

(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  
3 janvier 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2008/000954 A2**

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2007/001078
- (22) Date de dépôt international : 27 juin 2007 (27.06.2007)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0605870 29 juin 2006 (29.06.2006) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES** [FR/FR];  
52, rue de la Haie Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GAYET, Hubert** [FR/FR]; 19, rue Florian, F-69100 Villeurbanne (FR). **HEINISCH, Bruno** [FR/FR]; 54, rue Docteur Ollier, F-69100 Villeurbanne (FR).
- (74) Mandataires : **DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude** etc.;  
Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PROCESS FOR SEPARATING AND PURIFYING HYDROQUINONE FROM CRUDE MIXTURES

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION D'HYDROQUINONE À PARTIR DE MÉLANGES BRUTS

(57) Abstract: The present invention relates to a process of separation and purification allowing purified hydroquinone to be obtained from crude mixtures essentially containing hydroquinone in combination with very small amounts of impurities including resorcinol and pyrogallol. The process of the invention, which involves starting from a crude hydroquinone containing said impurities, is characterized in that it comprises a topping distillation allowing the resorcinol to be removed as the distillation top product, and allowing a crude mixture essentially comprising hydroquinone and the heavy impurities to be recovered at the column bottom, said mixture then being subjected to a bottoming distillation which allows the pyrogallol to be removed at the column bottom and allows hydroquinone in a purified form to be recovered at the column top.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un procédé de séparation et de purification, permettant d'obtenir de l'hydroquinone purifiée à partir de mélanges bruts contenant essentiellement de l'hydroquinone, en association avec de très faibles quantités d'impuretés incluant du résorcinol et du pyrogallol. Le procédé de l'invention qui consiste à partir d'une hydroquinone brute contenant lesdites impuretés est caractérisé par le fait qu'il comprend une distillation d'étêtage permettant d'éliminer le résorcinol en tête de distillation et de récupérer en pied de colonne un mélange brut comprenant essentiellement de l'hydroquinone et les impuretés lourdes, mélange qui est alors soumis à une distillation d'équeutage permettant d'éliminer le pyrogallol en pied de colonne et de récupérer en tête de colonne de l'hydroquinone sous une forme purifiée.

WO 2008/000954 A2

PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION D'HYDROQUINONE A  
PARTIR DE MELANGES BRUTS.

5 La présente invention a trait à un procédé de séparation et de purification, permettant d'obtenir de l'hydroquinone purifiée à partir de mélanges bruts contenant essentiellement de l'hydroquinone, en association avec de très faibles quantités d'impuretés, typiquement présentes à raison de 0,5 à 4 % en masse.

10 L'invention concerne également les dispositifs, et notamment les installations de taille industrielle, permettant la mise en œuvre de ce procédé.

L'hydroquinone (ou 1,4-dihydroxybenzène), est un composé bien connu, issu de l'industrie du phénol, où il est généralement obtenu en mélange avec  
15 divers autres composés dihydroxylés ou trihydroxylés du benzène, tels que le pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène, désigné aussi par pyrocatechine), le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène, désigné aussi par résorcine), ou encore le pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzène).

Une des voies de synthèse de l'hydroquinone consiste à effectuer  
20 l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, notamment en présence de catalyseurs acides homogènes ou hétérogènes.

Ainsi, on peut faire appel comme selon FR 2 071 464, à un acide protique fort c'est-à-dire un acide présentant un pKa dans l'eau inférieur à 0,1, de préférence inférieur à -1.

25 Comme exemples d'acides protiques forts, on peut mentionner entre autres, l'acide sulfurique, l'acide chlorosulfurique, l'acide perchlorique, les acides sulfoniques comme par exemple, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique.

Comme autres exemples de catalyseurs acides protiques, on peut citer  
30 les résines sulfoniques et plus particulièrement les résines commercialisées sous différentes dénominations commerciales. On peut citer, entre autres, les résines suivantes : TEMEX 50, AMBERLYST 15, AMBERLYST 35, AMBERLYST 36, DOWEX 50W.

Les résines précitées sont constituées d'un squelette polystyrénique qui  
35 porte des groupes fonctionnels qui sont des groupes sulfoniques. Le squelette polystyrénique est obtenu par polymérisation du styrène et du divinylbenzène, sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique, ce qui conduit à un polystyrène réticulé qui est ensuite traité par de

l'acide sulfurique ou sulfochlorique concentré conduisant à un copolymère styrène-divinylbenzène sulfoné.

Il est également possible de faire appel à des résines sulfoniques qui sont des copolymères phénol-formol et qui portent sur le noyau aromatique un  
5 groupe méthylènesulfonique, par exemple la résine commercialisée sous la dénomination DUOLITE ARC 9359.

D'autres résines disponibles sur le marché conviennent également et l'on peut citer les résines perfluorées porteuses de groupes sulfoniques et, plus particulièrement le NAFION qui est un copolymère de tétrafluoroéthylène et de  
10 perfluoro[2-(fluorosulfonyléthoxy)-propyl] vinyl éther.

Comme autres catalyseurs convenant dans les procédés d'hydroxylation, on peut mentionner les complexes de fer II et de cuivre II (FR 2 121 000, USSR 1 502 559) et tout autre catalyseur de type Fenton.

D'autres procédés de préparation de l'hydroquinone font appel à une catalyse hétérogène. Ainsi, on peut mettre en œuvre une zéolithe acide de  
15 type silicalite de titane (ou titanosilicalite-1) ou de fer de type TS-1 (FR 2 489 816), une zéolithe de type silicalite de titane MEL (EP 1 131 264) ou une titanozéosilite de type MFI (EP 1 123 159). Il est également possible d'utiliser une zéolithe MCM-22 (FR 2 856 681).

A l'issue de telles réactions d'hydroxylation, on obtient un mélange comprenant essentiellement du pyrocatechol et de l'hydroquinone, en proportions variables avec en général, un ratio massique pyrocatechol/  
hydroquinone de l'ordre de 0,25 à 4,0, ainsi que différents sous-produits en des quantités beaucoup plus faibles, notamment du résorcinol et du pyrogallol,  
25 généralement à des teneurs de l'ordre de 0,5 à 4,0 % en masse, pourcentages exprimés par rapport à la quantité d'hydroquinone et de pyrocatechol formée.

On obtient des mélanges de compositions variables comprenant, en masse, de 20 à 80% de pyrocatechol, de 80 à 20 % d'hydroquinone, de 0,1 à 2 % de résorcinol et de 0,1 à 2 % de pyrogallol.

30 Typiquement, on obtient des mélanges comprenant, en masse, de 50 à 80 % de pyrocatechol, de 20 à 50 % d'hydroquinone, de 0,1 à 2 % de résorcinol et de 0,1 à 2 % de pyrogallol.

Pour isoler l'hydroquinone à partir de mélanges bruts de ce type, une méthode actuellement connue consiste à effectuer la distillation dudit mélange  
35 permettant d'obtenir en tête de distillation le pyrocatechol (qui est le composé le plus volatil du mélange), et en pied de distillation, une "hydroquinone brute", à savoir un mélange comprenant essentiellement de l'hydroquinone, associée

à de faibles quantités d'impuretés (notamment résorcinol et pyrogallol ainsi que d'éventuelles traces de pyrocatechol non éliminées par la distillation).

Le problème à la base de l'invention est donc de fournir un procédé économique permettant la purification d'une hydroquinone brute du type précité, à savoir contenant essentiellement de l'hydroquinone en association avec de très faibles quantités d'impuretés de natures différentes incluant du résorcinol et du pyrogallol.

La purification de l'hydroquinone pose plusieurs problèmes à l'Homme du Métier.

L'hydroquinone est un composé qui présente une température d'ébullition très élevée supérieure à 200°C même sous pression réduite de 100 mbar.

De plus, l'hydroquinone est sensible à la dégradation thermique et conduit à des produits de dégradation colorés.

Dans l'hydroquinone brute à purifier selon l'invention, il y a essentiellement de l'hydroquinone c'est-à-dire au moins 90 % en masse d'hydroquinone et le reste étant constitué par les impuretés à éliminer. Préférentiellement, l'hydroquinone brute comprend au moins 96 % en masse d'hydroquinone.

Or, il y a une difficulté grande à éliminer des teneurs extrêmement faibles d'impuretés.

La difficulté est par ailleurs accrue de par la nature des impuretés. Les composés à séparer ont des volatilités proches car il y a présence d'isomères de l'hydroquinone et il y a également présence de pyrogallol parmi les impuretés à éliminer.

La séparation du pyrogallol présent dans le mélange des impuretés à éliminer posait problème à l'Homme du Métier. En effet, le pyrogallol est un composé qui se dégrade thermiquement encore plus facilement que l'hydroquinone et sa décomposition conduit à des impuretés colorées.

Le problème qui se posait était de savoir si l'hydroquinone pouvait être débarrassée des impuretés colorées générées par la décomposition thermique de tout ou partie du pyrogallol.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de purification d'une hydroquinone brute  $HQ^0$  contenant essentiellement de l'hydroquinone et de faibles quantités d'impuretés incluant à la fois :

- (i) des impuretés ayant une température de vaporisation inférieure à celle de l'hydroquinone, dites ci-après "*impuretés légères*", incluant en

particulier du résorcinol, de préférence à titre d'impureté majoritaire parmi les impuretés légères ; et

- (ii), des impuretés ayant une température de vaporisation supérieure à celle de l'hydroquinone, désignées ci-après par "*impuretés lourdes*", incluant en particulier du pyrogallol, de préférence à titre d'impureté majoritaire parmi les impuretés lourdes,

ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

(A) une distillation d'étêtage, dans laquelle on injecte l'hydroquinone brute  $HQ^0$  dans une colonne de distillation et où on élimine le résorcinol en tête de distillation éventuellement conjointement à tout ou partie des autres impuretés légères, ce par quoi on récupère en pied de colonne un mélange brut M comprenant de l'hydroquinone et les impuretés lourdes ; et

(B) une distillation d'équeutage dans laquelle on injecte le mélange brut M obtenu dans l'étape (A) dans une colonne de distillation et où on élimine le pyrogallol en pied de colonne éventuellement conjointement à tout ou partie des autres impuretés lourdes, ce par quoi on récupère en tête de colonne de l'hydroquinone sous une forme purifiée (HQ).

Les inventeurs ont maintenant trouvé que la mise en œuvre des étapes successives de distillation (A) et (B) ci-dessus permet d'obtenir une purification efficace d'une hydroquinone brute comprenant un mélange de composés plus volatils que l'hydroquinone et de composés moins volatils que l'hydroquinone, de type résorcinol et pyrogallol avec obtention d'une hydroquinone purifiée avec des quantités d'impuretés résiduelles extrêmement faibles.

Dans ce cadre, il est à noter que le procédé de l'invention peut être utilisé pour traiter en particulier des hydroquinones brutes contenant essentiellement de l'hydroquinone, à raison d'au moins 90 %, typiquement à raison de 96 à 99,5 % en masse et de l'ordre de 0,5 à 4 % en masse d'impuretés, par exemple des quantités d'impuretés aussi faibles que de 0,5 à 2 % en masse, pour conduire *in fine* à des hydroquinones purifiées contenant en général moins de 4000 ppm d'impuretés, le plus souvent moins de 3000 ppm. De façon plus spécifique, le procédé de l'invention peut notamment être mis en œuvre pour la préparation d'hydroquinones de haute pureté, contenant des impuretés à une teneur de moins de 2500 ppm, typiquement au plus de l'ordre de 2000 ppm, de préférence au plus de l'ordre de 1500 ppm, et plus préférentiellement au plus de l'ordre de 1000 ppm, voire moins.

La possibilité d'une telle efficacité de séparation s'avère relativement inattendue, dans la mesure où le problème qui se posait en termes de

séparation était particulièrement difficile à résoudre, notamment compte tenu du fait que les différents composés à séparer ont des volatilités relatives très proches. En outre l'hydroquinone présente une haute température de fusion (172,5°C) ainsi qu'une température de vaporisation très élevée, même sous  
5 pression réduite (258°C sous 500 millibars ; 208°C sous 100 millibars).

De façon encore plus inattendue, il s'avère que, bien que l'hydroquinone soit sensible à la dégradation thermique et qu'il soit nécessaire de maintenir l'hydroquinone à des températures de 170 à 220°C tout au long de la distillation des étapes (A) et (B), ces étapes peuvent néanmoins être conduites  
10 de façon efficace tout en limitant les phénomènes de dégradation thermique de l'hydroquinone, qui sont susceptibles de former des produits de dégradation colorés de type quinones.

Dans ce cadre, les inventeurs ont en particulier maintenant mis en évidence que les étapes (A) et (B) peuvent être conduites efficacement en  
15 limitant néanmoins le temps de séjour dans les colonnes de distillation, ce par quoi les phénomènes de dégradation thermique peuvent être très sensiblement inhibés.

Ces phénomènes de dégradation peuvent en outre encore être davantage évités en limitant la présence d'oxygène dans les colonnes de  
20 distillation, par exemple en travaillant sous atmosphère inerte.

En outre, les travaux des inventeurs ont permis d'établir que, dans les conditions du procédé de l'invention, dans le cas où d'éventuels produits de dégradation thermiques colorés de l'hydroquinone de type quinones se forment, ceux-ci sont substantiellement récupérés en pied de colonne de la  
25 distillation d'épave de l'étape (B).

Selon la présente invention, il a également été découvert que le pyrogallol et les impuretés résultant de sa dégradation pouvaient être éliminées d'une manière efficace au cours d'une opération de distillation.

Comme mentionné précédemment, le pyrogallol se décompose au moins  
30 partiellement en impuretés colorées du fait que la distillation de l'hydroquinone est effectuée à température élevée.

Il était à craindre que les impuretés colorées se retrouvent, dans l'étape (B) en tête de distillation avec l'hydroquinone.

Il a été trouvé selon l'invention que le pyrogallol ainsi que les impuretés  
35 formées par sa dégradation restaient en pied de distillation et pouvaient donc être efficacement séparées de l'hydroquinone.

L'invention fournit un procédé de purification permettant une élimination à la fois efficace et économique des différentes impuretés.

A l'issue des étapes (A) et (B), l'hydroquinone purifiée est obtenue directement sous une forme liquide.

La composition exacte de l'hydroquinone brute  $HQ^0$  traitée selon les étapes (A) et (B) du procédé de l'invention peut varier en une assez large mesure, le procédé de l'invention se révélant toutefois surtout intéressant pour des hydroquinones brutes contenant essentiellement de l'hydroquinone à raison d'au moins 90 % en masse et de faibles quantités d'impuretés inférieures à 10 % en masse. Les impuretés majoritaires sont le résorcinol et le pyrogallol; le pyrocatechol représentant moins de 1 % de la masse d'impuretés. Le ratio pondéral pyrogallol/résorcinol varie généralement entre 0,2 et 5.

Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour traiter des hydroquinones brutes comprenant de l'hydroquinone à raison de 96 à 99,5 % en masse, et des teneurs en impuretés de l'ordre de 0,5 à 4 %, par exemple de 0,5 à 2 % en masse, notamment de 1 à 2 % en masse par rapport à la masse totale de l'hydroquinone brute.

Typiquement, une hydroquinone brute  $HQ^0$  traitée selon l'invention contient de 0,1 à 2 %, par exemple de 0,2 à 1 % en masse, d'impuretés légères (ayant une température de vaporisation inférieure à celle de l'hydroquinone), incluant du résorcinol. Le résorcinol est en général une impureté majoritaire au sein des impuretés légères, les impuretés légères comprenant en règle générale au moins 50 % en masse de résorcinol par rapport à la masse totale des impuretés légères, par exemple au moins 70 %, notamment au moins 80 %, en particulier au moins 90 % en masse, voire plus. Outre le résorcinol, les impuretés légères présentes dans l'hydroquinone brute  $HQ^0$  peuvent notamment comprendre du pyrocatechol.

Par ailleurs, dans l'hydroquinone brute  $HQ^0$ , la quantité d'impuretés lourdes (ayant une température de vaporisation supérieure à celle de l'hydroquinone) est usuellement de 0,1 à 2 %, par exemple de 0,2 à 1 % en masse. Ces impuretés lourdes incluent en particulier du pyrogallol, généralement à titre d'impureté lourde majoritaire, en général en association avec d'autres impuretés lourdes, notamment des goudrons ou bien encore des produits de dégradation thermique de l'hydroquinone tels que des quinones. Ainsi, les impuretés lourdes comprennent en général au moins 50 % en masse de pyrogallol par rapport à la masse totale des impuretés lourdes, par exemple au moins 70 %, voire au moins 80 %, en particulier au moins 90 % en masse ou plus.

Selon un mode de réalisation particulier, l'hydroquinone brute  $HQ^0$  traitée selon les étapes (A) et (B) est obtenue, ou susceptible d'être obtenue, à partir d'un mélange réactionnel issu d'une hydroxylation de phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs acides du type cité plus haut dans la présente description, après élimination substantielle du pyrocatechol par distillation.

Une hydroquinone brute  $HQ^0$  adaptée au procédé de l'invention comprend, en masse par rapport à la quantité totale d'hydroquinone brute :

- de 96 à 99,5 % d'hydroquinone,
- de 0,1 à 2 %, de préférence de 0,2 à 1 % de résorcinol,
- de 0,1 à 2 %, de préférence de 0,2 à 1 % de pyrogallol
- éventuellement du pyrocatechol sous forme de traces, typiquement à une teneur inférieure à 500 ppm (0,05 %), de préférence inférieure à 100 ppm (0,01 %).

Quelle que soit la nature exacte de l'hydroquinone brute  $HQ^0$  traitée selon le procédé de l'invention, les étapes de distillation (A) et (B) sont avantageusement mises en œuvre dans les conditions exposées ci-après.

L'étape (A) de distillation d'étêtage vise à éliminer le résorcinol et de préférence sensiblement toutes les impuretés légères présentes dans l'hydroquinone brute  $HQ^0$ , en les entraînant en tête de colonne, pour récupérer en pied de colonne un mélange brut M comprenant essentiellement de l'hydroquinone et des impuretés lourdes, appauvri en impuretés légères, en particulier en résorcinol.

Il est à noter que l'élimination des impuretés en tête de colonne s'accompagne en général d'un départ d'une fraction d'hydroquinone en tête de colonne, qui n'est donc pas récupérée dans le mélange brut M qui sera mis en œuvre dans l'étape (B). Pour limiter cette perte d'hydroquinone dans l'étape (A), on peut notamment jouer sur le nombre d'étages théoriques et le taux de reflux de la colonne de distillation utilisée dans l'étape (A), ce par quoi on peut typiquement obtenir dans le procédé un ratio (hydroquinone perdue/hydroquinone dans le mélange M) inférieur à 2 %, par exemple compris entre 0,2 et 1 %, notamment entre 0,3 et 0,7 %.

Le débit d'alimentation de l'hydroquinone brute  $HQ^0$  dans la colonne de distillation de l'étape (A) peut varier en une assez large mesure, notamment en fonction du dimensionnement choisi pour la colonne et du débit recherché *in fine* pour l'hydroquinone purifiée. A titre non limitatif, on peut simplement préciser qu'il est possible de travailler avec des débits d'alimentation allant

jusqu'à 3000 kg/ kg/h, voire jusqu'à 5000 kg/h. Typiquement, on peut employer des débits de l'ordre de 100 à 3000 kg/h.

Dans l'étape (A), le point d'alimentation où est introduit l'hydroquinone brute  $HQ^0$  est en général sensiblement à mi-hauteur de la colonne de distillation, à savoir avec un rapport volumique de la zone de rectification de la colonne de l'étape (A) à la zone d'épuisement de la colonne de l'étape (A) en général compris entre 25 : 75 et 75 : 25, plus préférentiellement entre 30 : 70 et 70 : 30, par exemple entre 40 : 60 et 60 : 40. On entend ici par "zone de rectification" le volume interne de la colonne de distillation de l'étape (A) qui est situé au-dessus du plan horizontal contenant le point d'alimentation, par opposition à la "zone d'épuisement", correspondant au volume interne de colonne situé en dessous de ce plan horizontal.

Le flux qui sort en tête de la colonne de distillation de l'étape (A), qui contient essentiellement les impuretés légères à éliminer et un peu d'hydroquinone, peut avantageusement être dérivé en partie, pour être réinjecté dans la colonne de distillation, selon la technique du reflux. La quantité de flux qui est réinjecté dans la colonne peut être quantifiée par un taux de reflux, défini par le rapport du débit sortant effectivement à la sortie de la tête de colonne, rapporté au débit de matière réinjectée de la tête de la colonne vers l'intérieur de la colonne. Dans la colonne de la distillation d'étage de l'étape (A), ce taux de reflux est avantageusement compris entre 300 et 2000, typiquement entre 400 et 1500, par exemple entre 500 et 1000.

Par ailleurs, le nombre d'étages théoriques de la colonne utilisée dans l'étape (A) est avantageusement d'au moins 20, de préférence d'au moins 30, par exemple entre 30 et 50.

D'autre part, le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne de l'étape (A) est de préférence inférieur à 1 heure, de préférence inférieur à 45 minutes, et plus préférentiellement encore inférieur à 30 minutes, ce qui permet notamment d'inhiber les phénomènes de dégradation thermique de l'hydroquinone, en limitant le temps pendant lequel celle-ci est soumise à haute température. Néanmoins, ce temps de séjour reste en général au moins égal à 10 minutes, par exemple d'au moins 15 minutes notamment pour permettre une séparation efficace des impuretés légères dans l'étape (A). On obtient ainsi un bon compromis dans l'étape (A) entre séparation et inhibition de la dégradation thermique avec des temps de séjour typiquement de l'ordre de 15 à 30 minutes.

L'étape (B) qui suit l'étape (A) consiste quant à elle en une distillation d'équeutage, qui vise à éliminer le pyrogallol présent dans le mélange brut M

obtenu à l'issue de la distillation d'étêtage, et de préférence sensiblement toutes les impuretés lourdes. Dans l'étape (B), à l'inverse de l'étape (A), ce sont les impuretés qui sont envoyées en pied de colonne, et c'est en tête de colonne que l'on récupère l'hydroquinone sous forme purifiée.

5           Là également, l'élimination des impuretés vers le pied de colonne s'accompagne d'un départ d'une partie de l'hydroquinone en pied de colonne. Ainsi, on ne récupère pas la totalité de l'hydroquinone du mélange M en tête de colonne. Pour limiter cette perte d'hydroquinone en pied de colonne de distillation de l'étape (B), on peut notamment jouer sur le taux de reflux et sur  
10 le nombre d'étages théoriques de la colonne de distillation de l'étape (B), ce par quoi on peut typiquement obtenir dans l'étape (B) un ratio (hydroquinone perdue/hydroquinone récupérée dans l'hydroquinone purifiée) inférieur à 2 %, par exemple compris entre 0,2 et 1 %.

Dans l'étape (B), le point d'alimentation où est introduit le mélange brut M  
15 issu du pied de colonne de l'étape (A) est en général sensiblement à mi-hauteur de la colonne de distillation. Typiquement, pour la colonne de l'étape (B), le rapport volumique de la zone de rectification à la zone d'épuisement est compris entre 25 : 75 et 75 : 25, plus préférentiellement entre 30 : 70 et 70 : 30, par exemple entre 40 : 60 et 60 : 40. Là encore, on entend par "zone  
20 de rectification" le volume interne de la colonne de distillation de l'étape (B) qui est situé au-dessus du plan horizontal contenant le point d'alimentation, par opposition à la "zone d'épuisement", correspondant au volume interne de la colonne situé en dessous de ce plan horizontal.

Par ailleurs, comme dans l'étape (A), on travaille avantageusement à  
25 reflux dans l'étape (B), à savoir en dérivant une partie du flux qui sort en tête de la colonne de distillation de l'étape (B), qui contient de l'hydroquinone purifiée, pour le réinjecter dans la colonne de distillation. Le taux de reflux dans la colonne de la distillation d'équeutage de l'étape (B), défini par le rapport du débit sortant effectivement à la sortie de la tête de colonne,  
30 rapporté au débit de matière réinjectée de la tête de la colonne vers la colonne, est avantageusement compris entre 1 et 15, typiquement entre 3 et 12, par exemple entre 4 et 10.

Par ailleurs, le nombre d'étages théoriques de la colonne utilisée dans l'étape (B) est avantageusement au moins égal à 20, de préférence au moins  
35 égal à 30, par exemple entre 30 et 50.

Dans l'étape (B), il est tout particulièrement important de contrôler le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne de distillation.

D'une part, pour éviter la dégradation thermique du produit, il est en général avantageux de choisir un temps de séjour inférieur à 1 heure, plus avantageusement inférieur à 30 minutes dans la colonne de l'étape (B). Pour obtenir une séparation efficace des impuretés lourdes dans l'étape (B), il est  
5 toutefois préférable, le plus souvent, de travailler avec des temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne de l'étape (B) d'au moins 10 minutes, par exemple entre 15 et 30 minutes.

De façon plus générale, il est à noter que les étapes (A) et (B) sont conduites dans des conditions permettant la distillation de l'hydroquinone, ce  
10 qui implique notamment qu'elles sont conduites à des températures suffisantes pour que l'hydroquinone se présente à l'état liquide ou gazeux. Il est indiqué d'éviter la présence de tout point froid en deçà de 170°C (température de solidification de l'hydroquinone) dans le dispositif de mise en œuvre des étapes de distillations (A) et (B), ce qui pourrait induire des  
15 phénomènes d'encrassement des colonnes, nuisibles au rendement et/ou à la qualité de la distillation, voire des phénomènes de prise en masse, qui nécessiteraient un arrêt complet du procédé et des opérations onéreuses de nettoyage de l'installation. A cet effet, par sécurité, on préfère en général que toutes les zones internes des colonnes de distillation mises en œuvre pour les  
20 étapes (A) et (B) soient au minimum à une température de 175°C, et de préférence à une température d'au moins 180°C, par exemple d'au moins 185°C. La plupart des zones sont supérieures à ces températures, pour parvenir à la vaporisation de l'hydroquinone nécessaire à la distillation, la température restant néanmoins typiquement inférieure à 220°C.

25 En règle générale, pour obtenir les hautes températures requises, sans présence de points froids, on met avantageusement en œuvre des colonnes à double enveloppe, en faisant circuler un fluide caloporteur porté à une température de l'ordre de 180 à 220°C. Comme fluides caloporteurs appropriés, on peut notamment citer les esters lourds d'acides carboxyliques,  
30 comme le phtalate d'octyle, les éthers aromatiques tels que l'oxyde de biphenyle et/ou l'oxyde de benzyle, le diphenyle, les terphenyles, les autres polyphenyles éventuellement partiellement hydrogénés, les huiles paraffiniques et/ou naphéniques, ou bien encore certains résidus de distillation du pétrole.

35 Il est par ailleurs souhaitable d'éviter au maximum d'établir des ponts thermiques entre le dispositif mis en œuvre selon l'invention et le milieu extérieur, pour se prémunir de tout risque de déperditions thermiques.

Par ailleurs, compte tenu des hautes températures utilisées, il est le plus souvent souhaitable d'éviter la présence d'oxygène dans les étapes de distillation des étapes (A) et (B), notamment pour éviter une dégradation de l'hydroquinone en quinones. A cet effet, ces étapes sont avantageusement conduites sous une atmosphère inerte sensiblement exempte d'oxygène, par exemple sous azote ou bien encore sous argon, l'azote étant préféré notamment compte tenu de son coût réduit.

D'autre part, notamment pour éviter d'avoir à chauffer à des températures trop importantes, les distillations de chacune des étapes (A) et (B) sont avantageusement conduites sous pression réduite, ces pressions, identiques ou différentes dans les colonnes de distillation des étapes (A) et (B) sont typiquement comprises entre 50 et 100 millibars, par exemple entre 60 et 90 millibars. Les pressions de travail des étapes (A) et (B) peuvent être identiques ou différentes.

La distillation des étapes (A) et (B) peut avantageusement être conduite selon un mode continu, notamment en injectant à débit constant l'hydroquinone brute  $HQ^0$  à traiter à l'entrée de la colonne de distillation d'étêtage. Il n'est toutefois pas exclu de la conduire selon un mode discontinu.

Quel que soit leur mode exact de mise en œuvre, les étapes (A) et (B) conduisent *in fine*, en tête de la colonne de l'étape (B), à une hydroquinone purifiée  $HQ$ , obtenue après condensation à l'état liquide, qui ne pose pas les problèmes de manipulation rencontrés avec les poudres d'hydroquinone.

L'hydroquinone purifiée  $HQ$  obtenue à l'état liquide à l'issue des étapes (A) et (B) est en général refroidie, de préférence sous une atmosphère de gaz inerte sensiblement exempte d'oxygène (azote ou argon, par exemple) pour éviter une dégradation de l'hydroquinone, et mise en forme à l'état d'objets solides de taille adaptée à une manipulation sans risques de poussilage, typiquement de l'ordre d'au moins quelques centaines de microns à quelques millimètres.

Cette mise en forme peut notamment être effectuée en mettant en œuvre l'une ou l'autre des techniques suivantes :

- un écaillage sur cylindre ou sur bande, dans lequel l'hydroquinone liquide est mise en contact avec un cylindre ou une bande métallique plus froide, puis en raclant avec un couteau le film obtenu sur le cylindre, ce par quoi on récupère l'hydroquinone solide sous forme d'écaillés,
- un "prilling", tel que décrit notamment dans EP-A 1556322, dans lequel on disperse l'hydroquinone liquide sous forme de gouttes dans un

courant d'air, par exemple en la faisant tomber du haut d'une tour dans une colonne d'air froid, ce qui conduit à une obtention de l'hydroquinone solide sous forme de billes,

5 - une trempe, où l'hydroquinone liquide est dispersée généralement sous forme de gouttes, dans un liquide froid non miscible, ce par quoi on obtient de l'hydroquinone solide sous forme de granulats.

Quelle que soit sa forme finale, l'hydroquinone purifiée obtenue selon le procédé de l'invention comprend un taux très réduit d'impuretés, en général moins de 4000 ppm d'impuretés, le plus souvent moins de 3000 ppm.

10 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre pour la préparation d'hydroquinone de haute pureté, contenant typiquement moins de 2500 ppm, préférentiellement moins de 2000 ppm d'impuretés. Une telle hydroquinone de haute pureté contient avantagusement moins de 2000 ppm d'impuretés légères telles que du  
15 résorcinol ou du pyrocatechol (traces), cette teneur en impuretés légères étant de préférence inférieure à 1500 ppm, par exemple entre 1000 et 1500 ppm et plus préférentiellement entre 300 et 1000 ppm. La teneur en impuretés lourdes est quant à elle avantagusement inférieure à 500 ppm, de préférence inférieure à 300 ppm, par exemple entre 20 et 200 ppm.

20 Le procédé de l'invention permet d'éliminer efficacement les impuretés puisque les teneurs de résorcinol et de pyrogallol peuvent descendre respectivement jusqu'à 300 ppm et 20 ppm et le pyrocatechol n'est plus détectable par l'analyse.

25 Les hydroquinones solides telles qu'obtenues selon l'invention présentent par ailleurs, une très faible teneur en produits de dégradation thermique, tels que des quinones, en particulier lorsque le procédé est conduit en évitant tout contact de l'hydroquinone chauffée avec l'oxygène. Cette faible teneur en produit de dégradation se traduit par une absence sensible de coloration de l'hydroquinone purifiée obtenue, qui a un aspect blanc. La coloration de  
30 l'hydroquinone peut être mesurée plus précisément, par analyse colorimétrique d'une solution aqueuse de ladite hydroquinone, typiquement en réalisant une solution à 5 % en masse à température ambiante. On peut obtenir pour les hydroquinones purifiées de l'invention des indices de colorimétrie faibles, compris par exemple entre 20 et 200 Hazen et plus  
35 préférentiellement entre 20 et 100 Hazen.

Selon un autre aspect plus spécifique, la présente invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Ce dispositif, qui se présente le plus souvent sous la forme d'une installation de dimensions industrielles, comprend :

- 5 - une première colonne de distillation adaptée à la distillation d'étêtage d'une hydroquinone brute  $HQ^0$  selon l'étape (A) précitée, conçue pour éliminer le résorcinol en tête de colonne et récupérer en pied de colonne un mélange contenant la majeure partie de l'hydroquinone et les impuretés lourdes ; et
- 10 - une deuxième colonne de distillation adaptée à la distillation d'équeutage de l'étape (B) précitée, dont l'entrée est reliée au pied de colonne de la première colonne, conçue pour éliminer en pied de colonne le pyrogallol contenu dans le mélange brut provenant du pied de colonne de la première colonne de distillation, et pour obtenir en tête de colonne l'hydroquinone sous forme purifiée.

15 Dans ce dispositif, les deux colonnes de distillation présentent avantageusement les caractéristiques préférentielles telles que définies plus haut dans la présente description. En particulier, les colonnes sont de préférence des colonnes à double enveloppe chauffées par un fluide caloporteur du type précité.

20 L'invention sera encore explicitée davantage par le biais de la description qui suit, faite en référence aux figures ci-annexées, où :

La Figure 1 est une représentation schématique du dispositif général utilisé selon l'invention pour la mise en œuvre des étapes de distillation (A) et (B).

25 La Figure 2 est une représentation schématique d'un dispositif mettant en œuvre une variante spécifique de l'invention, selon laquelle on prépare l'hydroquinone purifiée à partir d'un mélange tel qu'issu d'une réaction d'hydroxylation de phénol par du peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide de type acide protique fort.

30 Sur la Figure 1, qui illustre le principe général du procédé de l'invention, on introduit l'hydroquinone brute  $HQ^0$  (11) qui est un mélange d'hydroquinone, d'impuretés légères contenant du résorcinol et d'impuretés lourdes contenant du pyrogallol, dans une première colonne de distillation (10) : l'alimentation de la colonne (10) est de préférence localisée sensiblement à mi-hauteur de la colonne.

35 La distillation d'étêtage [étape (A)] qui s'opère dans la colonne (10) conduit, au niveau de la tête de colonne (10), à l'élimination d'un flux symbolisé par (I) sur la figure 1, comprenant du résorcinol et éventuellement d'autres impuretés légères, ainsi qu'une fraction de l'hydroquinone. Ce flux (I)

venant de la tête de colonne peut être ensuite traité, recyclé ou éliminé, notamment par un traitement dans un brûleur. Le flux (12) qui sort en tête de colonne (10) est dérivé en partie (13) pour être réinjecté dans la colonne (10), généralement latéralement en tête de colonne, pour assurer le reflux dans la  
5 colonne, reflux qui est mis en place notamment pour améliorer l'efficacité de la séparation.

Parallèlement, on obtient au niveau du pied de colonne (10), un mélange brut M (14) contenant de l'hydroquinone et d'impuretés lourdes, avec éventuellement des traces d'impuretés légères non extraites lors de l'étape  
10 précédente. Ce mélange brut M est introduit dans une deuxième colonne de distillation (20), l'alimentation de la colonne (20) étant de préférence sensiblement à mi-hauteur. Dans cette colonne (20), le mélange brut M issu de la colonne (10) va subir la distillation d'équeutage de l'étape (B).

Dans la colonne (20), la distillation conduit à la séparation d'une part,  
15 d'une hydroquinone purifiée HQ (22) récupérée en tête de colonne (20) et obtenue après condensation, sous forme liquide et d'autre part, d'un flux (24) symbolisé par (II) sur la figure 1, comprenant du pyrogallol et éventuellement d'autres impuretés lourdes (ainsi qu'un peu d'hydroquinone) qui sont évacués au niveau du pied de colonne (20). Ce flux (II) qui sort en pied de colonne (20)  
20 est ensuite traité, éliminé ou recyclé. Là encore, il est avantageux de mettre en place un reflux (23) en dérivant une partie du flux (22), notamment pour améliorer l'efficacité de la séparation des impuretés lourdes

On obtient en tête de la colonne (20), une hydroquinone (22) purifiée ne contenant essentiellement plus d'impuretés et qui a été liquéfiée après  
25 passage dans un condenseur.

Cette hydroquinone liquide est ensuite refroidie et mise en forme, par exemple par écaillage sur cylindre ou sur bande (cette étape n'étant pas représentée sur la figure).

Sur la Figure 2, un dispositif du type précité est mis en œuvre dans un  
30 procédé plus complexe de traitement d'un mélange HQ/PC du type obtenu à l'issu d'une hydroxylation de phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur, ce mélange HQ/PC comprenant essentiellement du pyrocatechol (PC) et de l'hydroquinone, et de faibles quantités d'impuretés légères (résorcinol) et d'impuretés lourdes (pyrogallol).

Ce mélange HQ/PC (31) alimente une première colonne de distillation  
35 (30) destinée à éliminer substantiellement le pyrocatechol (32) en tête de colonne. Là encore, il est avantageux de mettre en place un reflux (33) en

dérivant une partie du flux (32). On obtient en tête de colonne 30, un pyrocatechol purifié (32).

Quel que soit le mode de mise en œuvre de la distillation dans la colonne (30), on obtient en pied de colonne (30), une hydroquinone brute  $HQ^0$  (34) contenant essentiellement de l'hydroquinone (typiquement entre 96 et 99,5 %), associée à de faibles quantités d'impuretés, à savoir de l'ordre de 0,1 à 2 % d'impuretés légères (résorcinol et traces de pyrocatechol) et de l'ordre de 0,1 à 2 % d'impuretés lourdes (pyrogallol pour l'essentiel).

Cette hydroquinone brute  $HQ^0$  est ensuite soumise à un traitement de distillation d'étêtage dans la colonne (110), où les impuretés légères (résorcinol et traces de pyrocatechol) sont éliminées en tête de colonne (110), sous la forme d'un flux symbolisé par (I) sur la figure 2. Le flux qui sort en tête de colonne (112) est dérivé en partie (113) pour être réinjecté dans la colonne (110) pour assurer le reflux. Au niveau du pied de colonne (110), on récupère un mélange brut (114) contenant de l'hydroquinone et les impuretés lourdes (pyrogallol essentiellement).

Le mélange brut ainsi obtenu est introduit dans la colonne (120), de préférence sensiblement à mi-hauteur. Il subit dans cette colonne une distillation d'équeutage, conduisant à une récupération en tête de colonne (120), d'hydroquinone purifiée  $HQ$  (122), avantageusement munie d'un reflux (123). Les impuretés lourdes sont quant à elles, éliminées en pied de colonne (120) sous la forme d'un flux (124) symbolisé par (II) sur la figure 2.

Ainsi, le procédé illustré sur la Figure 2 permet la séparation efficace, sous forme isolée et purifiée (donc valorisable), des deux constituants principaux (pyrocatechol et hydroquinone) contenus dans les milieux réactionnels issus d'une réaction d'hydroxylation de phénol par du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur acide. Ce procédé peut en outre être conduit selon un mode continu. Ce mode de réalisation particulier du procédé constitue un objet spécifique de la présente invention.

L'invention sera encore davantage illustrée par l'exemple ci-après qui décrit, de façon non limitative, un mode de réalisation possible de l'invention.

### EXEMPLE

On a utilisé un dispositif tel que représenté sur la Figure 1, employé en continu, pour effectuer la purification d'une hydroquinone brute contenant, en masse par rapport à la masse totale de l'hydroquinone brute, 0,6 % de résorcinol et 0,7 % de pyrogallol.

Ce mélange a été introduit dans la première colonne de distillation (10) avec un débit d'alimentation constant de 100 kg/h.

La colonne (10) utilisée présente les caractéristiques suivantes :

- nombre d'étages théoriques : 30
- 5 - température en tête de colonne : 202°C
- pression de travail : 87 mBar
- taux de reflux : 600

Le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne (10) est évalué à 25 min.

10 En tête de la colonne (10), on a obtenu un flux (1) comprenant du résorcinol, le résorcinol ayant un débit de 1 kg/h.

La deuxième colonne (20), dans laquelle le mélange brut obtenu en pied de la première colonne (10) a été introduit, a quant à elle, été utilisée dans les conditions suivantes :

- 15 - nombre d'étages théoriques : 30
- température en tête de colonne : 201°C
- pression de travail : 73 mBar
- taux de reflux : 7

20 Le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne (20) est évalué à 30 min.

En pied de la colonne (20), le flux (24) comprenant le pyrogallol a un débit de 1 kg/h.

En tête de la colonne (20), on a obtenu une hydroquinone purifiée HQ sortant avec un débit de 98 kg/h.

25 Cette hydroquinone comprend moins de 2000 ppm de résorcinol et moins de 200 ppm de pyrogallol.

Elle a donc une pureté de 99,78 % en masse.

L'hydroquinone obtenue présente une coloration de 30 Hazen.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de purification d'une hydroquinone brute  $HQ^0$  contenant essentiellement de l'hydroquinone, et de faibles quantités d'impuretés incluant  
5 à la fois :
- (i) des impuretés ayant une température de vaporisation inférieure à celle de l'hydroquinone, dites *impuretés légères*, incluant du résorcinol ; et
  - (ii) des impuretés ayant une température de vaporisation supérieure à celle de l'hydroquinone, dites *impuretés lourdes*, incluant du pyrogallol,
- 10 ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :
- (A) une distillation d'étêtage, dans laquelle on injecte l'hydroquinone brute  $HQ^0$  dans une colonne de distillation et où on élimine le résorcinol en tête de distillation éventuellement conjointement à tout ou partie des autres impuretés légères, ce par quoi on récupère en  
15 pied de colonne un mélange brut M comprenant de l'hydroquinone et les impuretés lourdes ; et
  - (B) une distillation d'équeutage dans laquelle on injecte le mélange brut M obtenu dans l'étape (A) dans une colonne de distillation et où on élimine le pyrogallol en pied de colonne éventuellement conjointement  
20 à tout ou partie des autres impuretés lourdes, ce par quoi on récupère en tête de colonne de l'hydroquinone sous une forme purifiée (HQ).
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'hydroquinone brute  $HQ^0$  contient de 96 à 99,5 % en masse d'hydroquinone,  
25 et de 0,5 et 4 % en masse d'impuretés.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'hydroquinone brute  $HQ^0$  contient de 0,1 à 2 %, par exemple de 0,2 à 1 % en masse d'impuretés légères.  
30
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'hydroquinone brute  $HQ^0$  contient de 0,1 à 2 %, par exemple de 0,2 à 1 % en masse d'impuretés lourdes.
- 35 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les impuretés légères présentes dans l'hydroquinone brute  $HQ^0$  comprennent au moins 50 %, de préférence au moins 70 % de résorcinol, par rapport à la masse totale des impuretés légères.

- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les impuretés lourdes présentes dans l'hydroquinone brute  $HQ^0$  comprennent au moins 50 %, de préférence au moins 70 % de pyrogallol, par rapport à la masse totale des impuretés lourdes.
- 5
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'hydroquinone brute  $HQ^0$  est susceptible d'être obtenue à partir d'un mélange réactionnel issu d'une hydroxylation de phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs acides, après élimination substantielle du pyrocatechol par distillation.
- 10
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'hydroquinone brute  $HQ^0$  comprend, en masse par rapport à la quantité totale d'hydroquinone brute :
- 15
- de 96 à 99,5 % d'hydroquinone,
  - de 0,1 à 2 %, de préférence de 0,2 à 1 % de résorcinol,
  - de 0,1 à 2 %, de préférence de 0,2 à 1 % de pyrogallol
  - éventuellement du pyrocatechol sous forme de traces.
- 20
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que, dans l'étape (A), le point d'alimentation où est introduit l'hydroquinone brute  $HQ^0$  est sensiblement à mi-hauteur de la colonne de distillation, avec un rapport volumique de la zone de rectification de la colonne de l'étape (A) à la zone d'épuisement de la colonne de l'étape (A) compris entre 25 : 75 et 75 : 25, plus préférentiellement entre 30 : 70 et 70 : 30.
- 25
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le flux qui sort en tête de la colonne de distillation de l'étape (A), est dérivé en partie, pour être réinjecté dans la colonne de distillation, avec un taux de reflux compris entre 300 et 2000.
- 30
- 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le nombre d'étages théoriques de la colonne utilisée dans l'étape (A) est d'au moins 20, de préférence entre 30 et 50.
- 35

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne de l'étape (A) est compris entre 10 minutes et 1 heure, de préférence entre 15 et 30 minutes.

5 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que, dans l'étape (B), le point d'alimentation où est introduit le mélange brut M est sensiblement à mi-hauteur de la colonne de distillation, avec un rapport volumique de la zone de rectification de la colonne de l'étape (B) à la zone d'épuisement de la colonne de l'étape (B) compris entre 25 : 75 et 75 : 25, plus  
10 préférentiellement entre 30 : 70 et 70 : 30.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que le flux qui sort en tête de la colonne de distillation de l'étape (B), est dérivé en partie, pour être réinjecté dans la colonne de distillation, avec un taux de reflux  
15 compris entre 1 et 15.

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le nombre d'étages théoriques de la colonne utilisée dans l'étape (B) est d'au moins 20, de préférence entre 30 et 50.  
20

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le temps de séjour de l'hydroquinone dans la colonne de l'étape (B) est compris entre 10 minutes et 1 heure, de préférence entre 15 et 30 minutes.

25 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que les étapes (A) et (B) sont conduites sous une atmosphère inerte sensiblement exempte d'oxygène, de préférence sous argon ou sous azote.

18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que  
30 les étapes (A) et (B) sont conduites à des pressions comprises entre 50 et 100 millibars, de préférence entre 60 et 90 millibars.

19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que l'hydroquinone purifiée HQ obtenue à l'état liquide à l'issue des étapes (A) et  
35 (B) est refroidie, et mise en forme à l'état d'objets solides ayant une taille de l'ordre d'au moins quelques centaines de microns à quelques millimètres.

20 - Dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait qu'il comprend :

- 5 - une première colonne de distillation (10 ; 110) adaptée à la distillation d'étêtage d'une hydroquinone brute  $HQ^0$  selon l'étape (A) de la revendication 1, conçue pour obtenir en tête de colonne, les impuretés légères (12 ; 112) et récupérer en pied de colonne un mélange (14 ; 114) contenant la majeure partie de l'hydroquinone et les impuretés lourdes ; et
- 10 - une deuxième colonne de distillation (20 ; 120) adaptée à la distillation d'équeutage de l'étape (B) précitée, dont l'entrée est reliée au pied de colonne de la première colonne (10 ; 110), conçue pour éliminer en pied de colonne, les impuretés lourdes (24 ; 124) contenues dans le mélange (14 ; 114) provenant du pied de colonne de la première colonne de distillation et pour obtenir en tête de colonne l'hydroquinone
- 15 sous forme purifiée (22 ; 122).

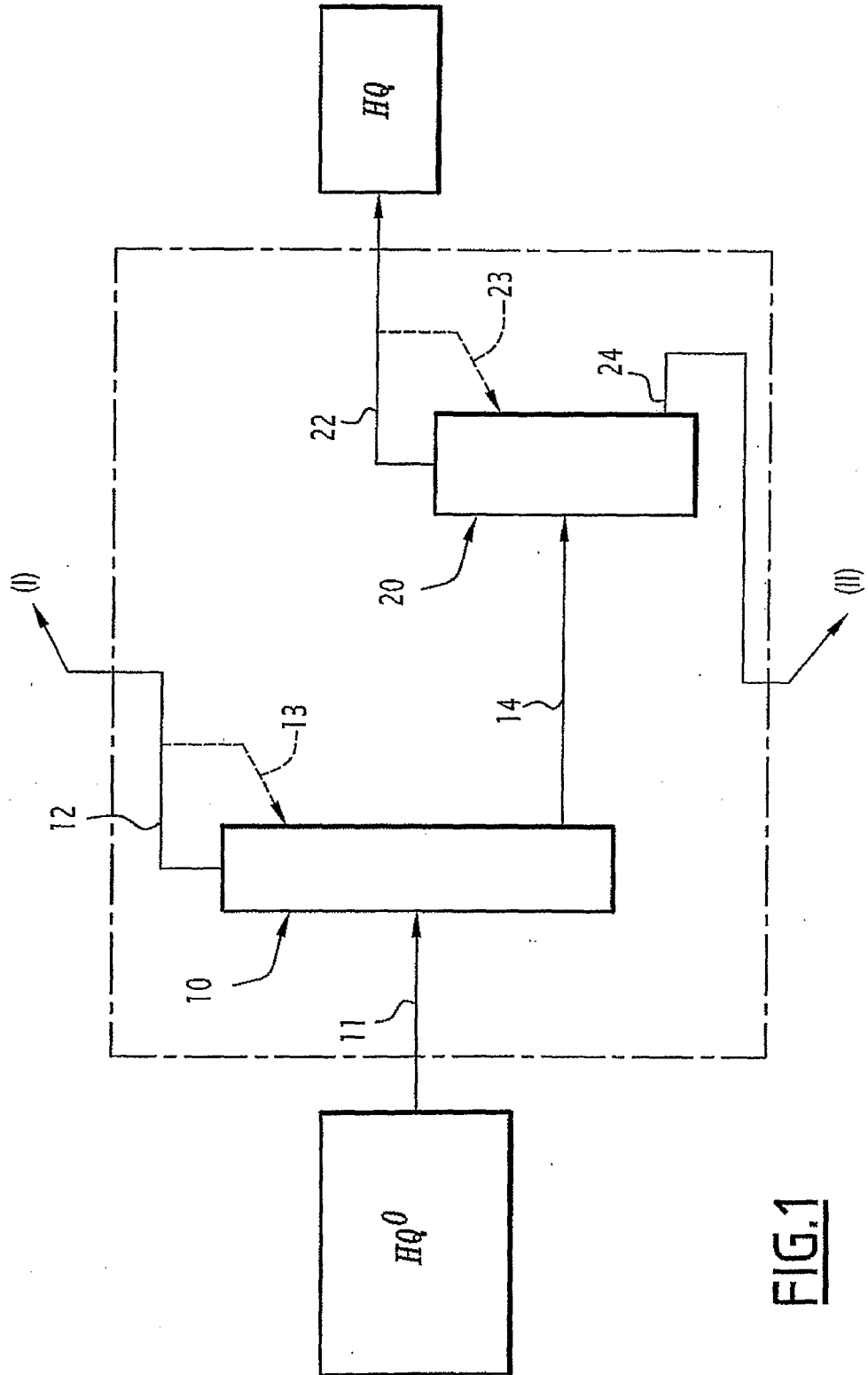
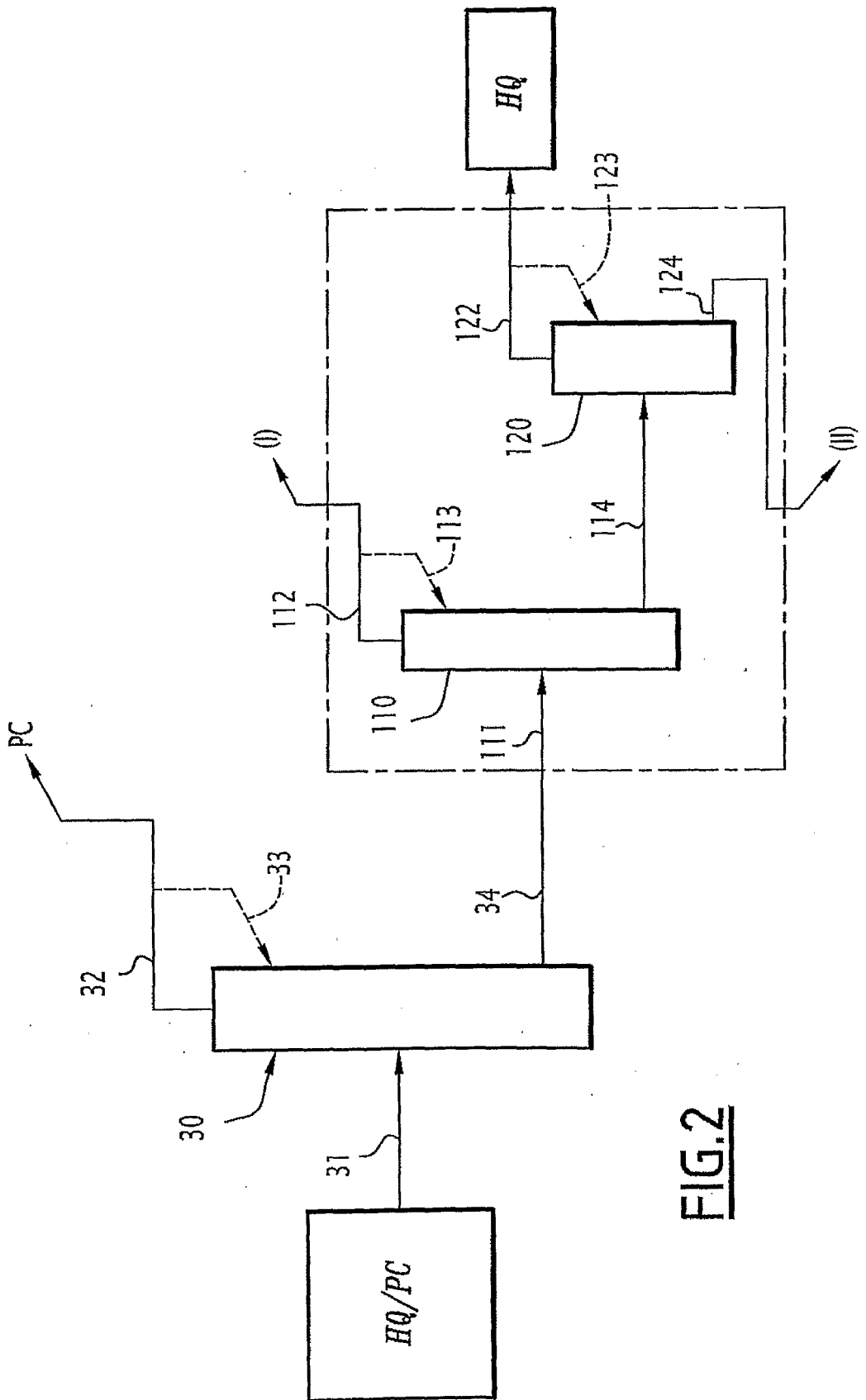


FIG. 1



**FIG. 2**