



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2011/11/22  
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2012/05/31  
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2018/08/14  
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2013/05/16  
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2011/070672  
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2012/069467  
(30) **Priorité/Priority:** 2010/11/22 (BEBE2010/0697)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C10G 19/00** (2006.01),  
**C10G 19/02** (2006.01)  
(72) **Inventeurs/Inventors:**  
MONIOTTE, PHILIPPE GERARD, BE;  
BAREEL, PIERRE-FRANCOIS ETIENNE ROSE-MARIE,  
BE;  
COLLIGNON, FRANCOIS JEAN EMILIE PIERRE, BE;  
GROSJEAN, PHILIPPE ALFRED, BE  
(73) **Propriétaire/Owner:**  
SA COMET TRAITEMENTS, BE  
(74) **Agent:** NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA  
LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) **Titre : PROCÉDE D'ELIMINATION DE DERIVES A BASE DE SILOXANE D'UNE PHASE ORGANIQUE LIQUIDE**  
(54) **Title: PROCESS FOR REMOVING SILOXANE-BASED DERIVATIVES FROM A LIQUID ORGANIC PHASE**

(57) **Abrégé/Abstract:**

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

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
31 mai 2012 (31.05.2012)

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)(74) Mandataires : COULON, Ludivine et al.; Holidaystraat  
5, B-1831 Diegem (BE).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2011/070672(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.(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 Ecureuils 6, B-6110 Montigny-le-tilleul (BE).(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 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 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 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, 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 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.

20 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  
25 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  
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  
5 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  
10 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.

15 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.

20 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  
 10 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  
 15 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  
 20 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).

5 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 10 225 °C, la base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (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.

15 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.

**REVENDEICATIONS**

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.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans  
20 lequel ladite température prédéterminée est comprise entre 200 et 350 °C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite période de temps prédéterminée est comprise entre 1 et 250 minutes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
25 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 1 à 5, comprenant en outre, préalablement à ladite minéralisation des composés à base de siloxane, une séparation de dérivés phénols et d'acides.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ladite séparation solide/liquide est une distillation 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 1 à 7, 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 1 à 8, 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 1 à 9, 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.

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que le mélange de réaction est laissé à réagir sous agitation.

20 12. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ladite période de temps prédéterminée est comprise entre 1 et 45 minutes.

13. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les acides susdits sont carboxyliques.

14. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la distillation susdite est effectuée sous pression réduite.