(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 780 902**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **98 08924**

(51) Int Cl[7] : **B 01 J 19/10,** B 01 J 10/00, 14/00, 3/00, 3/04, C 02 F 1/46, 1/70, 1/72, C 25 B 1/00, 1/12

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 10.07.98.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 14.01.00 Bulletin 00/02.

(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) :** *L'ELECTROLYSE Société anonyme* — FR et *SENTAGNES DOMINIQUE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** AYMONIER CYRIL, BERDEU BERNARD, CANSELL FRANCOIS et SENTAGNES DOMINIQUE.

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

(74) **Mandataire(s) :** SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS.

(54) PROCEDE DE TRANSFORMATION DE STRUCTURES CHIMIQUES DANS UN FLUIDE SOUS L'ACTION DES ULTRASONS ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE.

(57) La présente invention concerne un procédé de transformation de structures chimiques, c'est-à-dire un procédé pour réaliser des réactions chimiques dans un fluide sous pression et en température, notamment un fluide supercritique, dans lequel ledit fluide est soumis à l'action des ultrasons.

La présente invention concerne également un dispositif pour sa mise en oeuvre.

FR 2 780 902 - A1

PROCEDE DE TRANSFORMATION DE STRUCTURES CHIMIQUES DANS UN FLUIDE SOUS L'ACTION DES ULTRASONS ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de transformation de structures chimiques, c'est-à-dire un procédé pour réaliser des réactions chimiques dans un fluide sous pression et en température, notamment un fluide supercritique, dans lequel ledit fluide est soumis à l'action des ultrasons.

La présente invention concerne également un dispositif pour sa mise en oeuvre.

Le domaine de l'invention peut, de manière générale, être défini comme celui des transformations chimiques, réalisées dans un milieu fluide sous pression et en température, notamment en milieu supercritique. En effet, les fluides supercritiques, en particulier, présentent l'avantage de permettre de mieux contrôler le procédé de transformation, du fait de la mise en oeuvre d'un système monophasé au contraire de la plupart des procédés classiques qui mettent en oeuvre des systèmes polyphasés.

La plupart des procédés réalisés en milieu fluide sous pression et en température, notamment en milieu supercritique présente l'inconvénient de nécessiter, pour mener à bien les transformations et réactions, l'introduction dans le milieu supercritique de divers réactifs, additifs et espèces actives, la plupart du temps depuis l'extérieur de l'enceinte où se déroule la réaction en milieu sous pression et en température,

notamment en milieu supercritique. L'introduction de ces composés nécessite des dispositifs souvent encombrants et coûteux qui, en outre, ne permettent pas une répartition homogène des réactifs et autres, au sein du réacteur sous pression et en température, en particulier supercritique, et donc un contrôle optimal des réactions. C'est en particulier le cas dans les procédés dans lesquels est réalisée l'oxydation de substances en milieu aqueux, où l'air, nécessaire à la réaction est prélevé à pression atmosphérique, puis compressé et, enfin, injecté dans le milieu. La compression de l'air requiert des installations volumineuses et contribue, pour une part importante, au coût élevé du procédé. Par ailleurs, l'oxygène introduit se trouve sous forme moléculaire, et l'on sait que celui-ci est nettement moins actif que l'oxygène sous forme atomique.

De nombreux autres traitements oxydants en milieu fluide sous pression et en température et notamment en milieu supercritique - principalement dans l'eau - ont été étudiés et développés. On peut citer, à ce sujet, le document WO-A-81/00855 qui concerne le traitement de matériaux organiques dans de l'eau supercritique. Les produits obtenus, lors de ce traitement, sont essentiellement du monoxyde et du dioxyde de carbone. Ce document prévoit d'utiliser des métaux capteurs d'hydrogène (Ni, Mo, Co, Pd, Pt) et leurs oxydes, comme catalyseurs du traitement. Ces catalyseurs doivent, de nouveau, être introduits depuis l'extérieur du réacteur supercritique avec les inconvénients qui en découlent.

Des traitements, autres que les traitements mettant en jeu une oxydation en milieu supercritique, sont connus, par exemple, du document EP-A-0 157 339,

qui décrit un procédé permettant de préparer des hydrocarbures, de préférence, saturés à partir de boues de station d'épuration ayant une teneur en eau de 80 à 98,5 %, par traitement de ces boues, à une température de 300 à 600°C et à une pression de 10 à 50 MPa (100 à 500 bars). Les boues, immédiatement après ce traitement à température et pression élevées, ou simultanément à ce traitement, subissent une hydrogénation avec addition d'hydrogène moléculaire, obligatoirement en présence d'un catalyseur. Là, encore, se posent les mêmes problèmes que ceux déjà indiqués plus haut, liés à l'introduction d'additifs extérieurs dans le milieu et à la faible réactivité de l'hydrogène, comme précédemment, de l'oxygène, moléculaire entraînant la présence obligatoire d'un catalyseur supplémentaire.

Le document US-A-5 118 447 concerne un procédé de dénitrification de composés azotés, en particulier, de nitrates et de nitrites présents dans de nombreux effluents aqueux industriels issus, par exemple, de l'industrie chimique, des industries du traitement de surface, des industries des explosifs et des munitions.

Dans ce procédé, il est encore nécessaire d'introduire, dans le milieu, des formates en tant que réducteur des nitrates et des nitrites, avant de se placer dans le domaine supercritique.

Afin de surmonter les problèmes mentionnés ci-dessus, c'est-à-dire d'éliminer les dispositifs volumineux et coûteux de réactifs et d'additifs, d'obtenir une réaction homogène et uniforme dans l'ensemble du volume du réacteur, et de générer des espèces actives plus efficaces, sans catalyseur, ont été développés des procédés dans lesquels l'additif, le réactif, ou l'espèce active essentielle sont générés in

situ par voie électrochimique dans un milieu supercritique.

Ainsi, le document US-A-4 581 105 est il relatif à une cellule électrochimique contenant un électrolyte aqueux qui se trouve dans un état supercritique. L'électrolyte contient au moins une espèce dite « espèce électroactive », qui, lorsqu'un courant est appliqué aux électrodes, réagit pour donner des « produits électrochimiques » solubles dans le fluide supercritique.

Dans les compartiments anodique et cathodique, peuvent être générés, par exemple, de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le document EP-A-0 535 320 concerne un procédé d'oxydation de substances inorganiques et organiques, en particulier, d'effluents aqueux, dans lesquels les effluents sont traités dans un réacteur supercritique comportant une zone d'électrolyse pour générer de l'oxygène.

Les procédés, qui génèrent des espèces actives par électrolyse en milieu supercritique, doivent être mis en oeuvre sur des effluents présentant déjà une conductivité suffisante, donc chargés en sels, ou dans lesquels on rajoute des sels pour leur communiquer la conductivité adéquate. On retrouve alors les problèmes des procédés, décrits plus hauts, concernant l'introduction des additifs. De plus, la présence des sels provoque d'importants problèmes de précipitation et de corrosion dans les réacteurs supercritiques et dans l'ensemble de l'installation. En outre, l'électrolyse requiert des dispositifs complexes et génère enfin des espèces réactives dont la réactivité n'est encore pas suffisante dans bien des cas.

Il existe donc un besoin pour un procédé de transformation de structures chimiques dans un milieu supercritique qui, entre autres, permet de générer in situ les espèces actives, sans introduction depuis l'extérieur de réactifs et additifs, et qui génère une réactivité très élevée, en particulier, supérieure à celle obtenue par électrolyse.

Il existe encore un besoin pour un procédé de transformation de structures chimiques dans un milieu sous pression et en température, notamment supercritique qui soit simple à mettre en oeuvre, et permette le traitement de tout type de fluides, quelle que soit la conductivité et le contenu en sels.

Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus, qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes posés par des procédés de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un procédé de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide sous pression et en température comprenant un solvant, dans lequel ledit fluide est soumis à l'action des ultrasons.

Par fluide sous pression et en température, on entend, généralement, un fluide dont la température et la pression sont supérieures à ses pressions et températures normales, à savoir 25°C et 0,1 MPa (1 bar). Généralement, la température et la pression du fluide, dans le procédé selon l'invention, seront de 50

à 600°C et de 0,5 à 60 MPa (5 à 600 bars). Les conditions opératoires de température et de pression du procédé de l'invention peuvent être définies en fonction de la ou des transformation(s) ou réaction(s) à réaliser. Il est à noter dans ce qui suit que les conditions supercritiques, définies par rapport aux pressions et températures au point critique : Pc et Tc, sont définies par rapport à l'ensemble du fluide. Ce dernier peut être constitué par un ensemble de réactifs, additifs et espèces actives, de ce fait dans le cas où le fluide est constitué d'un mélange complexe, les coordonnées critiques du fluide peuvent être mal connues. Toutefois, en première approximation, pour un tel fluide, on peut considérer que Pc et Tc du fluide sont très voisins des Pc et Tc du solvant majoritairement présent dans le fluide ou du mélange binaire, ternaire, etc., majoritairement présent dans le fluide, et on se référera alors aux coordonnées critiques dudit solvant pour définir le domaine supercritique.

On peut définir généralement, selon l'invention, trois domaines opératoires pour le fluide sous pression et en température :

- un domaine supercritique où la pression et la température sont, respectivement, supérieures à Pc et Tc ;

- un domaine souscritique pour lequel la phase liquide dense n'est pas en équilibre avec une phase gaz, c'est-à-dire tous les gaz sont dissous dans la phase liquide ;

- un domaine souscritique diphasique dans lequel une phase liquide et une phase gaz coexistent en équilibre.

Or, donc, dans toute la suite, le fluide « sous pression et en température » se trouvera généralement dans l'un des trois domaines définis plus haut.

A titre d'exemple, dans le cas où le fluide est un fluide aqueux, l'eau a un point critique défini par Tc = 374°C et Pc = 22,1 MPa, donc si l'on se place dans des conditions supercritiques, la pression du procédé sera supérieure à Pc et la température supérieure à 374°C.

Le procédé de l'invention apporte une solution à l'ensemble des problèmes mentionnés plus haut et répond à tous les besoins indiqués ci-dessus.

Rappelons, tout d'abord, que les ultrasons sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre environ 15 kilohertz et plusieurs centaines de Mégahertz, en dessous de cette plage, on parle de sons audibles ou d'infrasons et, au-delà, on parle d'hypersons. Dans la plage de fréquences ultrasoniques, on définit également les ultrasons de puissance entre 20 kHz et 100 kHz et les ultrasons de haute fréquence entre 1 MHz et 10 MHz. On sait que la production des ultrasons résulte, généralement, de la transformation d'un champ électrique alternatif en une vibration mécanique par l'intermédiaire d'un convertisseur. Le fait de soumettre le fluide à l'action des ultrasons consiste donc, généralement, à transmettre cette vibration mécanique au fluide par une sonde sous la forme d'une onde acoustique. Sous l'action du champ acoustique appliqué, les molécules de liquide vibrent à partir de leur position principale et une pression acoustique se superpose à la pression hydrostatique du milieu. L'expression de la pression dans le milieu est la suivante :

$$P_T = P_H + P_A.\sin(2\pi ft)$$

P_T, P_H et P_A sont respectivement la pression dans le milieu à l'instant t, la pression hydrostatique du milieu et l'amplitude de l'onde acoustique, f est la fréquence et t représente le temps.

Lorsqu'une pression négative est appliquée au milieu ($P_A.\sin(2\pi ft)<<0$), la distance entre les molécules peut dépasser la distance moléculaire critique (distance au-delà de laquelle le liquide « se casse ») ; des vides ou cavités croissent jusqu'à ce que le maximum de pression négative soit atteint. Puis, au cours du cycle de compression ($P_A.\sin(2\pi ft)>>0$), les bulles implosent et libèrent une énergie considérable au milieu. La formation et l'activité des bulles représentent le phénomène de cavitation.

Dans le procédé de l'invention, les ultrasons permettent ainsi de générer in situ des espèces actives. De ce fait, le procédé de l'invention ne présente aucun des inconvénients liés à l'introduction de réactifs extérieurs pour la transformation chimique de l'espèce déjà présente dans le fluide sous pression et en température, notamment supercritique. Les espèces actives sont générées à relativement basse température. Les espèces actives générées sont, en outre, des espèces actives très réactives, notamment par rapport aux réactifs classiquement introduits - tels que l'oxygène moléculaire dans le cas de l'oxydation -, ou encore aux espèces actives générées par électrolyse. En effet, les espèces générées sous l'action des ultrasons sont, généralement, des espèces radicalaires dont la

réactivité est extrêmement élevée, comparativement aux espèces ioniques et moléculaires.

De manière générale, l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir un rendement supérieur à une même chimie sans les ultrasons.

L'interaction des ultrasons avec la matière, c'est-à-dire, dans le cas présent, avec le solvant et le ou les structure(s) chimique(s) est indirecte. En effet, on sait que ces ultrasons engendrent le phénomène de cavitation, lequel est une source d'énergie.

Ainsi, dans le cas où le solvant est de l'eau, l'action des ultrasons sur celle-ci, connue sous le nom de sonolyse, se produit, également en milieu sous pression et en température, notamment supercritique et, essentiellement, selon l'équation (1) suivante :

$$H_2O \rightarrow H^\circ + OH^\circ \qquad (1)$$

Outre la génération in situ d'espèces actives, généralement par décomposition du solvant, les ultrasons contribuent, de manière générale, à accroître globalement la réactivité du milieu, c'est-à-dire du fluide, en particulier du fluide supercritique, dans lequel se trouvent la ou les espèces chimiques à transformer. Par exemple, les ultrasons induisent une activation des réactions par rupture homolytique des liaisons des structures chimiques à traiter, ce qui permet d'opérer à relativement plus faible température et sans ajout de catalyseur.

Le procédé selon l'invention est, en outre, extrêmement facile à mettre en oeuvre, puisqu'il ne requiert, en fait, que l'adaptation de moyens classiques (sondes) pour générer des ultrasons à une enceinte ou réacteur sous haute pression et haute température, par exemple une enceinte ou réacteur supercritique classique. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer à tout fluide sous pression et en température, notamment supercritique, quel qu'il soit, qu'il contienne ou non des sels, en effet, au contraire de l'électrolyse, aucune condition de conductivité du fluide n'est requise, il n'est donc pas nécessaire que des sels soient présents dans le fluide ou soient ajoutés pour que le procédé puisse être mis en oeuvre ; l'absence de sels supprime les problèmes liés à leur précipitation et à la corrosion des appareils.

En particulier, le procédé selon l'invention s'applique à tout fluide se trouvant dans l'un des trois domaines de pression et de température défini ci-dessus, ou se trouvant nécessairement dans deux ou plus de ces domaines.

L'action des ultrasons se produit de manière homogène dans l'ensemble du fluide sous pression et en température, notamment du fluide supercritique, c'est-à-dire que les espèces réactives sont réparties de manière homogène, uniforme dans toute l'enceinte du réacteur contenant le fluide sous pression et en température, notamment le fluide supercritique et, de ce fait, les réactions mettant en jeu ces espèces, ou toutes les activations causées par les ultrasons se déroulent uniformément dans tout le réacteur et le rendement des réactions et transformations s'en trouve accru.

Cette action homogène et uniforme des ultrasons dans tout le fluide constitue un avantage supplémentaire du procédé de l'invention vis-à-vis, par exemple, des procédés mettant en oeuvre une électrolyse ou l'activation du milieu et la génération d'espèces actives ne se produit qu'entre les électrodes et au voisinage de celles-ci.

Toute l'énergie ultrasonique dispersée dans le fluide est disponible pour activer celui-ci, et générer des espèces essentiellement radicalaires.

Selon l'invention, on utilise, généralement, des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz à 1 Mhz et, de préférence, des ultrasons de puissance, c'est-à-dire dont la fréquence est de 20 kHz à 100 kHz, et on doit se placer, en outre, au-delà du seuil de cavitation défini par la fréquence, à partir de laquelle on observe le phénomène de cavitation.

La valeur du seuil de cavitation dépend notamment du solvant, de la viscosité du milieu, de la température, de la pression, de la forme du réacteur, mais peut être facilement déterminée par l'homme du métier.

Enfin, outre les avantages et effets auparavant cités plus haut, le procédé selon l'invention présente tous les effets et avantages liés au fait de réaliser la réaction chimique dans un fluide sous pression et en température et notamment dans un fluide supercritique.

On sait que la première application commerciale des ultrasons remonte en 1917 et que l'efficacité de l'activation ultrasonique en chimie a été démontrée en 1927. Aujourd'hui, l'utilisation des ultrasons en chimie est connue sous la dénomination de « sonochimie ».

Les ultrasons sont ainsi utilisés dans les domaines de la dissolution, de l'homogénéisation, de l'émulsification et de l'extraction. Ils ont aussi été mis en oeuvre des applications liées au nettoyage, à la désinfection, ou encore à la stérilisation.

La mise en oeuvre des ultrasons, dans les milieux sous pression et en température, notamment les milieux supercritiques, n'a, toutefois jusqu'à présent, jamais été ni mentionnée, ni suggérée.

Par structure chimique, on entend, généralement, selon l'invention, tout édifice chimique, c'est-à-dire toute association d'atomes ou de molécules, solide, liquide, ou gazeux.

Cette structure chimique peut être de nature organique, telle que, par exemple, des hydrocarbures, des alcools, des composés organochlorés, ou de nature inorganique, ou minérale, telle que, par exemple, des oxydes, des hydroxydes métalliques, il peut s'agir, en particulier, d'un sel.

Ce sel est choisi, par exemple, parmi les sels de cations de métaux et de métalloïdes avec un anion choisi parmi les chlorures, nitrate, acétate, sulfate, bromure, fluorure, carbonate, bicarbonate, etc. Ces sels sont, par exemple, les sels qui se trouvent dans les effluents rejetés par divers procédés industriels, tels que les nitrates, ou les sulfates.

Selon l'invention, grâce aux ultrasons, il n'est pas nécessaire que le fluide soumis à leur action contiennent des sels, au contraire des procédés qui mettent en jeu une électrolyse.

Cependant, lorsque le fluide traité par le procédé de l'invention contient un ou plusieurs sel(s), ceux-ci et/ou les sels formés lors du traitement sont

facilement désagrégés par les ultrasons, ce qui évite leur accumulation et la corrosion induite.

En d'autres termes, l'utilisation des ultrasons permet de favoriser la précipitation des sels, empêche les gros agrégats et évite que les sels collent aux parois, ce qui facilite l'élimination des sels en continu ou en discontinu.

La transformation réalisée dans le procédé de l'invention peut ne concerner qu'une seule de ces structures chimiques ou bien plusieurs de celles-ci. Ces structures chimiques peuvent être de nature différente, c'est-à-dire, par exemple, que la transformation, réaction, selon l'invention, peut simultanément concerner un ou plusieurs composé(s) organique(s) et/ou un ou plusieurs composé(s) minéral(aux), tel(s) que du(es) sel(s).

Par ailleurs, la ou les structure(s) chimique(s) affectée(s) par la transformation peut(vent) être également une(des) structure(s) chimique(s) faisant partie du solvant.

Par transformation chimique, ou réaction, on entend, généralement, dans le procédé de l'invention, toute modification affectant ladite structure chimique.

Il peut s'agir, par exemple, d'une dégradation de l'édifice moléculaire ou atomique de la ou desdites structure(s) chimique(s) en une ou plusieurs structure(s) chimique(s) avec un édifice moléculaire ou atomique plus simple, il peut aussi s'agir de l'interaction des différentes structures chimiques entre elles. Ces transformations peuvent être l'une quelconque ou plusieurs des réactions connues en chimie organique, ou minérale, telles que coupure, « lyse »,

condensation, addition, substitution, élimination, réduction, oxydation, etc.

Selon l'invention, le fluide comprend un solvant, ce solvant constitue l'essentiel du fluide et le ou les structure(s) chimique(s) se trouve(nt) généralement en solution ou en suspension dans ce solvant dans le cas, bien entendu, ou la ou lesdites structure(s) chimique(s) n'est (ne sont) pas le solvant lui-même.

Ce solvant est, généralement, choisi parmi les composés liquides ou gazeux dans les conditions normales de température et de pression.

Ainsi, le solvant peut il être, généralement, choisi parmi l'eau, les solvants organiques connus, liquides, dans les conditions normales de température et de pression, et leurs mélanges.

Le solvant peut ainsi être choisi parmi les alcanes liquides de 5 à 20 C, tel que le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane, l'octane ; les alcènes liquides de 5 à 20 C ; les alcynes liquides de 4 à 20 C ; les alcools, tels que le méthanol, l'éthanol ; les cétones, telles que l'acétone ; les éthers ; les esters ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés liquides ; les solvants issus de coupes pétrolières, telles que le white spirit ; les autres solvants organiques ; et leurs mélanges.

Le solvant peut également être choisi parmi les composés gazeux dans les conditions normales de température et de pression et leurs mélanges parmi lesquels on peut citer le dioxyde de carbone, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux de 1 à 5 atomes de carbone ; méthane, éthane, propane, n-butane, isobutane,

néopentane, les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone : acétylène, propyne et butyne-1 ; les diènes gazeux, tels que le propadiène ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés gazeux, par exemple, les chlorofluorocarbures, dits « Fréon® » et encore dénommé CFC ou HCFC, etc., et leurs mélanges.

De manière préférée, le procédé selon l'invention permet le traitement d'effluents aqueux et le solvant est donc de l'eau.

Le procédé selon l'invention comprend, généralement, la succession d'étapes suivantes :

- on commence, généralement, par former ledit fluide comprenant ladite au moins une structure chimique et ledit solvant ;
- on amène le fluide dans des conditions de pression et de température élevées ;
- on soumet ledit fluide, sous pression et en température, à l'action des ultrasons, pour réaliser ladite transformation et on maintient ledit fluide dans des conditions de pression et de température élevées (adéquates) et le temps nécessaire, tout en le soumettant à l'action des ultrasons, pour que la transformation atteigne un degré d'avancement souhaité, puis, on ramène ledit fluide dans des conditions normales de température et de pression.

Il est également possible, notamment dans le cas (la plupart du temps) où ladite structure chimique est différente dudit solvant, d'amener le solvant seul dans des conditions de température et de pression élevées, puis d'ajouter ladite au moins une structure chimique audit solvant pour former le fluide, de soumettre ledit fluide, sous pression et en température, à l'action des

ultrasons, de maintenir ledit fluide dans des conditions de pression et de température élevées et le temps nécessaire, tout en le soumettant à l'action des ultrasons, pour que la transformation atteigne un degré d'avancement souhaité, et de ramener ensuite ledit fluide dans des conditions normales de température et de pression.

Lesdites conditions de température et de pression élevées pour que la transformation atteigne un degré d'avancement souhaité sont, de préférence, des conditions de pression et de température supercritiques.

Ledit degré d'avancement souhaité peut correspondre soit à une transformation partielle, soit à une transformation totale.

Sous l'action des ultrasons, un certain nombre d'espèces réactives vont être générées dans le fluide, dont la plupart sont issues de la sonolyse ou décomposition du solvant.

Ainsi, si le solvant est - de manière préférée - de l'eau, l'interaction des ultrasons avec celle-ci va proposer la réaction suivante, décrite par l'équation (1) :

$$H_2O \rightarrow H^\circ + OH^\circ \qquad (1)$$

A partir de cette équation, un certain nombre de combinaisons est possible :

$$H^\circ + O_2 \rightarrow HO_2^\circ \qquad (2)$$

$$HO_2^\circ + HO_2^\circ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (3)$$

$$OH^\circ + OH^\circ \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

$$H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2 \quad (5)$$

Par ailleurs, il se produit également une activation des réactions et des structures chimiques à traiter, sans catalyseur par coupure homolytique des liaisons C - C, C - OH, C - Cl, O - O, etc. Ces liaisons sont, par exemple, celles des structures chimiques, autres que le solvant se trouvant dans le fluide.

Ainsi, dans le cas d'un effluent aqueux, où le solvant est l'eau, ces structures chimiques seront les composés, organiques et/ou minéraux se trouvant dans les effluents, dont on souhaite, généralement, provoquer la dégradation.

Le procédé selon l'invention est généralement réalisé sans l'ajout d'un quelconque réactif. Toutefois, dans certains cas, il peut s'avérer avantageux d'ajouter au fluide au moins un réactif supplémentaire, c'est-à-dire différent de la ou des structure(s) chimique(s) définie(s) plus haut et du solvant, ce réactif peut être choisi, par exemple, parmi les composés oxydants, tels que l'oxygène moléculaire, et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2. L'action des ultrasons est, dans ce cas, avantageuse, en ce sens qu'elle entraîne une activation des espèces réactives et donc une diminution de la température de travail, ainsi qu'une diminution de la quantité d'oxydant à rajouter puisqu'il n'est plus nécessaire de travailler en surstoechiométrie.

Le réactif supplémentaire peut aussi être choisi parmi les composés réducteurs, tels que l'hydrogène moléculaire, l'hydrazine, le borohydrure de lithium, et le borohydrure de sodium, ces réactifs sont très coûteux et peu stables et l'action des ultrasons permet de limiter leur quantité au strict nécessaire avec les mêmes avantages que pour les oxydants et d'éviter l'utilisation de catalyseurs.

Par ailleurs, on peut, outre l'action des ultrasons, soumettre le fluide à une autre forme d'activation, par exemple, une électrolyse.

De manière préférée, selon l'invention, le solvant est l'eau, la(les) structure(s) chimique(s) est(sont) une(des) structure(s) dont on souhaite provoquer la dégradation en vue de leur destruction ou de leur transformation en produits susceptibles d'être utilisés dans l'industrie. Ces structures sont essentiellement des composés organiques, tels que des composés chlorés, des alcools, des hydrocarbures, notamment aromatiques,..., ou des composés minéraux, tels que des nitrates, etc.

Le fluide traité sera donc défini comme un effluent aqueux, chargé de composés organiques et/ou minéraux (ces composés organiques et/ou minéraux constituant les structures à transformer), qui peut être issu de l'industrie papetière, de l'industrie mécanique, par exemple, il peut s'agir de boues de désencrage de pâtes à papier ou d'huiles de coupe, etc.

Selon l'invention, un tel effluent pourra être traité plutôt en oxydation, c'est-à-dire que l'on génère in situ des espèces réactives, telles que OH°, H_2O_2, O_2, qu'il se produit une activation des réactions

par coupure homolytique des liaisons, telles que C - C, C - OH, C - Cl, 0 - 0, etc. ; ou plutôt en réduction avec formation de H° à partir de H_2 et, éventuellement, des réactifs supplémentaires ajoutés, par exemple, l'hydrazine, et ce, à basse température, avec activation des molécules à traiter, sans catalyseur ; et avec lyse des liaisons à basse température alors que cette lyse est réalisée classiquement à haute température. Les réactions impliquées sont, par exemple, les suivantes :

$$C - OH \rightarrow C^\circ + OH^\circ \quad (6)$$

$$C - C \rightarrow C^\circ + C^\circ \quad (7)$$

$$H2 \rightarrow H^\circ + H^\circ \quad (8)$$

$$C^\circ + H^\circ \rightarrow C - H \quad (9)$$

$$H^\circ + OH^\circ \rightarrow H_2O \quad (10)$$

Selon l'invention, il suffit d'adapter à une enceinte ou un réacteur existant fonctionnant sous pression et en température, des moyens pour générer des ultrasons pour obtenir un dispositif selon l'invention avec tous les avantages qui en découlent.

L'invention a également trait à un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

Ce dispositif est un dispositif pour réaliser la transformation d'au moins une structure chimique se

trouvant dans un fluide sous pression et en température, notamment à l'état supercritique comprenant un solvant dans lequel ledit dispositif comprend au moins une enceinte (ou réacteur) pour contenir ledit fluide, des moyens pour former ledit fluide, des moyens pour amener et maintenir ledit fluide sous pression et en température, notamment dans des conditions supercritiques et des moyens pour générer des ultrasons dans ledit fluide.

Le dispositif selon l'invention comprend donc, tout d'abord, au moins une enceinte pour contenir ledit fluide, cette enceinte ou réacteur peut être tout réacteur connu pour mettre en oeuvre des transformations et réactions sous pression et en température, notamment en milieu supercritique, tel que réacteur réservoir, réacteur tubulaire, etc..

Le fluide se trouvant dans cette enceinte ou réacteur peut se trouve dans l'un quelconque des trois domaines définis plus haut où peut traverser successivement deux ou plus parmi ces trois domaines. Le réacteur peut, en particulier, être un réacteur fonctionnant dans le domaine diphasique défini ci-dessus, un tel réacteur est décrit notamment dans le document FR-A-2 718 981.

Le dispositif, selon l'invention, peut ne comprendre qu'une seule de ces enceintes, mais il peut également en comprendre plusieurs, éventuellement, de types différents reliées, de préférence, en série.

De préférence, lorsque le dispositif comprend plusieurs enceintes, une ou plus parmi ces enceintes se trouve(nt) dans des conditions de pression et/ou de température, par exemple supercritiques différentes de la ou des autres enceinte(s).

Les moyens pour former ledit fluide comprennent, généralement, des moyens pour introduire le solvant, la ou lesdites structure(s) chimique(s) et, éventuellement, la ou les réactif(s) supplémentaire(s). Lorsque le solvant, préalablement à l'introduction dans l'enceinte, comprend déjà la ou lesdites structure(s) chimique(s), lesdits moyens comprennent simplement des moyens d'introduction d'un courant de fluide unique dans ladite enceinte. Lesdits moyens d'introduction comprennent, généralement, une pompe ou autre, généralement une pompe à haute pression, qui sert également à maintenir le réacteur ou enceinte à une pression adéquate supérieure à la pression au point critique Pc.

Le dispositif, selon l'invention, comprend également des moyens pour amener ledit fluide dans les conditions de pression et de température désirées, notamment supercritiques ; il est bien évident que ces moyens doivent être également aptes à maintenir lesdites conditions de pression et de température, notamment supercritiques, pendant une durée suffisante pour mener à bien les transformations et réactions souhaitées.

Ces moyens pour amener et maintenir le fluide, dans les conditions de température et de pression désirées, par exemple supercritiques, peuvent, par exemple, comprendre, d'une part, des moyens pour assurer une pression dans l'ensemble de l'enceinte ou réacteur et, d'autre part, des moyens pour maintenir une température dans le réacteur ou enceinte.

Ces moyens peuvent, par exemple, comprendre une pompe haute pression destinée à pressuriser le ou les courant(s) de fluide avant qu'il(s) ne soit(ent)

introduit(s) dans le réacteur ou enceinte et un échangeur de chaleur destiné à amener le ou les courant(s) de fluide dans le domaine de température voulu dans le réacteur ou enceinte.

L'échangeur de chaleur peut être prévu, par exemple, en aval de ladite pompe haute pression.

Lesdits moyens pour générer des ultrasons dans ledit fluide comprennent, généralement, un générateur, un convertisseur et au moins une sonde ultrasonique.

En effet, la production des ultrasons résulte, généralement, de la transformation d'un champ électrique alternatif en une vibration mécanique par l'intermédiaire d'un convertisseur. Cette vibration mécanique est transmise au fluide par au moins une sonde sous la forme d'une onde acoustique.

Si la sonde est unique, elle est généralement positionnée au centre de l'enceinte au sein du fluide traité.

Si plusieurs sondes doivent être mises en oeuvre, leur disposition dans l'enceinte ou réacteur est définie afin d'optimiser les phénomènes de cavitation et l'efficacité de la ou des réaction(s) souhaitée(s).

Le dispositif, selon l'invention, dans le cas où la structure chimique se trouve dans un fluide comprenant un solvant et au moins un sel, comprendra :

- un réacteur vertical, dit « réacteur réservoir », comprenant une première zone inférieure où le fluide est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une solubilité élevée du ou des sel(s), et une seconde zone supérieure dans laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou des sel(s), ledit

réacteur réservoir étant muni de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone inférieure dans lesdites premières conditions de température et de pression et de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite zone supérieure dans lesdites deuxièmes conditions de température et de pression, de moyens pour générer des ultrasons, et de moyens pour former ledit fluide à la partie inférieure dudit réacteur réservoir.

De préférence, le dispositif, selon l'invention, dans ce cas, comprend, en outre :

- un second réacteur, dit « réacteur tubulaire », muni de moyens pour maintenir le fluide dans des troisièmes conditions de température et de pression permettant d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaitée et relié, de préférence, à la partie supérieure dudit réacteur réservoir.

De préférence, lesdites premières conditions de température et de pression sont des conditions souscritiques, lesdites deuxièmes conditions de température et de pression sont des conditions supercritiques, lesdites troisièmes conditions de température et de pression sont également des conditions supercritiques, éventuellement différentes des deuxièmes conditions de température et/ou de pression.

De préférence, dans ce qui précède et du fait que la pression doit, de préférence, être maintenue constante dans l'ensemble du dispositif, lesdites conditions de température et de pression ne diffèrent que par la température, la pression étant maintenue constante dans l'ensemble du dispositif, et étant, de préférence, une pression supérieure à la pression au point critique Pc. De ce fait, la pression étant

constante, la température dans la zone supérieure est une température permettant une précipitation du ou des sel(s), la température dans la zone inférieure est une température assurant une solubilité élevée des sels et la troisième température dans le réacteur tubulaire est une température éventuellement différente desdites première et deuxième températures, mais, cependant, généralement supérieure à la deuxième température (généralement Tc).

Avantageusement, les effluents traités par un tel dispositif sont des effluents aqueux salins, et donc, ladite solubilité élevée du ou des sel(s) peut être définie comme étant de 1 à 10 g/l, tandis que ladite précipitation correspond à une solubilité généralement inférieure à 100 ppm.

Dans ce dispositif, les sels précipitent au fond du réacteur réservoir et sont éliminés par des moyens adéquats. Ces moyens peuvent, par exemple, consister en des moyens d'injection d'un flux ou courant de solvant pur, tel que de l'eau, exempt de sel dans la partie inférieure du réacteur et en des moyens pour évacuer le flux de solvant qui se charge de sel. L'élimination des sels précipités au fond du réacteur par rinçage ou lavage à l'aide d'un flux de solvant, tel que l'eau pure peut, de préférence, se faire en continu ou par cycles. L'élimination des sels, comme indiqué plus haut, est grandement favorisée par l'utilisation des ultrasons.

Il est à noter que, selon l'invention, la génération d'ultrasons dans le réacteur empêche l'adhésion des sels sur les parois du réacteur et favorise leur décantation.

De manière particulièrement avantageuse, des moyens pour soumettre le fluide à une électrolyse sont prévus dans la zone inférieure du réacteur réservoir.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre de modes de réalisation de l'invention donnés à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe transversale schématique d'un dispositif selon l'invention conçu en particulier pour le traitement d'effluents aqueux salins ;

- la figure 2 est une vue en coupe transversale schématique d'un dispositif selon l'invention conçu en particulier pour le traitement d'effluents aqueux salins qui comporte, en outre, une zone d'électrolyse dans la partie inférieure.

Le dispositif selon la figure 1 comprend un réacteur réservoir 1 dont l'ensemble de l'enceinte est porté à la même pression.

Le réacteur réservoir comprend une première zone inférieure 2 à une première température permettant la resolubilisation des sels et permettant donc aux sels de rester solubles dans le fluide jusqu'à saturation desdits sels. Pour des effluents aqueux, la solubilité dans la zone inférieure 2 est, par exemple, de 1 à 10 g/l. Le réacteur réservoir comprend une deuxième zone supérieure 3 a une deuxième température permettant la précipitation qui correspond à une très faible solubilité des sels : à savoir, par exemple, moins de 100 ppm.

L'effluent aqueux à traiter chargé, par exemple, de structures chimiques à dégrader et comportant au

moins un sel est introduit dans la zone inférieure 2 du réacteur réservoir, par exemple, par l'intermédiaire d'une canalisation 4. L'effluent aura pu être, au préalable, mis en température et en pression au moyen d'une pompe, par exemple, haute pression (non représentée).

Il est soumis dans le réacteur réservoir à l'action des ultrasons générés, par exemple, par six sondes 5, qui, outre leur action de sonolyse (coupure des liaisons) empêchent l'adhérence des sels sur les parois du réservoir.

Les sels 6, qui précipitent 7, après saturation, et s'accumulent 8 dans le fond du réacteur réservoir, sont évacués en continu par un flux d'eau pure 9 injecté par la canalisation 10 qui les entraîne hors du réacteur par la canalisation 11 de lavage. On a représenté sur la figure 1 six sondes ultrasoniques réparties dans le réacteur, mais il est bien évident que le nombre de ces sondes peut être différent et qu'elles peuvent être réparties de manière différente, par exemple, elles peuvent se trouver uniquement dans la partie inférieure et/ou supérieure du réacteur réservoir.

Le dispositif, selon la figure 1, comprend, en outre, un réacteur tubulaire 12 relié à la partie supérieure du réacteur réservoir, par une canalisation 13. La pression dans ledit réacteur tubulaire est généralement identique à celle du réacteur réservoir, mais sa température, notamment supercritique, est de préférence supérieure à celle de la deuxième zone du réacteur réservoir.

Ce réacteur a pour but de pousser l'avancement de la transformation ou réaction jusqu'à une

transformation partielle ou totale en vue, notamment, soit de dégrader totalement les structures chimiques se trouvant initialement dans l'effluent, soit d'obtenir des produits ciblés, « valorisables » tels que des hydrocarbures.

La figure 2, où les références utilisées sont les mêmes que celles de la figure 1, représente un dispositif semblable à celui de la figure 1 dans lequel il est prévu, en outre, des électrodes 14, 15 dans la zone inférieure du réacteur réservoir afin d'effectuer une électrolyse de l'eau dans cette zone inférieure et génère ainsi O_2 et H_2.

L'électrolyse de l'eau génère des espèces oxydantes et/ou réductrices dont l'activité est accrue par les ultrasons.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide sous pression et en température comprenant un solvant, dans lequel ledit fluide est soumis à l'action des ultrasons.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température et la pression du fluide sont supérieures aux pressions et températures normales.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression et la température du fluide sont, respectivement, de 0,5 à 60 MPa et de 50 à 600°C.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide sous pression et en température se trouve dans l'un des trois domaines opératoires suivants :

- un domaine supercritique où la pression et la température sont, respectivement, supérieures à la pression critique et à la température critique du fluide ;

- un domaine souscritique dans lequel la phase liquide dense n'est pas en équilibre avec une phase gaz et dans lequel tous les gaz sont dissous dans la phase liquide ;

- un domaine souscritique diphasique dans lequel une phase liquide et une phase gaz coexistent en équilibre.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdits ultrasons sont des ultrasons de puissance dont la fréquence est de 20 kHz à 1 MHz.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit solvant est choisi parmi les composés liquides ou

gazeux dans les conditions normales de température et de pression.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le solvant est choisi parmi l'eau, les alcanes liquides de 5 à 20 C, les alcènes liquides de 5 à 20 C, les alcynes liquides de 4 à 20 C, les alcools, les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés liquides, les solvants issus de coupes pétrolières, les autres solvants organiques et leurs mélanges.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le solvant est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux de 1 à 5 atomes de carbone, les alcanes gazeux de 2 à 4 atomes de carbone, les diènes gazeux, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés gazeux et leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on ajoute au fluide au moins un réactif supplémentaire.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit réactif supplémentaire est choisi parmi les composés oxydants, tels que l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène.

11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit réactif supplémentaire est choisi parmi les composés réducteurs, tels que l'hydrogène moléculaire, l'hydrazine, le borohydrure de lithium et le borohydrure de sodium.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ledit fluide est soumis, en outre, à une électrolyse.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ledit fluide est un

effluent aqueux chargé de composés organiques et/ou minéraux.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant la succession d'étapes suivantes :

- on forme ledit fluide comprenant ladite au moins une structure chimique et ledit solvant ;
- on amène ledit fluide, sous pression et en température, dans des conditions de pression et de température élevées ;
- on soumet ledit fluide à l'action des ultrasons ;
- on maintient ledit fluide dans des conditions de pression et de température élevées et le temps nécessaire, tout en le soumettant à l'action des ultrasons, pour que la transformation atteigne le degré d'avancement souhaité ;
- on ramène ledit fluide dans des conditions normales de température et de pression.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant la succession d'étapes suivantes :

- on amène le solvant seul dans des conditions de température et de pression élevées ;
- on ajoute ladite au moins une structure chimique audit solvant pour former le fluide ;
- on soumet ledit fluide, sous pression et en température, à l'action des ultrasons ;
- on maintient ledit fluide dans des conditions de pression et de température élevées et le temps nécessaire, tout en le soumettant à l'action des ultrasons, pour que la transformation atteigne le degré d'avancement souhaité ;

- on ramène ledit fluide dans des conditions normales de température et de pression.

16. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, dans lequel lesdites conditions de température et de pression élevées pour que la transformation atteigne ledit degré d'avancement souhaité sont des conditions de pression et de température supercritiques.

17. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, dans lequel ledit degré d'avancement souhaité correspond à une transformation totale.

18. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, dans lequel ledit degré d'avancement souhaité correspond à une transformation partielle.

19. Dispositif pour réaliser la transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide sous pression et en température comprenant un solvant, dans lequel ledit dispositif comprend au moins une enceinte pour contenir ledit fluide, des moyens pour former ledit fluide, des moyens pour amener et maintenir ledit fluide sous pression et en température et des moyens pour générer des ultrasons dans ledit fluide.

20. Dispositif selon la revendication 19, comprenant plusieurs enceintes.

21. Dispositif selon la revendication 20, dans lequel une ou plus parmi lesdites plusieurs enceintes se trouve(nt) dans des conditions de pression et/ou de température différentes de la ou des autres enceinte(s).

22. Dispositif selon la revendication 19 pour réaliser la transformation d'au moins une structure chimique se trouvant dans un fluide comprenant un

solvant et au moins un sel, dans lequel ledit dispositif comprend un réacteur vertical, dit « réacteur réservoir » comprenant une première zone inférieure où le fluide est maintenu dans des premières conditions de température et de pression assurant une solubilité élevée du ou des sel(s) et une seconde zone supérieure dans laquelle ledit fluide est maintenu dans des deuxièmes conditions de température et de pression conduisant à une précipitation du ou des sel(s), ledit réacteur réservoir étant muni de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite première zone inférieure dans lesdites premières conditions de température et de pression, de moyens pour maintenir ledit fluide dans ladite deuxième zone supérieure dans lesdites deuxièmes conditions de température et de pression, de moyens pour générer des ultrasons, et de moyens pour former ledit fluide à la partie inférieure dudit réacteur réservoir.

23. Dispositif selon la revendication 22 comprenant, en outre, un second réacteur, dit « réacteur tubulaire » muni de moyens pour maintenir le fluide dans des troisièmes conditions de température et de pression permettant d'atteindre le degré d'avancement de la transformation souhaité.

24. Dispositif selon la revendication 23, dans lequel lesdites premières conditions de température et de pression sont des conditions souscritiques, lesdites deuxièmes conditions de température et de pression sont des conditions supercritiques et, éventuellement, lesdites troisièmes conditions de température et de pression sont des conditions supercritiques, éventuellement différentes desdites deuxièmes conditions de température et de pression.

25. Dispositif selon la revendication 22, dans lequel des moyens pour soumettre le fluide à une électrolyse sont prévus dans la zone inférieure du réacteur réservoir.

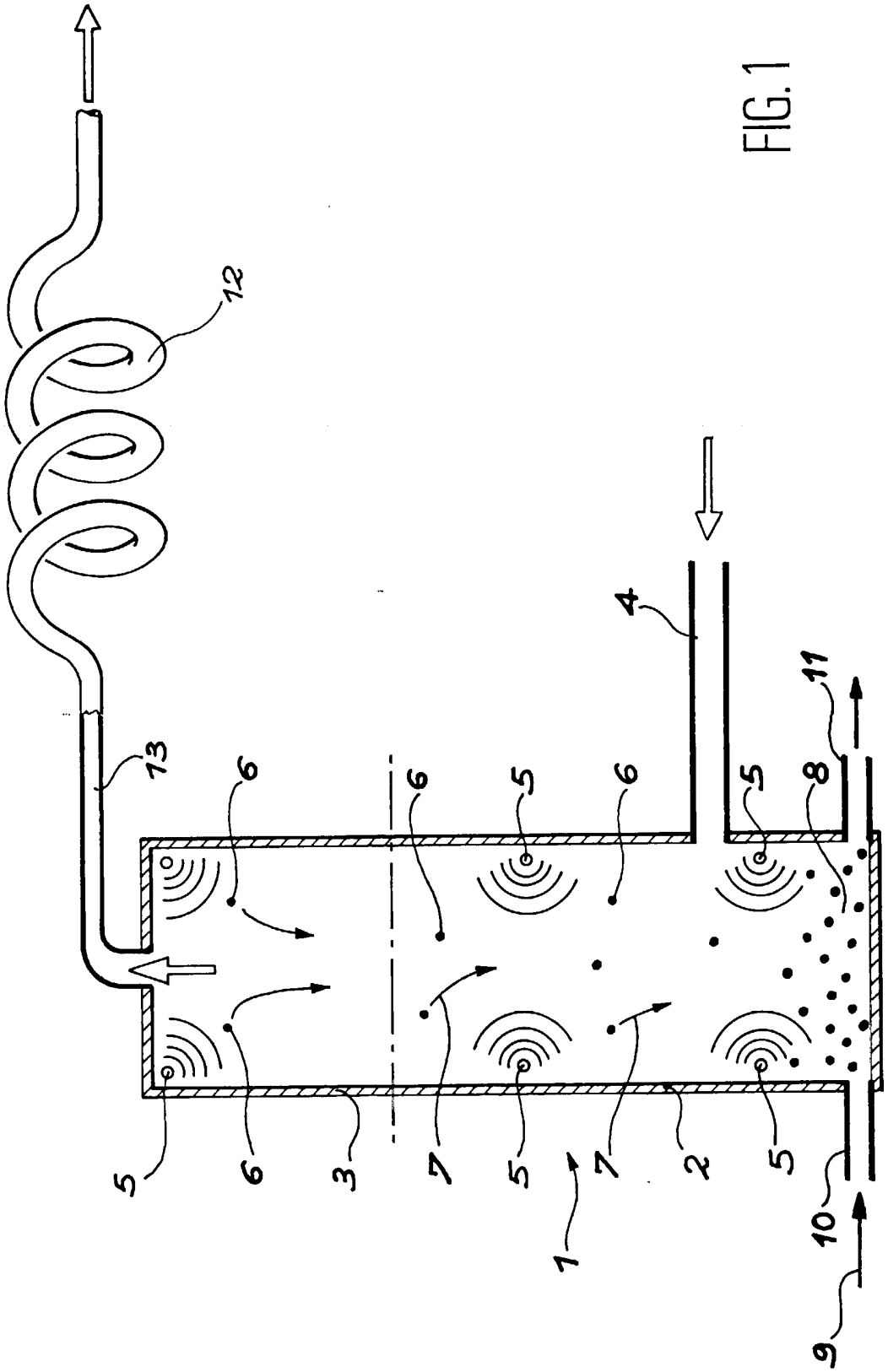


FIG. 1

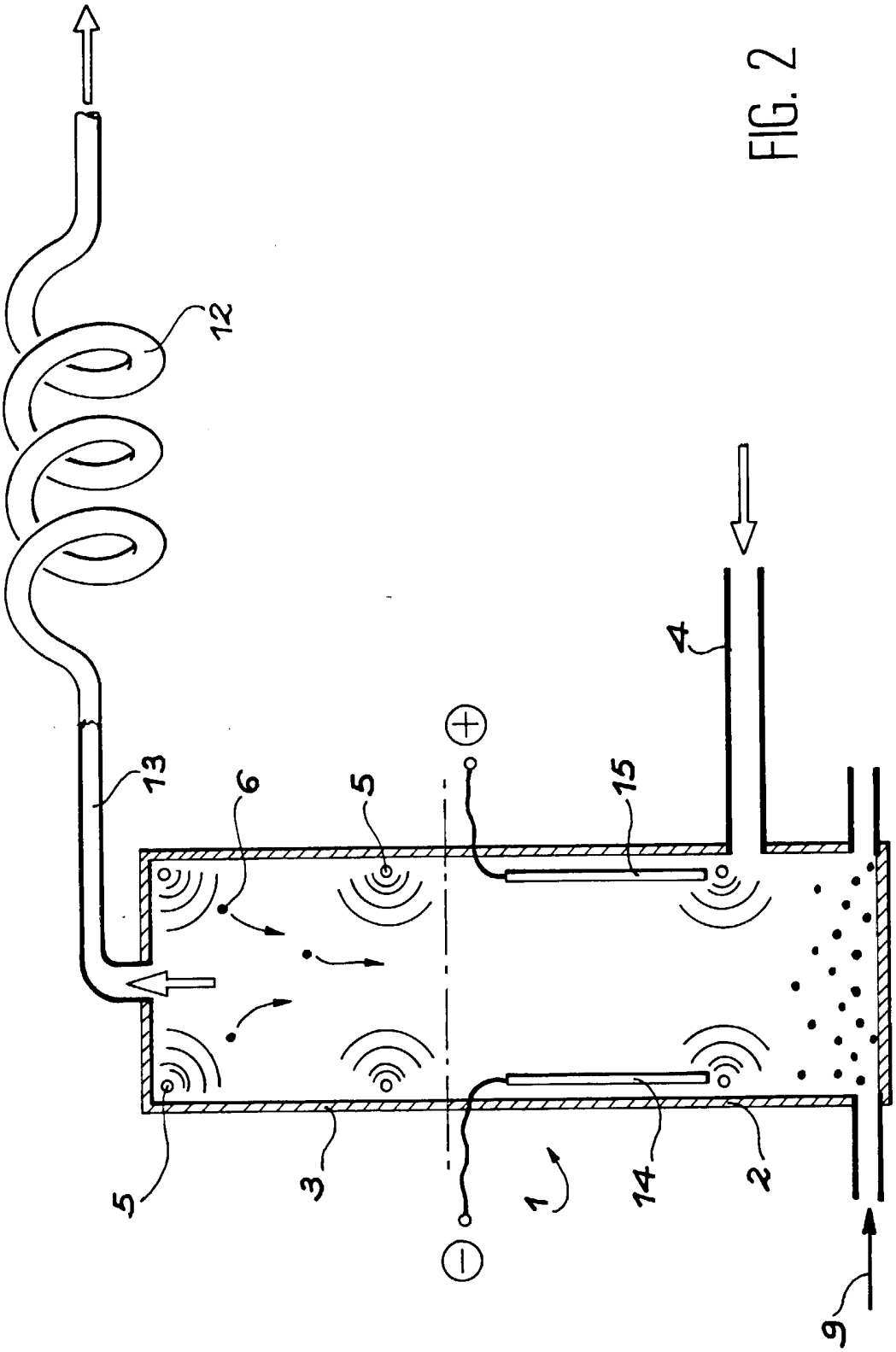


FIG. 2

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 561960
FR 9808924

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	US 4 793 919 A (MCCORQUODALE) 27 décembre 1988 * colonne 2, ligne 10 - ligne 53 * * colonne 3, ligne 56 - ligne 65 * * colonne 6, ligne 24 - ligne 34 * * colonne 7, ligne 60 - colonne 8, ligne 10 * * figures *	1-7,9, 10,13, 14,17-20
X	EP 0 832 852 A (PEROXID CHEMIE GMBH) 1 avril 1998 * revendications 1-6,12,22 *	1-4,6,7, 9,10,13, 14,17-19
X	US 5 013 366 A (JACKSON ET AL) 7 mai 1991 * colonne 3, ligne 36 - colonne 4, ligne 45 * * colonne 7, ligne 12 - ligne 55 * * colonne 11, ligne 36 - colonne 12, ligne 5; figure 8 *	1,2,4-8, 15-19
A		3,9,10, 14
X	DE 44 16 785 A (KANNERT) 16 novembre 1995 * le document en entier *	1-4,6-8, 15-21
D,A	EP 0 535 320 A (BRUNNER) 7 avril 1993 * le document en entier *	1,12,19, 25
A	US 4 822 497 A (HONG ET AL) 18 avril 1989	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)

C02F
B01J
B01D
B08B

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
19 mars 1999	Ruppert, G

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
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 03.82 (P04C13)