

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 640 B

(21) A bejelentés száma: 6431/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 10. 12.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 39 34 824 1989. 10. 19. DE

(51) Int. Cl.⁵

C 01 G 55/00

(40) A közzététel napja: 1991. 04. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 09. 28. SZKV 94/09

(72) Feltalálók:

Springer, Helmut, Oberhausen (DE)
dr. Lappe, Peter, Dinslaken (DE)

(73) Szabadalmas:

Hoechst Ag., Frankfurt/Main (DE)

(74) Képviselő:

dr. Jalsovszky Györgyné és dr. Tóth-Urbán
László, Budapest

**(54) Eljárás ródium visszanyerésére az oxoszintézis termékeinek desztillációs
maradékaiából**

(57) KIVONAT

A találmány ródium visszanyerésére vonatkozik az oxoszintézis nyerstermékei desztillációs maradékai-
ból. Az eljárás során a maradékokat 2–5 szénatomos

monokarbonsav alkálifémsója jelenlétében oxigénnel
vagy oxigéntartalmú gázzal kezelik, majd a ródiumot
vízoldható vegyület formájában vízzel extrahálják.

Találmányunk tárgya javított eljárás ródium visszanyerésére az oxoszintézis termékeinek desztillációja során keletkező maradékokból.

Ismeretes, hogy aldehidek és alkoholok oly módon állíthatók elő, hogy szén-monoxidot és hidrogént olefines kettős kötésekre adicionálnak (hidroformilezés). A reakciót a periódusos rendszer 8. mellékcsoportjába tartozó fémek vagy vegyületeik katalizálják, amelyek az alkalmazott reakciókörülmények között karbonilokat vagy hidridokarbonilokat képeznek. Korábban csaknem kizárólag kobaltot és kobaltvegyületeket alkalmaztak katalizátorként, míg újabban egyre nagyobb mértékben ródiumkatalizátorokat használnak annak ellenére, hogy a ródium ára a kobalténak többszörösét teszi ki. A ródiumot önmagában vagy komplexképzővel – pl. szerves foszfinokkal – kombinálva alkalmazzák. A ródiumkatalizátor jelenlétében végzett oxoszintéziseknél 25–30 MPa reakciónyomás szükséges, míg ródium-komplex-vegyületek felhasználása esetén a szükséges nyomás 1–5 MPa.

A ródiumkatalizátorok sok esetben számottevő előnyöket mutatnak. Így a ródiumkatalizátorok magas aktivitással és szelektivitással rendelkeznek és ezenkívül sok tekintetben a termelő berendezések problémamentes üzemeltetését biztosítják, különösen a szintézis végrehajtását és a termékeknek a reaktorból történő eltávolítását illetően. Ezenkívül a kobaltkatalizátorokon alapuló klasszikus oxoszintézis meglevő berendezései sok esetben nagyon kevés beruházással átalíthatók ródiumkatalizátorok alkalmazására.

A ródium teljesen vagy legalábbis megközelítően veszteségmentes elválasztása és visszanyerése komoly nehézségeket jelent, komplexképzők jelenlétében vagy anélkül végzett hidroformilezés esetén egyaránt. A reakció befejeződése után a ródium adott esetben további ligandokat tartalmazó karbonilvegyület formájában a hidroformilezett termékekben oldva van jelen.

Az oxoszintézis nyerstermékét általában oly módon dolgozzák fel, hogy több lépésben fesztelenítik, és ennek során a szintézisnél alkalmazott nyomást – a felhasznált ródiumkatalizátor jellegétől függően – a kb. 1–30 MPa értékről kb. 0,5–2,5 MPa értékre csökkentik. Ekkor a nyerstermékben oldott szintézisgáz felszabadul. Ezután normál nyomásra fesztelenítik. A ródiumot közvetlenül a nyerstermékéből vagy a nyerstermék desztillációs maradékából választják el. Az első megoldást olyan esetekben alkalmazzák, amikor a korábbi hidroformilezési lépésnél ródiumot komplexképző nélkül alkalmaznak katalizátorként. A második módszerre abban az esetben kerül sor, ha a ródiumkatalizátor szén-monoxidon kívül komplex kötésben további ligandokat (pl. foszfinokat vagy foszfitokat) tartalmaz. Az utóbbi módszert továbbá olyan esetekben is alkalmazzák, amelyekben a hidroformilezést ródiumkatalizátor jelenlétében hajtják végre, azonban a nyerstermékhez fesztelenítés után a ródium stabilizálása céljából komplexképzőt adnak. Alapvetően figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a nemesfém koncentrációja a nyerstermékben mindössze néhány ppm és elválasztása nagyon gondos munkavégzést igényel. További nehé-

ségeket okozhat az a körülmény, hogy a ródium – különösen amennyiben ligand nélkül alkalmazzák – fesztelenítéskor részben fémes alakba megy át vagy többmagú karbonilokat képez. Ekkor folyékony szerves fázisból és ródiumot vagy ródiumvegyületeket tartalmazó szilárd fázisból álló heterogén rendszer képződik.

Nagyon sokszor vizsgálták a ródium visszanyerését az oxoszintézis termékeiből, többek között az oxoszintézis nyerstermékének maradékaiból. A kísérletek során számos eljárást fejlesztettek ki és ezek közül néhány ipari méretekben is alkalmazást nyert.

A 4 400 547 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban foglalt eljárás tárgya 2–20 szénatomos olefinek hidroformilezése módosítatlan ródium mint katalizátor jelenlétében. A reakció befejeződése után az oxo-nyerstermékhez komplexképző vegyületet (pl. trifenil-foszfit) adnak és az aldehidet ledesztillálják. Ezután a ligandnak a komplex vegyületből történő lehasítása és a ródium aktív formában történő visszanyerése céljából a desztillációs maradékot oxigénnel kezelik. A ródium és a desztillációs maradék szétválasztására azonban a fenti eljárás során nincs lehetőség.

Nemesfémek (pl. ródium) magas forráspontú hidroformilezési maradékokból történő elválasztását a 3 547 964 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertették. Az eljárás során a maradékokat sav (pl. hangyasav, salétromsav vagy kénsav) jelenlétében hidrogén-peroxiddal kezelik. A hidrogén-peroxid magas ára és nehézkes kezelhetősége miatt a fenti eljárás ipari méretekben történő alkalmazása korlátozott.

A 2 448 005 C2 sz. német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint ródiumtartalmú desztillációs maradékot előbb savakkal és peroxidokkal kezelnek. Ezután a peroxidok fölöslegét melegítéssel megbontják és a fémkatalizátort tartalmazó vizes oldatot vízzoldható szerves oldószer jelenlétében hidrogén-halogeniddal vagy alkálifém-halogeniddal, továbbá tercier foszfinokkal és szén-monoxiddal vagy szén-monoxid lehasítására képes vegyületekkel reagáltatják. Az eljárás során azonban peroxidok felhasználására van szükség, amely a korábbiakban részletezett hátrányokkal jár. Az eljárás további hátránya, hogy halogénnel szemben ellenálló szerkezeti anyagokra van szükség.

A 3 744 213 sz. német közrebocsátási iratban ismertetett eljárás szerint ródiumot nyernek vissza a ródiumkomplexeket tartalmazó vizes oldatokból oly módon, hogy az oldatot első lépésben 7–22 szénatomos karbonsav és alkálifémsója jelenlétében oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal kezelik, majd a ródiumkiválás teljessé tétele céljából az oldatot egy második lépésben hipoklorittal tovább kezelik. Az eljárás hátránya, hogy a második lépésben rendkívül agresszív reagenst igényel, ami korrózióvédelmi, munkavédelmi és környezetvédelmi szempontokból egyaránt veszélyes.

Végül a 4 390 473 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban foglalt eljárás szerint ródiumot és kobaltot kisnyomású oxoszintézisnél katalizátorként alkalmazott oldatból nyernek vissza. A komp-

lex formájában megkötött fém elválasztása céljából az oldathoz vizes hangyasavat adnak és oxigéntartalmú gázt vezetnek át. Két fázis képződik, és pedig egy szerves réteg és a fémeket formiátok alakjában oldott formában tartalmazó vizes fázis. A fázisok szétválasztása után a kobalt és ródium a vizes oldatból kinyerhető. A gyakorlatban azonban a hangyasav redukáló hatása rendkívül nagy mértékben zavar. Ennek következtében a ródium az eljárás során részben fémalakban válik ki és nem nyerhető vissza.

Találmányunk célkitűzése az ismert eljárások fenti-ekben részletezett hátrányainak kiküszöbölése és a nemesfém teljesen vagy megközelítőleg veszteségmentes visszanyerése, a gyakorlatban egyszerűen megvalósítható módon.

Találmányunk értelmében a fenti célkitűzést sikeresen megoldjuk.

Találmányunk tárgya eljárás az oxoszintézis termékeinek desztillációjánál kapott maradékokban szerves foszfor(III)-vegyületekkel képezett komplexkötésben levő ródium visszanyerésére, a fenti maradékok oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal történő kezelése útján.

Találmányunk tárgya közelebbről eljárás az oxoszintézis termékei desztillációs maradékaiban levő szerves foszfor(III)-vegyületekkel képezett komplexkötésben levő ródium vizes oldat formájában történő visszanyerésére, a fenti maradékok karbonsav és karbonsav-alkálifémsó jelenlétében oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázeleggyel történő kezelése útján, oly módon, hogy a maradékokat adott esetben atmoszferikusnál nagyobb nyomáson valamely 2–5 szénatomos monokarbonsav és egy 2–5 szénatomos monokarbonsav alkálifémsója jelenlétében oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal kezeljük, a ródium vízzel oldható formájában történő elválasztása céljából vízzel extraháljuk, majd a vizes és szerves fázist egymástól szétválasztjuk.

A találmányunk szerinti eljárás során jelentősebb apparatív ráfordításokra vagy értékes vegyszerek alkalmazására nincs szükség. Eljárásunk során ugyanakkor a felhasznált ródium meglepő módon 90%-ot magasan meghaladó kitermeléssel visszanyerhető. Eljárásunk további előnye, hogy a fém katalizátorként további külön lépések nélkül közvetlenül felhasználható formában nyerjük vissza.

A találmányunk tárgyat képező új eljárásnál kiindulási anyagként olefinszerűen telítetlen vegyületek hidroformilezési maradékait alkalmazzuk, amelyek az aldehidek és a melléktermékként képződő alkoholok ledesztillálása után a desztillációs üst alján visszamaradnak. Az eljárásunknál kiindulási anyagként felhasznált maradékok fő komponensként az aldehidekből aldolkondenzációval képződő és további reakcióban vízlehasadás közben telítetlen vegyületek keletkezése közben átalakuló magasabb molekulatömegű vegyületekből állnak. A találmányunk szerinti eljárás szempontjából a hidroformilezési vegyületek jellege nem játszik szerepet. Ennek megfelelően olefinek, szén-monoxid és hidrogén reakciójakor képződő maradékok, valamint olefinszerűen telítetlen és a molekulában a kettős

kötésen kívül funkcionális csoportokat is tartalmazó vegyület reagáltatásakor keletkező nagy molekulatömegű termékek egyaránt felhasználhatók. A találmányunk szerinti új eljárás azonban elsősorban ródiumnak 2–12 szénatomos olefinek hidroformilezése során kapott maradékokból történő visszanyerésére alkalmazható, az említett módszernél előállított aldehidek gazdasági jelentőségének megfelelően. A maradékok a telített és telítetlen kondenzációs termékeken kívül olyan vegyületeket is tartalmazhatnak, amelyek ródiumionokkal komplex képződés közben reagálnak és a ródiumhoz viszonyítva általában főlegesen vannak jelen. E vegyületek közé tartoznak a szerves foszfor(III)-vegyületek, különösen foszfinok és foszfitok, előnyösen arilvegyületek, pl. trifenil-foszfin és trifenil-foszfit. E vegyületek feladata a reakció folyamán stabil komplexvegyületek képzése útján a reakció szelektivitásának javítása és az átalakulás után a fémródium kiválásának megakadályozása. A reakcióelegyben a ligand és ródium aránya előnyösen 2–150 mól/g-atom, előnyösen 5–50 mól/g-atom. A két komponens, csekély illékonyasága miatt a desztillációs maradékban is hozzáteljesen a fenti arányban van jelen, míg a ródiumkoncentráció 30–1000 ppm, előnyösen 100–500 ppm.

A találmányunk szerinti eljárás során a desztillációs maradékot oxigénnel kezeljük. Az oxigént tiszta formában vagy oxigéntartalmú gázelegy – előnyösen levegő – alakjában alkalmazzuk. Az oxigén mennyisége a határokon belül változtatható és előnyösen a maradékban levő foszfor(III)-vegyületek koncentrációjától függ. 1 mól foszfor(III)-vegyületre vonatkoztatva általában 100–2000 mól, előnyösen 300–1200 mól oxigént alkalmazhatunk.

A találmányunk tárgyat képező eljárás szerint a desztillációs maradékot valamely telített egyenes vagy elágazóláncú 2–5 szénatomos monokarbonsav jelenlétében kezeljük oxigénnel. Savként pl. ecetsavat, propionsavat, n-vajsavat, izovajsavat vagy n-valériánsavat, különösen előnyösen ecetsavat vagy propionsavat alkalmazhatunk. A monokarbonsavakat kereskedelmi forgalomban levő formában és előnyösen 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva kb. 10–150, előnyösen 10–50 mól mennyiségben alkalmazhatjuk. A savat az oxigénnel történő reagáltatás előtt adjuk a maradékhoz függetlenül attól, hogy a maradékban levő kismennyiségű aldehidből magában a maradékban is képződhet sav. A sav pontos hatásmechanizmusa nem ismert. Különböző megfigyelések arra utalnak, hogy a sav ún. „start-funkciót” fejt ki, azaz a reakció beindulását számottevő mértékben befolyásolja.

A találmányunk tárgyat képező eljárás további ugyancsak fontos jellemző ismérve, hogy a maradékban karbonsavas alkálifémsó van jelen, miközben a magas forráspontú vegyületek keverékébe oxigént vezetünk. A karbonsavas alkálifémsó hatásmechanizmusa sem egyértelműen tisztázott. Azt találtuk azonban, hogy a karbonsavas alkálifémsó a visszanyert ródium mennyiségét jelentősen növeli, azaz a szerves fázisban oldott állapotban maradó ródium mennyiségének to-

vábbi csökkentését eredményezi. A találmányunk szerinti eljárásnál karbonsavas alkálifémsóként telített egyenes vagy elágazó láncú 2–5 szénatomos monokarbonsavak alkálifémsóit alkalmazhatjuk. Különösen előnyösnek bizonyult az ecetsav, propionsav, n- és izovajsav és n-valeriánsav nátrium- és káliumsója. Ezeket a sókat 1 g-atom ródiomra vonatkoztatva 50–250 mól – előnyösen 100–180 mól – mennyiségben alkalmazhatjuk. Az eljárásnál kereskedelmi forgalomban levő sókat alkalmazhatunk, amelyek azonban csupán az oxidáció folyamán mennek fokozatosan oldatba. Előnyösen járhatunk el oly módon, hogy a maradékhoz szabad savat és ekvivalens mennyiségű alkálifém-hidroxidot adunk, e két komponens ugyanis azonnal homogénen feloldódik és a kívánt hatást eredményesen kifejti.

A maradék és az oxigén reakcióját 60–120 °C-on – előnyösen 80 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten – és nyomás nélkül vagy nyomás alatt hajthatjuk végre. Különösen előnyösen 0,2–1,0 MPa nyomáson dolgozhatunk.

A találmányunk tárgyát képező eljárás előnyös foganatosítási módja szerint az oxigénnel kezelendő maradékok a ródiomot kb. 100 ppm vagy ennél kisebb koncentrációban – előnyösen 30–90 ppm mennyiségben – tartalmazzák. Azt találtuk ugyanis, hogy a találmányunk szerinti eljárással kezelt maradékban visszamaradó mennyisége különösen csekély, ha a kiindulási oldat fémkoncentrációja a fenti tartományon belüli érték. Ezért a kb. 100 ppm értéknél nagyobb ródiumkoncentrációjú oldatokat hígítani célszerű. Hígítószerként különösen magas forráspontú alifás vagy aromás szénhidrogéneket vagy szénhidrogén-elegyeket (pl. toluolt vagy xilolt) vagy ródiumkatalizátortól megszabadított desztillációs maradékokat alkalmazhatunk.

A reakcióidő a desztillációs maradékban levő ródi-
um és ligandok koncentrációjától függ. A reakcióidőt továbbá a beadagolt oxigén mennyisége, a reakció-hőmérséklet és nyomás határozza meg. Amennyiben az oldott anyagok koncentrációja magas, úgy hosszabb kezelési idő szükséges, mint alacsony koncentráció esetében. Nagymennyiségű oxigén jelenléte és magasabb nyomás a reakcióidőt lerövidíti és hasonlóképpen a maradék oxigénnel végzett intenzív átkeverése is a reakcióidő csökkentésével jár. Az igényelt hőmérséklet-tartomány alsó és felső részében végzett reagáltatás hatékony, mint a hőmérséklet-tartomány középső részében végrehajtott kezelés.

A desztillációs maradék reagáltatását szokásos be-
rendezésekben folyamatosan vagy szakaszosan hajthatjuk végre. Az oxigént vagy az oxigéntartalmú gázt elosztóberendezésen keresztül vezetjük a reaktorba; a folyékony és gázalakú fázis egyenletes összekeveredését adott esetben keveréssel segíthetjük elő.

Az oxigénnel végzett kezelés után a szerves fázist vízzel extraháljuk. Ezt a műveletet szobahőmérsékleten vagy enyhe melegítés közben egy vagy célszerűen több lépésben végezzük el. Az extrakcióhoz felhasznált víz mennyisége az extrahálandó anyagnak a szerves és vizes fázis közötti megoszlási egyensúlyától és a vizes fázisban elérni kívánt ródiumkoncentrációtól függ. A

ródiumvegyület vizes oldatát körfolyamatban ismételt-
ten felhasználhatjuk az extrakcióhoz és ily módon az oldatban levő fémét feldúsíthatjuk. A vizes oldatot további tisztítási lépések nélkül közvetlenül felhasználhatjuk a katalizátor előállításához.

Eljárásunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk.

Az I. táblázatban a kiindulási anyagok jellemző adatait ismertetjük.

I. táblázat

	A-termék	B-termék	C-termék	D-termék
Ródium-tartalom (ppm)	117	142	224	226
P(III) (millimól/kg)	2,5	4,8	15,0	7,7
Összes foszfor (millimól/kg)	7,2	6,3	21,1	13,4
CO-szám (mg KOH/g)	247	300	368	351
Sűrűség 20 °C (g/cm ³)	0,952	0,961	0,949	0,942
Víz (%)	0,09	0,05	0,09	0,22

1. példa

Fűtőköpennyel ellátott 1 literes üvegautoklávba 300,0 g B-desztillációs maradékot, 300,0 g xilolt, 8,22 g 30%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 5,18 g 99,5%-os propionsavat mérünk be és keverés közben 15 perc alatt 78 °C-ra melegítjük. Ezután merülőcső-
vön keresztül 5 óra alatt 0,2 MPa nyomáson óránként 20 liter levegőt vezetünk be.

A reakciót 0,25 MPa állandó belső nyomáson és 80 °C állandó hőmérsékleten végezzük el.

A távozó gázt az autokláv fedelében levő tűszelepen keresztül fesztelenítjük és hűtővel ellátott lombikba vezetjük.

A reakció befejeződése után az autokláv tartalmát kb. 15 perc alatt 60 °C-ra hűtjük és a levegőbevezetést leállítjuk. A reakcióelegyet fesztelenítés után 200,0 g vízzel elegyítjük és további 15 percen át 50–600 °C-on keverjük. A terméket a reaktorból levesszük, a fázisokat szétválasztjuk és a szerves fázist 2 × 200,0 g vízzel extraháljuk. A kezelés után a szerves fázis kb. 1,9 mg ródiomot tartalmaz és ez a kiindulási anyagban levő ródium 4,4%-ának felel meg.

2–19. példa

Az 1. példában ismertetett eljárással analóg módon járunk el. A kiindulási anyagokat, reakciókörülményeket és a kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaljuk össze:

II. táblázat

Példa sorszáma	Kiindulási anyag		Xilol (g)	Hőmérséklet (°C)	t (h)	p (MPa)	Nátrium-karboxilát		Karbonsav		Levegő-mennyiség (l) óra mMól P(III) ⁻¹	Szerves fázis ródiumentartalma (kiind. anyagra vonatkoztatott %)
	típusa	mennyisége (g)					típusa	mennyisége (mól/g at Rh)	típusa	mennyisége (mól/g at Rh)		
2	B	400	200	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	50	14	5,6
3	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	50	14	4,1
4	B	240	360	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	50	14	4,1
5	A	360	240	80	5	0,25	C ₂	150	C ₂	20	17	4,7
6	A	360	240	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	17	4,3
7	A	360	240	80	5	0,25	i-C ₄	150	i-C ₄	20	17	5,2
8	D	175	425	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	70	8,0
9	D	175	425	85	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	70	6,9
10	D	175	425	90	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	70	8,2
11	C	188	412	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	14	4,3
12	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	10	14	5,0
13	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	14	4,7
14	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	50	14	4,1
15	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	50	C ₃	20	14	4,3
16	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	100	C ₃	20	14	4,0
17	B	300	300	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	14	3,9
18	D	175	425	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	25	6,9
19	D	175	425	80	5	0,25	C ₃	150	C ₃	20	15	7,2

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az oxosintézis termékei desztillációs maradékaiban levő szerves foszfor(III)-vegyületekkel képezett komplex kötésben levő ródiium vizes oldat formájában történő visszanyerésére, a fenti maradékok karbonsav és karbonsav-alkálifémsó jelenlétében oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázeleggyel történő kezelése útján, *azzal jellemezve*, hogy a maradékokat adott esetben atmoszferikusnál nagyobb nyomáson valamely 2–5 szénatomos monokarbonsav és egy 2–5 szénatomos monokarbonsav alkálifémsója jelenlétében oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal kezeljük, a ródiium vízzeloldható vegyület formájában történő elválasztása céljából vízzel extraháljuk, majd a vizes és szerves fázist egymástól szétválasztjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelést 60 °C és 120 °C közötti hőmérsékleten végezzük el.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxigéntartalmú gázként levegőt alkalmazunk.

4. Az 1., 2. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1 mól foszfor(III)-vegyületre vonatkoztatva 100–2000 mól – előnyösen 300–1200 mól – oxigént alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,

35

azzal jellemezve, hogy a maradékhoz ecetsavat, propionsavat, n-vajsavat, izovajsavat vagy n-valeriánsavat adunk.

40

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a maradékhoz 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva 10–150 mól – előnyösen 10–50 mól – monokarbonsavat adunk.

45

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a maradékhoz az ecetsav, propionsav, n-vajsav, izovajsav vagy n-valeriánsav nátrium- vagy káliumsóját adjuk.

50

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a maradékhoz 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva 50–250 mól – előnyösen 100–180 mól – 2–5 szénatomos monokarbonsav alkálifémsót adunk.

55

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a maradékot 80–100 °C-os hőmérsékleten kezeljük oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a maradékot 0,2–1,0 MPa nyomáson kezeljük oxigénnel vagy oxigéntartalmú gázzal.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kb. 100 ppm vagy kisebb – előnyösen 30–90 ppm – ródiumkoncentrációjú maradékból indulunk ki.