



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146845

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/44, C 07 C 67/05

(21) Patentsøknad nr. 760718
(22) Inngitt 03.03.76
(24) Løpedag 03.03.76

(41) Alment tilgjengelig fra 07.09.76
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.09.82
(30) Prioritet begjært 04.03.75, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 25 09 251

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av en
palladiumkatalysator.

(71)(73) Søker/Patenthaver HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner HANS FERNHOLZ, Fischbach/Taunus,
GÜNTER ROSCHER, Kelkheim/Taunus,
HANS-JOACHIM SCHMIDT, Falkenstein/Taunus,
HEINZ SCHMITZ, Frankfurt/Main,
FRIEDRICH WUNDER, Flörsheim/Main,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl. skrift nr. 1667053
Britisk (GB) patent nr. 1120469, 1328058
Fransk (FR) patent nr. 2037693



Patentskrift nr. 146 845

int. Cl. B 01 J 23/44, C 07 C 67/05

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

I (74) er der oppgitt feil fullmektig.

Riktig er: (74): Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

760718
30.12.82

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av en palladiumkatalysator for oksacylering av olefiner i gassfase som inneholder palladium i redusert form. Slike katalysatorer har allerede flere ganger blitt omtalt. De er spesielt egnet for oksacylering av etylen, propylen, 1-buten, 2-buten og isobutylen. Spesielt anvendes de til stor teknisk fremstilling av vinylacetat fra etylen. Således omtales eksempelvis i DE.Offskr. 1.668.088 en fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat ved omsetning av etylen, eddiksyre og oksygen i gassfase, hvor man impregnerer en katalysatorbærer, som f.eks. kiselsyre med oppløsningen av en palladiumforbindelse og en gullforbindelse, som f.eks. natrium-palladiumklorid resp. tetraklorgull-(III)-syre, etter tørkning behandler med en basisk-reagerende oppløsning, som f.eks. natronlut, tørker, impregnerer med den vandige oppløsning av et alkaliacetat, som f.eks. kaliumacetat og reduserer den i form av dens hydroksyder eller oksydhydrater på overflaten av bærekornet fikserte edelmetallet enten i flytende fase, f.eks. med hydrazinhydrat eller i gassfase, f.eks. med etylen. En etter denne fremgangsmåte fremstillet katalysator oppnår en romtidstyelse på 452 g vinylacetat pr. liter katalysator og time. En nevneverdig ytelsesøkning ved en høyere edelmetalldosering viser seg ikke mulig. Tilsvarende gjelder også for andre kjente bærekatalysatorer som inneholder palladium i redusert form. Da for økonomien av en katalytisk fremgangsmåte ytelsen og aktiviteten av katalysatoren er av avgjørende betydning, består den spesielle ulempe ved de hittil omtalte ved reduksjon av toverdige palladium fremstilte katalysatorer i en på grunn av fremstillingstypen betinget ytelsesbegrensning.

Ved fremgangsmåten ifølge britisk patent nr. 1.120.469 reduseres med ufortynnet hydrogen og ifølge britisk patent nr. 1.328.051 reduseres med ufortynnet etylen (katalysator C) resp. hydrogen (katalysator D). Ved fremgangsmåten ifølge tysk utlegningsskrift nr. 1.667.053 foretas overhodet ingen reduksjon, da det skal unngås dannelsen av palladiummetall. Med fransk patent nr. 2.037.693 omtales ingen reduksjon med reduksjonsmiddel som er fortynnet med inertgass.

Ikke ved noen av de tidligere kjente fremgangsmåter foretas en reduksjon som ifølge oppfinnelsen.

Oppfinnelsen vedrører nå en fremgangsmåte til frem-

stilling av en palladiumkatalysator for oksacylering av olefiner i gassfase, ved impregnering av en katalysatorbærer med en oppløsning av en palladiumforbindelse og eventuelt aktivatorer i en usubstituert karboksylsyre, eventuelt i blanding med et inert oppløsningsmiddel, og etterfølgende tørking ved en temperatur under 90°C inntil et oppløsningsmiddelrestinnhold på mindre enn 8 vekt-%, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man etter tørkingen reduserer ved en temperatur mellom 40 og 260°C i gassfase ved at man leder over den impregnerte og tørkede bærer en gassblanding bestående av en inertgass og et reduksjonsmiddel.

De etter denne fremgangsmåte fremstilte katalysatorer viser en høy ytelse og aktivitet og oppnår f.eks. romtidsytelser på mer enn 1200 g vinylacetat pr. liter katalysator og time. Tydeligvis begunstiges på spesiell måte fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen dannelsen av et palladium som selektivt katalyserer oksacylering av olefiner i gassfase.

Katalysatoren er spesielt egnet for oksacylering av olefiner C_nH_{2n} med 2 til 12 karbonatomer, fortrinnsvis slike med 2 til 4 karbonatomer i molekylet, ved omsetning med usubstituerte, mettede alifatiske monokarboksylsyrer med inntil 10 karbonatomer i molekylet, som er fordampbare under reaksjonsbetingelsene. Foretrukket er usubstituerte, mettede alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 5 karbonatomer i molekylet, altså eddiksyre, propionsyre, n- og iso-smørsyre eller de forskjellige valeriansyrer.

Som katalysatorbærere kommer det i betraktning alle inerte stoffer, som under oksacyleringsbetingelsene ikke taper deres mekaniske fasthet. Egnede er f.eks. kiselsyre, kiselgel, silikater, alumosilikater, aktivkull, aluminiumoksyd, spineller, zirkon, pimpsten og siliciumkarbid. Katalysatorbærerne kan adskille seg i deres fysikalske egenskaper innen et vidt område. Egnede bærematerialer er eksempelvis en kiselsyre med en overflate mellom 40 og $300\text{ mm}^2/\text{g}$ og en midlere poreradius mellom 50 og 2000 Å.

Blant de som oppløsningsmiddel for palladiumforbindelsen og eventuelt aktivatorene av anvendbare usubstituerte karboksylsyrer er det fremfor alt å nevne de med inntil 10 karbonatomer i molekylet, som eddiksyre, propionsyre, n- og isosmørsyre og de forskjellige valeriansyrer. På grunn av deres fysikalske egenskaper og også av økonomiske grunner anvendes fortrinnsvis eddiksyre som oppløsningsmiddel. Den ekstra anvendelse av et inert oppløsningsmiddel er da hensiktsmessig, når palladium-

forbindelsene ikke er tilstrekkelig oppløselige i karboksylsyren. Således lar f.eks. palladiumklorid seg vesentlig bedre oppløse i en vandig eddiksyre enn i iseddik. Som ekstra oppløsningsmidler kommer det i betraktning de som er inerte overfor palladiumforbindelsen og blandbare med karboksylsyren. Ved siden av vann skal det nevnes eksempelvis ketoner som aceton og acetylaceton, videre etere som tetrahydrofuran eller dioksan, men også hydrokarboner som benzen. Som palladiumforbindelser kommer det i betraktning alle salter og komplekser som er oppløselige samt reduserbare og i den ferdige katalysatoren ikke etterlater noen desaktiverende stoffer som halogen eller svovel. Spesielt egnet er palladiumkarboksylatene, fortrinnsvis saltene av de alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 5 karbonatomer, f.eks. acetatet, propionatet eller butyratet. Videre er det eksempelvis egnet palladiumnitrat, palladiumnitrit, palladiumoksydhydrat, palladiumoksalat, palladiumsuccinat, palladiumbenzoat, palladiumsalicylat, palladiumtropolonat, palladiumacetylacetonat, palladiumacetoacetat. Også forbindelser som palladiumsulfatet og halogenidene av palladium kan anvendes, når man sørger for at sulfatrester fjernes før impregnering, f.eks. ved felling med bariumacetat eller halogenet, f.eks. ved felling med sølvnitrat, således at sulfat- og halogenanionet ikke kommer på bæreren. På grunn av dets oppløselighet og dets tilgjengelighet er palladiumacetat den spesielt foretrukne palladiumforbindelse.

Vanligvis ligger katalysatorens palladiuminnhold mellom 0,5 og 5 vekt%, idet metallmengden refereres til den samlede masse av bærekatalysatoren.

Impregneringen av katalysatorbæreren kan foregå ved at bærematerialet overhelles med oppløsningen av palladiumforbindelsen og den overskytende oppløsning avhelles deretter eller frafiltreres. Av hensyn til oppløsningstap er det fordelaktig bare å anvende den til det integrale porevolum av katalysatorbæreren tilsvarende oppløsning og omhyggelig å sammenblande for at bærematerialets alle partikler fuktes jevnt. Denne gjennomblanding lar seg f.eks. oppnå ved omrøring. Det er hensiktsmessig samtidig å gjennomføre impregneringsprosessen og gjennomblandingen for at alle bærematerialers partikler fuktes jevnt. Denne gjennomblanding lar seg f.eks. oppnå ved røring. Det er hensiktsmessig samtidig å gjennomføre impregneringsprosessen og gjennomblandingen eksempelvis i en dreietrommel eller en tumletørker, idet tørkningen kan tilsluttes med en gang. Videre er

det hensiktsmessig å dimensjonere mengde og sammensetning av den til impregnering av katalysatorbæreren anvendte oppløsning således at det tilsvarende bærematerialets porevolum og at ved en gangs impregnering påføres den ønskede mengde aktive stoffer.

Den til impregnering av katalysatorbæreren anvendte oppløsning inneholder fortrinnsvis ved siden av palladiumforbindelser i tillegg dessuten salter og forbindelser av andre metaller, som virker som aktivatorer, promotorer og kokatalysatorer. Aktiverende eller kokatalyserende tilsetninger for oksyleringen av olefiner innen oppfinnelsens ramme er eksempelvis alkalikarboksylder og jordalkalikarboksylder, som f.eks. kaliumacetat, natriumacetat, litiumacetat, natriumpropionat, kalsiumisobutyrat, magnesiumacetat. Egnede er også slike alkali- og jordalkaliforbindelser som under reaksjonsbetingelsene går over i karboksylder som f.eks. hydroksyder, oksyder, karbonater. Som aktiverende eller kokatalyserende tilsetninger kommer det videre i betraktning: Salter, forbindelser og kompleksforbindelser av kadmium, gull, vismut, kobber, mangan, jern, kobolt, cer, vanadin, uran, som ikke inneholder halogen eller svovel, eksempelvis karboksylatene, oksydene, hydroksydene, karbonatene, citratene, tartratene, nitratene, acetylacetonater, benzoylacetonater, acetoacetater, acetoaurater. Spesielt egnet er kadmiumacetat, vismutacetat, kobberacetylacetonat, bariumacetoaurat, jerncitrat. Også blandinger av forskjellige tilsetninger lar seg anvende. Hver av de enkelte aktivatorer tilsettes vanligvis i en mengde fra 0,01 til 4 vekt%, idet metalleden av aktivatoren refereres til bærekatalysatorens samlede masse.

Det er en spesiell fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen at påføringen av alle aktive stoffer foretas i ett trinn.

Tørkningen av den med oppløsningen av de aktive stoffer impregnerte katalysatorbærere gjennomføres fortrinnsvis under nedsatt trykk. Videre lønner det seg vanligvis å foreta tørkningen i en inertgasstrøm, eksempelvis i en nitrogen- eller karbondioksydstrøm. Oppløsningsmiddel-restinnholdet utgjør mindre enn 8 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 6 vekt%.

Siste trinn av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, nemlig reduksjonen av palladiumforbindelsen kan utføres i vakuum ved normaltrykk eller ved forhøyet trykk, inntil 10 bar. Derved lønner det seg å fortynne reduksjonsmidlet desto sterkere med en

inertgass jo høyere trykket er. Reduksjonstemperaturen ligger mellom 40 og 260°C, fortrinnsvis mellom 70 og 200°C. Vanligvis er det hensiktsmessig for reduksjonen å anvende en inertgass-reduksjonsmiddelblanding, som inneholder 0,01 til 50 volum%, fortrinnsvis 0,5 til 20 volum% reduksjonsmiddel. Som inertgass kan det eksempelvis anvendes nitrogen, karbondioksyd, edelgasser eller parafinhydrokarboner som metan, etan, propan, isobutan og butan. Som reduksjonsmiddel kommer det eksempelvis på tale hydrogen, metanol, formaldehyd, etylen, propylen, isobutylen, butylen eller andre olefiner. Mengden av reduksjonsmidler retter seg etter oksydasjonsekvivalenten av palladium og eventuelt det som aktivator anvendte gull; reduksjonsekvivalenten skal minst utgjøre en til en og en halv ganger oksydasjonsekvivalenten, imidlertid skader ikke større mengder reduksjonsmiddel. Eksempelvis bør det på 1 mol palladium minst anvendes 1 mol hydrogen. Reduksjonen kan foretas i tilknytning til tørkning i samme anlegg. Den foretrukkede utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i at man foretar reduksjonen i samme reaktor, hvori olefinet oksacyleres, dvs. at man legger reduksjonen i oksacyleringens begynnelsesperiode. Derved er det hensiktsmessig, som reduksjonsmiddel å anvende olefinet som skal oksacyleres.

Det reduserte palladium må ikke nødvendigvis foreligge som palladiummetall.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utmerker seg således ved at den er teknisk enkel gjennomførbare og at den gir spesielt ytelsessterke katalysatorer.

Oksacyleringen foregår vanligvis ved å føre karboksylsyre, olefin og oksygen eller oksygenholdige gasser ved temperaturer fra 100 til 250°C, fortrinnsvis 120 til 220°C og ved trykk fra 1 til 25 bar, fortrinnsvis 1 til 20 bar, over den ferdige katalysator, idet ikke omsatte komponenter kan føres i kretsløp. Derved er det hensiktsmessig å velge konsentrasjonsforholdene således at reaksjonsblandingen ligger utenfor de kjente eksplosjonsgrenser. Hensiktsmessig holder man oksygenkonsentrasjonen lav, eksempelvis ved anvendelse av etylen, under 8 volum% (referert til eddiksyrefri gassblanding). Undertiden er det imidlertid også fordelaktig med en fortynning med inerte gasser som nitrogen eller karbondioksyd. Spesielt egner CO₂ seg til fortynning ved kretsløpsprosesser, da det dannes i små mengder under reaksjonen.

Eksempel 1.

Det påføres på 500 g kiselsyrebærer (2 l liter) med en overflate på $120 \text{ m}^2/\text{g}$ og et porevolum på 0,8 ml pr. gram en oppløsning av

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

og tørkes ved 60°C og 200 torr under nitrogen. Så snart katalysatorens vekt ikke mere avtar, tilsettes til nitrogenet 10% hydrogen, til tilsammen 4 NL hydrogen ($= 1,4 \text{ mol H}_2/\text{mol Pd}$) er ført over katalysatoren og deretter spyles med nitrogen. Den ferdige katalysator inneholder 2,3 vekt% palladium, 1,7 vekt% kadmium, 1,9 vekt% kalium og 0,07 vekt% Mn.

Katalysatoren fylles i et reaksjonsrør av 30 mm innvendig vidde. Man fører over katalysatoren ved et trykk på 9 bar (reaktorinnngang) og en katalysatortemperatur fra 175 til 178°C en gasstrøm på $4,5 \text{ Nm}^3$ pr. time, som er sammensatt av 60,8 volum% etylen, 15,5 volum% inertgasser (N_2 og CO_2), 17,4 volum% eddiksyre og 6,3 volum% oksygen og får et romtidsutbytte fra 1180 til 1210 g vinylacetat pr. liter katalysator og time, som ennå er uforandret etter 600 timer.

Eksempel 2.

500 g av den i eksempel 1 nevnte bærer impregneres med en oppløsning av

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

som angitt i eksempel 1 og tørkes. Inntil tørkningen oppvarmes katalysatoren i en røreovn under etan som inertgass ved normalttrykk til 160°C , deretter føres etanet før ovnsinngangen gjennom en vaskeflaske med metanol av 20°C inntil 3 g metanol er gått over katalysatoren ($= 1 \text{ mol metanol/mol palladium}$). Den reduserte katalysator avkjøles i etanstrøm; den inneholder 2 vekt% palladium, 1,7 vekt% kadmium, 1,9 vekt% kalium og 0,07 vekt% mangan.

Under samme betingelser som angitt i eksempel 1 gir denne katalysator et romtidsutbytte på 1050 til 1070 g vinylacetat

pr. liter katalysator og time.

Eksempel 3.

Det impregneres 500 g av den i eksempel 1 omtalte bærer med en oppløsning av

- 19,0 g Pd-acetat,
- 23,4 g Cd-acetat,
- 26,6 g K-acetat,
- 1,8 g Mn-acetat,
- 340 ml eddiksyre (70%, 30% H₂O)

som i eksempel 1 og tørkes. Etter tørkningen reduseres katalysatoren i den i eksempel 1 omtalte oksacyleringsreaktor ved 180°C med en blanding av 1% etylen og 99% nitrogen. Den ferdige katalysator inneholder 1,5 vekt% palladium, 1,7 vekt% kadmium, 1,9 vekt% kalium og 0,07 vekt% mangan.

Etter reduksjonen føres over katalysatoren etylen, inertgasser, eddiksyre, oksygen under de i eksempel 1 omtalte betingelser og i den der angitte sammensetning. Romtidsutbyttet utgjør 735 til 750 g vinylacetat pr. liter katalysator og time.

Eksempel 4.

500 g av den i eksempel 1 omtalte bærer impregneres som i eksempel 1 med en oppløsning av

- 9,0 g palladiumacetat,
- 23,4 g kadmiumacetat,
- 26,6 g kaliumacetat,
- 1,8 g manganacetat,

i 345 ml eddiksyre

og tørkes. Etter tørkning oppvarmes katalysatoren i en CO₂-strøm ved normaltrykk til 100°C, deretter tilsettes til CO₂ 1%-butylen inntil det er gått 10 NL butylen over katalysatoren (= 10 mol butylen/1 mol palladium). Man lar den ferdige katalysator avkjøle i CO₂-strøm; den inneholder 0,7 vekt% palladium, 1,7 vekt% kadmium, 1,9 vekt% kalium og 0,07 vekt% mangan.

Katalysatoren gir ved utprøving under de i eksempel 1 omtalte betingelser et romtidsutbytte på 470 til 505 g vinylacetat pr. liter katalysator og time.

Eksempel 5.

Det impregneres 530 g av en kiselsyre-bærer med en overflate på 180 m²/g og et porevolum på 0,7 ml/g med blandingen av en oppløsning av

146845

8

24,4 g palladiumacetat,
26,6 g kaliumacetat,
i 200 ml eddiksyre

og en oppløsning av

34,6 nyfelt bariumaurat
(4,6 g bariumaurat og 30 g vann)
i 140 ml eddiksyre

og tørkes som i eksempel 1. Den tørre katalysator oppvarmes i nitrogenstrøm ved 4 bar til 160°C og reduseres deretter med N_2/H_2 (99%/1%), dermed lar man det avkjøle i nitrogenstrøm. Den ferdige katalysator inneholder 2 vekt% palladium, 0,5 vekt% gull og 1,9 vekt% kalium.

Under de i eksempel 1 omtalte betingelser får man denne katalysator et romtidsutbytte på 950 g vinylacetat pr. liter katalysator og time.

Eksempel 6.

Det impregneres 500 g av den i eksempel 1 anvendte kiselsyreberer med en oppløsning av 30,5 g vanadylacetylacetonat i 360 ml eddiksyre (50%-ig) og tørkes. Deretter oppløses

24,4 g palladiumacetat,
26,6 g kaliumacetat,
i 340 ml eddiksyre

og opptrekkes. Etter tørkning oppvarmes katalysatoren i nitrogenstrøm (20 liter N_2/h) til 200°C og deretter føres nitrogen gjennom en forankoplet, til 20°C temperert vaskeflaske med metanol, inntil 6 g metanol er fordampet. Man lar det avkjøle i nitrogenstrøm (uten metanol) til værelsestemperatur. Den ferdige katalysator inneholder 2 vekt% palladium, 1,9 vekt% kalium og 0,9 vekt% vanadium.

Over 1 liter av katalysatoren fører man ved et trykk på 6,5 bar (reaktorinngang) og en katalysatortemperatur på 180°C pr. time 2,6 Nm³ av en gassblanding av 41,6 volum% propylen, 32,2 volum% inerte gasser (nitrogen og karbondioksyd), 19,0 volum% eddiksyre og 7,2 volum% oksygen. Man får et romtidsutbytte fra 940 til 950 g allylacetat pr. liter katalysator og time.

Eksempel 7.

Det impregneres 500 g av en av stenkull fremstillet aktivkull med en overflate på 700 m²/g og et porevolum på 1,1 ml/g med en blanding av oppløsningen av

24,4 g palladiumacetat,
20,0 g wismutacetat,
26,6 g kaliumacetat

i 350 ml eddiksyre

og oppløsningen av

34,6 g nyutfelt bariumaurat
(4,6 g bariumaurat og 30 g vann)

i 100 ml eddiksyre

og tørkes.

Over den tørre katalysator føres i 20 timer ved 40°C nitrogen (100 liter pr. time) med et innhold på 1% isobutylene. Den ferdige katalysator inneholder 2 vekt% palladium, 0,5 vekt% gull, 1,6 vekt% wismut og 1,9 vekt% kalium.

1 liter av denne katalysator fylles i den i eksempel 1 omtalte reaktor. Ved et trykk på 7 bar (reaktorinnngang) og en katalysatortemperatur på 180°C fører man over katalysatoren pr. time 2400 Nl isobutylene, 1600 g eddiksyre og 200 Nl oksygen og får 620 til 640 g metallylacetat.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en palladiumkatalysator for oksacylering av olefiner i gassfase, ved impregnering av en katalysatorbærer med en oppløsning av en palladiumforbindelse og eventuelt aktivatorer i en usubstituert karboksylsyre, eventuelt i blanding med et inert oppløsningsmiddel, og etterfølgende tørking ved en temperatur under 90°C inntil et oppløsningsmiddelrestinnhold på mindre enn 8 vekt-%, k a r a k t e r i s e r t v e d at man etter tørkingen reduserer ved en temperatur mellom 40 og 260°C i gassfase ved at man leder over den impregnerte og tørkede bærer en gassblanding bestående av en inertgass og et reduksjonsmiddel.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den som oppløsningsmiddel for palladiumforbindelsen og eventuelt aktivatorene benyttede karboksylsyre har inntil 10 C-atomer.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som palladiumforbindelse anvendes et palladium-karboksylat.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren impregneres med en oppløsning av en palladiumforbindelse i en slik mengde at palladiuminnholdet i katalysatoren utgjør 0,5-5 vekt-%, idet metallmengden refererer til den samlede masse av bærer-katalysatoren.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som aktivatorer anvender alkali- eller jordalkali-metallkarboksylater.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at hver enkelt aktivator anvendes i en mengde fra 0,01 til 4 vekt-%, idet metallmengden refererer til den samlede masse av bærer-katalysatoren.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tørkingen av den impregnerte katalysatorbærer gjennomføres under nedsatt trykk.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den impregnerte bærer tørkes inntil oppløsningsmiddelrestinnholdet utgjør mindre enn 6 vekt-%.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den tørkede bærer reduseres ved $70-200^{\circ}\text{C}$.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes en blanding av reduksjonsmiddel og inert-
gass som inneholder 0,01-50 volum-% reduksjonsmiddel.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man foretar reduksjonen av katalysatoren i samme reaktor,
hvor i olefinet oksacyleres.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som reduksjonsmiddel anvender det olefin som
deretter skal oksacyleres.