3 et du façon préférée entre 800 et 1600 kg/m^3.

La séparation et la régénération de l'ensemble des particules peuvent se réaliser dans des enceintes différentes ou dans une même enceinte. Les teneurs relatives en particules des différents types dans la zone réactionnelle vont être fonction des débits massiques de particules introduites dans la zone de vaporisation et dans la zone de craquage.

Généralement, le rapport du débit massique de particule introduites dans la zone de vaporisation sur le débit massique de particules introduites dans la zone de craquage est compris entre 1 et 100, avantageusement entre 1 et 10 et de préférence avantageusement entre 1 et 1,5. Le pourcentage massique de particules catalytiques présentes dans le premier mélange et entraînées avec les particules de solides lors des étapes de séparation et/ou régénération, qui arrivent dans la zone de vaporisation est par exemple compris entre 0,2 et 10%, avantageusement entre 1 et 5%, de sorte que l'on ne réalise sensiblement pas de craquage.

Dans le second mélange comprenant la majeure partie des particules catalytiques introduites dans la zone de craquage, on va retrouver notamment une partie des particules de solides inertes très fines résultant de l'attrition des particules de solides inertes et donc la proportion des particules inertes présentes dans le second mélange est nécessairement fonction du rapport des débits du premier et du second mélange. Par exemple, la proportion de particules inertes dans le second mélange sera d'autant plus élevée que le rapport du débit massique du premier mélange sur le débit massique du second mélange sera important.

Le pourcentage massique des particules inertes dans le second mélange introduit dans la zone de craquage est compris entre 1 et 40% et avantageusement entre environ 2 et 10%, le reste à 100% correspondant bien évidemment aux particules catalytiques.

Compte tenu des valeurs avantageuses et préférées ci-dessus, les particules de solides inertes dans la zone de craquage proprement dite peuvent représenter de 45 à 94,4 % poids et avantageusement de 45 à 75 % poids du mélange résultant correspondant à l'effluent total quittant la zone de vaporisation et au second mélange de particules tandis que les particules catalytiques peuvent représenter de 4,6 à 55 % poids du mélange résultant et de préférence de 25 à 55 % poids.

Suivant un premier mode de réalisation du procédé particulièrement avantageux, notamment en ingéniérie (voir figure 1 ci-après) on peut effectuer la régénération des particules de solides inertes et catalytiques dans une même zone, sensiblement en même temps que l'étape de séparation des deux types de particules. Cette étape de régénération peut généralement s'effectuer en présence d'oxygène ou d'un gaz comprenant de l'oxygène moléculaire à une température T_2 comprise entre 650 °C et 1200 °C et à une vitesse de fluidisation comprise entre 0,1 m/s et 2 m/s. Dans ces conditions de régénération, on peut provoquer la combustion d'au moins 90 % des matériaux résiduels présents sur les particules de solides et d'au moins par exemple 70 % de résidus de craquage et de matériaux résiduels qui se sont fixés sur les particules catalytiques.

On peut selon un autre mode de réalisation de l'invention, soumettre la fraction enrichie en particules catalytiques à une seconde régénération à une température T_1 comprise entre 500 et 750°C dans une seconde zone de régénération en communication avec la première zone, au moyen d'un gaz comprenant de l'oxygène moléculaire, la température T_1 étant inférieure à la température T_2, avantageusement d'au moins 10°C. Cette seconde régénération permet de parfaire la régénération des particules catalytiques puisque au moins 90% des matériaux résiduels et/ou des résidus de craquage sont oxydés.

Suivant un second mode de réalisation du procédé (voir figure 2 ci-après), on peut effectuer l'étape de séparation des deux types de particules dans une enceinte puis l'étape de régénération des particules dans deux enceintes distinctes, l'une réservée à la régénération des particules de solides aux conditions de température T_2 et de vitesse de fluidisation exprimées ci-dessus, l'autre réservée à la régénération des particules catalytiques aux conditions de température T_1 et de vitesse exprimées ci-dessus.

Des moyens de pulvérisation ou d'atomisation peuvent introduire la charge à une vitesse de préférence comprise entre 10 et 100 m/s. Généralement le courant de gaz vecteur est adapté à engendrer une vitesse de particules d'environ 2 à 10 m/s et on laisse généralement en contact entre environ 400 °C et 650 °C la charge et les particules de solides pendant un temps de séjour de la charge dans la zone de vaporisation compris entre 0,01 s et 2 s environ.

L'invention concerne aussi un appareil de craquage catalytique pour la mise en oeuvre du procédé (voir fig. 1), il comporte :

- un réacteur (1) qui est une conduite de forme allongée tubulaire et sensiblement verticale,comprenant une zone de vaporisation 1a de longueur L et de diamètre interne D tels que le rapport L/D est compris entre 2 et 30 et une zone de craquage 1b continue à ladite zone de vaporisation,
- des moyens d'entrée (3) d'une charge liquide ou gazeuse connectés à l'extrémité dudit réacteur dans la zone de vaporisation (1a) et contenant des moyens de pulvérisation ou d'atomisation de ladite charge dans ledit réacteur, qui confèrent à la charge un écoulement de haut en bas, ou de bas en haut dans le réacteur,
- des moyens d'entrée (4) de particules en majeure partie de solides, connectés à ladite extrémité du réacteur, dans la zone de vaporisation (1a) et conférant à ces particules de solides un mouvement d'écoulement dirigé de haut en bas ou de bas en haut dans le réacteur,
- des moyens d'entrée (6) de particules en majeure partie catalytiques dans la zone de craquage (1b) dudit réacteur 1, connectés audit réacteur 1 en aval des moyens d'entrée (4) des particules en majeure partie de solides, lesdits moyens d'entrée (6) étant adaptés à réaliser un écoulement desdites particules en majeure partie catalytiques dans la direction de l'écoulement des particules de solides et de la charge,
- des moyens de séparation par strippage (8, 9, 10) de l'effluent réactionnel de craquage et des particules de solides et catalytiques reliés audit réacteur, à l'extrémité opposée à celle où sont connectés lesdits moyens d'entrée (3) de la charge,
- des moyens de sortie (22) de l'effluent réactionnel reliés auxdits moyens de séparation (8, 9, 10),
- des moyens de transport (12) des particules de solides et catalytiques, soit vers au moins un moyen de séparation et de régénération (13a) des particules de solides et des particules catalytiques puis vers au moins une enceinte de stockage (13b) des particules catalytiques au moins en partie régénérées soit vers au moins un moyen de séparation (26 fig.2) des particules de solides des particules catalytiques puis vers au moins un moyen de régénération des particules de solides (30 fig.2) et au moins un moyen de régénération des particules

catalytiques (28 fig.2),
- soit des moyens de séparation gaz-particules et sortie des fumées (14,21) reliés au moyen de régénération (13a),
soit des moyens de séparation gaz-particules et sortie des fumées (fig.2, 34 et 36, 35 et 37) reliés respectivement audit moyen de régénération des particules catalytiques (28 fig.2) et audit moyen de régénération de particules de solides (30, fig.2).
- des moyens de recyclage (7, 23, 46) des particules en majeure partie catalytiques au moins en partie vers lesdits moyens d'entrée (6), lesdits moyens de recyclage (23) étant reliés soit à l'enceinte de stockage (13b) soit au moyen de régénération (28), et
- des moyens de recyclage (5,16,45) des particules en majeure partie de solides au moins en partie vers lesdits moyens d'entrée (4), les moyens de recyclage (16) étant reliés soit au premier régénérateur (13a), soit audit moyen de régénération (30).

L'appareillage est de ce fait très compact et présente l'avantage de cumuler dans une seule enceinte deux fonctions, une de vaporisation et de prétraitement, l'autre de craquage, et donc de réaliser des économies d'ingéniérie.

L'invention sera mieux comprise, au vu de la figure 1 présentée ci-dessous représentant schématiquement un mode particulier de réalisation de l'appareil avec une zone réactionnelle ascendante, à l'extrémité inférieure de laquelle est introduite la charge et au vu de la figure 2 illustrant une zone de séparation et deux zones de régénération distinctes des deux types de particules.

Selon la figure 1, la zone réactionnelle ou réacteur 1 est une conduite tubulaire allongée et sensiblement verticale. Elle comporte une partie basse ou zone de vaporisation 1a et une partie haute ou zone de craquage catalytique 1b continue à la zone de vaporisation. La charge à craquer, qui peut être chauffée préalablement entre 100 et 450°C, est apportée par au moins une ligne 3.

Des moyens de pulvérisation connus, tels que ceux décrits dans le brevet US nº 4.331.533 introduisent la charge à la partie inférieure de la zone de vaporisation, de préférence au-dessus de l'arrivée des particules de solides (4), à une vitesse par exemple d'environ 100 m/s.

La charge est mise en contact avec ces particules comprenant en majorité des particules de solides inertes (par exemple au moins 95 %), qui peuvent être, à titre d'exemple illustratif de la zircone de granulométrie moyenne comprise entre 200 et 300 micromètres et de masse volumique comprise entre 2000 et 6000 kg/m^3 et d'activité égale à environ 10 %, et qui sont introduites grâce à la ligne 16 par les moyens d'entrée 4 à un débit contrôlé par la vanne 5 et à une vitesse par exemple d'environ 3 m/s à une température T'_2 comprise entre 650°C et 1200°C, par exemple à 800°C. Les particules de solides et la charge s'écoulent dans la zone de vaporisation 1a.

L'injection 60 de vapeur et d'hydrocarbures légers 30 de 1 à 5 atomes de carbone comme gaz vecteur des particles de solides permet de diluer les vapeurs obtenues, réduisant ainsi les réactions de condensation et surtout d'opérer la vaporisation en atmosphère hydrogénante entraînant ainsi une augmentation de la fraction valorisable de la charge, donc une meilleure conversion, d'autant plus que la présence de dispositifs particuliers (siphons fluidisés 45, 46, 47) isole les différentes atmosphères de l'appareillage général.

Les vapeurs formées dans la zone de vaporisation 1a du réacteur 1 quittent cette zone 1a après un temps de séjour de 0,5 s. environ et sont mises en contact dans la zone de craquage 1b continue à la zone de vaporisation 1a avec des particules en majorité catalytiques (par exemple au moins 80 %), de granulométrie comprise par exemple entre 30 et 70 micromètres et de masse volumique variant par exemple entre 900 et 1400 kg/m^3. Une ligne 23 amène ces particules par des moyens d'entrée 6 à la base de la zone de craquage 1b, c'est-à-dire à la partie supérieure de la zone de vaporisation, à une vitesse par exemple d'environ 1,5 m/s et à une température $T'_1 < T'_2$ comprise avantageusement entre 500°C et 750°C, par exemple à 650°C. Le débit de catalyseur est contrôlé par la vanne 7. Un échangeur de chaleur (non représenté sur la figure) peut être aménagé sur la ligne 23 en amont de la vanne 7 pour refroidir les particules catalytiques en provenance de la zone de stockage 13 b. La température de la zone de vaporisation est généralement comprise entre 400°C et 600°C, par exemple entre 450 et 600°C alors que la température de la zone de craquage est comprise par exemple entre 450 et 600°C.

Au moins un étranglement 2 avantageusement situé dans la partie supérieure de la zone de vaporisation entre les moyens d'entrée des particules 4 et 6 crée localement de grandes vitesse, ce qui limite la chute de catalyseur dans la partie 1a. Ces grandes vitesses ont également pour objet de créer une turbulence importante au niveau de la mise en contact des vapeurs d'hydrocarbures avec le catalyseur et assurer ainsi un mélange intime des deux phases.

La zone de vaporisation 1 a, de longueur L est définie de la partie inférieur de la zone 1a jusqu'au col de l'étranglement 2 situé entre le convergent de la zone 1a au dessous du col et le divergent de la zone 1 b au dessus du col. C'est principalement au niveau du convergent et du col que les particules inertes sont accélérées.

De bons résultats ont pu être observés avec un angle d'ouverture du convergent compris entre 5 et 50 degrés, de préférence entre 5 et 20 degrés, avec un angle d'ouverture du divergent compris entre 20 et 180 degrés. Le rapport du diamètre du col au diamètre de la zone de vaporisation est généralement compris entre 0,25 et 1 et de préférence entre 0,6 et 0,8. On a observé qu'avec ces valeurs préférées, on obtenait un pleurage au travers du col compris entre 0,1 et 2 % du débit total de catalyseur injecté dans la zone de craquage.

La zone de vaporisation 1a définie par sa distance L et son diamètre D est telle que le rapport L/D est compris entre 2 et 30 et de façon avantageuse, compris entre 5 et 15. Dans la zone de craquage 1b du réacteur 1 circule l'effluent comprenant les

particules de solides chargées au moins en partie des matériaux résiduels, la charge vaporisée et les particules catalytiques. Le temps de séjour de la charge dans la zone de vaporisation n'excède généralement pas 1000 ms et reste préférentiellement inférieur à 500 ms alors que le temps de séjour de la charge vaporisée dans la zone de craquage 1b est d'environ 0,01 seconde à environ 2 secondes et préférentiellement d'environ 0,2 s à 1 seconde. A la sortie du réacteur, dans une enceinte 9 constituant un moyen de séparation par strippage des hydrocarbures adsorbés sur le catalyseur, grâce à de la vapeur apportée par une ligne 11, un séparateur balistique 8 assure une première séparation des effluents gazeux et des particules.

Les effluents de craquage quittent l'enceinte 9 par une conduite 22 après être passés dans au moins un cyclone 10, tandis que le mélange de particules est envoyé vers le premier régénérateur 13a par la ligne de transport 12 dont une vanne 48 assure le contrôle du débit.

Les particules de solides inertes et le catalyseur arrivent dans l'enceinte 13a où sont réalisés simultanément la séparation des deux populations de particules, en fonction de leur taille et de leur masse, la régénération du catalyseur ainsi que l'oxydation du coke déposé sur les particules de solides inertes. Cette enceinte 13a comprend au moins deux compartiments 50 adaptés à créer des niveaux thermiques différents et dont le dernier assure le stockage des particules inertes. Le compartimentage est réalisé au moyen de parois par exemple de plaques en réfractaire 15 posées de manière sensiblement perpendiculaire sur la base de l'enceinte. Les particules de solides s'écoulent ainsi en cascade depuis le compartiment alimenté par la ligne 12 équipée d'une vanne 48 et d'un siphon fluidisé 47 jusqu'au compartiment où sont extraites les particules de solides inertes par une ligne 16 munie d'une vanne 5 et d'un siphon fluidisé 48 qui assure le transfert des particules de solides inertes dans la zone de vaporisation 1a du réacteur. Un compresseur 17 fournit du gaz comburant (air par exemple) par une ligne 20a à au moins un diffuseur 19 du régénérateur 13a. Dans chaque compartiment, on n'introduit qu'une partie de l'air nécessaire à l'oxydation complète du coke déposé sur les particules inertes et à la régénération du catalyseur. De cette façon, la température des particules de solides inertes monte par palier jusqu'au point d'extraction (extrémité de la ligne 16 dans l'enceinte 13a). Les conditions de fonctionnement (c'est-à-dire principalement la vitesse de fluidisation) sont réglées de façon à avoir un entraînement substantial du catalyseur dans les premiers compartiments afin d'éviter tout séjour du catalyseur à haute température, ce qui nuirait à son activité et accélérerait son vieillissement. Le profil de température dans le régénérateur est réglé de telle façon que la température moyenne du catalysateur entraîné soit sensiblement proche de la température de réinjection dans la zone de craquage 1b. Un second compartimentage peut être réalisé avec des parois 15a par exemple des plaques suspendues au plafond de l'enceinte 13a et plongeant dans chaque compartiment fluidisé 50 et permet d'isoler les atmosphères gazeuses surmontant chacun des compartiments définis par les parois 15a, évitant ainsi un mélange des particules de catalyseur entraînées au-dessus de chacun des compartiments. Ce compartimentage permet en outre de récupérer d'une part des effluents de régénération combustibles au-dessus des compartiments opérant à basse température et en défaut d'oxygène ou d'air, et des effluents de régénération non combustibles au-dessus du ou des compartiments opérant à haute température où se réalise l'extraction des particules de solides inertes. On évite également les problèmes que pose la post-combustion de l'oxyde de carbone dans l'espace surmontant les lits de particules puisqu'on peut séparer une zone réductrice (compartiment(s) 50 à basse température) d'une zone oxydante (compartiment (s) 50 à haute température). Les effluents de régénération passent par les cyclones 14 et sont évacués par la ligne 21.

Les particules de catalyseur captées par au moins un cyclone 14 placé dans chacun des espaces défini par les parois 15a sont dirigées vers une enceinte de stockage 13-b opérant en lit fluidisé et alimentant la zone de craquage 1b équipée d'une vanne 7 et d'un siphon fluidisé 46 par l'intermédiaire de la ligne 23. Cette enceinte 13b peut comporter également, suivant un autre mode de réalisation, des moyens de régénération supplémentaires si la régénération s'est avérée insuffisante au niveau de l'enceinte 13a. Par ailleurs pour renforcer l'écart entre les températures T'_1 et T'_2 des deux populations de particules, on peut envisager un préchauffage de l'air de combustion (gaz comburant) des compartiments chauds de l'enceinte 13a par passage de cet air dans le lit de catalyseur. Selon ce mode de réalisation particulier, l'air froid peut être introduit au moyen du diffuseur 24 généralement situé à la base de l'enceinte 13b et alimenté par une ligne 20b reliée au compresseur 17, peut se réchauffer en traversant le lit fluidisé contenu dans l'enceinte 13-b, peut être débarrassé des particules entraînées par les cyclones 25 et peut enfin être introduit dans le ou les compartiments "chauds" de l'enceinte 13a par les diffuseurs 19.

Suivant un autre mode de réalisation, on peut renforcer la différence de température dans les deux régénérateurs par tout autre moyen, notamment par l'implantation d'au moins une surface d'échange, de type connu et non représenté sur la figure, dans le régénérateur de particules catalytiques.

Selon un autre mode de fonctionnement du procédé représenté schématiquement par la figure 2, on peut envisager d'opérer la séparation des deux populations de particules dans une première étape, et ensuite de façon indépendante, la régénération du catalyseur et l'oxydation du coke déposé sur les particules de solides inertes dans une seconde étape.

Le mélange de catalyseur et de particules de solides inertes arrive par la ligne 12 dans une enceinte 26 où est réalisée la séparation des deux populations de particules en lit fluidisé. Cette séparation peut s'effectuer par entraînement du catalyseur au-dessus du lit fluidisé, par ségrégation

au sein même du lit fluidisé ou par combinaison des deux processus. La figure 2 représente par exemple un dispositif schématique de séparation par entraînement. Les grains de catalyseur entraînés sont captés par au moins un cyclone 27 et dirigés vers le régénérateur 28 par la ligne 29 tandis que les fumées sont évacuées par la ligne 27a. Les particules de solides inertes qui constituent le lit fluidisé, sont dirigées vers le régénérateur 30 par la ligne 31. L'enceinte de séparation 26 peut être compartimentée comme l'enceinte 13a décrite précédemment de façon à améliorer d'un compartiment à l'autre la séparation des deux populations de particules. Elle est alimentée avec de la vapeur ou des fumées issues de l'un ou l'autre des régénérateurs 28 ou 30. Ces régénérateurs 28 et 30 sont alimentés en air ou en gaz contenant de l'oxygène par les lignes 32 et 33 respectivement. Les fumées produites par la régénération quittent les deux enceintes 28 et 30 par les lignes 34 et 35 après avoir été dépoussiérées par les cyclones 36 et 37.

Les particules de solides inertes sont réchauffées à un niveau thermique supérieur à celui du catalyseur car leur contenu en coke est plus important puisqu'elles ont fixé la quasi totalité du coke potentiel contenu dans la charge. Pour accentuer l'écart de température entre les deux populations, on peut par exemple procéder à un préchauffage de l'air du régénérateur 30 par passage de cet air dans le régénérateur 28 au travers du lit fluidisé comme cela a déjà été décrit précédemment. Le catalyseur et les particules de solides inertes retournent ensuite dans le réacteur 1 par les lignes 23 et 16 équipées respectivement des vannes de réglage des débits de particules 7 et 5 et de siphons fluidisés 46 et 45.

Pour entretenir la fluidisation aussi bien des particules de solides que du catalyseur, au moins une arrivée de vapeur de fluidisation peut être introduite sur les diverses lignes, par exemple l'injection 54 sur la ligne 12, l'injection 52 sur la ligne 23 et l'injection 53 sur la ligne 16.

L'invention a été illustrée par la figure 1 représentant un mode de réalisation particulier avec un réacteur ascendant mais il est possible de réaliser dans le même esprit un réacteur où la circulation des types de particules et de la charge est descendante.

Revendications

1. Procédé de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée présentant une valeur de carbone Conradson élevée et renfermant des matériaux résiduels dans une zone réactionnelle en lit fluide dans laquelle on introduit à des températures différentes T'_2 et T'_1 deux types de particules de granulométrie différente à deux niveaux différents de la zone réactionnelle, craterisé en ce qu'on introduit dans une première portion de la zone réactionnelle appelée zone de vaporisation, ladite charge, un gaz vecteur et un premier mélange d'une majeure partie de particules de solides sensiblement inertes et d'une mineure partie de particules catalytiques distinctes des particules de solides sensiblement inertes, à une température T'_2 comprise entre 650°C et 1200°C, lesdites particules de solides sensiblement inertes ayant une surface spécifique inférieure à $50m^2/g$, une activité de craquage au plus égale à environ 15%, une granulométrie comprise entre 100 et 2000 micromètres (100-2000 x 10^{-6}m) et une masse volumique comprise entre $2000kg/m^3$ et $6000kg/m^3$ et lesdites particules catalytiques ayant une activité de craquage supérieure à 20%, une granulométrie comprise entre 10 et 100 micromètres (10-100 x 10^{-6}m) et une masse volumique comprise entre $600kg/m^3$ et $1800kg/m^3$, on fait s'écouler dans ladite première portion de la zone réactionnelle ledit premier mélange de particules avec la charge et le gaz vecteur, de façon à vaporiser sensiblement toute la charge et à la débarrasser d'au moins une partie des matériaux résiduels dans des conditions de craquage minimum, on introduit l'effluent total de la première portion de la zone réactionnelle dans une seconde portion de ladite zone, continue à ladite première portion et appelée zone de craquage, on introduit simultanément à l'entrée de ladite seconde portion un second mélange d'une majeure partie de particules catalytiques et d'une mineure partie de particules de solides sensiblement inertes définies ci-dessus, ledit second mélange étant introduit à une température T'_1 inférieure à ladite température T'_2 et comprise entre 300 et 750°C, on fait circuler à co-courant dans ladite zone de craquage le mélange dudit effluent total de la première portion de la zone réactionnelle avec ledit second mélange de particules, on récupère des effluents de craquage d'une part et les particules de solides et les particules catalytiques d'autre part, qui contiennent au moins en partie un résidu de craquage, on sépare les particules de solides et les particules catalytiques des effluents de craquage, on récupére lesdits effluents, on soumet lesdites particules de solides et catalytiques résultant de l'étape de séparation desdits effluents à au moins une étape de séparation de particules et à au moins une étape de régénération en lit fluidisé, on récupère séparément une fraction contenant la majeure partie des particules de solides et une fraction contenant la majeure partie des particules catalytiques et l'on recycle au moins en partie, lesdites particules de solides sensiblement inertes dans la zone de vaporisation et lesdites particules catalytiques dans la zone de craquage de ladite zone réactionnelle.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge et la majeure partie des particules de solides sont introduites à la base de la zone de vaporisation.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel les particules de solides sont choisies dans le groupe formé par la calcite, la dolomie, le calcaire, la bauxite, la baryte, la

chromite, la magnésie, la perlite, l'alumine et la silice de faible surface spécifique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la zone de vaporisation présente une longueur L et un diamètre interne D tels que le rapport L/D est compris entre 2 et 30.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on augmente la vitese des particules dudit premier mélange dans la partie supérieure de ladite zone de vaporisation.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on introduit ledit premier mélange de particules dans la zone de vaporisation et ledit second mélange de particules dans la zone de craquage dans des conditions de rapport de débit massique et de pourcentage massique telles que la proportion desdites particules catalytiques dans la zone de craquage représente environ de 4,6 à 55 % en poids du mélange total ainsi constitué et avantageusement de 25 à 55 % en poids.

7. Appareil de craquage catalytique pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1 comportant (fig. 1) :

- un réacteur (1) qui est une conduite de forme allongée tubulaire et sensiblement verticale comprenant une zone de vaporisation (1a) de longueur L et de diamètre interne D tels que le rapport L/D est compris entre 2 et 30 et une zone de craquage (1b) continue à ladite zone de vaporisation,
- des moyens d'entrée (3) d'une charge liquide ou gazeuse connectés à l'extrémité dudit réacteur dans la zone de vaporisation (1a) et contenant des moyens de pulvérisation de ladite charge dans ledit réacteur, qui confèrent à la charge un écoulement de haut en bas, ou de bas en haut dans le réacteur,
- des moyens d'entrée (4) de particules de solides, dans la zone de vaporisation (1a), connectés à ladite extrémité du réacteur et conférant à ces particules de solides un mouvement d'écoulement dirigé de haut en bas ou de bas en haut dans le réacteur,
- des moyens d'entrée (6) de particules en majeure partie catalytiques (1) dans la zone de craquage (1b), connectés audit réacteur (1) en aval des moyens d'entrée (4) des particules en majeure partie de solides, lesdits moyens d'entrée (6) étant adaptés à réaliser un écoulement desdites particules en majeure partie catalytiques dans la direction de l'écoulement des particules de solides et de la charge,
- des moyens de séparation par strippage (8, 9, 10) de l'effluent réactionnel de craquage d'une part et des particules de solides et catalytiques d'autre part, reliés audit réacteur (1) à l'extrémité opposée à celle où sont connectés lesdits moyens d'entrée (3) de la charge,
- des moyens de sortie (22) de l'effluent réactionnel reliés auxdits moyens de séparation (8, 9, 10),
- des moyens de transport (12) des particules de solides et catalytiques, soit vers au moins un moyen de séparation et de régénération (13a) des particules de solides et des particules catalytiques puis vers au moins une enceinte de stockage (13b) des particules catalytiques au moins en partie régénérées, soit vers au moins un moyen de séparation (26 fig.2) des particules de solides des particules catalytiques puis vers au moins un moyen de régénération des particules de solides (30 fig.2) et au moins un moyen de régénération des particules catalytiques (28 fig.2),
- soit des moyens de séparation gaz-particules et sortie des fumées (14,21) reliés au moyen de régénération (13a), soit des moyens de séparation gaz-particules et sortie des fumées (fig.2, 34, 35, 36 et37) reliés respectivement audit moyen de régénération des particules catalytiques (28 fig. 2) et audit moyen de régénération de particules de solides (30, fig.2),
- des moyens de recyclage (7, 23, 46) des particules en majeure partie catalytiques au moins en partie vers lesdits moyens d'entrée (6), lesdits moyens de recyclage étant reliés soit à l'enceinte de stockage (13b), soit au moyen de régénération (28) et
- des moyens de recyclage (5,16,45) des particules en majeure partie de solides au moins en partie vers lesdits moyens d'entrée (4), les moyens de recyclage étant reliés soit au régénérateur (13a), soit au moyen de régénération (30).

8. Appareil selon la revendication 7 dans lequel réacteur (1) comprend au moins un étranglement (2) interposé entre les moyens d'entrée (4) des particules de solides et les moyens d'entrée (6) des particules catalytiques, à la partie supérieure de la dite zone de vaporisation.

9. Appareil selon l'une des revendications 7 et 8 dans lequel l'enceinte de stockage (13b) comporte des moyens de régénération comprenant au moins à la base de ladite enceinte au moins un moyen d'alimentation (24) en gaz comburant.

10. Appareil selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel l'enceinte de stockage (13b) comporte des moyens de cyclonage (25) du gaz comburant avant son passage dans un second moyen d'alimentation (19).

11. Appareil selon l'une des revendications 7 à 10 dans lequel les moyens de recyclage (5, 16, 45) des particules de solides comportent une vanne (5) reliée aux moyens d'entrée (4) et un siphon fluidiisé (45) interposé entre ladite vanne (5) et le moyen de régénération (13a ; fig.2, 30).

12. Appareil selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel les moyens de recyclage (7,23,46) des particules catalytiques comportent une vanne (7) reliée au moyen d'entrée (6) et un siphon fluidisé (46) interposé entre ladite vanne 7 et soit l'enceinte de stockage (13b) soit le moyen de régénération (32 fig.2).

13. Appareil selon l'une des revendications 7 à 12 dans lequel le moyen de régénération (13a) comprend au moins deux compartiments et au

moins un moyen de réglage de la vitesse de fluidisation dans lesdits compartiments.

14. Appareil selon l'une des revendications 7 à 13 dans lequel le réacteur (1) est ascendant.

FIG.1

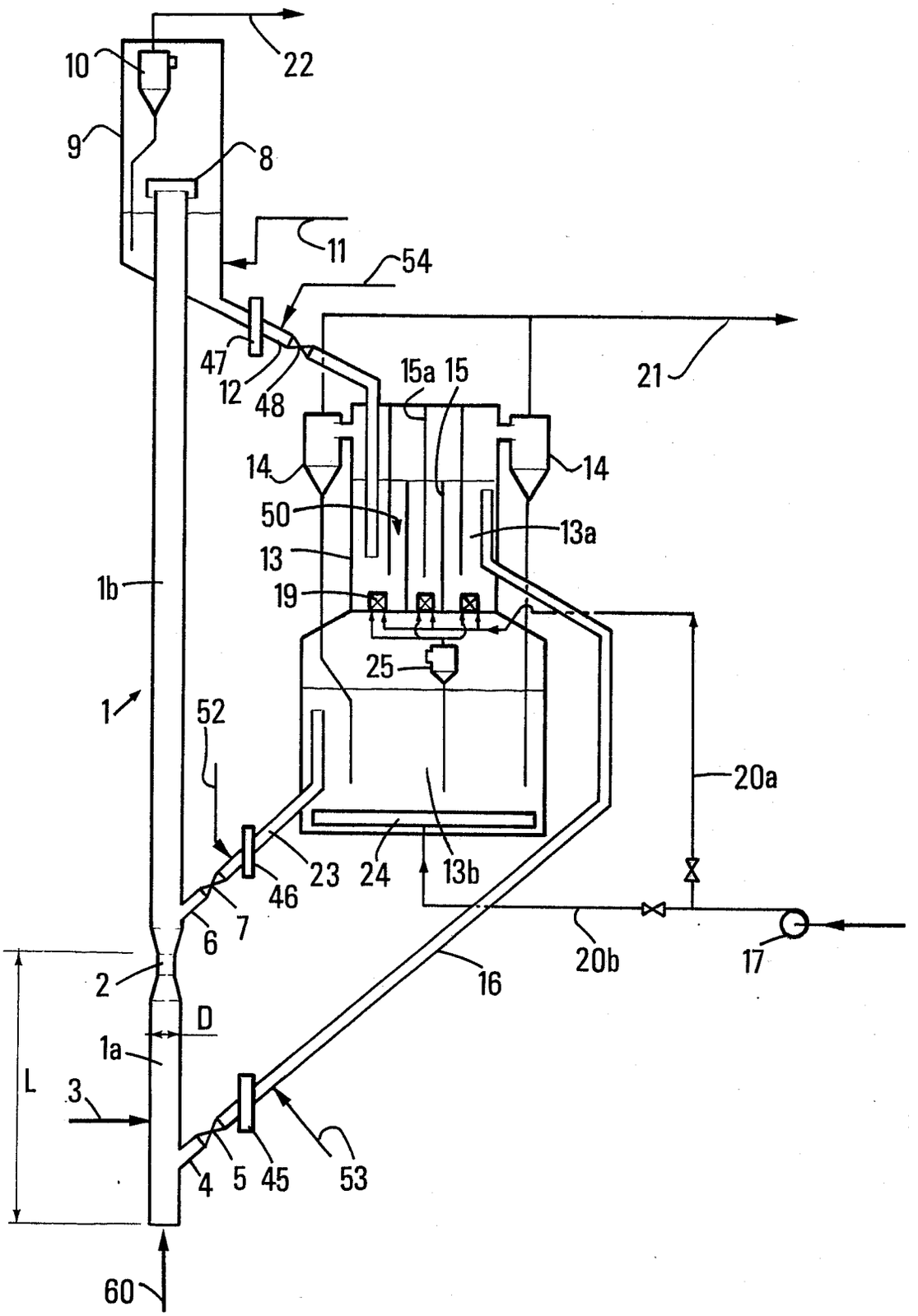
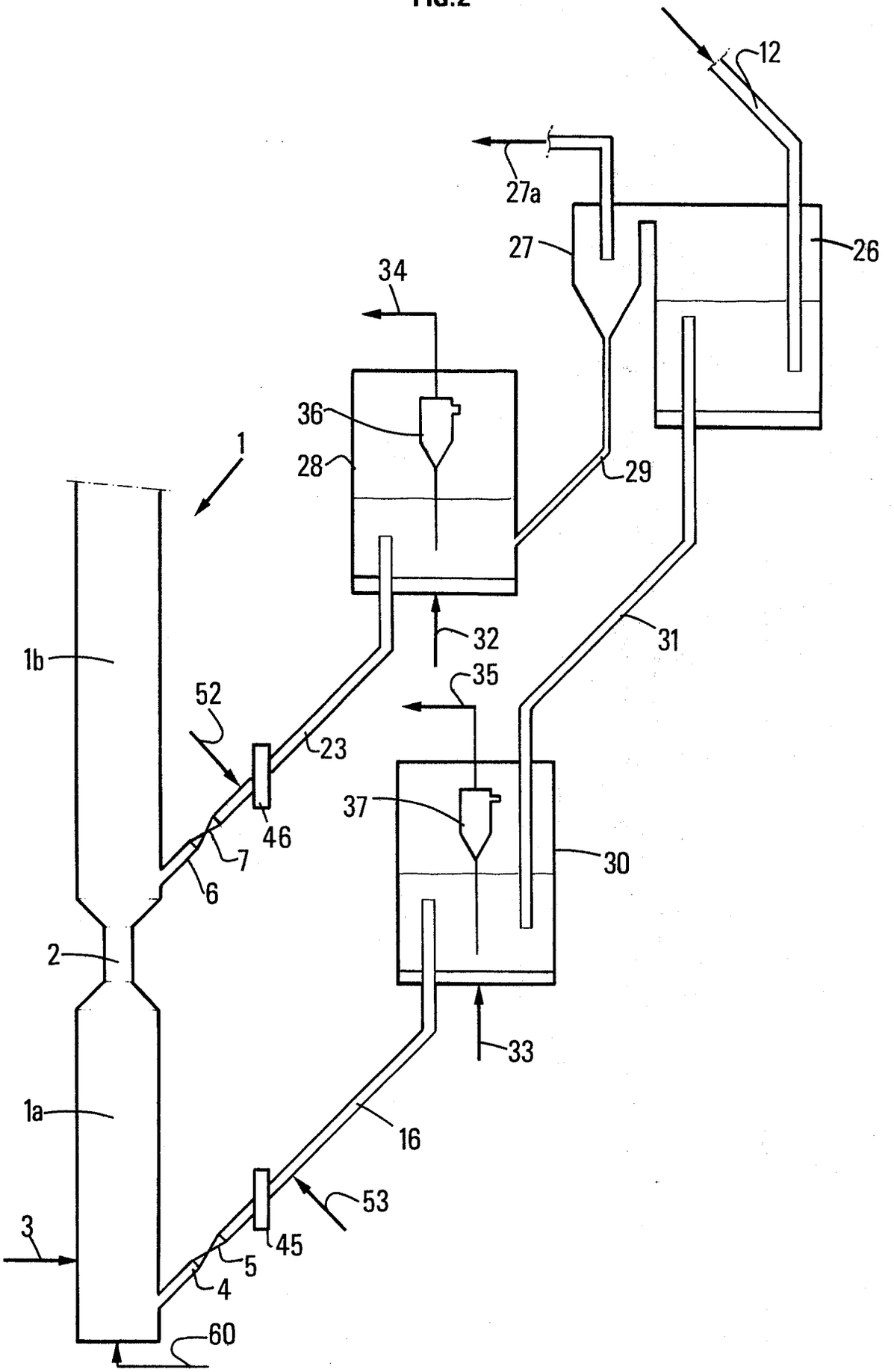

10
22
9
8
11
54
47
12
48
15a
15
21
14
14
50
13a
13
1b
19
25
1
52
20a
23
24
13b
46
7
6
20b
17
2
16
D
1a
L
3
4
5
45
53
60

FIG.2


12
27a
27
26
34
36
28
29
1
1b
32
31
35
52
23
37
46
7
6
30
2
33
1a
16
53
3
45
5
4
60

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 40 2781

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D,X	EP-A-0 127 285 (MOBIL OIL) * Figure 1; revendications 1-8; page 10, dernier paragraphe; page 11, dernier paragraphe *	1,2,4-14	C 10 G 11/18 B 01 J 8/32
Y		3	
D,Y	US-A-3 380 911 (OWEN) * Figure; revendications 1-6; colonne 3, lignes 44-68; colonne 5, lignes 12-23 *	3	
D,A	US-A-4 243 514 (BARTHOLIC) * Revendications *		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

C 10 G
B 01 J

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	01-02-1988	MICHIELS P.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)