(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 818 637**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 16726**

(51) Int Cl[7] : **C 07 C 7/167,** C 07 C 11/167, 5/09

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 21.12.00.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 28.06.02 Bulletin 02/26.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE* — FR.

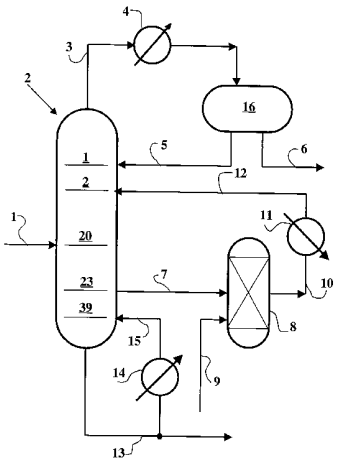
(72) **Inventeur(s) :** PINAULT MATHIEU, COUPARD VINCENT et BOYER CHRISTOPHE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :**

(54) PROCEDE DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES C4 COMPORTANT DU BUTADIENE ET DES COMPOSES ACETYLENIQUE COMPRENANT DES ETAPES DE DISTILLATION ET D'HYDROGENATION SELECTIVE.

(57) On décrit un procédé de traitement d'une charge à 4 atomes de carbone qui contient des composés diéniques et une mineure partie de composés acétyléniques. On soutire latéralement (7) une partie du fluide circulant dans une zone (2) de distillation qui est enrichie en composés acétyléniques, de préférence dans la zone d'épuisement, on réalise une étape d'hydrogénation sélective dans une zone (8) d'hydrogénation externe à la zone de distillation. L'effluent (12) d'hydrogénation produit est recyclé dans la zone de rectification. On récupère en tête (3) une coupe C4 comportant le butadiène et appauvrie en composés acétyléniques et en fond (13) une coupe C5 enrichie en oligomères.



FR 2 818 637 - A1

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone par molécule, fortement insaturés. Elle s'applique en particulier à la purification d'une coupe oléfinique contenant du butadiène en majeure partie, notamment du butadiène 1,3, produit hautement valorisable en tant que matière première des élastomères.

Cette coupe contient aussi des impuretés acétyléniques, du vinylacétylène (VAC), de l'éthylacétylène (ETAC), à hauteur généralement de 1 à 2 % qui créent des dysfonctionnements dans les procédés de polymérisation dus à la présence de gommes que ces composés ont tendance à créer et qui doivent donc être éliminés.

Pour éliminer les composés acétyléniques, il est connu de les hydrogéner en présence d'un catalyseur contenant un métal noble du groupe VIII du tableau périodique des éléments, seul ou avec des promoteurs, déposé sur un support tel que l'alumine ou la silice.

C'est ainsi que dans les principaux procédés d'hydrogénation des composés acétyléniques, il se forme des oligomères (principalement des dimères et des trimères) dans le réacteur d'hydrogénation qu'il faut ensuite séparer du butadiène.

Le réacteur d'hydrogénation peut être installé en amont de la colonne de débutanisation. Dans ces conditions, le rapport de compositions acétyléniques sur butadiènes est très faible dans la charge et l'hydrogénation sélective de ces composés est difficile à effectuer entraînant des pertes en butadiène relativement élevées.

Selon une autre variante de l'art antérieur, la charge à traiter peut être introduite dans un débutaniseur. Les composés C4 et acétyléniques sont récupérés en tête du débutaniseur, puis hydrogénés dans un réacteur. L'effluent d'hydrogénation est distillé à nouveau dans une autre colonne de distillation. La coupe C4 purifiée est récupérée en tête de colonne de distillation alors que les oligomères obtenus en fond de ladite colonne sont récupérés. Certes, les composés acétyléniques ont été concentrés dans le débutaniseur puisque les C5 ont été séparés en fond mais le procédé global nécessite une colonne supplémentaire de distillation, ce qui augmente les coûts d'investissement et de fonctionnement. De plus, le rapport acétyléniques sur butadiènes est inchangé par rapport à la variante précédente.

Par ailleurs, le brevet US 5 866 734 décrit un procédé d'hydrogénation d'une coupe C4 oléfinique contenant majoritairement du butadiène et des composés acétyléniques de façon

à hydrogéner de manière sensiblement totale les composés à doubles liaisons multiples et triples liaisons sans perte d'hydrocarbures insaturés à une double liaison, la réaction pouvant avoir lieu dans une colonne de distillation catalytique.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur.

Un autre objet est d'hydrogéner sélectivement les composés acétyléniques contenus dans une coupe C4 en présence d'hydrogène sans pour autant entraîner des pertes en butadiènes trop importantes et à un coût le plus faible possible. Un autre objet est de purifier une coupe très riche en butadiène tout en minimisant au maximum les pertes en butadiène liées à la distillation et l'hydrogénation de ladite coupe.

De manière précise, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone par molécule, ladite charge comportant des composés diéniques et principalement du butadiène ainsi que des composés acétyléniques en proportion mineure, ledit procédé comportant une étape de distillation de la charge introduite dans une zone de distillation qui comprend une zone de rectification et une zone d'épuisement et au moins une étape d'hydrogénation des composés acétyléniques dans au moins une zone d 'hydrogénation à au moins un lit catalytique dans des conditions d'hydrogénation appropriées en présence d'un gaz contenant de l'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce que l'on soutire latéralement en phase liquide une partie de la charge circulant dans la zone de distillation enrichie en composés acétyléniques, à la hauteur d'un niveau de soutirage approprié dans la zone de distillation et de préférence dans la zone d'épuisement, on réalise l'étape d'hydrogénation dans la zone d'hydrogénation qui est externe à la zone de distillation, on produit un effluent d'hydrogénation appauvri en composés acétyléniques et enrichi en oligomères et on recycle ledit effluent d'hydrogénation dans la zone de rectification, le procédé étant en outre caractérisé en ce que l'on récupère en tête de la zone de distillation une coupe C4 comportant sensiblement tout le butadiène et appauvrie en composés acétyléniques et en fond de la zone de distillation une coupe C5 enrichie en oligomères.

Par zone de rectification, on entend une zone située au-dessus du niveau d'alimentation en charge de la colonne de distillation.

Par zone d'épuisement, on entend une zone située au-dessous du niveau d'alimentation en charge de la colonne de distillation.

La charge peut être un effluent de vapocraquage qui contient en majorité des hydrocarbures de 4 à 5 atomes de carbone par molécule et de préférence une majeure partie d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone.

Cette charge selon l'invention peut contenir au moins 20 % poids de butadiènes et de préférence au moins 50 % poids dans la coupe C4 seule. Par ailleurs, elle contient généralement au plus 20 % poids de composés acétyléniques, avantageusement au plus 5 % et de préférence au plus 2,5 % poids.

Selon une caractéristique de l'invention, le débit de soutirage peut être au plus égal à deux fois celui de la charge introduite dans la colonne, avantageusement au plus égal à 1,5 fois celui de la colonne. C'est en soutirant de la zone d'épuisement un débit de fluide liquide sensiblement égal à celui de la charge introduite dans la colonne que l'on obtient les meilleurs résultats.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé, la charge peut être introduite à un niveau correspondant sensiblement au milieu de la colonne de distillation, le niveau de soutirage latéral peut être situé en dessous dudit milieu de la colonne à une hauteur correspondant à moins de cinq plateaux théoriques et on recycle l'effluent d'hydrogénation au-dessus du milieu de la colonne, à un niveau correspondant au plus à la hauteur des cinq premiers plateaux théoriques.

On pourra déterminer par des mesures chromatographiques appropriées le rapport des concentrations des composés acétyléniques sur butadiène et soutirer latéralement le fluide lorsque ce rapport, sur le plateau considéré de la colonne, est sensiblement le plus élevé et avantageusement supérieur à celui de la charge.

Au niveau de la réinjection du produit de la réaction d'hydrogénation, il est avantageux de réinjecter ce flux le plus haut possible dans la colonne par rapport au niveau de soutirage afin de créer un reflux interne dans la colonne et donc d'augmenter son pouvoir de séparation.

L'augmentation de température liée à l'hydrogénation est en général faible car la quantité de produits hydrogénés est très faible. Néanmoins, il peut être avantageux de contrôler l'exothermicité de l'étape d'hydrogénation et la température de l'effluent d'hydrogénation en

amont du niveau de recyclage dans la zone de rectification de la colonne, d'autant plus qu'il est préférable de réintroduire le fluide en haut de la colonne à une température sensiblement égale à celle du plateau de réintroduction, de façon à ne pas perturber la colonne de distillation.

Les conditions opératoires de la colonne de distillation sont habituellement les suivantes :

- Nombre de plateaux théoriques : 20 à 50, de préférence 35 à 45
- Pression absolue : 4 à 10 bar (1 bar = 10^5 Pa)
- Température de tête : 25 à 70 °C, de préférence 30 °C à 50 °C
- Température de fond : 80 à 150 °C, de préférence 90 °C à 125 °C

On opère, en règle générale, le réacteur d'hydrogénation dans les conditions suivantes :

- Pression absolue : 2 à 70 bar (1 bar = 10^5 Pa), de préférence 5 à 15 bar
- Température : 30 à 60 °C, de préférence 35 à 45 °C
- Vitesse spatiale 3 à 10 h-1, de préférence 4 à 8 h-1.

La vitesse spatiale représente le volume de catalyseur divisé par le volume liquide de charge fraîche mesuré à 15 °C.

- Rapport H_2/composés acétyléniques (mole/mole) : 0,5 – 3, de préférence 1,0 à 1,1
- Catalyseur : soit le nickel ou une masse de captation contenant du cuivre, soit un métal noble du groupe VIII, de préférence le palladium, stabilisé par au moins un métal Au, Ag, Sn, par exemple, dans une proportion de 0,01 à 1 % poids de métal par rapport au poids total du catalyseur. Ledit rapport H_2/composés acétyléniques sera ajusté en fonction des spécifications requises pour l'effluent de tête de la colonne de distillation.

L'invention sera mieux comprise au vu de la figure suivante, illustrant un mode de réalisation préféré de manière schématique.

Une charge 1 hydrocarbonée comprenant une coupe C4 issue d'un vapocraqueur et contenant 50 % environ de butadiènes et 1 à 2 % par rapport à la coupe C4 seule de composés acétyléniques est introduite dans une colonne 2 de distillation appelée débutaniseur. Cette colonne comprenant environ 40 plateaux théoriques, la charge est introduite au niveau du 20e plateau. En tête de colonne, on récupère par une ligne 3 la fraction C4 contenant du butadiène et environ 1000 ppm de composés acétyléniques. Une partie de cette fraction est réintroduite après condensation 4 et séparation 16, sous forme de

reflux 5 en tête de colonne tandis que l'autre partie est récupérée par une ligne 6 pour un traitement ultérieur, une extraction par solvant par exemple.

Au niveau du 23e plateau de la colonne, on soutire latéralement par une ligne 7 un fluide liquide dont le rapport des concentrations composés acétyléniques/butadiène est sensiblement le plus élevé de la colonne en tenant compte de la dilution d'un facteur 2 par le produit de la réaction, par exemple égal à 0,027 mol/mol.

Ce fluide est introduit dans au moins un réacteur 8 d'hydrogénation alimenté en hydrogène par une ligne 9 dans des conditions de pression partielle qui correspondent sensiblement à la stoechiométrie de l'hydrogénation des composés acétyléniques. Ce réacteur contient un lit fixe à écoulement descendant (introduction par le haut du réacteur de la charge liquide) de catalyseur d'hydrogénation qui peut être du palladium stabilisé par de l'or sur un support d'alumine gamma. L'effluent d'hydrogénation est recueilli par une ligne 10, refroidi dans un échangeur 11 et recyclé dans le 4e plateau théorique, par exemple de la zone de rectification de la colonne, à une température sensiblement égale à celle de ce 4e plateau.

Cet effluent contient notamment les composés oléfiniques présents initialement dans la charge, les butadiènes qui n'ont sensiblement pas été hydrogénés ainsi que les oligomères produits dans la zone d'hydrogénation. Ces composés oligomères qui sont des produits lourds sont recueillis en fond de colonne par une ligne 13 ainsi que les hydrocarbures à 5 atomes de carbone par molécule de la charge. Une partie est utilisée pour être introduite dans un rebouilleur 14 et recyclée en bas de la colonne par une ligne 15.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Une charge C4 + C5 de vapocraquage dont la composition est décrite dans le tableau 1 est introduite dans le dispositif décrit selon la figure, à sa température de bulle.

TABLEAU 1

Phase Pourcentages massiques	Charge Liquide	C4 Coupe de tête Liquide	C5 Coupe de fond Liquide
PROPANE	0,01	0,01	-
PROPADIENE	0,01	0,01	-
PROPYNE	0,02	0,02	-
IBUTANE	0,27	0,38	-
ISOBUTENE	13,66	19,22	-
1BUTENE	9,06	14,40	0,01
1,3BUTADIENE	32,52	44,51	0,04
NBUTANE	3,53	4,96	0,02
TRANS2BUTENE	4,26	6,66	0,06
CIS2BUTENE	2,00	3,11	0,10
VAC	0,73	0,03	0,05
1BUTYNE (ETAC)	0,20	0,07	0,06
1,2BUTADIENE	0,40	0,31	0,15
ISOPENTANE	1,67	0,44	4,68
2METHYL1BUTENE	3,21	0,73	9,27
ISOPRENE	9,52	1,86	28,23
PENTANE	3,33	0,62	9,96
TRANS2PENTENE	1,43	0.26	4,29
PENTADIENE	3,33	0.44	10,39
CYCLOPENTADIENE	9,76	1,81	29,18
CYCLOPENTENE	0,48	0,07	1,49
CYCLOPENTANE	0,60	0,07	1,89
1,5ETHYLCYCLOHEXADIENE	-	-	0,10
1,2,3TRIMETHYLINDENE	-	-	0,02

Le niveau d'alimentation de la charge dans la colonne, le niveau de soutirage latéral et le niveau de recyclage de l'effluent hydrogéné sont habituellement choisis afin d'obtenir 1000 ppm poids d'acétyléniques dans la coupe C4 tout en minimisant la perte en butadiène 1,3. Cette charge est introduite au niveau du 20e plateau théorique de la colonne.

La colonne a pour but de séparer la coupe C4 des autres hydrocarbures.

Les conditions opératoires de la colonne ont été fixées aussi proches que possible de celles d'une colonne industrielle. C'est-à-dire :

Nombre de plateaux théoriques : 40 (50 à 60 plateaux réels).

Pression de service : 5 bar abs en tête, 5,3 bar abs en fond.

Température de service : 45 °C en tête, 95 °C en fond.

Les spécifications de la colonne sont les suivantes :

- Taux de reflux massique liquide/distillat = 1,2
- Teneur en C4 dans la coupe C5 : 0,5 %

Alimentation au point de bulle (56 °C), Pression = 6 bar abs, débit = 30 T/h.

On soutire latéralement au niveau du 23e plateau théorique un effluent liquide dont le rapport composés acétyléniques/butadiènes est égal à 0,027 mol/mol Le débit de soutirage est égal au débit de la charge.

Cet effluent est introduit dans le réacteur d'hydrogénation catalytique qui est opéré dans les conditions suivantes, en présence d'hydrogène :

Pression absolue : 5 bar

Température : 40 °C en entrée

Vitesse spatiale : 4 h^{-1}

Débit d'hydrogène : 30 kg/h

Catalyseur = Palladium 2000 ppm et Or 800 ppm (LD 277® Procatalyse)

L'effluent d'hydrogénation est recyclé dans la zone de rectification de la colonne au niveau du 4e plateau théorique. Les hydrocarbures en C5 ainsi que les oligomères produits lors de la réaction d'hydrogénation sont en majeure partie récupérés en fond de colonne.

En tête de colonne, on récupère les hydrocarbures en C4 dont la composition est donnée dans le tableau 1 (coupe de tête) tandis qu'en fond de colonne, on récupère une coupe C5 contenant des oligomères.

Taux de conversion : le taux de conversion d'un produit représente la quantité de produit (en masse) qui a disparu.

Ex. : Taux de conversion du VAC = 0,95 , calculé selon la relation :

$$1-(\text{Masse de VAC})_{\text{sortie en tête de colonne}} / (\text{Masse de VAC})_{\text{entrée}} = 0,95$$

C'est le taux de conversion observé.

Pertes en butadiène : les pertes en butadiène représentent la quantité de butadiène qui n'est pas récupérée en tête de colonne, c'est-à-dire le butadiène qui est hydrogéné en butène au niveau du réacteur plus le butadiène qui est perdu en fond du débutaniseur dans la coupe C5.

Les pertes en butadiène 1,3, l'isomère à intérêt commercial, sont de 2,7 % tandis que la teneur en composés acétyléniques dans la coupe de tête est de 1000 ppm, ce qui correspond à un taux de conversion du composé vinylacétylène de 0,95.

Exemple 2 : (comparatif)

On reprend l'exemple 1 dans des conditions identiques mais au lieu de soutirer partiellement un effluent de la colonne, de la zone d'épuisement vers la zone de rectification, on le soutire de la zone de rectification (10^{e} plateau) et on recycle l'effluent dans la zone de rectification (7^{e} plateau). Le débit de soutirage est fixé à 20 T/h, le taux de conversion du VAC à 0,9.

Dans cette configuration, la teneur en composés acétyléniques dans la coupe C4 recueillie en tête est d'environ 3000 ppm et les pertes en butadiène sont d'environ 2 %.

Exemple 3 : (comparatif)

On reprend l'exemple 1 dans des conditions identiques mais au lieu de soutirer partiellement un effluent de la colonne, de la zone d'épuisement vers la zone de rectification, on le soutire de la zone d'épuisement (35^{e} plateau) et on le recycle après hydrogénation au 32^{e} plateau, dans la zone d'épuisement.

La teneur en butadiène à l'entrée du réacteur d'hydrogénation étant très faible (inférieure à 1 %), les pertes sont donc négligeables.

En revanche, la teneur en composés acétyléniques en tête de colonne est très élevée, (supérieure à 8000 ppm). Tous les composés acétyléniques rentrant dans la colonne au niveau de l'alimentation (20^{e} plateau) et partant dans la zone de tête ne sont pas hydrogénés par un tel dispositif.

REVENDICATIONS

1 – Procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone par molécule, ladite charge comportant des composés diéniques et principalement du butadiène ainsi que des composés acétyléniques en proportion mineure, ledit procédé comportant une étape de distillation de la charge introduite dans une zone de distillation qui comprend une zone de rectification et une zone d'épuisement et au moins une étape d'hydrogénation des composés acétyléniques dans au moins une zone d 'hydrogénation à au moins un lit catalytique dans des conditions d'hydrogénation appropriées en présence d'un gaz contenant de l'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce que l'on soutire latéralement en phase liquide une partie de la charge circulant dans la zone de distillation enrichie en composés acétyléniques, à la hauteur d'un niveau de soutirage approprié dans la zone de distillation et de préférence dans la zone d'épuisement, on réalise l'étape d'hydrogénation dans la zone d'hydrogénation qui est externe à la zone de distillation, on produit un effluent d'hydrogénation appauvri en composés acétyléniques et enrichi en oligomères et on recycle ledit effluent d'hydrogénation dans la zone de rectification, le procédé étant en outre caractérisé en ce que l'on récupère en tête de la zone de distillation une coupe C4 comportant sensiblement tout le butadiène et appauvrie en composés acétyléniques et en fond de la zone de distillation une coupe C5 enrichie en oligomères.

2 – Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge est un effluent de vapocraquage qui contient en majorité des hydrocarbures de 4 à 5 atomes de carbone par molécule et de préférence une majeure partie d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone.

3 – Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la teneur en butadiènes dans la charge est au moins égale à 20 % poids et de préférence égale à 50 % poids.

4 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la charge contient au plus 20 % poids de composés acétyléniques, avantageusement au plus 5 % et de préférence au plus 2,5 %.

5 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le débit de soutirage est au plus égal à deux fois celui de la charge, avantageusement au plus égal à une fois et

demie le débit de la charge et de préférence sensiblement égal à celui de la charge introduite dans la zone de distillation.

6 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la charge est introduite à un niveau correspondant sensiblement au milieu de la colonne de distillation, le niveau de soutirage latéral est situé en dessous dudit milieu de la colonne à une hauteur correspondant à moins de cinq plateaux théoriques et on recycle l'effluent d'hydrogénation au-dessus du milieu de la colonne, à un niveau correspondant au plus à la hauteur des cinq premiers plateaux théoriques.

7 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le rapport des concentrations composés acétyléniques / butadiènes au niveau du soutirage latéral est sensiblement le plus élevé.

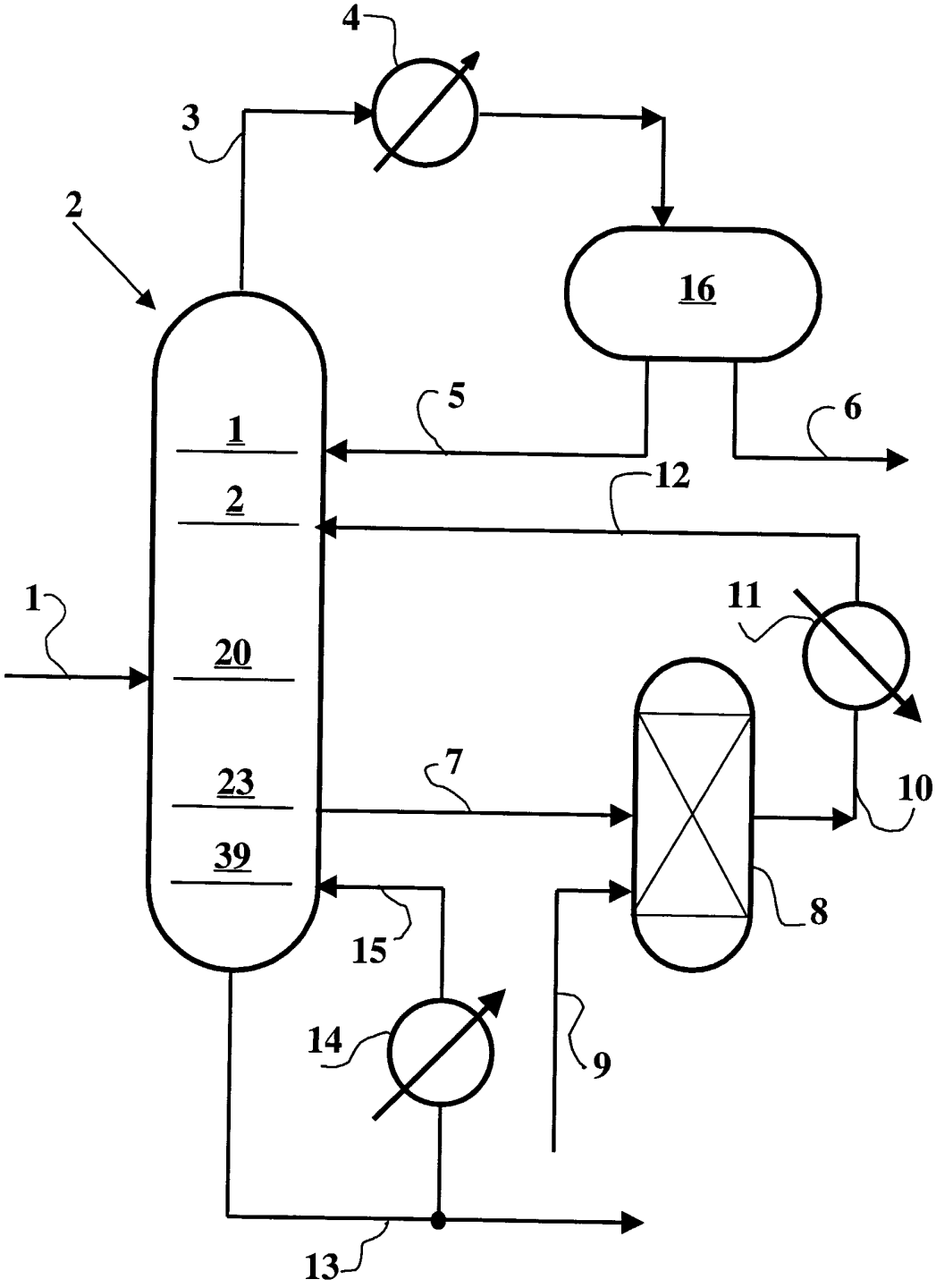
8 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les conditions opératoires de la zone de distillation sont les suivantes :

Nombre de plateaux théoriques : 20 à 50, de préférence 35 à 45
Pression absolue : 4 à 10 bar, de préférence 5 bar
Température de tête : 25 à 70 °C, de préférence 30°C à 50 °C
Température de fond : 80 à 150 °C, de préférence 90 °C à 125 °C

9 – Procédé selon l 'une des revendications 1 à 8 dans lequel les conditions opératoires dans la zone d'hydrogénation sont les suivantes :

Pression absolue : 2 à 70 bar, de préférence 5 à 15 bar
Température : 30 à 60 °C, de préférence 35 °C à 45 °C
Vitesse spatiale 3 à 10 h^{-1}, de préférence 4 à 8 h^{-1}
Rapport H_2 / composés acétyléniques (mole/mole)=0,5 à 3, de préférence 1,0 à 1,1
Catalyseur métal noble du groupe VIII, de préférence le palladium ; 0,01 à 1 % poids stabilisé par au moins un métal du groupe formé par Au, Ag, Sn.

10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on contrôle la température de l'effluent d'hydrogénation en amont du niveau de recyclage dans la zone de rectification de la colonne de distillation.


4
3
2
16
5
6
1
2
12
1
11
20
23
7
10
39
8
15
14
9
13

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

2818637

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 597537
FR 0016726

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 97 24413 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;COSYNS JEAN (FR); LEBAS ETIENNE (FR); DID) 10 juillet 1997 (1997-07-10) * le document en entier * ---	1-10	C07C7/167 C07C11/167 C07C5/09
A	EP 0 273 900 A (LABOFINA SA) 6 juillet 1988 (1988-07-06) * le document en entier * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

C10G
C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
28 août 2001	Michiels, P

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)