

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 OKTOBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14261

Universal Oil Products Company, Chicago, U. S. A.

Postupak za konverziju olefina.

Prijava od 10 marta 1937.

Važi od 1 marta 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 11 marta 1936 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi naročito na konverziju olefinskih ugljovodonika, koji sadrže po četiri ugljenikova atoma, u dimere, koji imaju dvogubu molekularnu težinu prvobitnih jedinjenja. Naročito se može primeniti na proizvodnju tečnih polimernih frakcija iz butansko-butenskih frakcija, kako su one poznate među rafinerijama petroleuma, a koje se proizvode sekundarnim frakcioniranjem kondenzata iz stabilizarnih postupaka, koji tretiraju krakirane destilate. Ove se frikcije uobičajeno nazivaju »B-B« frakcije.

U bliže određenom smislu, ovaj se

pronalazak sastoji u jednom naročitom postupku, koji predviđa upotrebu izvesnog opsega temperature i pritiska a naročito upotrebu izvesnog katalizatorskog materijala, koji je podesan za pospešavanje polimerišućih reakcija u pravcu proizvodnje glavnih dimera butena, koji mogu biti hidrogenirani radi proizvodnje izomernih okteta.

Tačke ključanja olefinskih sastojaka u mešavini, sa kojima se ovaj pronalazak bavi, zajedno sa njihovim konstitucionim formulama, izloženi su u sledećoj tablici radi pregleda:

Naziv	Formula	Tačka ključanja u °C
1 — buten	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	— 5
2 — buten, niži oblik, H—C—CH <sub>3</sub>	H—C—CH <sub>3</sub>	+1 do 1,5
2 — buten, viši oblik, H—C—CH <sub>3</sub>	H—C—CH <sub>3</sub>	+2,5
izobuteten,	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	— 6

Između ostalih načina, olefini se mogu proizvoditi u raznim proporcijama, zajedno sa drugim olefinima viših i nižih molekularnih težina, prilikom krakiranja ugljovodoničnih uljanih mešavina, i sa efikasnim postrojenjima za frakcioniranje, koja stoje danas industriji ulja na raspoređenju, moguće je i korisno je da se proiz-

vodu usko odvojene grupe, odnosno, mešavine, koje se sastoje u glavnom od ugljovodonika sa 4 ugljenikova atoma i to u oba oblika, parafinskom i olefinskom. Ovaj se pronalazak naročito efikasno može primenjivati na proizvodnju vrednosnih dimera iz butena, koji se nalaze u tako usko izdvojenim frakcijama, mada se isto tako

dobro može primenjivati i za proizvodnju sličnih dimernih jedinjenja iz olefinskih mešavina sa 4 ugljenikova atoma, koje su skoro sasvim siromašne u parafinskim ugljovodonicima, ili iz naročitih mešavina, koje sadrže i butana i butena.

U jednom specifičnom načinu izvođenja, ovaj se pronalazak sastoji u tretiranju mešavina olefinskih ugljovodonika sa četiri ugljenikova atoma, radi regulisane proizvodnje bitnih količina dimera iz njih, i to putem podvrgavanja tih olefinskih mešavina visokim temperaturama i pritiscima kritične prirode, a u prisustvu čvrstih katalizatora, koji sadrže fosforanu kiselinu.

Odlika ovog pronalaska jeste upotreba naročito regulisanih kombinacija temperature, pritiska i trajanja katalitičnog dodira, u zavisnosti od sastava tretiranih mešavina, radi proizvodnje maksimalnih količina dimera, koji, kada se potpuno hidrogenišu, daju proizvode čiji se oktan-ski broj približava broju izo-oktana (2—2—4 trimetilpentan), koji se, za sada, ne proizvodi u velikim količinama kao motorno gorivo ili sredstvo za mešanje, već samo u malim količinama kao merilo ili sredstvo za upoređivanje goriva u automobilskim probnim motorima.

Iz činjenica da postoje mono-olefinski ugljovodonici sa četiri ugljenikova atoma, postaje očevidno da kad se njihove mešavine polimerišu pod povoljnim uslovima, nastaju razne mogućnosti, koje obuhvataju jednostavnu polimerizaciju, pri čemu se polimerišu samo slični molekuli, i mešovita polimerizacija, pri kojoj se jedine raznoliki molekili. Na primer, spajanje dva molekila izobutena radi stvaranja izo-oktena jeste primer jednostavne polimerizacije prema današnjoj definiciji, dok je spoj izobutena sa bilo 1- ili 2-butenom radi stvaranja drugih oktana, jeste primer mešovite polimerizacije.

Naročito zbog činjenice da doskora nije bilo dovoljnih količina olefina sa četiri ugljenikova atoma, vršeno je vrlo skučeno eksperimentisanje radi utvrđivanja vrste polimerišućih reakcija koje bi oni mogli da pretrpe. Na primer, bilo je usvojeno kao tačno, da će u mešavinama gore pomenuta četiri jedinjenja, i to ono, koje najlakše polimeriše, t.j. izobuten, to jedinjenje radije pretrpeti jednostavnu polimerizaciju, nego da reagira sa n-butenum i da će pretvoriti u polimere veće molekularne težine, pre nego što se n-buteni polimerišu u kakvom većem iznosu. U daljem tekstu, gde će se prikazati opšte odlike ovog pronalaska, biće pokazano da ova pretpostavka nije tačna, bar

prilikom upotrebe katalizatora, koji se najradije upotrebljavaju radi postizanja tih polimerizacija u opsegu ovog pronalaska.

Katalizatori, koji se upotrebljavaju pri izvođenju ovog pronalaska, naročite su i jedinstvene prirode i osiguravaju takve rezultate, da ih je vredno naročito opisati, pošto su zaista jedinstveni u svoje dejstvu. Oni su uglavnom sačinjeni od fosforne kiseline kao što je orto- ili piro-kiselina. Prave se mešanjem jedne od fosforne kiseline, najradije orto- ili piro-fosforne kiseline sa bitno neaktivnim i uglavnom silicijumskim adsorbujućim materijalom dok se ne dobije testasta kaša, posle čega se ta kaša kalcinira da se dobije čvrst kolač, koji se melje i proseje da se dobiju katalitično zrnevље. Nadeno je da se u slučaju jako adsorbirajućeg materijala, kao što je kizelgur, primerne kompozicije mogu praviti u kojima je fosforana kiselina glavni sastojak po težini. Tako se, na primer, dobija gusta kaša kada se izmešaju 80 delova trgovачke orto-fosforne kiseline sa 20 delova kizelgura, na običnoj temperaturi. S druge strane, ako se izmešaju 30 delova te kiseline sa 70 delova po težini adsorbirajućeg materijali, onda se dobija relativno suva mešavina.

Unoseći razne proporcije fosforne kiseline sa takvim adsorbujućim materijalom uz docniju kalcinaciju, dobijaju se katalizatorske mase, čije je polimerišuće dejstvo raznoliko, što dolazi verovatno otuda, što nastaje promena u stvarnoj dodirnoj površini aktivne kiseline za vreme tretiranja, a verovatno i zbog samog hemijskog sastava. Katalizatorsko zrnevљje može se i na drugi način proizvoditi, na primer, istiskivanjem kroz rešeto ili na koji drugi pogodan način da se primarna kašasta mešavina obradi da se dobije zrnevљje ujednačenog oblika i veličine, posle čega se to zrnevљje kalcinira na podešan način. Postižu se velika preimucevta kada se upotrebljavaju tako ujednačeni katalizatorski delići i to stoga, što imaju bolju produ, što im je dejstvo ravnomerne i što postoji manje verovatnoće da će se materijal nepravilno slagati i ostavljati pukotine u aktivnim slojevima tornjeva za tretiranje.

Prilikom izrade napomenutih i najradije upotrebljavanih katalizatora, mora se obraćati naročita pažnja u nekoliko pravca, ako se hoće da se u završenom proizvodu dobije kiselina, koja po hemijskom sastavu najpričinjije odgovara piro-kiselini, ali koja može odgovarati i jednoj od njih, sa nešto većim stepenom

dehidracije. Ako se orto-kiselina upotrebni u primarnim mešavinama, onda se najefikasniji katalizatori dobijaju, ako se mešavine zagrevaju na temperaturama od približno  $200^{\circ}$  do  $300^{\circ}\text{C}$ , za izvesno slično dugo vreme, obično od 40 do 60 časova. Za vreme ovog zagrevanja, izdvaja se voda, i analizom se obično utvrđuje da zaostala kiselina ima sastav negde između piro- i meta-kiselina. Vrlo se često postiže izvesno preim秉stvo ako se primene više temperature, a takođe ako se već odmah počne sa piro-kiselinom. Ako se nade da je dehidrastisanje izvršeno i suviše daleko, tako da je polimerišuća efikasnost smanjena, (što se može utvrditi probom sa malim količinama), onda se zrnavlje može izložiti dodiru pregrijane vodene pare na temperaturama približno u granicama od  $200^{\circ}$  do  $260^{\circ}\text{C}$ , radi stvaranja katalitične kiseline najboljeg sastava. Kada se upotrebi piro-kiselina u izvornim mešavinama, od koristi je da se upotrebe temperature, koje su više od normalnih atmosferskih, još pri postupku mešanja, obično između  $120^{\circ}$  i  $180^{\circ}\text{C}$ , radi povećanja fluidnosti kiseline i da se osigura brzo i ravnomerno rasprostranjevanje kiseline kroz adsorbujući materijal.

Jedna od odlika ovog pronalaska leži i u upotrebi obične tečne fosforne kiseline kao polimerišućeg katalizatora u bitno čvrstom obliku, što se postiže najmeničnom upotrebotom izvesnog broja raznolikog adsorbujućeg nosećeg materijala, koji može imati raznoliki adsorpcioni kapacitet, a takođe i hemijske i fizičke osobine i raznoliki uticaj na katalitično dejstvo mešavina. Materijal, koji se može upotrebjavati može se uglavnom podeliti u dve grupe ili klase. Prva grupa obuhvata materijal sa predominantno silicijumskim karakterom i obuhvata diatomatske zemlje, kiselgur i veštački proizvedene porozne silicijum okside kao što su, na primer, »Sil-O-Cel«. U slučaju diatoma, koji se mogu naći u prirodi, oni mogu ponekad sadržavati i majušne količine vrlo aktivnog aluminijum oksida, koji u nekim slučajevima izgleda da doprinosi ukupnom katalizatorskom dejstvu čvrstog katalizatora. Ovaj aktivni materijal ne nalazi se u veštački proizvedenim oblicima silicijum oksida.

Druga grupa materijala, koji se mogu upotrebiti bilo sami zasebno, ili u vezi sa prvom grupom (i sa izvesnim drugim sastojcima, koji se po volji biraju i koji će docnije biti opisani) obuhvata uopšte izvestan broj aluminijumskih silikata podrazumevajući tu i u prirodi nalazeće se substance kao što su razne fulerove ze-

mlje i gline, kao na primer, Bentonit, Montmorilonit, itd. Ova grupa takođe obuhvata i izvesne veštački proizvedene aluminijum silikate, čiji je tipičan predstavnik proizvod poznat pod imenom »Tonsil«, koji se može smatrati donekle kao prečišćeni aluminijum silikat, načinjen tretiranjem izvesnih odabranih glina sa hlorovodoničnom ili kojom drugom mineralnom kiselinom i ispiranjem reakcionog proizvoda. Materijal iz ove klase, i onaj koji se nalazi u prirodi, kao i onaj koji je proizведен veštačkim putem, odlikuje se vrlo velikim adsorbujućim kapacitetom, koji se naročito ističe pri izradi katalizatora sa fosfornom kiselinom ovde opisanog tipa, i može takođe sadržavati tragove aktivnih sastojaka, koji potpomažu i doprinose stvaranju željenih polimerišućih dejstva. Svaka supstanca, koja se može upotrebiti umesto neke druge, razvijaće svoj sopstveni uticaj, koji ne mora biti istovetan sa uticajem drugih članova grupe.

Pokazano je ogledima sa čistim jednjnjima i upotrebotom raznih polimerišućih sredstava, koja nisu bila ovde pomenuta, da izobutjeni pri pažljivoj polimerizaciji, proizvodi vrlo velike količine di-izobutena, koji daje, pri hidrogenaciji, 2—2—4 trimethylpentan, koji po definiciji ima oktanski broj od 100.

Isto je tako bilo pokazano, da pri jednostavnoj polimerizaciji n-butena, oktanski broj hidrogenisanog proizvoda ima vrednost oko 85. Mi smo naročito provedili i utvrdili, da pod radnim uslovima, koji će biti docnije bliže naznačeni, hidrogenisani proizvodi od mešovitih dimeri, stvorenih jednjnjem n- i izobutena, imaju oktanski broj koji se vrlo mnogo približuje oktanskom broju 2—2—4 trimetylpentana, i da je vrlo verovatno da ti dimeri daju 2—2—3 trimetylpentan prilikom potpune hidrogenacije. Onima, koji su upoznati sa ovim zanatom, biće očeviđno da će tačan put, koji vodi ka krajnjoj proizvodnji mešanih izooktana od primarnih mešavina izo- i n-butena, preko uzastopnih postupaka polimerizacije i hidrogenacije, obuhvatiti i znatan broj preuređivanja u pogledu položaja metilnih grupa i položaja dvojnog spoja, tako da je utvrđivanje tačnog razvijka reakcija vrlo težak ako ne i nemoguć poduhvat. Kao što će se to docnijim primerima pokazati, mi smo pronašli da se mešovite polimerizacione reakcije između izo- i n-butena vrše uglavnom radije nego reakcije jednostavne polimerizacije, tako da se podešavanjem radnih uslova u pogledu temperature, pritiska i trajanja dodira sa

najradije upotrebljavanim katalizatorima, omogućava krajnja proizvodnja 2—2—3 trimetilpentana kao glavnog proizvoda hidrogenacije. Vrednost ovog otkrića postaje očevinda naročito s obzirom na činjenicu da ako se izobutene u jednakoj mešavini sa n-butenima, prvo sam selektivno polimeriše i hidrogeniše, pa se zatim u drugom stupnju n-buteni tretiraju na sličan način, onda će proizvodi od izobutena imati oktanski broj od 100, dok će proizvod od n-butena imati oktanski broj 85, tako da će ukupna mešavina imati oktanski broj od blizu 92. Kada se vrše mešovite polimerišuće reakcije, nadeno je da proizvod ima oktanski broj od približno 97 do 100, što je znatan dobitak prema najvišoj vrednosti, naročito u ovakom visokom opsegu.

Radni uslovi za izvođenje ovog postupka u pogledu temperature i pritiska, menjaju se u izvesnim manje više određenim granicama, koje zavise od relativnih proporcija izo- i n-butena u tretiranoj mešavini, a takođe i od prisustva raznolikih količina zasićenih, pa prema tome i neaktivnih parafina, koji se mogu naći u frakcijama ugljovodonika sa četiri ugljenikova atoma, koji se dobijaju vrlo uskim frakcioniranjem laksih delova petroleuma (nafte). Uglavnom, najradije primenjivane temperature mogu varirati između približno  $135^{\circ}$  i  $163^{\circ}\text{C}$ , a pritisci su najradije veći od atmosferskog i to približno oko 37,5 atmosfere. Kada je međusobna proporcija n-butena prema izobutenu velika, recimo u odnosu od 3 : 1 i 2 : 1, najbolji rezultati za krajnju proizvodnju jedne mešavine oktana velike antidentalatorske vrednosti, poglavito se dobijaju kada se upotrebljavaju temperature bliže nižim granicama, pri čemu ima jedino ograničenje a to je da se reakcije vrše pod bitno kritičnim faznim uslovima, pošto ako se katalizatorsko zrnevљje kvasi polimerima, nastaje težnja ka njegovom raspadanju i gubitku aktivne fosforne kiseline, koja izgleda da biva izvlačena iz delića i zrnevљa usled stvaranja estera i ispirajućeg dejstva tečnosti. U koliko se temperatura povećava, u naznačenim granicama, pojavljujuće se sve jasnija težnja ka stvaranju čistih dimera od n-butena uz odgovarajuće smanjenje antidentalatorske klasifikacije, i ova težnja može da posluži kao sredstvo za kontrolu i regulisanje pri proizvodnji izootoktanskih mešavina raznolikih antidentalatorskih vrednosti.

Vreme, za koje su reagirajući olefini u dodiru sa čvrstom katalizatorom takođe se može donekle menjati, ali obično iznosi negde oko 300 sekundi, i smanjuje se

kada se upotrebljavaju više temperature, odnosno, povećava se u obrnutom slučaju.

Karakteristično je za ovaj pronalazak, da se proizvodnja znatnih količina butenskih dimera, koji se lako hidrogenišu u izomerne oktane velikog oktanskog broja, vrlo verovatno vrši pod uslovima temperature i pritiska, koji su kritični za upotrebljene mešavine. U mešavinama naznačene prirode, kritična temperatura i kritični pritisak imaju ipak izvesan opseg pre nego tačno određene i nepromenjive tačke, koje bi bile karakteristične jedino za apsolutno čista jedinjenja. Bar u koliko je se moglo utvrditi u slučaju t.zv. »B-B« mešavine, pritisak od 37,5 atmosfere nalazi se nešto iznad kritičnog pritiska u opsegu naznačenih granica temperature od približno  $135^{\circ}$  do  $163^{\circ}\text{C}$ , koji se opseg smatra kao kritična temperatura mešavine, tako da se materijal, dok je u stvarnom dodiru sa katalizatorskim zrnevljem, nalazi u tako zvanoj »kritičnoj fazi«, jer za to stanje nemamo danas bolji ili usvojeni izraz. Ova je faza takva, da su reagirajući sastojci koncentrisani u malu zapreminu bez nezgode, koja bi bila ako bi oni imali karakteristike tečnosti, koje bi težile da razmehšaju katalizatore, koje mi najradije upotrebljavamo. Ova je činjenica važna i odredena u pogledu ciljeva i namena ovog pronalaska.

Pri izvođenju radnji, koje su svojstvene ovom postupku, butan-butenske frakcije u tečnom stanju potiskuju se pumpom kroz cevaste zagrevajuće elemente, da bi se doveli na temperaturu i pritisak, koji su najpovoljniji za njihovo docnije tretiranje radi polimerizacije olefinskog sadržaja. Materijal se tada propušta nadole kroz nepokretne slojeve čvrstog zrnevљa katalizatora od fosforne kiseline i to takvom brzinom i takvim količinama, koje se nadu za najpovoljnije radi dobijanja najvećih količina butenskih dimera, koji se mogu hidrogenisati u izootkane najboljeg antidentalorskog karaktera, najradije sa brojem preko 95, bar u odnosu na 2—2—4 trimetilpentan uzetog kao norma. Polimerizacione reakcije egzotermalne su prirode i s obzirom na kondenzovanost stanje jedinjenja u napred pomenutoj kritičnoj fazi, moraju se predvideti naročite predostrožnosti da se stvorena toplota zrači ili odnosi, radi sprečavanja razvijanja temperature iznad nekog određenog maksimuma koji se obično nalazi između granica od  $149^{\circ}\text{C}$  do  $163^{\circ}\text{C}$ . Ovo je vrlo važna činjenica, pošto se zapaža, ako bi se dopustilo penjanje temperature, da se vrši očvidno

smanjenje mešovitih polimerišućih reakcija, koje su najviše poželjne, i da se zapaža povećano stvaranje polimera od jedinjenja n-butena, koji imaju mnogo nižu antidekonatorsku vrednost nego polimeri, koji se proizvode bilo jednostavnom polimerizacijom izobutena ili mešovitom polimerizacijom izo- i n- butena.

Posle polimerizacije, proizvodi se rashladuju u tečne polimerske frakcije i jedinjenja sa četiri ugljenikova atoma, i koji obuhvataju i butane, koji su prvo bitno bili prisutni i sve butene koji su izbegli polimerizaciju. Olefinski polimeri mogu se zatim, ako se to želi, hidrogenisati radi proizvodnje mešavina izo-oktana a butani se mogu dehidrogenisati i tako proizvedeni ofefini mogu se podvrgavati daloj polimerizaciji pod pravilno regulisanim radnim uslovima.

Ovde dajemo sledeće primere rezultata, koji su dobijeni radeći pod specifičnim uslovima, koji su nadeni za najbolje radi dobijanja oktanskih frakcija vrlo visoke antidekonatorske vrednosti, ali se taj primer ne može uzeti radi ograničavanja opsega ovog pronalaska baš na tačne podatke, koji su dati tom prilikom.

Sastav »B-B« frakcije, koje su bile tretirane, bio je sledeći :

izobutena,	10,5%
n-butena,	27,9%
butana,	61,6%

U sledećoj tablici dati su približni radni uslovi, koji su preovladivali za vreme dok je mešavini bila propušтana na dole kroz sloj čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, koji je sadržavao približno 64% po težini  $P_2O_5$  u jedinjenju zvanom piro-fosforna kiselina.

Pritisak, 37,5 atmosfera

Terperatura, 154°C.;

Trajanje kontakta (sračunato) 260 sekundi.

(sračunato na čas po  $dcm^3$ )

katalitičnog prostora) 40.

Zapaženo je 30% smanjenje u zapremini ispuštenog gasa, kada se upoređi sa zapreminom upuštenog gasa i da je ispušteni gas ima sledeći sastav:

izobutilena,	0,1%
n-butilen,	9,0%
butana,	61,6%

Gornje cifre se zasnivaju na zapremini upuštenog gasa radi boljeg upoređivanja promene u sastavu. Može se videti da je odnos izobutena prema n-butelenima, koji su polimerisali, iznosio 1 prema 1,8.

Posle hidrogenacije tečnih polimera, bilo je proizvedeno 0,83 litara parafina sa oktanskim brojem 96 od 1000 litara

upuštenog materijala, sračunato u gasnom stanju pod normalnim uslovima temperature i pritiska. Oktanski broj od 96 bio je prosečna vrednost za prilično dug period tretiranja i ovi se rezultati mogu vrlo povoljno uporediti sa oktanskim brojem 100 koji se daje 2—2—4 — trimetilpentanu, uzetom kao norma.

Karakter ovog pronalaska a naročito njegova trgovačka vrednost dovoljno su očevidni iz prethodnog opisa i ograničenog broja brojnih podataka, koji su ovde prikazani, i mora se pri tome imati na umu, da ni jedan otsek ovog opisa nije dat, niti se može uzeti za prekomerno ograničavanje uglavnom opširnog opsega ovog pronalaska.

### Patentni zahtevi

1. Postupak za proizvodnju tečnih olefinskih polimera iz mešavina ugljovodonika, koji imaju četiri ugljenikova atoma u molekulu, naznačen time, što se te mešavine ugljovodonika podvrgavaju dejstvu jednog katalizatora pod uslovima temperature, pritiska i trajanja dodira, koji su pogodni da se ostvari mešovita polimerizacija olefinskih ugljovodonika izo- i normalnog karaktera.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se mešavine olefina sa četiri ugljenikova atoma u molekulu, podvrgavaju dejstvu jednog polimerišućeg katalizatora pod kritičnim uslovima temperaturе između približnih granica od 135°C., do 163°C., i pritiscima od približno 33 do 44 atmosfera, i trajanju kontakta od približno 250 do 350 sekundi.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što mešavine olefina sa četiri ugljenikova atoma u molekulu, podvrgavaju dejstvu jednog katalizatora, koji se uglavnom sastoji od jedne fosforne kiseline, najradije pirofosforne kiseline, i relativno nekatalitičnog čvrstog materijala.

4. Postupak prema ma kojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavine ofefina sa četiri ugljenikova atoma molekulu podvrgavaju dejstvu čvrstog zrnastog katalizatora.

5. Postupak prema ma kojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavine olefina sa četiri ugljenikova atoma u molekulu, podvrgavaju dejstvu jednog čvrstog katalizatora u obliku komprimovanih delića ujednačenog oblika i veličine.

6. Postupak prema ma kojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se me-

Šavine olefina sa četiri ugljenikova atoma u molekulu, podvrgavaju dejstvu jednog katalizatora, koji se sastoji bitno od pirofosforne kiseline i nekog silicijumskog materijala, najradije kizelgura.

7. Postupak prema zahtevu 4 ili 5,

naznačen time, što se mešavine olefina sa četiri ugljenikova atoma u molekulu, podvrgavaju dejstvu jednog čvrstog katalizatora, koji je pripremljen kalcinacijom mešavine jedne od fosfornih kiselina i nekog apsorbirajućeg materijala.