RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 465 700**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION

(21) **N° 79 08428**

Se référant : au brevet d'invention n° 78 05009 du 22 février 1978.

(54) **Procédé pour inhiber la polymérisation de composés vinylaromatiques facilement polymérisables.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 15/44, 7/20.

(22) Date de dépôt ..... 4 avril 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : COSDEN TECHNOLOGY, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Lordonnois,
BP N° 4, 91230 Montgeron.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Le présent Certificat d'Addition se rapporte à un procédé pour inhiber la polymérisation de composés vinylaromatiques facilement polymérisables à des températures élevées.

Dans son brevet principal n° 78 05 009, du 22 février 1978, la Demanderesse décrit un tel procédé, dans lequel ces composés sont soumis à des températures élevées, en présence de 2,6-dinitro-p-crésol comme inhibiteur de polymérisation.

Le présent Certificat d'Addition concerne, plus particulièrement, l'application de ce procédé au cas de la distillation de ces composés vinylaromatiques. Il concerne aussi un appareillage pour réaliser cette distillation.

La méthode de distillation , selon l'invention, consiste à introduire une charge de composé vinylaromatique impur dans un appareil de distillation, à introduire dans cet appareil une quantité de 2,6-dinitro-p-crésol effective pour inhiber la polymérisation, et à distiller la charge dans des conditions de distillation à température élevée, en présence du 2,6-dinitro-p-crésol, pour récupérer un produit de tête consistant en composé vinylaromatique de grande pureté et une fraction résiduelle de queue à teneur réduite en polymère.

D'après un mode d'exécution, le composé vinylaromatique est le styrène et on le distille dans une série de colonnes à distillation comprenant une colonne à benzène-toluène, une colonne à éthylbenzène et une colonne à styrène. Cependant, la méthode de distillation de la présente invention s'applique aussi, avantageusement, à d'autres composés vinylaromatiques et avec un autre équipement de distillation.

De plus, on peut introduire le 2,6-dinitro-p-crésol dans l'appareil de distillation, notamment dans sa partie inférieur, ou rebouilleur, ou on peut le mélanger à la charge, de façon à obtenir une très bonne distribution de l'inhibiteur à travers le système de distillation. La Demanderesse a, en effet, trouvé que l'on obtient un maximum de protection contre la polymérisation quand la distribution de l'inhibiteur dans chaque colonne est réglée sur la distribution de styrène dans ces colonnes. Du fait que le 2,6-dinitro-p-crésol (par la suite désigné sous l'abréviation DNPC) est volatil, on réalise une meilleure protection quand le DNPC est ajouté dans cette partie rebouilleur. Afin de conserver l'inhibiteur et de réduire ainsi les frais opératoires, il est également avantageux de recycler au moins une partie du goudron formé pendant la distillation et de le renvoyer au moins à la colonne de recyclage de l'appareil de distillation, car le goudron contient une partie importante de DNPC pouvant être réutilisé.

Les techniques de distillation du procédé de la présente invention conviennent pour pratiquement tout type de séparation d'un composé vinylaromatique facilement polymérisable hors d'un mélange et où ce composé est sou-

mis à une température supérieure à la température ambiante. Il a été trouvé, de façon surprenante, que le procédé de la présente invention est particulièrement utile dans les techniques de distillation sous pression réduite, c'est-à-dire distillation sous vide, qui sont les techniques préférées pour séparer des mélanges liquides organiques instables. Un des modes d'application les plus utiles du procédé de distillation de la présente invention concerne la distillation d'un mélange contenant un des composés vinylaromatiques chosi dans le groupe comprenant le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène, le vinylnaphtalène, les divinylbenzènes et polyvinylbenzènes. La distillation de divinylbenzène brut ou de styrène brut, sous vide, constitue une application préférée de la présente invention.

La quantité d'inhibiteur de polymérisation ajoutée peut varier largement en fonction des conditions de distillation. En général, le degré de stabilisation est proportionnel à la quantité d'inhibiteur ajouté. Des concentrations d'inhibiteur comprises entre environ 50 ppm et environ 3000 ppm en poids fournissent généralement des résultats interessants, qui dépendent surtout de la température de distillation et du degré désiré d'inhibition. Le plus souvent, ces concentrations d'inhibiteur varient entre 100 et 1000 ppm environ.

Pendant la distillation sous vide de mélanges contenant du divinylbenzène ou du styrène, on maintient généralement la température dans le rebouilleur entre environ 65 et 125°C en contrôlant la pression entre environ 30 mm et environ 400 mm de mercure dans le rebouilleur. Dans ces conditions, dans un appareil de distillation ayant une zone de distillation contenant de 50 à 100 étages de distillation, des concentrations en inhibiteur comprises entre environ 100 et environ 2000 ppm conviennent ; elles sont, le plus souvent, de l'ordre de 100 à 600 ppm et, notamment, de l'ordre de 200 à 600 ppm dans le cas de distillation de styrène et de 200 à 1000 ppm environ dans celui du divinylbenzène. Ces ordres de grandeur sont basés sur des températures de distillation de 65 à 125°C et sur des durées de séjour allant de deux à quatre heures environ. Evidemment, pour les valeurs inférieures de ces ordres de grandeur pour la température et la durée de séjour, on peut utiliser de plus petites quantités d'inhibiteur. De même, on pourrait utiliser des quantités d'inhibiteur supérieures à celles mentionnées ci-dessus, mais les avantages résultant d'une addition supplémentaire d'inhibiteur ne seraient pas significatifs et ne compenseraient pas l'augmentation du coût du traitement.

L'inhibiteur de polymérisation de la présente invention peut être introduit dans l'appareil de distillation par tout moyen approprié permettant une distribution efficace de l'inhibiteur à travers l'appareil. De façon avantageuse, on introduit simplement la quantité requise d'inhibiteur dans le rebouilleur de la colonne de distillation, bien que l'on puisse obtenir des résul-

tats équivalents par incorporation de l'inhibiteur dans le courant chaud entrant de composé vinylaromatique. On peut évidemment combiner les deux méthodes. Chacune de ces méthodes, ou leur combinaison, assure une distribution d'inhibiteur qui est réglée sur la distribution du composé vinylaromatique dans le système de distillation, ce qui est essentiel pour l'efficacité de l'inhibition de la polymérisation.

L'inhibiteur étant progressivement consommé pendant la distillation, il est généralement nécessaire de maintenir la quantité appropriée d'inhibiteur dans l'appareil de distillation en ajoutant de l'inhibiteur pendant la distillation. On peut effectuer cette addition soit en continu, soit de façon intermittente, n'importe quelle méthode pouvant être utilisée, pour autant que la concentration en inhibiteur soit maintenue au-dessus du niveau minimum requis.

Une méthode pour réduire la consommation de catalyseur consiste à recycler une partie du résidu de distillation ou goudron dans le système de distillation. La demanderesse a trouvé que ce résidu de distillation contient une quantité importante d'inhibiteur de polymérisation, qui peut être réutilisée dans le système de distillation, entraînant ainsi une réduction de la quantité d'inhibiteur à ajouter. De plus, en recyclant une partie du goudron, la quantité de DNPC inhibiteur dans le système de distillation peut être substantiellement augmentée, ce qui améliore la protection contre la polymérisation dans le système.

On peut, évidemment, recycler le goudron dans le système de distillation en tout endroit convenable de ce système. Cependant, dans une série classique de distillation, comprenant une première colonne de fractionnement, une colonne de recyclage et une colonne de finition, on a trouvé qu'une protection adéquate dans la colonne de recyclage est essentielle à l'élimination de polymère formé thermiquement, car les températures élevées de distillation nécessaires pour atteindre un fractionnement convenable entre des composés à points d'ébullition proches provoquent la formation, en cet endroit, d'une partie de polymère qui est importante, comparée à la quantité totale de polymère se formant dans l'ensemble du système de distillation. En fait, avec les procédés usuels, environ 80% du polymère total est attribué à la colonne de recyclage. Pour cette raison et d'après un mode avantageux d'exécution, la partie de goudron recyclé est renvoyée à la colonne de recyclage et, notamment, dans les régions inférieures de la colonne de recyclage, afin d'avoir une zone de distribution de DNPC correspondant à la distribution du composé vinylaromatique. Eventuellement, on peut recycler du goudron additionnel en d'autres endroits du système de distillation, comme, par exemple, dans la première colonne de fractionnement.

Une méthode appropriée de recyclage du goudron dans le système de distillation consiste à incorporer le goudron dans la charge entrante de com-

posé vinylaromatique ou dans l'inhibiteur DNPC. La quantité de goudron recyclé dans le système de distillation par rapport à la quantité de charge peut varier. Une grande quantité de goudron recyclé augmente la quantité de DNPC dans le système de distillation mais augmente aussi le volume de produits résiduaires, ce qui limite nécessairement la quantité de goudron recyclé.

Ces caractéristiques et autres particularités de la présente invention ressortiront de la description donnée ci-après de modes de réalisation pour lesquels on se réfère aux dessins annexés qui montrent, respectivement :

- la figure 1 : un diagramme schématique d'un mode d'exécution de la méthode de distillation de l'invention, appliquée à une série classique de distillation comprenant trois colonnes, à savoir une colonne de fractionnement, une colonne de recyclage et une colonne de finition ;

- la figure 2 : un diagramme schématique de la présente méthode de distillation appliquée à une autre série, où la charge de composé vinylaromatique brut est introduite directement dans la colonne de recyclage où les constituants à bas point d'ébullition sont enlevés sous forme de fraction de tête et sont, ensuite, séparés dans une colonne séparée de traitement ultérieur.

En se référant aux dessins, la figure 1 illustre l'application de la méthode de distillation de la présente invention à une installation classique de distillation de styrène, comprenant une colonne 5 de fractionnement de benzènetoluène, désignée dans l'industrie par les termes "colonne B-T", une colonne 13 à éthylbenzène ou colonne de recyclage, et une colonne 25 à styrène ou colonne de finition. Il faut cependant souligner que les principes opérationnels de la présente méthode de distillation conviennent très bien, à quelques petites modifications près, pour toute installation de distillation utilisée lors de la purification d'autres composés vinylaromatiques. Comme indiqué à la figure 1, une charge de styrène brut, chauffée, est introduite dans la partie intermédiaire de la colonne B-T 5 par la conduite d'alimentation 1. La colonne B-T 5 peut être de tout type connu et elle peut contenir un nombre adéquat de dispositifs de contact vapeur-liquide, tels que plateaux à calottes, plateaux perforés, plateaux à valves, etc. Cependant la colonne 5 comporte, habituellement, moins de 40 plateaux de distillation. La colonne 5 est également pourvue d'un rebouilleur 7 pour chauffer cette colonne.

Bien que la majeure partie du polymère se forme dans la colonne 13 à éthylbenzène ou de recyclage, une faible, mais non négligeable, quantité du polymère total formé pendant la distillation est produite dans la colonne B-T 5. Il est donc essentiel d'introduire un inhibiteur de polymérisation dans cette colonne. A cet effet, on amène de l'inhibiteur DNPC dans la colonne B-T 5 sous forme de courant séparé, par la conduite 3, ou encore on l'incorpore dans la charge de styrène brut passant par la conduite 1 et allant à cette co-

lonne. Quand l'inhibiteur DNPC est amené à la colonne B-T 5 sous forme de courant séparé, on le dissout de préférence dans un diluant hydrocarboné aromatique, volatil, dans lequel il est soluble, par exemple benzène, toluène, éthylbenzène ou styrène lui-même. Généralement, on obtient une inhibition efficace de la polymérisation en ayant une distribution d'inhibiteur qui coïncide avec la distribution du composé vinylaromatique facilement polymérisable.

Dans les conditions de distillation imposées dans la colonne 5, on retire de cette colonne, par la conduite 9, une fraction de tête comprenant le benzène et le toluène. Ces hydrocarbures aromatiques à bas point d'ébullition sont ensuite condensés, puis stockés. Le produit de queue de la colonne B-T 5, comprenant le styrène, l'éthylbenzène, l'inhibiteur et du goudron, constitue la charge pour la colonne 13 et on l'introduit dans une partie intermédiaire de cette colonne par la conduite 11 et la pompe 12. Afin de réduire la viscosité du résidu de la colonne B-T 5, on peut introduire un diluant hydrocarboné, non volatil, dans la conduite 11 et, de là, dans la colonne de recyclage 13 par la conduite 10. On peut utiliser tout diluant hydrocarboné non volatil, le seul impératif étant que ce diluant soit soluble et possède un point d'ébullition suffisamment plus élevé que celui du styrène pour permettre une séparation facile par fractionnement. A cet effet, on peut utiliser l'isopropylbenzène, le butylbenzène et des résidus de distillation du xylène. Cependant, on utilise de préférence, comme diluant hydrocarboné non volatil, un résidu de polyéthylbenzène.

La colonne à éthylbenzène ou de recyclage 13 peut être de toute conception adéquate et peut contenir de 40 à 100 plateaux. De préférence, cependant, la colonne de recyclage est du type à parcours parallèles, c'est-à-dire deux parcours parallèles de distillation descendant à travers la colonne. De plus, il est avantageux que la colonne contienne un grand nombre de plateaux, par exemple 72, afin de réaliser une séparation franche entre le styrène et l'éthylbenzène, qui ont des points d'ébullition voisins. Le produit de fond de la colonne B-T 5 est introduit, de préférence, dans la partie intermédiaire de la colonne de recyclage 13. L'inhibition dans cette colonne 13 est réalisée par le DNPC présent dans ce produit de fond qui y est chargé. De plus, la charge en inhibiteur dans cette colonne est augmentée grâce au goudron recyclé, comme expliqué ci-après. Chaque côté de la colonne de distillation 13 est relié à un rebouilleur 15.

L'éthylbenzène constituant le produit de tête de la colonne 13 de recyclage est soutiré par la conduite 17 et est ensuite condensé en vue de sa réutilisation dans un réacteur de déshydrogénation d'éthylbenzène. Le produit de fond de cette colonne, consistant en styrène, inhibiteur, éventuellement polyéthylbenzène diluant, et goudron, est soutiré de la zone du rebouilleur de

la colonne de recyclage 13 par la conduite 19. Il est envoyé, par la pompe 21, et la conduite 19, dans la partie intermédiaire de la colonne à styrène ou colonne de finition 25. Eventuellement, ce produit de fond peut aussi être introduit dans la partie inférieure de la colonne à styrène 25 par la conduite 23.

La colonne de finition 25 peut être de tout type connu. Une colonne classique comprendra, par exemple, environ 24 plateaux de distillation. Un rebouilleur 39, de préférence un rebouilleur à circuit forcé, est également relié à cette colonne pour lui fournir la chaleur nécessaire. Du fait de la viscosité élevée des produits de fond de la colonne à styrène, on utilise, de préférence, une pompe 37 pour faire circuler ces produits à travers le rebouilleur 39 et dans la colonne 25. Généralement, l'inhibition est assurée par le DNPC présent dans la charge. Cependant, du fait que de l'inhibiteur est graduellement enlevé hors du système de distillation, il est préférable, afin d'assurer une inhibition convenable dans tous le système de distillation, d'ajouter continuellement du DNPC dans ce système par la conduite 3 ou par mélange avec la charge de styrène brut amené par la conduite 1, et une partie du goudron est recyclée au moins dans la colonne 13 à éthylbenzène afin d'apporter un supplément de DNPC dans le système. De plus, et de façon usuelle, on mélange du tert-butylcatéchol (TBC) avec le styrène de grande pureté, constituant le produit de tête, dans l'accumulateur à reflux 29, par la conduite 31, et une partie de ce mélange est renvoyée à la colonne à styrène 25 comme reflux par la conduite 33, ce qui fournit une protection supplémentaire contre la polymérisation.

Le produit de tête consistant en styrène de grande pureté, soutiré par la conduite 27 hors de la colonne à styrène 25, a généralement une teneur en styrène supérieure à 97% et même supérieure à 99%, en fonction de son utilisation finale. Comme déjà mentionné, ce produit de tête est mélangé à un inhibiteur de polymérisation, destiné à éviter la polymérisation pendant le stockage, le plus souvent du TBC, dans l'accumulateur à reflux 29. La majeure partie du styrène purifié est soutirée par la conduite 35 vers l'endroit de stockage en vue de son utilisation ultérieure. Le produit de fond de la colonne à styrène se compose de polystyrène, styrène non distillé, polyéthylbenzène et DNPC inhibiteur. On soutire cette fraction de la colonne à styrène 25 et on l'envoie dans une chaudière à vaporisation rapide 41, pour traitement ultérieur. Dans le dessin, cette chaudière 41 est une section au fond de la colonne à styrène 25, mais il est évident qu'elle peut constituer une unité séparée. Dans cette chaudière, le styrène résiduel est enlevé des produits de fond de la colonne à styrène 25 et est renvoyé dans cette colonne. Un rebouilleur 45 fournit la chaleur à la chaudière 41 et les produits de fond circulent par la pompe 43. Le goudron formé dans cette chaudière est soutiré en continu par la conduite 49.

D'après un mode avantageux d'exécution de l'invention, une partie

du goudron, contenant des quantités importantes d'inhibiteur DNPC, est recyclée par la conduite 47 dans la colonne à éthylbenzène 13, dans laquelle elle est introduite par tout moyen approprié connu. Comme déjà mentionné, on obtient les meilleurs résultats en introduisant le goudron en un endroit de la colonne à éthylbenzène qui donne une distribution d'inhibiteur DNPC qui coïncide avec la distribution de styrène. On peut arriver à ce résultat en incorporant le goudron recyclé dans la charge entrant dans cette colonne 13 par la conduite 11. Eventuellement, du goudron additionnel, contenant du DNPC, peut être recyclé pour être introduit dans le système de distillation en d'autres endroits, comme, par exemple, la colonne B-T 5 par la conduite 51. En recyclant le goudron contenant du DNPC, ce DNPC est donc réutilisé, ce qui diminue les quantités d'inhibiteur frais à mettre en oeuvre. De plus, le goudron recyclé permet d'augmenter la charge en inhibiteur dans le système de distillation, notamment dans la colonne à éthylbenzène, ctitique, qui contribue à environ 80% pour la quantité totale de polymère formé pendant la distillation.

La figure 2 illustre l'application de la méthode de distillation de la présente invention à un autre système classique de distillation de styrène. Une charge de styrène est introduite dans la partie intermédiaire de la colonne de recyclage 63, qui est, avantageusement, du type à chemins parallèles. Par la conduite 65, on introduit l'inhibiteur DNPC dans la colonne 63, de préférence sous forme de solution de DNPC dans un diluant hydrocarboné volatil. Des rebouilleurs 67 fournissent la chaleur au fond de la colonne 63. On introduit avantageusement un diluant pour le polyéthylbenzène résiduel par la conduite 69 et les raccords 70.

Un produit de tête, comprenant du benzène, du toluène et de l'éthylbenzène est soutiré par la conduite 71 pour fractionnement dans la colonne de distillation 73. Cette colonne 73 donne une fraction de tête, constituée de benzène et de toluène, qui sont ensuite condensés pour utilisation ultérieure. Un produit de queue, ou éthylbenzène, est soutiré par la conduite 79 et est recyclé dans un réacteur de déshydrogénation d'éthylbenzène. Le rebouilleur 75 fournit à la colonne B-T 73 la chaleur nécessaire à la distillation. Du fait qu'aucun constituant vinylaromatique polymérisable est présent dans la colonne B-T, la présence d'un inhibiteur n'y est donc pas nécessaire.

La produit de queue recyclé, comprenant du polystyrène, du styrène non distillé, du polyéthylbenzène et de l'inhibiteur DNPC, est soutiré de la colonne de recyclage 63 par la conduite 81. La fraction de styrène impur est alors introduite dans la partie supérieure de la colonne à styrène 87 par la pompe 83. Eventuellement, du styrène impur peut être introduit dans la partie inférieure de la colonne à styrène 87 par la conduite 85. Un circuit de rebouilleur comprenant le rebouilleur 89 et la pompe 90 est relié à la colonne à

styrène ou colonne de finition 87 pour fournir la chaleur nécessaire. Le produit de tête, consistant en styrène purifié, est soutiré par la conduite 91 et est envoyé à l'accumulateur à reflux 93, dans lequel il est mélangé à du TBC, amené par la conduite 95. Une partie de ce produit est renvoyée par la conduite 99 vers la colonne de finition 87 pour jouer le rôle de reflux. La majeure partie du styrène purifié est soutirée par la conduite 97 et envoyée au stockage.

Le produit de fond de la colonne de finition est envoyé à une chaudière à vaporisation rapide 101 pour traitement ultérieur. Cette chaudière 101 est reliée à un circuit de rebouilleur comprenant le rebouilleur 103 et la pompe 105 pour faciliter le fractionnement du produit de fond. Le goudron produit pendant la distillation est soutiré par la conduite 107. Dans un mode d'exécution avantageux, une partie de ce goudron est recyclée à la colonne de recyclage 63 par la conduite 109 pour conserver l'inhibiteur et pour constituer un supplément de charge d'inhibiteur dans cette colonne.

Grâce à l'utilisation de la méthode de distillation de la présente invention, l'appareil de distillation fonctionne à plus grand débit, par rapport aux procédés antérieurs usuels, du fait que la distribution et la charge d'inhibiteur DNPC sont optimisées dans le système de distillation. En optimisant la distribution d'inhibiteur DNPC dans la colonne de recyclage pour qu'elle corresponde à la distribution de composé vinylaromatique, la quantité de polymère formé thermiquement est sensiblement réduite par rapport aux procédés usuels de distillation. Par conséquent, on peut utiliser des températures et pressions de distillation plus élevées sans formation de quantités préjudiciables de polymère. De cette façon, la vitesse de distillation est accrue sans augmentation du taux de polymérisation par rapport au taux considéré comme acceptable pour les procédés usuels de distillation.

Un autre facteur, permettant à l'appareil de distillation de travailler à un débit accru d'après la présente invention, réside dans le fait que le système inhibiteur est plus efficace, aux températures normales, que les inhibiteurs habituels et permet donc des températures et pressions de distillation plus élevées. De cette façon, le débit de distillation peut être augmenté sans augmenter le taux de polymérisation considéré acceptable avec les procédés usuels de distillation.

Quand on utilise le procédé de la présente invention, le produit de fond ou résiduel, qui s'accumule pendant la distillation, peut être soutiré et utilisé pour sa valeur calorifique ou autre emploi. Ceci représente un autre avantage important, en comparaison avec les procédés usuels de distillation sous vide de composés vinylaromatiques qui utilisent du soufre comme inhibiteur de polymérisation, ou du soufre en mélange avec d'autres inhibiteurs de polymé-

risation. Dans ces procédés usuels, le produit de fond est sans valeur et constitue une matière de rejet très polluante, qui doit être traitée, d'où des frais supplémentaires.

Lors de la récupération du produit de distillation obtenu dans le procédé de la présente invention, on trouve que l'on récupère un pourcentage plus élevé de composé vinylaromatique pur, facilement polymérisable, à l'état non polymérisé. De plus, les résidus de distillation concentrés ont une viscosité moindre, en comparaison avec ceux obtenus dans les procédés antérieurs ; ils sont donc plus facilement traités et enlevés hors de l'appareil, par exemple par pompage ou similaire.

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour inhiber la polymérisation de composés vinylaromatiques facilement polymérisables à températures élevées, grâce à l'addition de 2,6-dinitro-p-crésol comme inhibiteur de polymérisation, comme décrit dans le brevet principal, procédé caractérisé par le fait que, appliqué à la distillation de ces composés vinylaromatiques, il comprend les étapes suivantes : a) introduction d'une charge de composé vinylaromatique impur dans un appareil de distillation, b) introduction d'une quantité effective, inhibitrice de polymérisation, de 2,6-dinitro-p-crésol dans cet appareil de distillation, et c) distillation de cette charge dans des conditions de distillation à température élevée, en présence de cet inhibiteur de polymérisation pour récupérer, hors de cet appareil de distillation, un produit de tête consistant en composé vinylaromatique de grande pureté et une fraction résiduelle de queue à teneur réduite en polymère.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'inhibiteur est introduit dans la zone du rebouilleur de cet appareil de distillation.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'inhibiteur est introduit dans l'appareil de distillation en l'incorporant dans le courant d'alimentation en composé vinylaromatique.

4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on recycle une partie de la fraction résiduelle de queue dans l'appareil de distillation.

5.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé vinylaromatique est le styrène et en ce qu'on distille la charge en la fractionnant en un produit de tête, comprenant du benzène et du toluène, et un produit de queue, dans une colonne à benzène-toluène, on fractionne ce produit de queue en une fraction de tête, comprenant de l'éthylbenzène, et un produit de queue, consistant en styrène impur, dans une colonne à éthylbenzène, et on fractionne ce produit de queue, consistant en styrène impur, en un produit de tête, consistant en styrène très pur, et en un produit de queue, dans une colonne à styrène.

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on renvoie une partie de la fraction de tête, consistant en styrène très pur, dans la colonne à styrène en tant que reflux.

7.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que le produit de queue de la colonne à styrène est séparé en un produit de tête contenant du styrène et en une fraction résiduelle de queue, et on recycle ce produit de tête dans la colonne à styrène, tandis qu'une partie de la fraction résiduelle de queue est renvoyée à la colonne à éthylbenzène, notamment en mélange avec

la charge entrant dans cette colonne, ou est renvoyée à la colonne à benzène-toluène.

8.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'inhibiteur est introduit dans le système de distillation, notamment en continu, dans la colonne à benzène-toluène.

9.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé vinylaromatique est soumis à une distillation sous vide.

10.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'inhibiteur est utilisé en une quantité de 50 à 3000 ppm, calculée sur le poids de composé vinylaromatique, et notamment en une quantité de 100 à 600 ppm dans le cas du styrène.

11.- Appareil pour l'application du procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend a) une première colonne de fractionnement avec rebouilleur pour maintenir le fond de cette colonne à la température désirée, avec conduite d'alimentation pour amener le composé vinylaromatique dans cette colonne, et des conduites pour récupérer séparément une fraction de tête et un produit de queue, b) des moyens pour introduire cet inhibiteur de polymérisation au fond de cette première colonne de fractionnement, c) une seconde colonne de fractionnement avec rebouilleur, avec une conduite d'alimentation pour amener le produit de queue de cette première colonne à cette seconde colonne en vue de sa distillation, et des conduites de soutirage pour récupérer séparément une fraction de tête et un produit de queue, d) une troisième colonne de fractionnement avec rebouilleur, avec une conduite d'alimentation pour amener le produit de queue de cette seconde colonne à cette troisième colonne en vue de sa distillation, et des conduites de soutirage pour récupérer séparément une fraction de tête, consistant en composé vinylaromatique de grande pureté, et un produit de queue, e) une chaudière à vaporisation rapide reliée à cette troisième colonne pour enlever et recycler le composé vinylaromatique du fond de cette troisième colonne à cette troisième colonne, et f) des moyens pour recycler une partie du produit de queue de cette chaudière vers la seconde colonne de fractionnement.

12.- Appareil suivant la revendication 11, caractérisé par le fait qu'il comprend aussi des moyens pour recycler une partie du produit de queue de la chaudière à vaporisation rapide vers la première colonne de fractionnement.

13.- Appareil suivant la revendication 11, caractérisé par le fait qu'il comprend aussi un accumulateur à reflux relié à la conduite de récupération du composé vinylaromatique purifié de la troisième colonne, pour recyclage, sous forme de reflux, d'une partie de ce composé dans la troisième colonne de fractionnement.

FIG. 1

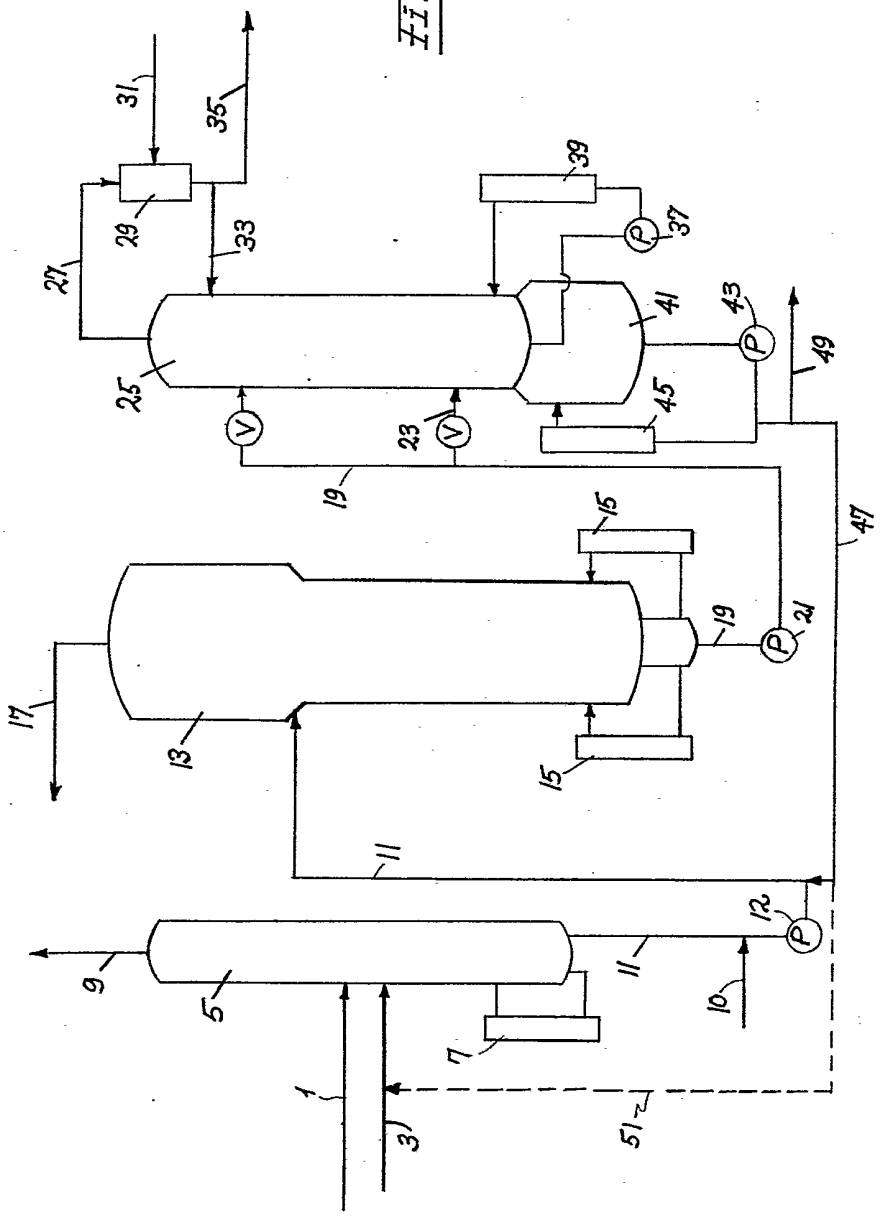
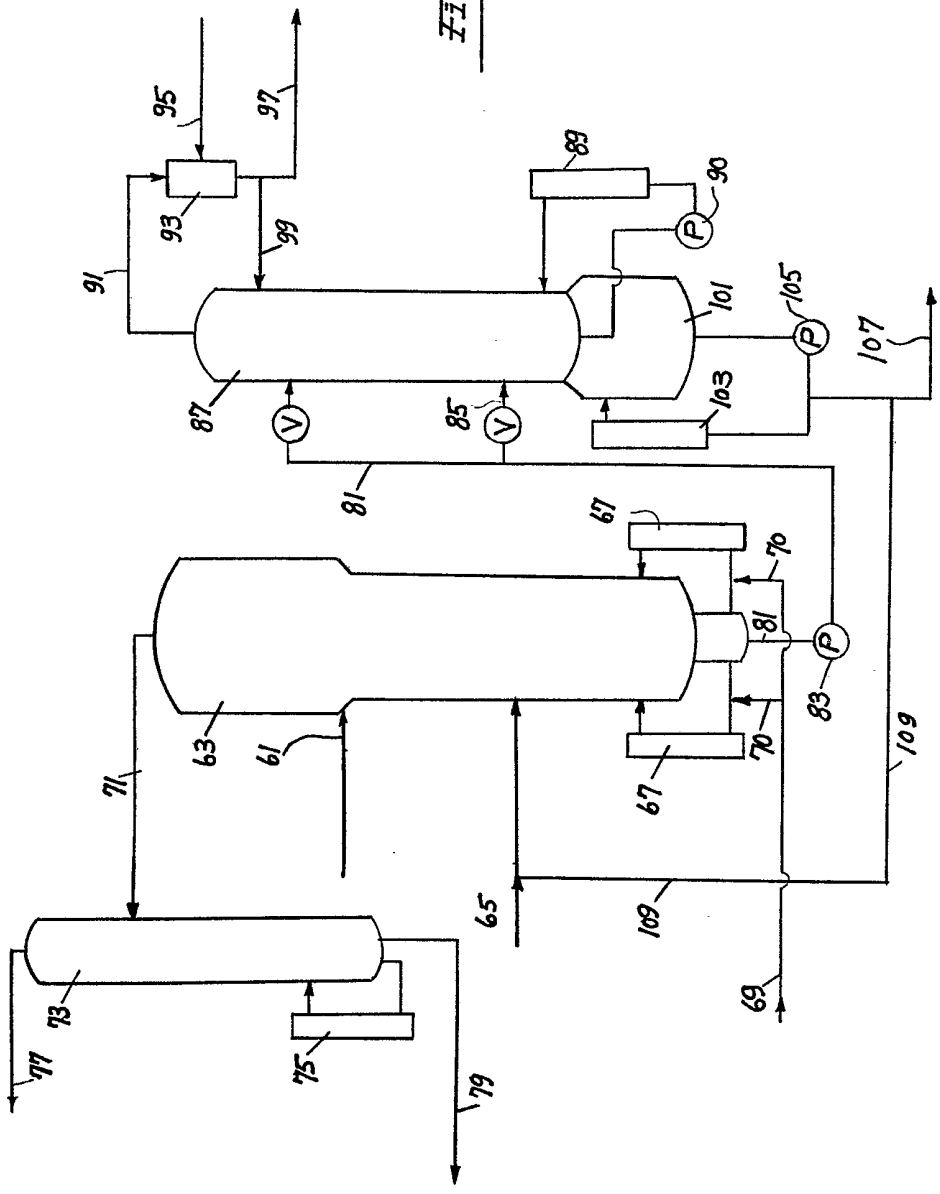

31
35
29
33
39
37
27
41
43
49
25
45
23
19
15
47
19
21
17
13
15
11
12
9
5
11
10
7
1
3
51

Fig-2.


95
97
93
99
91
89
90
P
101
105
107
87
V
85
V
103
81
67
70
81
P
83
63
61
71
67
70
109
65
109
69
73
75
77
79