

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 924695 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **924695**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 51/47
C07C 53/08
C07C 53/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.10.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.04.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

18.10.1991 GB 9122168

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W OSU, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •The British Petroleum Company Limited, Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Jones, Michael David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •Watson, Derrick John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •Williams, Bruce Leo, HU15 1HN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä jodidihydrideiden poistamiseksi karboksyylihapoista ja karboksyylihappoanhydrideistä
Förfarande för avlägsnande av jodidföreningar från karboxylsyror och karboxylsyraanhydrider**

Menetelmä jodidihdisteiden poistamiseksi karboksyylihapoista ja karboksyylihapoanhydrideistä

Tämä keksintö koskee menetelmää jodidihdisteiden, esimerkiksi alkyylijodidien yms. poistamiseksi karboksyylihapoista ja/tai karboksyylihapoanhydrideistä. Erityisesti tämä keksintö sopii sellaisen etikkahapon ja/tai etikkahappoanhydridin puhdistamiseen, jota on valmistettu käyttäen rodiumkatalysoitua, metyylijodidilla joudutettua metanolin ja/tai metyyliasetaatin karbonylointia.

On tunnettua, että ongelmana valmistettaessa etikkahappoa ja/tai etikkahappoanhydridiä karbonyloimalla metanolia ja/tai metyyliasetaattia rodium/metyylijodidikatalyyttisysteemin läsnä ollessa on se, että myös tislauksen jälkeen etikkahappo ja/tai etikkahappoanhydridi sisältää pieniä määriä jodidiepäpuhtauksia. Vaikka näiden epäpuhtauksien tarkkaa luonnetta ei tunneta varmuudella, ne sisältävät todennäköisesti jodidihdisteiden kuten metyylijodidin ja muiden korkeampien alkyylijodidien, esimerkiksi heksyylijodidin, vetyjodidin ja jodidisuolojen seosta. Sellaiset epäpuhtaudet ovat erityisen haitallisia, koska ne myrkyttävät monet katalyyteistä, joita käytetään seuraavina suoritettavissa etikkahapon ja/tai etikkahappoanhydridin reaktioissa. Erityisesti tällaisia ovat katalyytit, joita käytetään valmistettaessa vinyliasetaattia eteenistä ja etikkahaposta ja jotka ovat erityisen herkkiä jodidiepäpuhtauksille.

Useita menetelmiä jodidiepäpuhtauksien poistamiseksi etikkahaposta ja/tai etikkahappoanhydridistä tunnetaan. Esimerkiksi GB-hakemusjulkaisussa 21 12 394 esitetään anioninvaihtohartsien käyttöä. EP-hakemusjulkaisu 0 196 173 kuvaa jodidiepäpuhtauksien poistoa vedettömistä orgaanisista väliaineista kuten etikkahaposta käyttämällä hopeaa tai elohopeaa sisältävää makroverkkoista vahvaa hapanta

kationinvaihtohartsia kuten Amberlyst 15 (Amberlyst on rekisteröity tavaramerkki).

5 EP-hakemusjulkaisussa 2 968 584 kuvataan myös hopeaa sisältävien makroverkkoisten hartsien käyttöä puhdistamaan jodidiepäpuhtauksilla kontaminoitunutta etikkahappoa.

10 On havaittu, että ongelmana hopeaa sisältävien vahvojen happamien kationinvaihtohartsien, jollaisia on kuvattu EP-hakemusjulkaisussa 0 196 173, käytössä on se, että hopea voidaan korvata metalleilla, joita on epäpuhtauksina karboksyylihapossa ja/tai anhydridissä. Tämä hopean korvaaminen on ei-toivottua, koska se voi aiheuttaa hartsin kapasiteetin ja/tai tehon alenemista ja se voi aiheuttaa myös tuotteen kontaminoitumista hopealla, mitä
15 ei voida hyväksyä.

Sen vuoksi ratkaistava tekninen ongelma on saada aikaan parantunut menetelmä jodidihydrideiden poistamiseksi karboksyylihapoista ja/tai karboksyylihappoanhydrideistä.

20 Niinpä tässä keksinnössä esitetään menetelmä jodidihydrideiden poistamiseksi nestemäisestä koostumuksesta, joka sisältää karboksyylihappoa, jossa on 2 - 6 hiiliatomia, ja/tai sitä vastaavaa karboksyylihappoanhydridiä, ja metalliepäpuhtauksien poistamiseksi, johon menetelmään
25 kuuluu nestemäisen koostumuksen saattaminen kosketuksiin metalleja sisältävän ioninvaihtohartsin kanssa, jossa on vahvoja happamia kationisia vaihtokohtia, joista vähintään 1 prosentin on miehittänyt vähintään yksi metalli, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hopea, elohopea, palladium ja rodium, ja jossa menetelmässä ennen kosketusta
30 mainitun metalleja sisältävän hartsin kanssa nestemäisen koostumus saatetaan kosketukseen happomuodossa olevan kationinvaihtajan kanssa, jotta poistettaisiin ainakin osa metalli-ioniepäpuhtauksista.

Käyttämällä kationinvaihtajaa poistamaan metalli-ioniepäpuhtauksia ennen sellaisen hartsin käyttöä, joka sisältää metalleja sisältäviä vahvasti happamia kationi-kohtia, hopean, elohopean, palladiumin ja/tai rodiumin korvautuminen metalleja sisältävistä kohdista metalli-ioniepäpuhtauksilla vähenee.

Hapossa ja/tai anhydridissä olevat metalli-ioniepäpuhtaudet voivat olla peräisin korroosiosta tai reagenssien käytöstä edeltävässä prosessissa. Mikä tahansa metalli-ioni, joka pystyy korvaamaan hopean, elohopean, palladiumin ja/tai rodiumin metalleja sisältävästä ioninvaihtohartsista, pitäisi poistaa ainakin osittain happomuotoisella vaihtajalla. Sellaisiin metalli-ioneihin voi kuulua esimerkiksi ainakin jokin metalleista rauta, kalium, kalsium, mangaani ja natrium. Metalli-ioniepäpuhtauksia voi olla tyypillisesti mukana alle 1 miljoonasosa, mutta myös suurempia pitoisuuksia voi olla mukana.

Happomuodossa oleva kationinvaihtaja vähentää karboksyylihapossa ja/tai anhydridissä olevia metalli-ioniepäpuhtauksia arvoihin, jotka ovat tyypillisesti alle 1 miljardisosan (ppb), edullisesti alle 50 miljardisosaa. Pitoisuus, johon metalliepäpuhtauksien pitoisuutta on välttämätöntä vähentää, riippuu metalli-ioneja sisältävän, jodidia poistavan hartsikerroksen kapasiteetista kestää jännösmetalliepäpuhtauksia sen toimiessa jodidi-ionien poistajana.

Sopiviin happomuodossa oleviin kationinvaihtajiin metalli-ioniepäpuhtauksien poistamiseksi voivat kuulua tässä keksinnössä vahvat happamat kationinvaihtohartsit, esimerkiksi vahvat happamat makroverkkoiset hartsit, esimerkiksi Amberlyst 15, jota valmistaa Rohm & Haas; vahvat happamat keskihuokoiset hartsit, esimerkiksi Purolite C145 tai CT145, valmistaja Purolite, ja vahvat happamat geeli-hartsit, esimerkiksi IR120A, valmistaja Rohm & Haas. Myös kelatoivia hartseja ja zeoliittejä voidaan käyttää.

Nestemäinen koostumus, joka sisältää karboksyylihappoa ja/tai karboksyylihappoanhydridiä, saatetaan sopivasti kulkemaan happomuodossa olevan kationinvaihtajakerroksen läpi sellaisella virtausnopeudella, joka on riittävä saamaan aikaan halutun metalli-ionikontaminoitumisen vähenemisen. Tämä virtausnopeus riippuu sellaisista tekijöistä kuin metalli-ionikontaminaation aste, kationinvaihtajan teho ja kapasiteetti yms. Sopivasti voidaan käyttää virtausnopeutta 1 - 40 kerroksen tilavuutta tunnissa, edullisesti 1 - 15 kerroksen tilavuutta tunnissa.

Kationinvaihtajan lämpötilan metalli-ionikontaminaation poistamiseksi tulisi olla sopiva pitämään happo ja/tai anhydridi nestemäisenä. Sopiva toimintalämpötila on alueella 20 - 120 °C, edullisesti 30 - 80 °C.

Mitä tahansa sopivaa painetta voidaan käyttää metalli-ionikontaminaation poistovaiheeseen.

Metalleja sisältäviin hartseihin, jotka sopivat jodidiyhdisteiden poistamiseen tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, kuuluvat metalleja sisältävät vahvat happamat makroverkkoiset hartsit, esimerkiksi Amberlyst 15; metalleja sisältävät vahvat happamat keskihuokosiset hartsit, esimerkiksi Purolite C145 tai CT145 tai Bayer K2411, ja metalleja sisältävät geelihartsit, esimerkiksi IR120A, jossa metallina on vähintään yksi joukosta hopea, elohopea, palladium ja rodium.

Metalli, joka on miehittänyt vähintään 1 prosentin tämän keksinnön mukaisen metallia sisältävän, jodidiyhdisteitä poistavan hartsin vahvoista happamista kationinvaihtokohdista, on vähintään yksi metalleista, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hopea, elohopea, palladium ja rodium. Edullisesti metalli on hopea.

Metallia sisältävän hartsin käyttölämpötila määräytyy tavallisesti hartsin toiminta-alueen perusteella, mutta sen tulisi olla alueella, joka pitää hapon ja/tai an-

hydridin nestemäisenä, tyypillisesti 20 - 120 °C, edullisesti 30 - 80 °C.

Metalleja sisältävän hartsikerroksen toimintaan voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa painetta.

5 Nestemäinen koostumus, jossa on pienentynyt metalli-ionikontaminaatio, saatetaan sopivasti kulkemaan läpi metallia sisältävän hartsikerroksen virtausnopeudella, joka on riittävä saamaan aikaan jodidihydrideiden halutun vähenemisen. Hapon ja/tai anhydridin virtausnopeus metallia sisältävän hartsikerroksen läpi voi riippua sellaisista tekijöistä kuin jodidihydride-epäpuhtauden määrä, hartsin teho ja kapasiteetti yms. Sopivia virtausnopeuksia ovat 1 - 40 kerroksen tilavuutta tunnissa, edullisesti 5 - 20 kerroksen tilavuutta tunnissa.

15 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty karboksyylihappo voi olla yksi tai useampi ryhmästä, johon kuuluvat etikkahappo, propionihappo, voi happo, isovoi happo, pentaanihappo ja heksaanihappo. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty karboksyylihappoanhydridi voi olla yksi tai useampi anhydridi ryhmästä, johon kuuluvat etikkahapon, propionihapon, voi hapon, isovoi hapon, pentaanin hapon ja heksaanihapon anhydridit. Voidaan käyttää myös karboksyylihapposeka-anhydridejä, esimerkiksi etikka- ja propionihappojen seka-anhydridiä. Karboksyylihappojen ja karboksyylihappoanhydridien seoksia voidaan myös käyttää.

25 Edullisesti tämän keksinnön mukaista menetelmää käytetään etikkahapon ja/tai etikkahappoanhydridin puhdistukseen. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen sopiva sellaisen etikkahapon ja/tai etikkahappoanhydridin puhdistukseen, joka on valmistettu karbonyloimalla metanolia ja/tai metyyliasetaatia, kuten on kuvattu esimerkiksi julkaistussa eurooppalaisessa patenttihakemuksessamme EP-A 0 087 870, jonka sisältö on liitetty tähän viitteenä.

Jodidiepäpuhtaudet, joita on mukana nestemäisessä koostumuksessa, joka sisältää karboksyylihappoa ja/tai karboksyylihapoanhydridiä, voivat olla C_{1-10} -alkyylijodidihdisteitä, vetyjodidia tai jodidisuoloja. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen sopiva C_{1-10} -alkyylijodidihdisteiden kuten metyylijodidin ja heksyylijodidin poistamiseen.

Tätä keksintöä selvennetään nyt seuraavien esimerkkien avulla.

10 Koe 1 (vertailuesimerkki)

Metalli-ioniepäpuhtauksien vaikutuksen osoittamiseksi hopeaa sisältävien jodidia poistavien ioninvaihtohartsien toimintaan suoritettiin seuraava koe.

15 Hopeaa sisältävä ioninvaihtohartsi Purolite C145 (noin 35 % kationinvaihtopaikoista hopeamuodossa) toimi lämpötilassa 79 °C ja syöttönä oli etikkahappoa, johon oli lisätty heksyylijodidia määrä, joka vastaa pitoisuutta noin 500 miljardisosaa (ppb) jodidia, ja joka sisälsi myös noin 30 miljardisosaa jodidia, joka vastasi joitain määrittämättömiä jodidihdisteitä. Etikkahapon syöttönopeus oli aluksi 5 kerroksen tilavuutta tunnissa (liquid hourly space velocity, LHSV) ja se kasvoi sitten arvoon 10 LHSV. Olettaen, että kaikki happo syötettiin nopeudella 10 LHSV, virtauksen kestoksi ennen jodidin läpituloa laskettiin 950 tuntia.

25 Tämä elinaika on lyhyempi kuin oli odotettavissa hartsissa olevan hopean määrän perusteella. Hartsia tutkittiin ja sen havaittiin olevan kontaminoitunut sellaisella määrällä kalsiumionia, joka vastaa keskimäärin 0,7 miljoonasosaa syötössä. Hopean, kalsiumin ja jodidin pitoisuus hartsikerroksen eri kohdissa on esitetty taulukossa 1. Numerot osoittavat, että hopea liikkuu alaspäin hartsikerroksessa, kun taas kalsium varastoituu hartsikerroksen huippuun.

35

Taulukko 1

Sijainti hartsi- kerroksessa	Pitoisuus massa-%:na (nrot suluissa yksi- köissä mol/kg hartsia)	Hopean hyväksi- käyttö (%) (1)		
		Hopea	Kalsium	Jodidi
5				
10	Hartsikerroksen huippu (syöttö- piste)	6,2(0,57)	2,85(0,70)	2,5(0,20) 35
15	Kolmasosa huipusta	8,2(0,76)	2,05(0,51)	1,7(0,13) 17,1
	Kaksi kolmas- osaa huipusta	14,9(1,38)	1,65(0,41)	0,6(0,05) 3,6
20	Hartsin pohja (ulostulo)	13,1(1,21)	0,24(0,06)	0,1(0,008) 0,6

(1) Määritetty suhteena jodidipitoisuus/hopeapitoisuus x
100 %, käytetty mooleja

25

Koe 2

30

35

Hopeaa sisältävä hartsi Bayer K2411 (noin 35 % ka-
tioninvaihtokohdista hopeamuodossa) toimi lämpötilassa
79 °C, ja syötöllä oli sama koostumus kuin kokeessa 1.
Etikkahappoa syötettiin nopeudella 10 LHSV. Ensimmäisen
1200 käyttötunnin ajan kerroksesta poistuvan etikkahapon
hopeapitoisuus oli alle 30 miljardisosaa. Sen jälkeen ho-
peapitoisuus kasvoi jatkuvasti, niin että 1800 tunnin ku-
luttua se oli 350 miljardisosaa ja 2200 tunnin kuluttua se
oli 700 miljardisosaa. 2200 tunnin kuluttua hartsia tut-

kittiin ja sen havaittiin olevan kontaminoitunut sellaisella kalsiumionien määrällä, joka vastaa keskimääräistä syötön pitoisuutta 0,6 miljoonasosaa koko kokeen keston ajan. Hopean, kalsiumin ja jodidin pitoisuus hartsikerroksen eri kohdissa on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Sijainti hartsikerroksessa	Pitoisuus massa-%:na (nrot suluiissa yksiköissä mol/kg hartsia)			Hopean hyväksikäyttö (%) (1)
	Hopea	Kalsium	Jodidi	
Hartsikerroksen huippu (syöttöpiste)	3,9(0,36)	4,9(1,23)	2,5(0,19)	53
Kolmasosa huipusta	6,9(0,64)	3,6(0,90)	3,0(0,24)	37
Kaksi kolmasosaa huipusta	13,5(1,25)	1,6(0,40)	2,4(0,19)	15
Hartsin pohja (ulostulo)	19,0(1,76)	0,6(0,15)	0,4(0,03)	2
(1) Määritetty suhteena jodidipitoisuus/hopeapitoisuus x 100 %, käytetty mooleja				

Taas kuten esimerkissä 1 hopea on siirtynyt alaspäin kerroksessa. Tässä tapauksessa on ollut vaarallista se, että ei-hyväksyttävät määrät hopeaa on uuttunut neste-mäiseen etikkahappoon kokeen jälkimmäisessä osassa.

Koe 3

Seuraava koe suoritettiin metalli-ioniepäpuhtauksien poistamisen etujen osoittamiseksi jodidilla saastuneesta etikkahaposta ennen jodidiepäpuhtauksien poistamista käyttäen hopeaa sisältävää hartsia.

Etikkahappo, johon oli lisätty heksyylijodidia määrä, joka vastaa keskimäärin 1105 miljardisosaa jodidia, 170 miljardisosaa rautaa ja 75 miljardisosaa kaliumia ja joka sisälsi myös keskimäärin 430 miljardisosaa kalsiumia (ei lisätty), kulki läpi kahden hartsikerroksen sarjan lämpötilassa 79 °C LHSV:n ollessa 10.

Kokeessa 3A käytettiin vain 30 ml hopeaa sisältävää hartsia Purolite C145 kuten esimerkissä 1, ja se on vertailukoe.

Kokeessa 3B käytettiin 30 ml hopeaa sisältävää hartsia Purolite C145 kuten esimerkissä 1 ja ennen tätä 30 ml hartsia Purolite C145 happomuodossa. Tämä on tämän keksinnön mukaista.

Jodidin läpitulo tapahtui 5190 tunnin kuluttua kokeessa 3A ja 5000 tunnin kuluttua kokeessa 3B.

Hopeaa sisältävistä hartseista analysoitiin hopeaioni, kaliumioni ja jodidi, mutta eri menetelmällä kuin kokeessa 1 käytettiin, jolloin ei voida määrittää kalsiumia. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Tulokset taulukossa 3 osoittavat, että hartsikerroksessa kokeessa 3B on vähemmän metalleja kuten kaliumia ja rautaa kuin kokeessa 3A, joten nämä on poistettu happomuodossa olevassa hartsin esikerroksessa. Hopeaa sisältävän hartsikerroksen elinikä oli verrattavissa sen hartsikerroksen elinikään, jossa oli happomuodossa olevan hartsin esikerros, koska metalli-ioniepäpuhtauksien pitoisuus oli melko pieni, niin että hartsikerros pystyi sovittamaan rakenteensa hopeakuormituksensa mukaan. Samoin hopean jakautumiseen kahteen hartsikerrokseen ei myöskään ollut paljon vaikutusta. Jos metalli-ioniepäpuhtauksia olisi

ollut mukana suurempina pitoisuuksina, olisi odotettavissa, että happomuodossa olevan hartsin esikerroksen puuttuessa niillä olisi ollut käänteinen vaikutus jodidiyhdisteen poistoon käytetyn hopeaa sisältävän hartsikerroksen elinikään. Tätä kuvaavat hopeaa sisältävien hartsikerrosten lyhyemmät eliniät kokeessa 1 verrattuna kokeen 3 arvoihin (pienet metalli-ioniepäpuhtaudet).



Taulukko 3

Sijainti hartsi-
 kerroksessa

Pitoisuus massa-%:na
 (nrot suluissa yksi-
 köissä mol/kg hartsia)

Hopean
 hyväksi-
 käyttö (1)
 (%)

	Hopea				Kalsium				Rauta				Jodidi			
	3A	3B	3A	3B	3A	3B	3A	3B	3A	3B	3A	3B	3A	3B	3A	3B
Hartsikerroksen huippu (syöttö- piste)	7,6 (0,70)	7,7 (0,70)	0,42	0,04	1,8	<0,6	6,5 (0,51)	8,0 (0,63)	73	89						
Kolmasosa huipusta	8,0 (0,74)	8,3 (0,77)	0,33	0,02	1,5	<0,5	6,5 (0,51)	10,6 (0,83)	69	108						
Kaksi kolmas- osaa huipusta	7,7 (0,72)	8,4 (0,78)	0,32	0,02	1,2	<0,5	5,9 (0,46)	5,8 (0,46)	65	59						
Hartsin pohja (ulostulo)	8,5 (0,79)	9,5 (0,88)	0,21	0,02	<0,7	<0,7	2,6 (0,21)	1,0 (0,08)	26	9						

1) Määritetty suhteena jodidipitoisuus/hopeapitoisuus x 100 %, käytetty mooleja

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä jodidihdisteiden poistamiseksi neste-
 5 mäisestä koostumuksesta, joka sisältää karboksyylihappoa,
 jossa on 2 - 6 hiiliatomia, ja/tai sitä vastaavaa karbok-
 syylihapoanhydridiä, ja metalliepäpuhtauksien poistami-
 seksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu
 10 nestemäisen koostumuksen saattaminen kosketuksiin metalle-
 ja sisältävän ioninvaihtohartsin kanssa, jossa on vahvoja
 happamia kationisia vaihtokohtia, joista vähintään 1 pro-
 sentin on miehittänyt vähintään yksi metalli, joka on va-
 littu ryhmästä, johon kuuluvat hopea, elohopea, palladium
 ja rodium, ja jossa menetelmässä ennen kosketusta mainitun
 15 metalleja sisältävän hartsin kanssa nestemäinen koostumus
 saatetaan kosketukseen happomuodossa olevan kationinvaih-
 tajan kanssa, jotta poistettaisiin ainakin osa metalli-
 ioniepäpuhtauksista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 20 t u n n e t t u siitä, että nestemäinen koostumus sisäl-
 tää etikkahappoa ja/tai etikkahapoanhydridiä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että metalli-ioniepäpuhtaudet si-
 25 sältävät ainakin yhtä metalleista rauta, kalium, kalsium,
 mangaani ja natrium.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jodidi-
 yhdisteet sisältävät C_{1-10} -alkyylijodideja.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
 30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo-
 muodossa oleva kationinvaihtaja sisältää happomuodossa
 olevaa vahvaa hapanta kationeja vaihtavaa makroverkkoi-
 ta, keskihuokoista tai geelimäistä hartsia tai on happo-
 muodossa oleva kelatoiva hartsi tai happomuodossa oleva
 35 zeoliitti.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalle- ja sisältävä hartsi on makroverkkoineen, keskihuokoinen tai geelimäinen hartsi.

5 7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalle- ja sisältävän hartsin vahvoista happamista kationeja vaihtavista kohdista vähintään 1 % on hopean miehittämänä.

10 8. Menetelmä C_{1-10} -alkyylijodidien poistamiseksi nestemäisestä koostumuksesta, joka sisältää etikkahappoa ja/tai etikkahappoanhydridiä, metalli-ioniepäpuhtauksia ja C_{1-10} -alkyylijodideja, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluvat seuraavat vaiheet:

15 (a) nestemäinen koostumus kulkee sellaisen hartsi-kerroksen läpi, joka sisältää happomuodossa olevaa vahvaa hapanta kationeja vaihtavaa hartsia, virtausnopeudella 1 - 40 kerroksen tilavuutta tunnissa ja lämpötilassa, joka on alueella 20 - 120 °C, jotta ainakin osa metalli-ioniepäpuhtauksista poistuisi, ja

20 (b) vaiheen (a) tuote kulkee sellaisen ioninvaihtohartsikerroksen läpi, joka sisältää ioninvaihtohartsia, jossa on vahvoja happamia kationeja vaihtavia kohtia, joista vähintään 1 % on miehitetty hopealla, virtausnopeudella 1 - 40 hartsikerroksen tilavuutta tunnissa ja lämpötilassa, joka on alueella 20 - 120 °C.

25