

342170



PATENTE DE INVENCION

=====

Cas 237 + 237 Bis.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR LOS CONSTITUYENTES
DE MEZCLAS AZEOTROPICAS DE METANOL Y DE ESTER
ALIFATICO INFERIOR".

Solicitante: Société Anonyme : MELLE-BEZONS, entidad
francesa, residente en: SAINT-LEGER-les-MELLE,
Deux-S vres, Francia.

Sabido es que se pueden separar de ciertas
mezclas azeotrópicas los constituyentes destilando
los mismos en presencia de un tercer cuerpo que forma
con uno de los constituyentes otra mezcla azeotrópica
5. que posee un punto de ebullición inferior al de la

342170

- 2 -

22 JUN 1957



primera e inferior al de una tercera mezcla azeotrópica que puede formarse a partir del tercer cuerpo y del otro constituyente de la mezcla azeotrópica inicial.

5. Por lo que se refiere a las mezclas azeotrópicas que comprenden metanol y un éster alifático inferior, se ha propuesto ya separar los constituyentes por destilación azeotrópica con hidrocarburos clorados. Este procedimiento, sin embargo, no es plenamente satisfactorio, ya que los hidrocarburos clorados aplicados forman con el metanol azeótropos de un punto de ebullición mínimo que, una vez licuados por condensación, no se separan, en reposo, en dos fases distintas: una capa de metanol y una capa de portador. Para provocar esta decantación, es necesario añadir agua,
10. lo cual complica el procedimiento y lo hace menos económico, proporcionando, después de la decantación, metanol diluído en lugar de metanol concentrado.
15. La solicitante ha hallado que se puede, de una manera más sencilla y más económica, separar los constituyentes de las mezclas de metanol y de un éster alifático inferior por destilación azeotrópica, siempre que se ejecute la destilación en presencia de un portador azeotrópico del metanol que comprenda esencialmente, por lo menos, un hidrocarburo saturado contentivo de 4 a 7 átomos de carbono, inclusive, en su molécula, pudiendo este hidrocarburo tener una cadena carbonada recta o ramificada y/o cíclica. Entre estos hidrocarburos, los que poseen de 5 a 7 átomos
20. de carbono son los preferidos, ya que el bajo punto
- 25.
- 30.



de ebullición de los hidrocarburos en C_4 obliga, en la práctica, a trabajar bajo presión, lo cual altera algo la comodidad y la economía del procedimiento, según la invención.

5. Como se comprende por cuanto antecede, se puede utilizar un solo hidrocarburo o bien una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo, una mezcla de isómeros o una fracción de petróleo.

10. El procedimiento, según la invención, se aplica a la separación del metanol de los ésteres alifáticos inferiores que forman con él un azeótropo. Estos ésteres se hallan en la categoría de los ésteres que poseen en total hasta 5 átomos de carbono en su molécula y que derivan de alcoholes alifáticos en C_1 a C_4 , saturados o no, de cadena recta o ramificada, y de ácidos orgánicos carboxílicos alifáticos en C_1 a C_4 , saturados o no, de cadena recta o ramificada, o incluso de ciertos ácidos minerales.

15. En la categoría que queda definida, citaremos particularmente el acetato de metilo, el propionato de metilo, el isobutirato de metilo, el formiato de etilo, el acetato de etilo, el formiato de propilo, el formiato de isopropilo, el acetato de isopropilo, el acetato de vinilo, el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo o el borato de metilo.

20. Los portadores definidos más arriba actúan, ya sea formando con el metanol un azeótropo binario de un punto de ebullición mínimo, ya formando con el metanol y el éster un azeótropo ternario muy pobre en éster y de punto de ebullición mínimo, teniendo el
- 25.
- 30.

342170

B2



- azeótropo en cada caso por efecto evacuar el metanol y, después de la condensación, dar nacimiento, por simple enfriamiento, a dos fases líquidas distintas, una de las cuales es muy rica en metanol. Se opera,
5. de preferencia, con ayuda de una columna de destilar, de la que se saca, en cabeza, la fase líquida rica en metanol; por agotamiento del portador que contiene la misma (y eventualmente, pequeñas cantidades de éster arrastrado), en estado de azeótropo metanólico, se
10. puede aislar el metanol puro.
- Quede bien entendido, considerando un éster dado, que es recomendable tomar como portador un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que formen únicamente un azeótropo binario con el metanol y no azeótropo ternario con el metanol y el éster, a fin de no
15. tener éster, ni siquiera en pequeña cantidad, en el destilado de cabeza. La elección de un portador preferente puede igualmente ser aconsejada por el punto de ebullición del éster. A título de ejemplos, señalamos que, para tratar la mezcla azeotrópica metanol-
20. acrilato de metilo, el portador preferido es el ciclohexano y, para la mezcla azeotrópica metanol-acetato de metilo, el éter de petróleo.
- Cuando la mezcla inicial que haya de tratarse contiene agua, se separa ésta en estado líquido,
25. por decantación, en la parte inferior de la columna, donde no hay metanol, bajo la forma de azeótropo éster-agua que se extrae de la columna. Cuando, por otra parte, la mezcla inicial contiene, además del éster un
30. cuerpo orgánico cuyo punto de ebullición es más elevado

- 5 -
342170



que el del éster, el cuerpo orgánico en cuestión puede separarse fácilmente de este último por destilación cuando el medio es anhidro. Tales cuerpos que se hallan corrientemente en las mezclas industriales con

5. tentivas de un éster alifático inferior y de metanol, son, por ejemplo, el ácido acrílico o el acrilato de butilo, el metoxi-propionato de metilo, etc.

Todas estas separaciones se realizan ventajosamente en continuo en una columna o un sistema de

10. columnas de destilación que se alimentan por la mezcla a tratar, introducida en fase vapor o en fase líquida. Una ventaja del presente procedimiento es que se puede reenviar al aparato de reacción que proporciona esta mezcla el producto o los productos que han

15. de ponerse de nuevo en reacción o transformar nuevamente, y que se puede, con la misma instalación, fabricar a voluntad tal o cual producto.

La descripción que sigue, con referencia al plano anexo, muestra, sin limitación, una forma de

20. realizar la invención en el caso más complejo, que es aquél en el que la mezcla a tratar contiene agua y puede eventualmente contener otro cuerpo orgánico que posea un punto de ebullición más elevado que el del éster del azeótropo. Las particularidades que se des-

25. prenden, tanto del texto, como del dibujo forman, bien entendido, parte de la susodicha invención.

El aparato utilizado en esta forma de ejecución ilustrativa comprende una columna de destilación que puede ser, o bien en una sola pieza, o bien, como

30. muestra el dibujo, de sectores distintos, aquí dos

342170⁶



22 JUN 1957

- sectores 1 y 2 separados por un decantador 3. Aquí el decantador 3 es exterior a los sectores 1 y 2, pero, cuando la columna es en una sola pieza, puede estar constituido por una plancha decantadora comprendida en la propia columna y situada al nivel de separación de ambas zonas 1 y 2.
- 5.
- El sector de columna 1, en curso de funcionamiento, comprende arriba a abajo, tres zonas A, B, C. La zona superior A está cargada de hidrocarburo que sirve de portador de metanol y que proporciona, en cabeza de columna, el azeótropo portador-metanol, el cual puede generalmente, sin inconveniente sensible, contener un poco del éster del que se desea separar el metanol. La zona media B recibe por un tubo 4 la mezcla que contiene el éster y el metanol a separar; estará cargada en azeótropo metanol-éster, efectuándose la carga, además de la alimentación en 4, por retrogradación de metanol en cabeza de columna por unos tubos 5,6 y 7 procedentes del decantador 8: los vapores que parten de la parte superior de la zona A por un tubo 9 se licúan en un condensador 10 y el líquido condensado pasa desde aquí por un tubo 11, al decantador 8, donde se separa en dos capas; el metanol queda en la capa inferior, mientras que la capa superior contiene al portador, que se reenvía a la parte superior de la zona A directamente por el tubo 7. Se regula la carga de la zona B en azeótropo metanol-éster, manteniéndose mediante la retrogradación de metanol a partir del decantador 8, una temperatura conveniente en esta zona B, o sea, sensiblemente la temperatura de ebullición
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

342⁻⁷⁻170



del azeótropo metanol-éster.

5. La zona B sirve para impedir que el agua de la zona C (de la que hablaremos a continuación) suba a la zona A, y que el portador de la zona A descienda a la zona C, ya que, desde esta última, el portador pasaría al sector de columna 2, donde resultaría difícil, o incluso imposible, separarlo del éster.

10. La zona C, por debajo de la alimentación por 4, sirve para agotar la mezcla en metanol, de modo que la decantación sea posible en caliente, en el decantador 3, donde se acumula el azeótropo agua-éster.

15. En el sector de columna 2 se agota de agua y de metanol la capa superior, o capa orgánica del decantador 3 que llega arriba por un tubo 12. Un tubo 13 reenvía los vapores de cabeza del sector 2 a la parte inferior de la zona C. El éster sale de la base del sector 2 por un tubo 14. Se puede recoger el mismo tal como se encuentra o bien, si está mezclado a otro cuerpo del que se desee separarlo, se somete a la des-
20. tilación en una columna 15 que separa uno de ambos cuerpos en cabeza (tubo 16) y el otro en fondo (tubo 17).

25. Una columna 18 (facultativa) sirve para agotar en éster y en metanol la capa inferior o capa acuosa del decantador 3, que recibe por un tubo 19. El éster y el metanol son reenviados por un tubo 20 al sector inferior de la zona C y el agua sale por un tubo 21.

30. De preferencia, se enfría el decantador 8,

- 8 -
342170



- por ejemplo, a la temperatura ambiente (de 20 a 25°) o a una temperatura algo más elevada, o también a una temperatura más baja, para asegurar una decantación eficaz del metanol bajo la forma de capa inferior. Cuanto más baja sea la temperatura de este decantador, menos hidrocarburo portador contendrá el metanol de la capa inferior. Es posible no enfriar, en este decantador, más que la parte del destilado de cabeza del sector 1, del que hay que extraer la capa inferior por los tubos 5 y 24, derivando entonces el excedente del destilado por un tubo 22.
5. La columna 23 (facultativa) sirve para agotar en portador y eventualmente en éster esta capa inferior metanólica que recibe por los tubos 5 y 24.
10. El arrastrador y eventualmente el éster salen en cabeza por un tubo 25, presentando el portador la forma de azeótropo con el metanol. El resto del metanol sale puro en la base por un tubo 26. Los vapores de cabeza de la columna 23 se introducen en el sector de columna
15. 1 (en la base de la zona A), al igual que, como ya se ha dicho, los vapores de cabeza del sector de columna 2 y de la columna, siendo por otra parte el sector 1, de todos los elementos de la instalación el que requiere el flujo de calorías más importante.
20. Si el éster de la mezcla que se haya de tratar es un compuesto polimerizable (acrilato de metilo, por ejemplo), se recomienda introducir en la instalación un agente estabilizador, por ejemplo, hidroquinona en solución en metanol, u otro estabilizador tradicional. Esta introducción se hace con ventaja en cabeza
- 25.
- 30.

- 9 -
342170



del sector 1, por un tubo 27 que se emboca en el tubo 11, y en cabeza de la columna 15, por un tubo 28.

5. Las dimensiones relativas de los diferentes elementos de la instalación dependen, bien entendido, de la composición de la mezcla inicial que se haya de tratar y de la naturaleza del portador aplicado.

EJEMPLOS :

10. Tratamiento de mezclas a base de metanol y de acrilato de metilo, formando estos dos cuerpos un azeótropo homogéneo con punto de ebullición mínimo (62,5°). El ciclohexano que forma con el metanol un azeótropo binario que se destila a 55° se ha revelado en el uso particularmente favorable como portador, pero se pueden también utilizar con éxito otros hidrocarburos del campo especificado, como vamos a verlo más lejos.
- 15.

20. Cuando la mezcla que se haya de tratar contiene agua, ésta forma con el acrilato de metilo un azeótropo decantable de punto de ebullición igual a 70°.

25. Las mezclas industriales a base de metanol y de acrilato de metilo, de las que se pueden separar los constituyentes conforme al presente procedimiento, provienen principalmente de la esterificación del ácido acrílico por el metanol, de la transesterificación del acrilato de metilo por el etanol, el butanol, el isobutanol, o el etileno-glicol, de la transformación del ácido metoxi-propiónico en acrilato de metilo y metanol o en una mezcla de ácido acrílico, de metanol y
30. de acrilato de metilo, de la transformación del ácido

342170



metoxi-propiónico, mezclado a un alcohol, en éster acrílico de este alcohol, o también de la hidrólisis del acrilato de metilo.

5. Se tomará aquí como ejemplo particular el tratamiento de una mezcla procedente de la transformación del ácido metoxi-propiónico en acrilato de metilo y metanol y contentivo, en peso, de aproximadamente:

10. - 40% de acrilato de metilo
 - 40% de metanol
 - 10% de metoxi-propionato de metilo
 - 10% de agua.

15. Se introduce esta mezcla en continuo, en estado líquido, en el aparato descrito y se trata en él como se ha explicado más arriba, con introducción de hidroquinona en solución metanólica por los tubos 27 y 28. El cuadro I que sigue da, para diferentes hidrocarburos portadores, los consumos parciales y totales de vapor de caldeo por kg de acrilato de metilo tratado.
- 20.

CUADRO I.

Portador	Consumos de vapor (kg) por kg de acrilato				Total
	Sector 2	Columna 23	Columna 18	Columna 15	
Eter de petróleo	3,50	0,15	0,10	0,30	4,35
Hexano normal	1,55	0,17	0,10	0,30	2,40
Ciclohexano	0,95	0,12	0,10	0,30	1,77
Heptano normal	1,11	0,20	0,10	0,30	1,71
Metil-ciclohexano	0,84	0,32	0,10	0,30	1,56



342170

El número de placas teóricas en los diferentes elementos destilatorios de la instalación se establece sensiblemente, según indicado en el cuadro II siguiente:

5.

CUADRO II

Portador	Elementos de la instalacion				
	Sector 1	Sector 2	Columna 23	Columna 18	Columna 15
Eter de petróleo	10	5	5	5	6
Hexano normal	20	6	7	5	6
Ciclohexano	25	8	10	5	6
Heptano normal	35	7	15	5	6
Metil-ciclohexano	40	10	20	5	6

15.

Habida cuenta de las indicaciones de estos dos cuadros, puede verse que, de estos cinco portadores, el ciclohexano es finalmente el más ventajoso en el caso del acrilato de metilo.

20.

Es posible hacer volver directamente al reactor que produce la mezcla que se ha de tratar (reactor que no se ha representado en el plano) la totalidad o parte de la capa inferior del decantador 8 (metanol bruto) sin hacerla pasar por la columna 23. Como puede verse, resulta posible, en rigor, prescindir de esta última. Se devuelve igualmente al reactor el metoxi-propionato de metilo recuperado en la base de la columna 15.

25.

.. Para producir, con el mismo equipo, ácido acrílico y metanol, en lugar de acrilato de metilo, a partir de ácido metoxi-propiónico, se devuelve al

30.

342170



reactor directamente la capa inferior o capa acuosa del decantador 3 y el acrilato de metilo extraído por el tubo 16. El ácido acrílico se obtiene en la base de la columna 15, por el tubo 17. En este caso, la

5. columna 18 no es necesaria.

Para producir, siempre con la misma instalación, acrilato de butilo a partir de ácido metoxipropiónico y de butanol, se devuelve al reactor el acrilato de metilo extraído por el tubo 16, mientras

10. que se recoge el acrilato de butilo en la base de la columna 15, por el tubo 17.

Se ha hallado, además, que para mejor impedir las polimerizaciones indeseables en el caso de un éster insaturado polimerizable (particularmente el acetato de vinilo, el acrilato de metilo o el metacrilato de metilo), es útil introducir, de preferencia en continuo, una pequeña cantidad de una sal hidrosoluble de cobre, en solución acuosa, por la parte superior del sector de base de la columna principal,

15. donde se destila la mezcla inicial que ha de separarse en sus constituyentes (sector C de la columna 1).

20.

En efecto, en este sector C y en el decantador subyacente 3, se encuentra un líquido acuoso caliente, saturado de éster polimerizable y que no contiene, según la forma operatoria descrita más arriba, estabilizante, ya que los estabilizantes orgánicos (hidroquinona, por ejemplo) introducidos en la parte superior de esta columna se extraen de la fase acuosa por la fase orgánica.

25.

30. De preferencia, la introducción de solución



342170

acuosa de sal de cobre por la parte superior del sector de columna C se regula de modo que la capa acuosa (capa inferior) que se extrae del decantador 3 por el tubo 19 contenga de 0,035 a 2 %, ventajosamente un 0,3 % aproximadamente en peso de cobre.

5. Para esta adición, se utiliza de preferencia, o bien una sal de cobre de ácido orgánico, por ejemplo, acetato, etil-2 hexanoato o acrilato cúpricos, o bien una sal de cobre, estable y no oxidante, de un ácido mineral, por ejemplo, el cloruro cuproso, el cloruro cúprico o el sulfato cúprico.

10. Además, y siempre para impedir polimerizaciones indeseables, se ha hallado que resultaba también útil introducir, preferiblemente en continuo, una pequeña cantidad de sal hidrosoluble de cobre, en solución acuosa, por la parte superior de la columna 2, donde se destila la capa orgánica (capa superior) extraída del decantador 3 por el tubo 12.

15. En efecto, la sal de cobre introducida en el sector de columna C es extraída en la capa inferior que se extrae del decantador 3 por el tubo 19 y no pasa, pues, a la columna 2 ni a la columna 15 que la sigue. Como la base de las columnas 2 y 15 está relativamente a alta temperatura, la hidroquinona u otro estabilizante orgánico introducido por los tubos 27 y 28 no es ya suficientemente eficaz para impedir las polimerizaciones.

20. De preferencia, la introducción de solución acuosa de sal de cobre en la parte superior de la columna 2 se regula de modo que la mezcla líquida en la

25. columna 2 se regula de modo que la mezcla líquida en la

30.

342170



22 JUN 1967

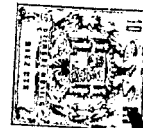
base de esta columna contenga de 0,03 a 0,18 %, ventajosamente un 0,06 % aproximadamente, en peso de cobre.

5. Para esta adición, se utiliza de preferencia una sal de cobre de ácido orgánico, por ejemplo acetato cúprico, etil-2 hexanoato cúprico o acrilato cúprico.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a dos solicitudes de Patente, presentadas en Francia, con fechas 22 de junio de 1966 y 1 de marzo de 1967, bajo los números 66.486 y 97.016, respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en
20. vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR LOS CONSTITUYENTES DE MEZCLAS AZEOTROPICAS DE METANOL Y DE ESTER ALIFATICO INFERIOR"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento para separar los constituyentes de mezclas azeotrópicas de metanol y de éster alifático inferior, caracterizado porque se somete la mezcla a una destilación azeotrópica con ayuda de por
30. lo menos, un hidrocarburo saturado que posee de 4 a 7

- 15 -
342170



22 JUN 1961

átomos de carbono, inclusive, en su molécula.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster tiene, en total, hasta 5 átomos de carbono en su molécula y deriva de un alcohol alifático en C₁ a C₄ y de un ácido orgánico carboxílico alifático en C₁ a C₄ o de un ácido mineral.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el éster es acetato de metilo, propionato de metilo, isobutirato de metilo, formiato de etilo, acetato de etilo, formiato de propilo, formiato de isopropilo, acetato de isopropilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo o borato de metilo.

15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el éster es insaturado y polimerizable y de que se opera en presencia de un agente estabilizador para evitar su polimerización.

20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se condensan los vapores producidos por la destilación y, por decantación en frío, se separa todo o parte del líquido condensado en dos fases líquidas distintas, una de las cuales es rica en metanol, lo cual permite separar este cuerpo del éster.

25. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizado porque se realiza la destilación, de preferencia en continuo, en una columna, y, en cabeza de columna, se extrae la totalidad o parte de la fase líquida rica en metanol producida por decantación del destilado.
- 30.



342170

- 7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a y 5^a, caracterizado porque se agota en portador y eventualmente en éster arrastrado, la fase líquida separada, rica en metanol, para aislar en ella
5. el metanol puro.
- 8^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 5^a y 6^a, caracterizado porque la mezcla inicial que se ha de tratar contiene agua, y se extrae ésta de la parte inferior de la columna bajo forma de azeótropo agua éster, que se decanta en caliente para separar sus constituyentes.
10. 8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 8^a, caracterizado porque se destila la capa acuosa producida por la decantación para recuperar el metanol y el éster que la misma contiene, y se destila la capa de éster procedente de la misma decantación para separar de ella el agua y el metanol.
15. 9^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla inicial, que se ha de tratar, contiene un cuerpo orgánico cuyo punto de ebullición es más elevado que el del éster y que, tras la eliminación del metanol, se separa del éster por destilación de este último.
20. 10^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se reenvían al aparato de reacción, que proporciona la mezcla que se ha de tratar, el producto o productos recuperados que deben ponerse de nuevo en
25. 11^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se reenvían al aparato de reacción, que proporciona la mezcla que se ha de tratar, el producto o productos recuperados que deben ponerse de nuevo en
30. reacción o ser nuevamente transformados.

3427170



- 12^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 11^a, caracterizado porque se retrograda en la parte superior de la columna de destilación el portador del destilado condensado.
5. 13^a.- Procedimiento, según la reivindicación 12^a, caracterizado porque además del portador del destilado condensado, se retrograda en la parte superior de la columna de destilación una parte del metanol contenido en este destilado, para regular y mantener constantemente en la zona media de esta columna una carga en azeótropo metanol-éster que impide que el agua de la zona inferior de la columna suba a la zona superior y que el portador de la zona superior descienda a la zona inferior.
10. 14^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 13^a, caracterizado porque en el caso de un éster alifático inferior insaturado polimerizable, se introduce, de preferencia en continuo, una pequeña cantidad de una sal hidrosoluble de cobre, en solución acuosa, por la parte superior del sector de base de la columna principal donde tiene lugar la destilación de la mezcla inicial.
15. 15^a.- Procedimiento, según la reivindicación 14^a, caracterizado porque el éster es acetato de vinilo, acrilato de metilo o metacrilato de metilo.
20. 16^a.- Procedimiento, según la reivindicación 14^a o la reivindicación 15^a, caracterizado porque la introducción de solución de sal de cobre se regula de manera que la capa acuosa extraída del decantador dispuesto en la base de la columna contenga de 0,035 a
- 30.

342170



2%, de preferencia aproximadamente 0,3 % en peso de cobre.

5. 17^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 14^a a 16^a, caracterizado porque como sal de cobre, se utiliza una sal de ácido orgánico o una sal, estable y no oxidante, de ácido mineral.
10. 18^a.- Procedimiento, según la reivindicación 17^a, caracterizado porque la sal de cobre es acetato, etil-2 hexanoato o acrilato cúprico, cloruro cuproso o cloruro o sulfato cúprico.
15. 19^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se introduce, de preferencia en continuo, una pequeña cantidad de una sal hidrosoluble de cobre, en particular una sal de ácido orgánico, como el acetato, el etil-2 hexanoato o el acrilato cúprico, en solución acuosa, por la parte superior de la columna, donde tiene lugar la destilación de la capa orgánica
20. extraída del decantador dispuesto en la base de la columna.
25. 20^a.- Procedimiento, según la reivindicación 19^a, caracterizado porque la introducción de solución de sal de cobre hidrosoluble se regula de modo que la mezcla líquida en la base de la columna donde se efectúa esta introducción, contenga de 0,03 a 0,18 %, de preferencia aproximadamente un 0,06 %, en peso de cobre.

21^a.- "Procedimiento para separar los cons-

22 JUN 1967

342170

tituyentes de mezclas azeotrópicas de metanol y de éster alifático inferior"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

5.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 JUN 1967

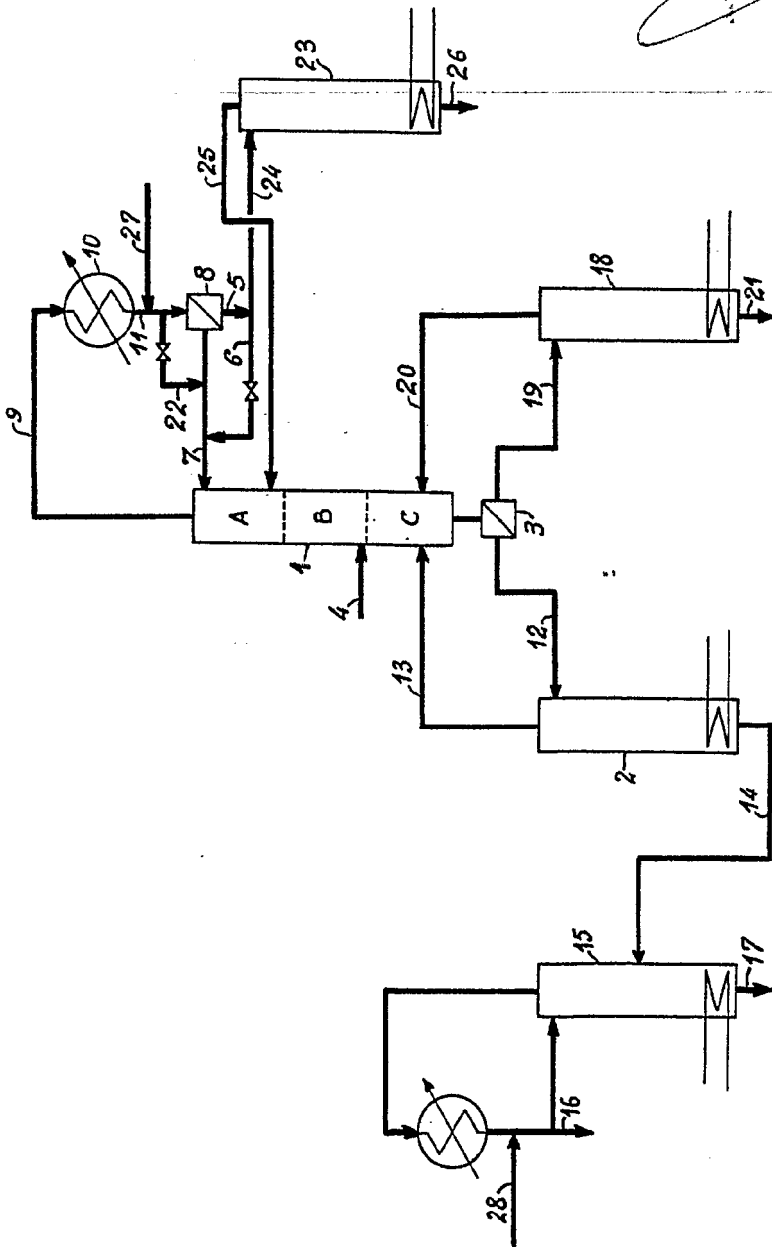
Madrid,

Société Anonyme: MELLE-BEZONS,

J. GOMEZ AIZCO Y MODRY
P. Firmado: F. Hernández Rula

342170

342170



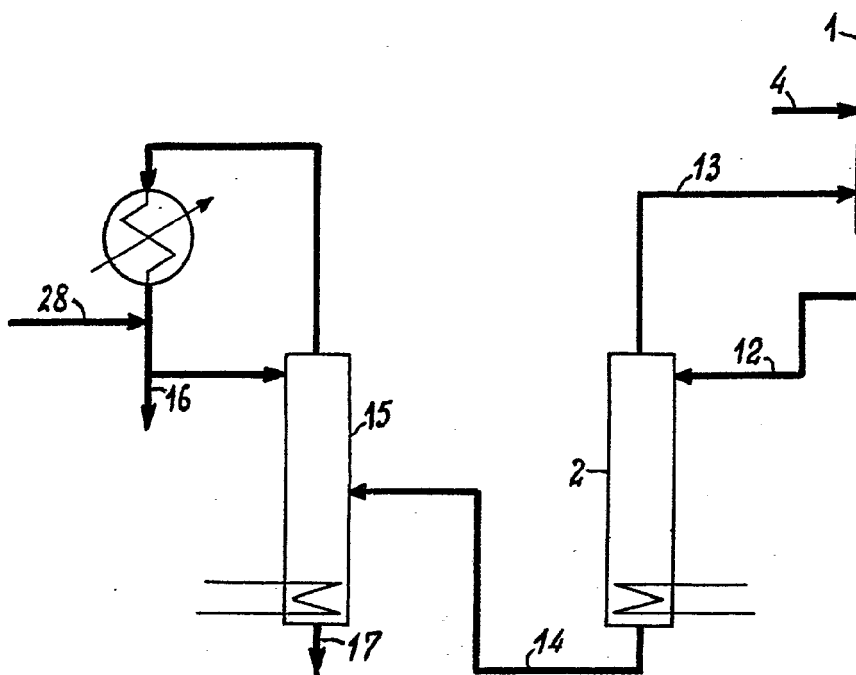
ESCALA VARIABLE

22 JUN 1957

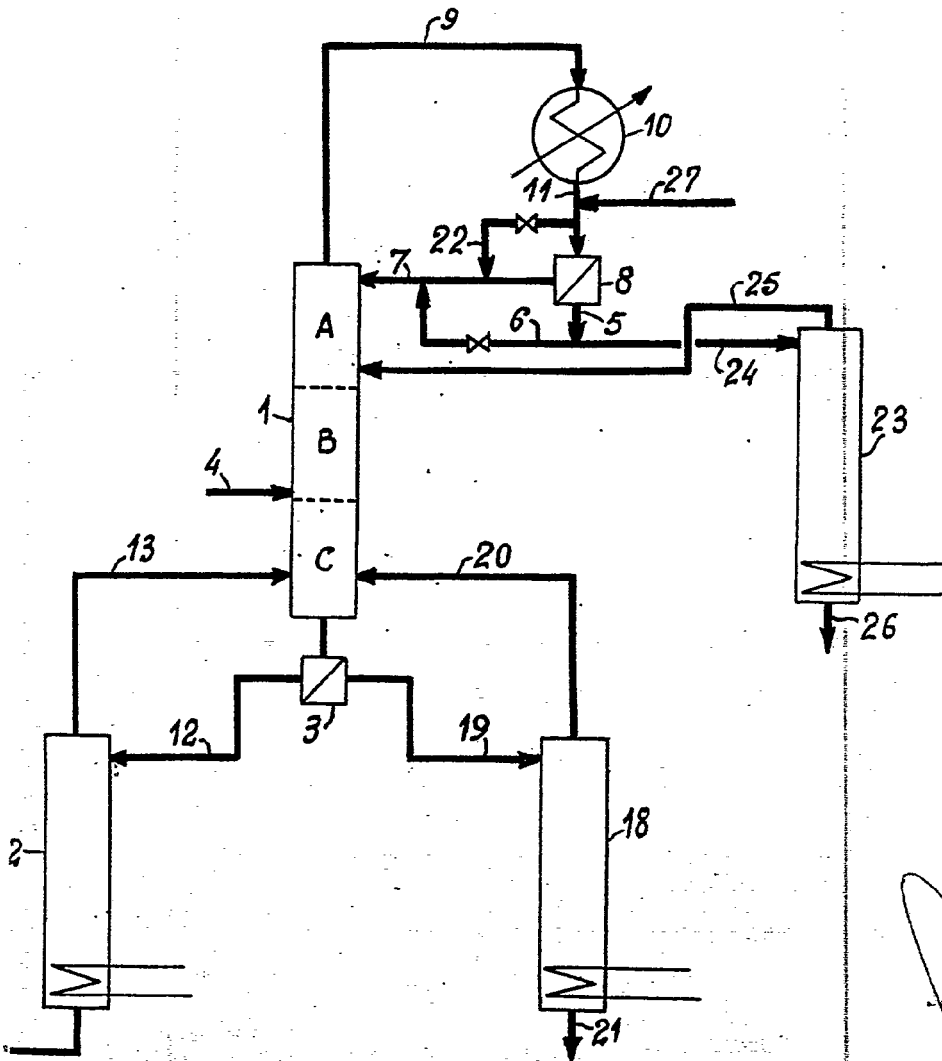
J. GOMEZ AIZSO Y MODELL
Ingeniero E. Hernandez Ruiz

POOR QUALITY

342170



342170



ESCALA
VARIABLE

22 JUN 1957

GOMEZ ACEBO Y MODEX
Firmado: F. Hernandez Rula