

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT



(11) 153370 B

(21) Patentansøgning nr.: 0908/76

(51) Int.Cl.⁴

B 01 J 23/44

(22) Indleveringsdag: 03 mar 1976

C 07 C 67/05

(41) Alm. tilgængelig: 05 sep 1976

(44) Fremlagt: 11 jul 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 04 mar 1975 DE 2509251

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT; Brueningstrasse 45; 6230 Frankfurt/Main 80, DE

(72) Opfinder: Hans *Fernholz; DE, Hans-Joachim *Schmidt; DE, Guenter *Roscher; DE, Heinz *Schmitz; DE, Friedrich *Wunder; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af palladiumkatalysator til oxacylering af olefiner i gasfase

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 1667053

DK 153370 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en palladiumkatalysator til oxacylering af olefiner i gasfase, ved hvilken man imprægnerer en katalysatorbærer med en opløsning af en palladiumforbindelse, og eventuelt desuden af aktivatorer i en usubstitueret carboxylsyre, eventuelt blandet med et indifferent opløsningsmiddel, og tørrer ved en temperatur mindre end 90°C til et opløsningsmiddelrestindhold på mindre end 8 vægtprocent.

Sådanne katalysatorer er allerede beskrevet flere gange. De er særlig egnet til oxacylering af ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten og isobutylen. De anvendes først og fremmest til storteknisk fremstilling af vinylacetat ud fra ethylen. Således beskrives f.eks. i tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.668.088 en frem-

gangsmåde til fremstilling af vinylacetat ved omsætning af ethylen, eddikesyre og oxygen i gasfase, ved hvilken man imprægnerer en katalysatorbærer, f.eks. kiselsyre, med en opløsning af en palladiumforbindelse og en guldforbindelse, f.eks. natrium-palladiumchlorid og tetrachlorguld-(III)-syre, efter tørring behandler med en basisk reagerende opløsning, f.eks. natriumhydroxidopløsning, tørrer, imprægnerer med en vandig opløsning af et alkalimetalacetat, f.eks. kaliumacetat, og reducerer de i form af deres hydroxider eller oxidhydrater på bærerornets overflade fikserede ædelmetaller, enten i flydende fase, f.eks. med hydrazinhydrat, eller i gasfase, f.eks. med ethylen. En ved denne fremgangsmåde fremstillet katalysator giver et rumtidsudbytte på 452 g vinylacetat pr. liter katalysator pr. time. En bemærkelsesværdig udbytteforøgelse hidrørende fra en højere ædelmetaldotering viser sig umulig. Lignende forhold gælder for andre kendte bærerkatalysatorer, som indeholder palladium i reduceret form. Da katalysatorens ydeevne og aktivitet er af afgørende betydning for en katalytisk fremgangsmådes økonomi, er de hidtil beskrevne, ved reduktion af divalent palladium fremstillede katalysatorer behæftet med den alvorlige ulempe, som består i en af fremstillingsmetoden betinget begrænsning i ydeevnen.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, der er af den ovenfor nærmere angivne art, er ejendommelig ved, at man derefter, dvs. efter den angivne imprægnering og tørring, reducerer den imprægnerede katalysatorbærer i gasfase ved en temperatur mellem 40 og 260°C ved overledning af en gasblanding bestående af en indifferent gas og et reduktionsmiddel.

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.667.053 er det kendt at fremstille en palladiumcarboxylatholdig bærerkatalysator ved imprægnering af en bærer med en palladiumcarboxylatholdig opløsning, tørring ved temperaturer under 120°C, fortrinsvis under 80°, og fjernelse af opløsningsmidlet til et restindhold på mindst 20 vægtprocent, fortrinsvis mindre end 6 vægtprocent. Ved denne fremgangsmåde reduceres katalysatoren ikke, således som det sker ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken man opnår en mere aktiv katalysator.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede katalysatorer udviser en høj ydeevne og aktivitet og når f.eks. op på rumtidsudbytter på mere end 1200 g vinylacetat pr. liter katalysator pr. time. Åbenbart begunstiger den her omhandlede fremgangs-

måde på særlig måde dannelsen af palladium, som selektivt katalyserer oxacyleringen af olefiner i gasfase.

Katalysatoren er særlig egnet til oxacylering af olefiner C_nH_{2n} med 2-12 carbonatomer, fortrinsvis olefiner med 2-4 carbonatomer i molekylet, ved omsætning med usubstituerede, mættede aliphatiske monocarboxylsyrer med op til 10 carbonatomer i molekylet, der kan bringes på dampform under reaktionsbetingelserne. Foretrukne er usubstituerede, mættede aliphatiske monocarboxylsyrer med 2-5 carbonatomer i molekylet, altså eddikesyre, propionsyre, n- og isosmørsyre eller de forskellige valerianesyrrer.

I betragtning som katalysatorbærer kommer alle indifferente stoffer, der ikke mister deres mekaniske styrke under oxacyleringsbetingelserne. Egnet er f.eks. kiselsyre, kiselgel, silicater, aluminiumsilicater, aktivkul, aluminiumoxid, spineller, zircon, pimpsten og siliciumcarbid. Ifølge opfindelsen er det hensigtsmæssigt, at man anvender en af disse bærere, fordi de er handelsvarer og dermed særlig let tilgængelige. Katalysatorbærerne kan variere særdeles meget i henseende til deres fysiske egenskaber. Egnet bæremateriale er f.eks. en kiselsyre med en overflade mellem 40 og 300 m^2/g og en middel-poreradius mellem 50 og 2000 Å.

Som opløsningsmiddel anvendelige usubstituerede carboxylsyrrer til palladiumforbindelsen og eventuelt aktivatorerne kan der ifølge opfindelsen først og fremmest anvendes usubstituerede carboxylsyrrer med op til 10 carbonatomer i molekylet, f.eks. eddikesyre, propionsyre, n- og iso-smørsyre og de forskellige valerianesyrrer, fordi disse syrrer er let tilgængelige. På grund af dens fysiske egenskaber samt også af økonomiske grunde anvendes fortrinsvis eddikesyre som opløsningsmiddel. Yderligere anvendelse af et indifferent opløsningsmiddel er hensigtsmæssig, når palladiumforbindelsen ikke er tilstrækkeligt opløselig i carboxylsyren. Således opløses f.eks. palladiumchlorid væsentligt bedre i en vandig eddikesyre end i iseddike. I betragtning som ekstra opløsningsmiddel kommer opløsningsmidler, som er indifferente over for palladiumforbindelsen og blandbare med carboxylsyren. Foruden vand kan man f.eks. anvende ketoner, såsom acetone og acetylacetone, ethere, såsom tetrahydrofuran eller dioxan, men også carbonhydrider, såsom benzen.

I betragtning som palladiumforbindelse kommer alle salte og komplekser, der er opløselige og reducerbare og ikke efterlader nogen deaktiverende stoffer, såsom halogen eller svovl i den

færdige katalysator. Særligt egnet er ifølge opfindelsen palladium-carboxylater, fordi disse er let tilgængelige, højaktive og letopløselige, fortrinsvis salte af aliphatiske monocarboxylsyrer med 2-5 carbonatomer, f.eks. acetat, propionat, eller butyrat. Egnet er endvidere f.eks. palladiumnitrat, palladiumnitrit, palladiumoxidhydrat, palladiumoxalat, palladiumsuccinat, palladiumbenzoat, palladiumsalicylat, palladiumtropolonat, palladiumacetylacetonat, palladiumacetoacetat. Men også forbindelser, såsom palladiumsulfat og palladiumhalogeniderne, kan anvendes, når man drager omsorg for, at sulfatgruppen eller halogenet fjernes før imprægneringen, f.eks. henholdsvis ved fældning med bariumacetat og ved fældning med sølvnitrat, således at sulfat- eller halogenanionen ikke når frem til bæreren. På grund af sin opløselighed og lettilgængelighed er palladiumacetat den særligt foretrukne palladiumforbindelse.

Ifølge opfindelsen er det fordelagtigt, at katalysatorens palladiumindhold ligger mellem 0,5 og 5 vægtprocent, idet metalandelen er henført til den samlede masse af bærer-katalysatoren, fordi man herved opnår den bedste katalysatorvirkning.

Imprægneringen af katalysatorbæreren kan foregå ved, at man overdækker bærermaterialet med opløsningen af palladiumforbindelsen og derpå afhælder den overskydende opløsning eller filtrerer. Af hensyn til tab af opløsning er det fordelagtigt kun at anvende den til det samlede porevolumen i katalysatorbæreren svarende mængde opløsning og gennemblande omhyggeligt, således at alle bærermaterialets partikler befugtes ensartet. Denne gennemblanding kan f.eks. tilvejebringes ved omrøring. Det er hensigtsmæssigt at gennemføre imprægneringen og gennemblandingen samtidig, f.eks. i en roterende tromle eller i en tørretumbler, således at tørringen straks kan gennemføres. Det er endvidere hensigtsmæssigt at indstille mængden og sammensætningen af den til imprægnering af katalysatorbæreren anvendte opløsning således, at den svarer til bærermaterialets porevolumen på en sådan måde, at den ønskede mængde aktiv forbindelse kan påføres ved en enkelt imprægnering.

Den til imprægnering af katalysatorbæreren anvendte opløsning indeholder foruden palladiumforbindelsen fortrinsvis også salte og forbindelser af andre metaller, der virker som aktivatorer, promotorer eller cokatalysatorer. Aktiverende eller cokatalyserende tilsætninger til oxacycleringen af olefiner i opfindelsens forstand er ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt alkalimetal-carboxylater og jordalkalimetalcarboxylater, f.eks. kaliumacetat,

natriumacetat, lithiumacetat, natriumpropionat, calciumisobutytrat og magnesiumacetat, fordi disse carboxylater er let tilgængelige, billige og meget virksomme. Egnede er også alkalimetall- eller jordalkalimetallforbindelser, der under reaktionsbetingelserne overgår i carboxylater, f.eks. hydroxider, oxider og carbonater. I betragtning som aktiverende eller cokatalyserende tilsætninger kommer endvidere: salte, forbindelser og komplekse forbindelser af cadmium, guld, bismuth, kobber, mangan, jern, cobalt, cerium, vanadium og uran, der ikke indeholder halogen eller svovl, f.eks. carboxylater, oxider, hydroxider, carbonater, citrater, tartrater, nitrater, acetylacetonater, benzoylacetonater, acetoacetater, og acetoaurater. Særligt egnede er cadmiumacetat, bismuthacetat, kobberacetylacetonat, bariumacetoaurat og jerncitrat. Man kan også anvende blandinger af forskellige tilsætninger. Hver enkelt aktivator tilsættes ifølge opfindelsen med fordel i en andel fra 0,01 til 4 vægtprocent, idet aktivatorens metalandel er henført til den samlede masse af bærer-katalysatoren, eftersom man med disse aktivator-mængder opnår de bedste resultater i praksis.

En særlig fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at man kan påføre alle aktive stoffer i ét enkelt trin.

Tørringen af den med opløsningen af de aktive stoffer imprægnerede katalysatorbærer gennemføres ifølge opfindelsen med fordel under formindsket tryk, fordi denne tørringsmetode kræver den korteste tid. Sædvanligvis er det desuden anbefalelsesværdigt at gennemføre tørringen i en strøm af en indifferent gas, f.eks. i en nitrogen- eller carbondioxidstrøm. Opløsningsmiddel-restindholdet udgør mindre end 8 vægtprocent, ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt mindre end 6 vægtprocent, fordi katalysatoren ved sådanne lave restindhold er mest aktiv.

Det sidste trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen, nemlig reduktionen af palladiumforbindelsen, kan gennemføres i vakuum, ved normaltryk eller ved forhøjet tryk på op til 10 bar. Herved er det anbefalelsesværdigt at fortynde reduktionsmidlet desto stærkere med en indifferent gas, jo højere arbejdsstrykket er. Reduktionstemperaturen ligger mellem 40 og 260°C, ifølge opfindelsen fordelagtigt mellem 70 og 200°C, fordi man i dette område opnår de bedste resultater i praksis. Det er ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt at anvende en blanding af indifferent gas og reduktionsmiddel til reduktionen, som indeholder 0,01-50 volumenprocent, for-

trinsvis 0,5-20 volumenprocent, reduktionsmiddel, eftersom dette indhold er bedst egnet til opnåelse af aktive katalysatorer. Som indifferent gas kan man f.eks. anvende nitrogen, carbondioxid, ædelgasser eller paraffincarbonhydrider, såsom metan, ethan, propan, isobutan og butan. På tale som reduktionsmiddel kommer f.eks. hydrogen, methanol, formaldehyd, ethylen, propylen, isobutylene, butylen eller andre olefiner. Mængden af reduktionsmidlet retter sig efter oxidationsækvivalentet af palladium samt eventuelt det som aktivator anvendte guld. Reduktionsækvivalentet skal mindst udgøre 1-1,5 gange oxidationsækvivalentet, men større mængder reduktionsmiddel skader ikke. Til 1 mol palladium skal man f.eks. anvende mindst 1 mol hydrogen. Reduktionen kan gennemføres i tilslutning til tørringen og gennemføres i samme anlæg. Den foretrukne udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at man gennemfører reduktionen af katalysatoren i selve den reaktor, i hvilken olefinen oxacyleres, det vil sige, at man gennemfører reduktionen i oxacyleringens begyndelsesfase og dermed opnår en økonomisk fordel, idet fjernelse og genanbringelse af katalysatoren undgås. Herved er det ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt at anvende den olefin, som skal oxacyleres, som reduktionsmiddel, thi på denne måde sikres det, at der ikke indføres fremmedstoffer.

Det reducerede palladium skal ikke nødvendigvis foreligge som palladiummetal.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udmærker sig således ved, at den kan gennemføres på teknisk enkel måde og giver særligt ydedygtige katalysatorer.

Oxacyleringen foregår sædvanligvis ved overledning af carboxylsyre, olefin og oxygen eller oxygenholdige gasser over den færdige katalysator ved temperaturer fra 100-250°C, fortrinvis 120-220°C og ved tryk fra 1 til 25 bar, fortrinvis ved 1-20 bar, idet ikke-omsatte komponenter kan føres i kredsløb. Det er herved hensigtsmæssigt at vælge koncentrationsforholdene således, at reaktionsblandingen ligger uden for de kendte eksplosionsgrænser. Hensigtsmæssigt vælges oxygenkoncentrationen lav, f.eks. ved anvendelse af ethylen under 8 volumenprocent (beregnet på den eddikesyrefri gasblanding). Under visse omstændigheder er det imidlertid også fordelagtigt at foretage en fortynding med indifferente gasser såsom nitrogen eller carbondioxid. Især CO₂ er velegnet

til fortynding ved kredsprocesser, da den dannes i ringe mængder under reaktionen.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved en række eksempler.

Eksempel 1

På 500 g kiselsyrebærer (=1 liter) med en overflade på $120 \text{ m}^2/\text{g}$ og et porevolumen på $0,8 \text{ ml/g}$ påføres en opløsning af

28,8 g Pd-acetat
26,8 g K-acetat
23,4 g Cd-acetat
1,8 g Mn-acetat
340 ml eddikesyre

og der tørres under nitrogen ved 60°C og 200 mm Hg. Straks når katalysatorens vægt ikke længere aftager, tilføres nitrogenet 10% hydrogen, indtil der ialt er ført 4 normal-liter hydrogen (= $1,4 \text{ mol H}_2/\text{mol Pd}$) over katalysatoren, hvorefter der skylles med nitrogen. Den færdige katalysator indeholder 2,3 vægtprocent palladium, 1,7 vægtprocent cadmium, 1,9 vægtprocent kalium og 0,07 vægtprocent mangan.

Katalysatoren fyldes i et reaktionsrør med 30 mm's lysning. Ved et tryk på 9 bar (reaktorindgang) og en reaktortemperatur på $175\text{--}178^\circ\text{C}$ ledes en gasstrøm på $4,5 \text{ Nm}^3$ pr. time over katalysatoren, hvilken gasstrøm er sammensat af 60,8 volumenprocent ethylen, 15,5 volumenprocent indifferente gasser (N_2 og CO_2), 17,4 volumenprocent eddikesyre og 6,3 volumenprocent oxygen, og der fås et rumtidsudbytte på 1180-1210 g vinylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time, som er uforandret efter 600 timers forløb.

Eksempel 2

500 g af den i eksempel 1 beskrevne bærer imprægneres og tørres som beskrevet i eksempel 1 med en opløsning af

24,4 g Pd-acetat
23,4 g Cd-acetat
26,6 g K-acetat
1,8 g Mn-acetat
340 ml eddikesyre

Efter tørring ophedes katalysatoren i en rørovn under ethan som indifferent gas til 160°C ved normaltryk. Derpå ledes ethanen

gennem en vaskeflaske med methanol ved 20°C før ovnindgangen, indtil 3 g methanol har passeret over katalysatoren (= 1 mol methanol/-mol palladium). Den reducerede katalysator afkøles i ethanstrøm. Den indeholder 2 vægtprocent palladium 1,7 vægtprocent cadmium, 1,9 vægtprocent kalium og 0,07 vægtprocent mangan.

Under de i eksempel 1 beskrevne betingelser giver denne katalysator et rumtidsudbytte på 1050-1070 g vinylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time.

Eksempel 3

500 g af den i eksempel 1 beskrevne bærer imprægneres og tørres som beskrevet i eksempel 1 med en opløsning af

19 g Pd-acetat
23,4 g Cd-acetat
26,6 g K-acetat
1,8 g Mn-acetat
340 ml eddikesyre (70%, 30% H₂O)

Efter tørringen reduceres katalysatoren i den i eksempel 1 beskrevne oxacyleringsreaktor ved 180°C med en blanding af 1% ethylen og 99% nitrogen. Den færdige katalysator indeholder 1,5 vægtprocent palladium, 1,7 vægtprocent cadmium, 1,9 vægtprocent kalium og 0,07 vægtprocent mangan.

Efter reduktionen ledes ethylen, indifferente gasser, eddikesyre og oxygen over katalysatoren under de i eksempel 1 beskrevne betingelser og med den der angivne sammensætning. Rumtidsudbyttet udgør 735-750 g vinylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time.

Eksempel 4

500 g af den i eksempel 1 beskrevne bærer tørres og imprægneres som beskrevet i eksempel 1 med en opløsning af

9 g palladiumacetat
23,4 g cadmiumacetat
26,6 g kaliumacetat
1,8 g manganacetat
i 345 ml eddikesyre

Efter tørringen ophedes katalysatoren ved normaltryk til 100°C i en CO₂-strøm. Derpå tilsættes 1% butylen til CO₂, indtil der er ført 10 Nliter butylen over kontaktmassen (= 10 mol buty-

len/1 mol palladium). Den færdige katalysator får lov at afkøle i CO_2 -strøm. Den indeholder 0,7 vægtprocent palladium, 1,7 vægtprocent cadmium, 1,9 vægtprocent kalium og 0,07 vægtprocent mangan.

Ved afprøvning under de i eksempel 1 beskrevne betingelser giver katalysatoren et rumtidsudbytte på 470-505 g vinylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time.

Eksempel 5

530 g af en kiselsyrebærer med en overflade på $180 \text{ m}^2/\text{g}$ og et porevolumen på $0,7 \text{ ml/g}$ imprægneres med en blanding af en opløsning af

24,4 g palladiumacetat

26,6 g kaliumacetat

i 200 ml eddikesyre

og en opløsning af

34,6 g frisk fallet bariumaurat

(4,6 g bariumaurat og 30 g vand)

i 140 ml eddikesyre

hvorefter der tørres som beskrevet i eksempel 1. Den tørre katalysator opheides ved 4 bar til 160°C i nitrogenstrøm, hvorefter der reduceres med N_2/H_2 (99%/1%). Derpå afkøles i nitrogenstrøm. Den færdige katalysator indeholder 2 vægtprocent palladium, 0,5 vægtprocent guld, og 1,9 vægtprocent kalium.

Under de i eksempel 1 beskrevne betingelser fås med denne katalysator et rumtidsudbytte på 950 g vinylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time.

Eksempel 6

500 g af den i eksempel 1 anvendte kiselsyrebærer imprægneres med en opløsning af 30,5 vanadylacetylacetonat i 360 ml eddikesyre (50%'s) hvorefter der tørres. Derpå opløses og påføres

24,4 g palladiumacetat

26,6 g kaliumacetat

i 340 ml eddikesyre.

Efter tørring opheides katalysatoren til 200°C i nitrogenstrøm (20 liter N_2 /time), hvorefter det tilførte nitrogen ledes gennem en til 20°C opvarmet vaskeflaske med methanol, indtil der er fordampet 6 g methanol. Derpå afkøles til stuetemperatur i nitrogen-

strøm (uden methanol). Den færdige katalysator indeholder 2 vægtprocent palladium, 1,9 vægtprocent kalium og 0,9 vægtprocent vanaadin.

Over 1 liter af katalysatoren ledes ved et tryk på 7,5 bar (reaktorindgang) og en katalysatortemperatur på 180°C pr. time 2,6 Nm³ af en glasblanding bestående af 41,6 volumenprocent propylen, 32,2 volumenprocent indifferente gasser (nitrogen og carbon-dioxid), 19,0 volumenprocent eddikesyre og 7,2 volumenprocent oxygen. Man får et rumtidsudbytte på 940-950 g allylacetat pr. liter kontaktmasse pr. time.

Eksempel 7

500 g aktivkul fremstillet ud fra stenkul med en overflade på 700 m²/g og et porevolumen på 1,1 ml/g imprægneres med en blanding af en opløsning af

24,4 g palladiumacetat

20 g bismuthacetat

26,6 g kaliumacetat

i 350 ml eddikesyre

og en opløsning af

34,6 g friskfældet bariumaurat

(4,6 g bariumaurat og 30 g vand)

i 100 ml eddikesyre,

hvorefter der tørres.

Over den tørrede katalysator ledes i 20 timer ved 40°C nitrogen (100 liter pr. time) med et indhold på 1% isobutylen. Den færdige katalysator indeholder 2 vægtprocent palladium, 0,5 vægtprocent guld, 1,6 vægtprocent bismuth og 1,9 vægtprocent kalium.

1 liter af denne katalysator fyldes i den i eksempel 1 beskrevne reaktor. Ved et tryk på 7 bar (reaktorindgang) og en katalysatortemperatur på 180°C leder man pr. time over katalysatoren 2400 N-liter isobutylen, 1600 g eddikesyre og 200 N-liter oxygen og man får 620-640 g methallylacetat.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en palladiumkatalysator til oxacylering af olefiner i gasfase, ved hvilken man imprægnerer en katalysatorbærer med en opløsning af en palladiumforbindelse, og eventuelt desuden af aktivatorer, i en usubstitueret carboxylsyre, eventuelt blandet med et indifferent opløsningsmiddel, og tørrer ved en temperatur mindre end 90°C til et opløsningsmiddelrestindhold på mindre end 8 vægtprocent, k e n d e t e g n e t ved, at man derefter reducerer den imprægnerede katalysatorbærer i gasfase ved en temperatur mellem 40 og 260°C ved overledning af en gasblanding bestående af en indifferent gas og et reduktionsmiddel.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som katalysatorbærer anvender kiselsyre, kiselgel, silica-ter, aluminiumsilicater, aktivkul, aluminiumoxid, spineller, zirkon, pimpsten eller siliciumcarbid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den som opløsningsmiddel til palladiumforbindelsen og eventuelt til aktivatorerne benyttede carboxylsyre har op til 10 carbonatomer.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som palladiumforbindelse anvender et palladiumcarboxylat.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatorens palladiumindhold udgør 0,5-5 vægtprocent, idet metalandelen er henført til den samlede masse af bærer-katalysatoren.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som aktivatorer anvender carboxylater af alkalimetaller eller jordalkalimetaller.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at hver enkelt aktivator anvendes i en andel fra 0,01-4 vægtprocent, idet metalandelen er henført til den samlede masse af bærer-katalysatoren.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører tørringen af den imprægnerede katalysatorbærer under formindsket tryk.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatorens opløsningsmiddelrestindhold udgør mindre end 6 vægtprocent.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reduktionstemperaturen er $70-200^{\circ}\text{C}$.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af reduktionsmiddel og indifferent gas indeholder 0,01-50 volumenprocent reduktionsmiddel.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører reduktionen af katalysatoren i den reaktor, i hvilken olefinen oxacyleres.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at man som reduktionsmiddel anvender den olefin, som derpå skal oxacyleres.