

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/069467 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C10G 19/00 (2006.01) C10G 19/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2011/070672

(22) Date de dépôt international :  
22 novembre 2011 (22.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
BE2010/0697 22 novembre 2010 (22.11.2010) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SA CO-  
MET TRAITEMENTS [BE/BE]; Rivage de Boubier 25,  
B-6200 Chatelet (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MO-  
NIOTTE, Philippe, Gerard [BE/BE]; Rue Saint Martin  
21, B-4217 Heron (BE). BAREEL, Pierre-François,  
Etienne, Rose-Marie [BE/BE]; Avenue Buysdelle 2, B-  
1180 Uccle (BE). COLIGNON, François, Jean, Emilien,  
Pierre [BE/BE]; Drève du Château de la Motte 13, B-1470  
Genappe (BE). GROSJEAN, Philippe, Alfred [BE/BE];  
Avenue des Ecoreuils 6, B-6110 Montigny-le-tilleul (BE).

(74) Mandataires : COULON, Ludivine et al.; Holidaystraat  
5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : PROCESS FOR REMOVING SILOXANE-BASED DERIVATIVES FROM A LIQUID ORGANIC PHASE

(54) Titre : PROCÉDE D'ÉLIMINATION DE DÉRIVÉS À BASE DE SILOXANE D'UNE PHASE ORGANIQUE LIQUIDE

(57) Abstract : Process for mineralization of siloxane derivatives from a liquid organic phase by addition of a base in the form of an alkali metal hydroxide.

(57) Abrégé : Procédé de minéralisation de dérivés siloxane à partir d'une phase organique liquide par ajout d'une base sous forme d'un hydroxyde alcalin.



WO 2012/069467 A1

**PROCEDE D'ELIMINATION DE DERIVES A BASE DE SILOXANE D'UNE PHASE ORGANIQUE LIQUIDE**

La présente invention se rapporte à un procédé  
5 d'élimination de dérivés à base de siloxane d'au moins une phase organique liquide, comprenant les étapes suivantes :

- un chauffage de ladite phase organique liquide à une température prédéterminée,
- une addition d'une base à ladite phase organique chauffée pour  
10 obtenir un mélange de réaction,
- une minéralisation des composés à base de siloxane dans ladite phase organique, et
- une séparation liquide/solide dudit mélange de réaction pour séparer  
15 lesdits composés solides à base de siloxane minéralisés de ladite phase organique liquide appauvrie en siloxanes.

On connaît des procédés permettant d'effectuer le craquage catalytique de déchets solides pour finalement obtenir un produit issu de ce craquage catalytique sous forme liquide ou huileuse appelé généralement résidu de craquage ou huile pyrolytique.

20 Les déchets solides à base de matière plastique se font de plus en plus présents et depuis de nombreuses années. Ces déchets solides à base de matière plastique proviennent principalement de la récupération des métaux à partir d'automobiles, d'appareils domestiques et d'autres produits de consommation qui sont contaminés par des sous-  
25 produits organiques tels que les matières plastiques, les caoutchoucs, des joints, enduits et mastics, des textiles et des matériaux expansés.

Ces sous-produits organiques solides constituent donc le déchet solide à base de matière plastique. Quantités de procédés

astucieux ont été mis au point pour les recycler en une autre matière plastique, mais les rendements restent très faibles et finalement, les déchets solides à base de matière plastique sont bien souvent mis en décharge pour de nombreuses raisons telles que l'hétérogénéité de leur composition, la contamination par d'autres résidus, poussière, terre, huiles, etc.

Une alternative connue pour ces déchets solides à base de matière plastique difficilement recyclables consiste à les récupérer pour produire de l'énergie comme par exemple, fabriquer des combustibles à partir de ces déchets solides, ce qui permet de récupérer leur valeur énergétique au moins partiellement. Ces déchets solides à base de matière plastique comprennent des thermoplastiques, des plastiques thermodurcissables, des élastomères, du textile, du bois, comme par exemple du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polystyrène (PS), du téréphtalate de polyéthylène (PET) ainsi que souvent du chlorure de polyvinyle (PVC). Ces déchets solides peuvent être introduits dans un réacteur de craquage catalytique ou non en même temps qu'un catalyseur par exemple à base de zéolithes qui permet, à haute température de favoriser la décomposition des matières plastiques. Bien entendu, ces déchets solides ne contiennent pas que de la matière carbonée, mais contiennent également des impuretés, comme par exemple du chlore, du brome, du silicium, du fluor et du soufre. En conséquence, le craquage catalytique de ces matières plastique s'est largement focalisé sur l'élimination des composés contaminants qui se retrouvent principalement avec les composés organiques volatiles formés afin d'éviter leur rejet à l'atmosphère et les procédés de craquage catalytique ont largement évolué.

Typiquement, la fraction volatile provenant du craquage catalytique de déchets solides à base de matière plastique, provenant de déchets d'automobiles, contient jusqu'à plusieurs milliers de ppm de silicium, de soufre, de chlore ainsi que plusieurs centaines de ppm de

brome et de fluor. Cette fraction volatile est celle qui est utilisée pour obtenir des matériaux combustibles (ou carburants) et la présence de ces éléments dans des résidus provoque encrassement, corrosion, abrasion et des pannes diverses dans les moteurs lorsqu'ils sont utilisés comme  
5 combustible ou carburant.

En conséquence, les procédés de craquage catalytique sont maintenant souvent accompagnés d'étapes de stripage, de condensation, d'élimination de contaminants divers, et analogue.

Toutefois, à l'heure actuelle, la fraction volatile des résidus  
10 de craquage catalytique contient toujours des composés à base de silicium, qui sont particulièrement néfastes parce que la combustion dans les moteurs conduit à la formation d'oxydes de silicium qui sont des résidus très abrasifs.

Le document US5166384 décrit un procédé d'élimination de  
15 composés siliciques dissous dans un hydrocarbure qui comprend une étape de chauffage sous agitation et une étape d'addition d'un composé boré oxygéné, par exemple de l'acide borique, ce qui entraîne la précipitation des siloxanes dans le solvant, ces derniers étant finalement séparés du solvant par filtration. Il est aussi fait mention de l'ajout de  
20 méthoxyde de sodium ou de méthoxyde de potassium pour augmenter le taux de précipitation des siloxanes. Cette technique d'élimination des siloxanes présents dans un solvant repose donc sur l'addition d'un composé boré oxygéné et de méthoxyde. Cependant, dans le cas du traitement de résidus de craquage, l'addition d'acide serait inappropriée  
25 car elle entraînerait la polymérisation des oléfines issues des résidus de craquage alors que ces derniers ont justement été craqués précédemment. De plus, l'addition de méthoxyde est une étape très coûteuse puisque celui-ci est nécessaire en grande quantité et est accompagnée de l'ajout d'un acide hallogéné, ce qui rend son exploitation  
30 industrielle problématique (coût et pollution).

D'ailleurs, on connaît de l'état de la technique d'éliminer des dérivés de silicium présents dans une phase gazeuse soit par condensation et adsorption sur du charbon et graphite actif, soit par bullage dans du diesel ou une phase organique absorbante, ce qui a pour

5 résultat de contaminer la phase diesel par le siloxane, mais de fournir une phase gazeuse exempte de dérivés de silicium. De manière surprenante, il a été montré, par une analyse par spectroscopie de masse couplée à une analyse chromatographique que la majeure partie, sinon pas l'entièreté des composés volatiles contenant des composés de silicium dans le résidu

10 de craquage sont sous la forme de polydiméthylsiloxane oligomère (PMDS), provenant probablement de la présence de caoutchouc, joint, mastic et enduit qui contaminent les matières plastiques à récupérer.

Pour résoudre ce problème, la présente invention procure un procédé d'élimination de dérivés à base de siloxane d'au moins une phase

15 organique liquide, en particulier dans des résidus de craquage catalytique de déchets solides à base de matière plastique tel qu'indiqué au début, caractérisé en ce que ladite base est sous la forme d'un hydroxyde alcalin et en ce que l'étape de chauffage est réalisée à ladite température prédéterminée qui est supérieure à 165°C.

20 De cette façon, les composés à base de siloxane sont précipités sous l'effet de la base et du chauffage et, la séparation liquide/solide telle qu'une distillation permet de récupérer un mélange organique qui peut être alors utilisé de manière sûre dans un moteur à combustion interne. De manière encore plus surprenante, il a été observé

25 selon l'invention que la concentration en composés halogénés (brome, chlore, fluor,...) dans le distillat est également largement réduite en comparaison du résidu de craquage.

En outre, il est avantageux de travailler à cette température prédéterminée supérieure à 165°C qui permet d'utiliser l'hydroxyde sous

30 forme liquide ou solide puisque celui-ci passera à l'état fondu dans la phase organique. De préférence, cette température prédéterminée est

inférieure à 450°C, même inférieure à 400°C pour éviter de craquer les composés de la phase organique liquide.

Avantageusement, après ladite addition de la base sous forme d'un hydroxyde alcalin, le mélange de réaction est laissé à réagir pendant une période de temps prédéterminé à ladite température  
5 prédéterminée, de préférence sous agitation.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, ladite température prédéterminée est comprise entre 200 et 350°C, de préférence entre 200 et 250°C, ce qui représente un optimum  
10 entre pression et température devant régner dans le réacteur pour maintenir la base à l'état dissous ou dispersé dans celui-ci avec un temps de séjour aussi bref que possible. Au-delà de 300°C, la pression devrait être supérieure à 20 bars et demanderait des matériaux très performants, résistants à des contraintes très élevées qui augmenteraient les coûts de  
15 ces dispositifs. A titre d'exemple, à une température de 300°C, la pression devrait être comprise idéalement entre 15 et 20 bars, ce qui représente déjà une contrainte élevée pour le matériel utilisé.

Avantageusement, ladite période de temps prédéterminée est comprise entre 1 et 250 minutes, de préférence entre 1 et 45 minutes,  
20 en fonction de la composition de la phase organique liquide. En effet, dans un premier temps, s'ils sont présents, les acides sont neutralisés et les sels correspondants sont formés et ensuite les réactions de minéralisation se produisent, permettant d'éliminer les dérivés siliciques sous forme de dérivés solides. Ladite période de temps, quoi que très faible sera fonction  
25 de la teneur en dérivés acides (s'ils sont présents) et dérivés siliciques.

De préférence, la base ajoutée est choisie parmi KOH et NaOH. Ces composés basiques ont en effet montré une efficacité particulière pour la minéralisation de composés à base de siloxane à ladite température prédéterminée dans une phase organique liquide.

Selon l'invention, le procédé comprend avantageusement, préalablement à ladite minéralisation des composés à base de siloxane, une séparation de dérivés phénols et d'acides, par exemple carboxyliques.

En effet, l'addition de la base permet la neutralisation des dérivés phénols et des acides, par exemple carboxyliques éventuellement présents dans la fraction volatile du résidu issu du craquage catalytique, ce qui consomme initialement la base. Il y a donc un intérêt de séparer ces composés avant la minéralisation des composés à base de siloxane puisque ces derniers peuvent avoir une utilité en tant que tel sous forme  
5  
10 liquide.

Avantageusement, selon l'invention, ladite séparation liquide/solide est une distillation qui est effectuée sous pression réduite, de préférence comprise entre 1 et 300 mbar jusqu'à ce que la fraction de tête de colonne atteigne une température supérieure à 200 °C, par exemple de  
15 250 °C.

Dans une forme de réalisation selon l'invention, le procédé peut comprendre, après ladite étape de minéralisation une étape de filtration pour effectuer la séparation solide/liquide en vue de récupérer le dérivé de silicium minéralisé solide.

Selon l'invention, la phase organique liquide peut être un résidu de craquage catalytique de déchets solides à base de matières plastiques comprenant des matières plastiques thermodurcissables, thermoplastiques, élastomères, des matières textiles et du bois.

Dans une variante selon l'invention, la phase organique liquide est obtenue par bullage d'une phase gazeuse contenant des dérivés à base de siloxane dans un diesel ou une phase organique absorbante, permettant dès lors de procurer une solution pour l'abattement des dérivés à base de siloxane transférées dans la phase organique liquide absorbante ou dans le diesel et enfin permettre un  
25  
30 traitement de ces derniers.

Plus particulièrement, selon l'invention, ladite étape de chauffage est effectuée aussi vite que possible pour atteindre la température prédéterminée, pour obtenir un rendement optimal.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence à l'exemple annexé.

La présente invention décrit donc un procédé permettant d'éliminer les dérivés à base de siloxane d'une phase organique, en particulier dans des résidus de craquage catalytique de déchets solides à base de matière plastique. Cette phase organique liquide peut provenir d'un procédé de craquage catalytique de résidus de broyage de matières thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères, textiles et de bois.

Typiquement, ces résidus de broyage des déchets sont de deux types, les résidus légers et les résidus lourds. Généralement, les résidus de broyage difficilement recyclables sont présents sur le marché en mélange dans les proportions de 65 % de résidus de broyage légers et de 35 % de résidus de broyage lourds.

Leur composition moyenne est présentée au Tableau 1.

**Tableau 1**

	RB légers (%)	RB lourds (%)
Caoutchoucs	6,7	36,4
Plastiques (dont PVC, PC, PET, PMMA, PA et ABS,...)	29,1	52,2
Métaux	2,9	0,9
Bois	19,3	9,1
Mousse + tissu	26,5	1,3
Déchets/cailloux	15,6	0,1

La caractérisation des deux types de résidus de broyage a été complétée par une analyse élémentaire présentée au Tableau 2.

**Tableau 2**

	RB légers	RB lourds
Humidité	2,2	6,3
Teneur en soufre (%)	0,09	0,25
Teneur en chlore (%)	1,0	7,1
Teneur en brome (ppm)	550	17000
Teneur en fluor	92	170
Teneur en carbone (%)	63,6	53,9
Teneur en hydrogène (%)	7,6	5,9
Teneur en azote (%)	1,7	1,7
Teneur en oxygène (%)	27,1	16,4

5 D'ailleurs, on constate que la teneur en halogénure (Cl+Br+F) est plus élevée dans le résidu de broyage lourd que dans le résidu léger, ceci est particulièrement marqué pour l'élément chlore.

Les résidus de broyage sont alors craqués catalytiquement dans un réacteur fluidisé à haute température selon un procédé conventionnel et une phase organique liquide (la fraction volatile est récupérée). Dans le cadre de la présente invention, ladite phase organique est chauffée aussi vite que possible à la température prédéterminée comprise entre 150 et 300 °C, de préférence entre 200 et 250 °C.

Alternativement, la phase organique liquide est le résultat du bullage d'une phase gazeuse volatile contenant des dérivés à base de siloxane dans du diesel ou une phase organique absorbante, pour y transférer les dérivés à base de siloxane et éventuellement procéder au chauffage partiel ou préchauffage de la phase organique liquide. Selon l'invention, la phase organique liquide peut être également un mélange d'une phase organique liquide résiduelle du craquage catalytique et d'une phase organique enrichie en siloxane par bullage d'une phase gazeuse.

D'ailleurs, le bullage peut être effectué également pendant le chauffage et dans la phase organique liquide résiduelle du craquage catalytique.

Une base choisie parmi KOH et NaOH est alors ajoutée pour obtenir un mélange de réaction et celui-ci est laissé à réagir pendant une  
5 période de temps prédéterminé comprise entre 1 et 250 minutes, de préférence entre 1 et 45 minutes, sous agitation. Lors de la réaction, les composés à base de siloxane dans ladite phase organique sont minéralisés ainsi qu'une grande partie des halogènes lorsqu'ils sont présents, par l'action de la base. Les halogènes, lorsqu'ils sont présents  
10 sont minéralisés par la réaction de la ou des molécule(s) organique(s) qui les contien(nen)t avec la base. La base présente permet également, lorsqu'ils sont présents, la neutralisation de dérivés phénols et d'acides, par exemple carboxyliques et ceci préalablement à la minéralisation puisque la neutralisation aura lieu d'abord. Les acides pourraient être  
15 également des acides halogénés qui seraient alors neutralisés par la base.

Le procédé comprend en outre, dans cette forme de réalisation préférentielle, une distillation dudit mélange de réaction pour séparer lesdits composés à base de siloxane minéralisés de ladite phase organique exempte de composé à base de silicium et ladite distillation est  
20 de préférence effectuée sous pression réduite, de préférence de 1 à 300 mbars jusqu'à ce que la fraction de tête de colonne atteigne une température d'au moins 200 °C, de préférence de 250 °C.

Le composé à base de silicium minéralisé est un composé insoluble dans la phase organique liquide et se trouve donc sous la forme  
25 d'une boue très fine, particulièrement difficile à filtrer. Pour cette raison, le composé à base de silicium obtenu est donc éliminé dans cette forme de réalisation particulière par distillation, ce qui permet en outre, et de manière avantageuse, de réduire la concentration, à l'issue de la distillation en composés halogénés.

**EXEMPLE 1**

On a placé dans un autoclave agité de 600 ml, 250 ml d'un résidu de craquage liquide obtenu à partir de pyrolyse de déchets provenant du recyclage des véhicules automobiles. La cuve de l'autoclave  
 5 était équipée d'un agitateur, de sondes de pression et de température et d'un système de chauffage électrique.

On a ajouté 8 g d'hydroxyde de sodium sous la forme de granules et on a fermé l'autoclave. La cuve a ensuite été chauffée aussi vite que possible, jusque 225°C, sous agitation efficace. La température  
 10 maximale a été maintenue pendant 30 minutes. On a ensuite laissé l'autoclave refroidir et après aération, on a transféré le contenu de la cuve de l'autoclave à un appareil de distillation en verre et ce dernier a été distillé sous pression réduite de 15 mm Hg, jusqu'à ce que la tête de la colonne atteigne 200°C.

On a prélevé un échantillon du distillat obtenu et on l'a soumis à une analyse élémentaire pour détecter la présence de silicium (par ICP), de chlore et de brome (chromatographie échangeuse d'ion après minéralisation).  
 15

Le Tableau 3 présente la comparaison de la composition obtenue après distillation par rapport au résidu liquide de craquage catalytique de déchet solide à base de matière plastique.  
 20

**Tableau 3**

	Si (ppm)	Cl (ppm)	Br (ppm)
Avant le procédé selon l'invention	548	3 422	100
Après le procédé selon l'invention	<1	817	< 50

**EXEMPLE 2**

On a placé dans un autoclave agité de 600 ml, 450 ml d'un résidu de craquage liquide obtenu à partir de pyrolyse de déchets provenant du recyclage des véhicules automobiles. La cuve de l'autoclave  
 25

Parr était équipée d'un agitateur, de sondes de pression et de température et d'un système de chauffage électrique.

On a fermé l'autoclave et on a chauffé jusqu'à 205°C. On a ajouté 30 g d'une solution d'hydroxyde de sodium (à 50 % en poids) en l'injectant sous pression pendant 20 secondes dans l'autoclave. Des échantillons (d'approximativement 5 g) du mélange de réaction ont été soutirés de l'autoclave après 5, 15 et 30 minutes à température constante.

Les échantillons ont été analysés par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse en mode SIM (Single Ion Monitoring = suivi d'ion simple) pour détecter la présence de 6 oligomères de diméthylsiloxane choisis arbitrairement, potentiellement présents dans le produit de craquage originel résultant de l'opération de pyrolyse.

La calibration a été effectuée par une standardisation externe (les valeurs en dessous de 1 ppm sont considérées comme étant en dessous du seuil de sensibilité/fiabilité de la méthode analytique).

Le Tableau 4 ci-dessous montre la quantité d'oligomères de diméthylsiloxane (en ppm) détectée dans le produit de craquage catalytique liquide originel (0 minute) et les échantillons après les temps de réaction mentionnés ci-dessus.

20

**Tableau 4**

Temps/ composé (ppm)	D3	L3	D4	L4	D5	L5	Somme des oligomères
0 minute	144	0	351	0	111	0,6	606,6
5 minutes	27	0,6	10	0	52,5	0,3	90,5
15 minutes	0,6	0,3	0,6	0	0,8	1,5	3,8
30 minutes	0	0,6	0	0	0	1,5	2,1

Comme on peut le constater, le Tableau 4 montre que le traitement a pour résultat essentiellement la disparition des oligomères de diméthylsiloxane dans le mélange après 15 minutes.

D3 = cyclotrisiloxane d'hexaméthyle

L3 = trisiloxane d'octaméthyle

D4 = cyclotétrasiloxane d'octaméthyle

L4 = tétrasiloxane de décaméthyle

5 D5 = cyclopentasiloxane de décaméthyle

L5 = pentasiloxane de dodécaméthyle.

### **EXEMPLES COMPARATIFS 1 A 3**

On a placé, dans un autoclave agité de 600 ml, 450 ml d'un résidu de craquage liquide obtenu à partir de la pyrolyse de déchets  
 10 provenant du recyclage des véhicules automobiles. Plus particulièrement, le résidu de craquage liquide était un résidu contenant initialement 3300 ppm de silicium. La cuve de l'autoclave Parr était équipée d'un agitateur, de sondes de pression et de température et d'un système de chauffage électrique. Trois essais distincts ont été réalisés selon les paramètres  
 15 présentés au tableau 5.

**Tableau 5**

N° de l'exemple comparatif	Réactif	Concentration massique du réactif	T° de chauffage (°C)	Durée du chauffage	Efficacité
1	KOH	5% (15g)	150	1 h	Non
2	KOH	5% (10g)	225	1 h	Oui, < 10 ppm de silicium
3	Ca(OH) <sub>2</sub>	5% (15g)	225	1 h	Non

Suite au chauffage, on a laissé l'autoclave refroidir et après aération, on a transféré le contenu de la cuve de l'autoclave à un  
 20 appareil de distillation en verre et ce dernier a été distillé sous pression réduite de 15 mm Hg, jusqu'à ce que la tête de la colonne atteigne 200 °C.

On a prélevé un échantillon du distillat obtenu et on l'a soumis à une analyse élémentaire pour détecter la présence de silicium (par ICP) (chromatographie échangeuse d'ion après minéralisation).

Ces essais ont permis de montrer que le KOH (à 5% en poids) ne permet pas de diminuer la concentration en silicium dans l'échantillon lors d'un chauffage à 150°C. Par contre, lors d'un chauffage à 225°C (exemple selon l'invention), le KOH (à 5% en poids) réduit fortement la concentration en silicium dans l'échantillon jusqu'à moins de 10 ppm. Comme on peut également le constater, lors d'un chauffage à 225°C, la base  $\text{Ca(OH)}_2$  (à 5% en poids) ne permet pas de diminuer la concentration en silicium dans l'échantillon.

Ces essais mettent donc en évidence l'importance de la température de chauffage ainsi que l'importance du choix de la base pour atteindre une diminution de la concentration en silicium dans l'échantillon.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé d'élimination de dérivés à base de siloxane d'au moins une phase organique liquide, comprenant les étapes suivantes
- 5 - un chauffage de ladite phase organique liquide à une température prédéterminée,
  - une addition d'une base à ladite phase organique chauffée pour obtenir un mélange de réaction,
  - une minéralisation des composés à base de siloxane dans ladite phase organique, et
  - 10 - une séparation liquide/solide dudit mélange de réaction pour séparer lesdits composés solides à base de siloxane minéralisés de ladite phase organique liquide appauvrie en siloxanes,
- caractérisé en ce que ladite base est sous la forme d'un hydroxyde alcalin et en ce que l'étape de chauffage est réalisée à ladite température
- 15 prédéterminée qui est supérieure à 165°C.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, après ladite addition de la base, le mélange de réaction est laissé à réagir pendant une période de temps prédéterminé à ladite température prédéterminée, de préférence sous agitation.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel ladite température prédéterminée est comprise entre 200 et 350 °C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite période de temps prédéterminée est comprise entre 1 et 250 minutes, de préférence entre 1 et 45 minutes.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite base ajoutée sous forme d'un hydroxyde alcalin est choisie parmi KOH et NaOH.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, préalablement à ladite minéralisation
- 30 des composés à base de siloxane, une séparation de dérivés phénols et d'acides, par exemple carboxyliques.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite séparation solide/liquide est une distillation, par exemple effectuée sous pression réduite, jusqu'à ce que la fraction de tête de colonne atteigne une température d'au moins 200 °C.

5           8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, après ladite étape de minéralisation, une étape de filtration pour effectuer ladite séparation solide/liquide.

10           9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite phase organique est un résidu de craquage catalytique de déchets solides à base de matière plastiques.

15           10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre, avant ou simultanément à ladite étape de chauffage, une étape de bullage d'un gaz contenant des dérivés siloxane issu d'un craquage catalytique dans un diesel ou dans une phase organique liquide absorbante pour obtenir ladite phase organique liquide contenant des dérivés à base de siloxane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/070672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C10G19/00 C10G19/02  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C10G B01D C10K  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 166 384 A (BAILEY DONALD L [US] ET AL) 24 November 1992 (1992-11-24) column 2, line 43 column 4, line 23; claims 1,2,7,11 column 5, line 18 - line 24 -----	1-10
A	DE 100 08 247 A1 (SCHULZE OSWALD KG [DE]) 6 September 2001 (2001-09-06) the whole document -----	1-10
A	US 6 284 859 B1 (HUPFIELD PETER [GB] ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) the whole document -----	1-10
A	EP 2 149 593 A1 (PETROLEO BRASILEIRO SA [BR]) 3 February 2010 (2010-02-03) the whole document -----	1-10
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  16 December 2011	Date of mailing of the international search report  28/12/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gzil, Piotr

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/070672

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DEWIL R ET AL: "Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes", ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB, vol. 47, no. 13-14, 1 August 2006 (2006-08-01), pages 1711-1722, XP025067218, ISSN: 0196-8904, DOI: DOI:10.1016/J.ENCONMAN.2005.10.016 [retrieved on 2006-08-01] the whole document</p> <p>-----</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/070672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5166384	A	24-11-1992	AT 146791 T 15-01-1997
			BR 9301459 A 13-10-1993
			DE 69306843 D1 06-02-1997
			DE 69306843 T2 07-05-1997
			EP 0565048 A1 13-10-1993
			JP 2663092 B2 15-10-1997
			JP 7076589 A 20-03-1995
			US 5166384 A 24-11-1992
-----			
DE 10008247	A1	06-09-2001	NONE
-----			
US 6284859	B1	04-09-2001	AT 226967 T 15-11-2002
			BR 9905805 A 08-08-2000
			CN 1256283 A 14-06-2000
			DE 69903705 D1 05-12-2002
			DE 69903705 T2 03-07-2003
			EP 1008610 A2 14-06-2000
			JP 4787393 B2 05-10-2011
			JP 2000204161 A 25-07-2000
			KR 200000048035 A 25-07-2000
			US 6284859 B1 04-09-2001
-----			
EP 2149593	A1	03-02-2010	AR 070789 A1 05-05-2010
			BR PI0802431 A2 23-03-2010
			EP 2149593 A1 03-02-2010
			US 2010038287 A1 18-02-2010
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070672

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G19/00 C10G19/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G B01D C10K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 166 384 A (BAILEY DONALD L [US] ET AL) 24 novembre 1992 (1992-11-24) colonne 2, ligne 43 colonne 4, ligne 23; revendications 1,2,7,11 colonne 5, ligne 18 - ligne 24 -----	1-10
A	DE 100 08 247 A1 (SCHULZE OSWALD KG [DE]) 6 septembre 2001 (2001-09-06) le document en entier -----	1-10
A	US 6 284 859 B1 (HUPFIELD PETER [GB] ET AL) 4 septembre 2001 (2001-09-04) le document en entier -----	1-10
A	EP 2 149 593 A1 (PETROLEO BRASILEIRO SA [BR]) 3 février 2010 (2010-02-03) le document en entier -----	1-10
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  16 décembre 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  28/12/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Gzil, Piotr

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DEWIL R ET AL: "Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes", ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB, vol. 47, no. 13-14, 1 août 2006 (2006-08-01), pages 1711-1722, XP025067218, ISSN: 0196-8904, DOI: DOI:10.1016/J.ENCONMAN.2005.10.016 [extrait le 2006-08-01] le document en entier -----</p>	1-10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070672

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5166384	A	24-11-1992	AT 146791 T	15-01-1997
			BR 9301459 A	13-10-1993
			DE 69306843 D1	06-02-1997
			DE 69306843 T2	07-05-1997
			EP 0565048 A1	13-10-1993
			JP 2663092 B2	15-10-1997
			JP 7076589 A	20-03-1995
			US 5166384 A	24-11-1992
-----				
DE 10008247	A1	06-09-2001	AUCUN	
-----				
US 6284859	B1	04-09-2001	AT 226967 T	15-11-2002
			BR 9905805 A	08-08-2000
			CN 1256283 A	14-06-2000
			DE 69903705 D1	05-12-2002
			DE 69903705 T2	03-07-2003
			EP 1008610 A2	14-06-2000
			JP 4787393 B2	05-10-2011
			JP 2000204161 A	25-07-2000
			KR 200000048035 A	25-07-2000
			US 6284859 B1	04-09-2001
-----				
EP 2149593	A1	03-02-2010	AR 070789 A1	05-05-2010
			BR PI0802431 A2	23-03-2010
			EP 2149593 A1	03-02-2010
			US 2010038287 A1	18-02-2010
-----				