

技术进展

碳四馏分选择加氢研究进展

徐海升¹ 李谦定¹ 马建平²

(1. 西安石油学院石油化工系, 西安 710065; 2. 西北化工研究院, 西安 710600)

摘要:采用选择加氢工艺进行 C₄ 馏分的精制是较经济便利的一种方法。评述了有代表性的法国石油研究院(IFP)、美国催化蒸馏技术(CDTECH)公司和齐鲁石油化工公司研究院的选择加氢工艺,讨论了催化剂载体、钯的含量和分散度、助催化组分等因素对催化加氢反应性能的影响。指出今后研究工作应集中于将催化加氢和精馏、溶剂吸收等技术相结合,以及开发新型钯基双金属催化剂。

关键词: C₄ 馏分; 丁二烯; 选择加氢; 钯

中图分类号: TF624.431

文献标识码: A

Advances in selective hydrogenation of C₄ fraction

XU Hai-sheng¹, LI Qian-ding¹, MA Jian-ping²

(1. Petrochemical Engineering Department of Xi'an Petroleum Institute, Xi'an 710065, China;

2. Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710600, China)

Abstract: Refining process of C₄ fraction via selective hydrogenation is an economic and convenient method. Typical selective hydrogenation processes of Institut Francais du Petrole (IFP), Catalytic Distillation Technologies Corp. (USA) and Research Institute of Qilu Petrochemical Corp. are reviewed. Influences on the catalytic hydrogenation performance of catalysts by the support, the content and dispersion of palladium, and the promotor are also discussed. It is pointed out that combining the catalytic hydrogenation with distillation and solvent absorption, and developing innovative palladium-based bimetallic catalysts should become the focus of research work in the future.

Key words: C₄ fraction; butadiene; selective hydrogenation; palladium

蒸汽裂化、催化裂化和热裂化等过程所产轻烃馏分中含有的微量炔烃及双烯烃,往往会给下游工艺带来麻烦,对轻烃馏分的进一步加工利用有很大妨碍,最典型的例子莫过于富含丁烯的 C₄ 馏分中存在的少量丁二烯。在生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)的共聚反应中,微量丁二烯的存在使得作为共聚单体之一的 1-丁烯达不到质量要求;在生产汽油的烷基化反应中,丁二烯可生成重质叠合物,使得烷基化油的干点升高,辛烷值下降,同时酸耗增加;在生产甲基叔丁基醚(MTBE)的醚化反应中,丁二烯易在醚化树脂上聚合形成胶质,堵塞催化剂孔道,降低催化剂寿命。为了解决诸如此类的问题,必须在进入反应单元之前对原料进行预处理和优化,使有用组分适当提浓并脱除炔烃和双烯烃,采用选

择加氢工艺是较为经济便利的方法。

C₄ 馏分选择加氢发生的反应有:在富丁二烯的物料中乙烯基乙炔和乙基乙炔选择加氢,在富丁烯的物料中乙基乙炔和丁二烯选择加氢。由于加氢活性随着烃类不饱和度的增加而增加,因此加氢过程中关键控制步骤是炔烃或丁二烯的脱除,使之适度加氢或部分加氢,而非深度加氢,否则会导致目的产品收率下降,损失增加,过程选择性变差。为了得到不同的产物丁二烯、1-丁烯或 2-丁烯,应采用不同的选择加氢工艺和催化剂。

1 C₄ 馏分选择加氢工艺研究进展

1.1 IFP 工艺^[1]

法国 IFP (Institut Francais du Petrole) 的研究表

收稿日期: 2002-04-05

作者简介: 徐海升,男,1974年生,硕士生,讲师;李谦定,男,1959年生,硕士,副教授,导师,主要从事油田化学剂及应用技术研究。

明,催化剂活性组分的双键位置异构反应活性越低,其加氢反应活性也越低,因此改换活性组分的方法并不可取。IFP 开发了系列 Pd 基双金属催化剂,第二种金属的加入改变了 Pd 原子的电子特征,在保持其良好加氢活性的同时,抑制了双键位置异构化反应活性,其工艺流程如图 1 所示。

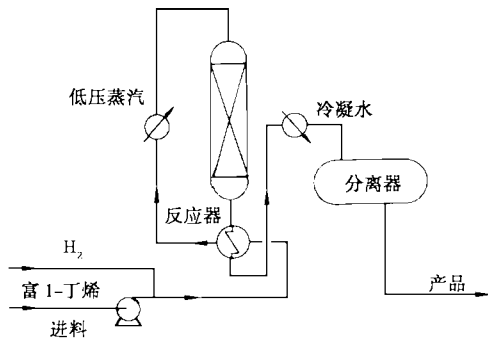


图 1 IFP 加氢工艺流程图

加氢反应在固定床反应器中以低温液相进行,为提高选择性而采用了较低的氢分压、空速,氢分压和空速是根据所要求达到的丁二烯转化率水平选定的。氢气和加入了 CO 的原料气混合,经过两次预热,从塔顶进入反应器,保证了反应在几乎恒温下进行,有效避免了 1-丁烯损失。

1.2 CDHydro 工艺^[2,3]

美国 CDTECH (Catalytic Distillation Technologies) 公司开发了 CDHydro 工艺,用于 C₄ 原料中双烯烃的选择加氢,它用简单的一步反应和精馏结合代替固定床装置,在反应段加入特殊的催化剂以改质 C₄ 馏分,催化剂寿命为 3 年,其工艺流程如图 2 所示。

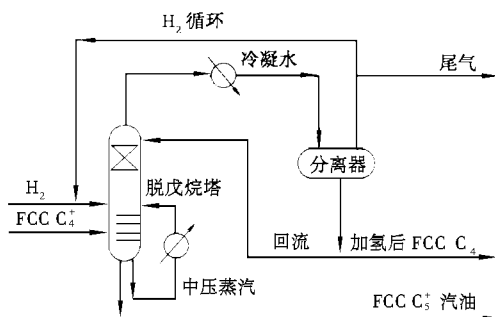


图 2 CDHydro 工艺流程图

选择加氢催化剂在催化剂床层中分 3 段装填,自上而下的排列是异构化催化剂、选择加氢催化剂和脱硫剂。氢气和烃从蒸馏塔的中下部进入,进料中的硫化物和双烯烃在脱硫段反应形成重质化合物

及双烯烃聚合的齐聚物,这些物质是蒸馏塔底产物;在中间段进行选择加氢,进一步降低双烯烃含量;上段是异构化段,也就是选择加氢的最后反应段。

此外,该工艺省去了单独的脱硫装置、固定床加氢反应器和汽提装置,将三者有机结合,使得投资成本比普通技术显著降低;设置了回流步骤,以使干净的回流液持续冲刷和清洁催化剂床层,延长催化剂寿命;而且该工艺操作压力比通常工艺要低许多,床层温度分布也很均匀。

1.3 齐鲁石化烷基化加氢工艺^[4-6]

齐鲁石油化工公司研究院从 1995 年开始进行烷基化选择加氢催化剂的研究开发工作,于 1997 年研制出适于烷基化原料选择加氢的催化剂 QSH-01,并从 1998 年 5 月开始在胜利炼油厂硫酸法烷基化装置上应用,其工艺流程如图 3 所示。该装置于 1992 年投产,采用美国 Stratco 公司的专利技术——流出物致冷工艺,技术比较先进。来自气体分馏装置的烷基化原料经原料泵升压后进入加热器,通过控制壳程的蒸汽冷凝水量将原料加热升温至所需温度,再与重整装置来的氢气混合,进入加氢预处理反应器。反应后的产物经冷却器冷却,再经油气分离器分离出含氢油气后,并入装置原流程。

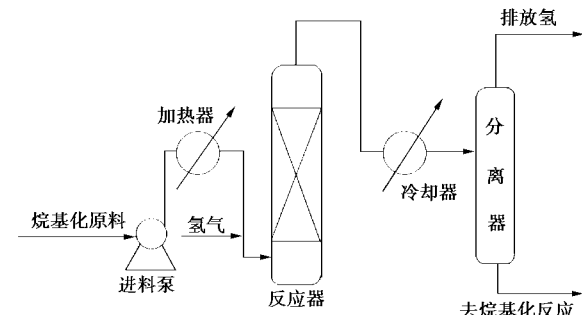


图 3 齐鲁石化烷基化工艺流程图

烷基化原料经过选择加氢除掉丁二烯后,可有效降低烷基化油的干点,提高烷基化油的辛烷值,降低硫酸的消耗量,同时减少了因酸腐蚀设备而造成的临时停车抢修次数,显著提高了经济效益。

此外,美国 Phillips 石油公司开发出了以分子筛催化剂对 C₄ 馏分进行精制的工艺^[7],法国 IFP 开发了以催化裂化 C₄ 为原料制备高辛烷值汽油的烷基化工艺^[8],还有美国环球油品公司(UOP),对 C₄ 全馏分进行处理的新工艺^[9-11]等。

2 C₄ 馏分选择加氢催化剂研究进展

选择加氢工艺技术的不断发展,促使催化剂不断更新换代。基础研究表明,Pd具有良好的催化加氢活性和选择性,被公认为是出色的双烯键选择加氢催化剂活性组分,因此在目前工业应用中,Pd催化剂占据了主要地位。但是Pd单独作为催化剂活性组分也存在一定的缺点^[12,13],于是人们将目光逐渐转向Pd基双金属催化剂的研究,其活性、选择性、稳定性和寿命比单金属Pd催化剂有很大提高,在选择加氢催化剂中形成了一个优势系列,是这一领域的最新发展趋向。

2.1 载体

炔烃和双烯烃选择加氢催化剂绝大多数是负载型贵金属催化剂,催化剂载体不仅起到了负载和分散贵金属、提高贵金属催化效率、降低催化剂成本的作用,而且常常与催化剂活性组分共同对催化反应发生作用,因此载体的选择十分重要。常用的C₄馏分选择加氢催化剂载体有Al₂O₃、TiO₂、ZnO、SiO₂、Nb₂O₅和活性炭等。

魏延喜等人^[14]发现,随着焙烧温度的升高,Al₂O₃载体比表面积减小,当其约为110 m²/g时,催化剂的活性和选择性较好;同时载体在焙烧时的再结晶过程还会影响Al₂O₃的晶型转变,水合Al₂O₃在900℃高温焙烧后,用X射线衍射(XRD)检测,晶型主要为 θ -Al₂O₃,还有少量的 γ -Al₂O₃,用扫描电子显微镜(SEM)观察,发现颗粒表面的微孔和大孔不多,大部分都是形状不一的中孔,建议采用与C₄馏分分子大小相近的中等孔半径的载体较为合适。

张谦温等人^[15]在Al₂O₃载体上添加TiO₂得到Al₂O₃-TiO₂复合载体,并将其与纯Al₂O₃载体和纯TiO₂载体进行对比。研究表明,采用相同体积的催化剂,在相同的反应条件下,Al₂O₃-TiO₂复合载体制备的催化剂单位质量活性金属的加氢活性最高。同时复合载体具有大孔,使炔烃容易在催化剂内扩散到催化剂的加氢活性位上进行加氢反应,提高了催化剂的加氢选择性;具有较大的比表面积,增加了催化剂抗硫和砷中毒的能力。

Cheung等人^[16]在Pd-Ag双金属催化剂上添加碱金属氟化物如KF修饰Al₂O₃载体,结果催化剂显示出良好的稳定性和长再生周期,加氢反应工艺条件也较为缓和(特别是反应温度)。其原因在于添加碱金属后降低了Al₂O₃载体或催化剂的表面酸性,

减弱了碳氢化合物的吸附强度,从而有利于目的产物丁烯的脱附。

Sarkany等人^[17]在研究Pd/ZnO催化剂时发现,ZnO不仅起到普通载体的作用,在经过H₂处理后,ZnO还会被部分还原导致Pd-Zn中间态(XRD)的形成,Pd晶体被还原Zn所修饰,使得有效的Pd吸附活性位显著减少。其直接后果是催化剂活性适当降低的同时,选择性增加。

Pereira等人^[18]以Nb₂O₅为载体制备出Pd-Cu双金属催化剂,指出在经过高温还原之后会导致金属/载体强键合反应(strong metal support interaction, SMSI),催化活性和选择性均有所下降。SMSI效应是由活性组分的电子效应和空间效应共同引起的,为此在制备催化剂时,有意识地添加第二种金属Cu,使之对活性组分起到“修饰”和“改良”作用,以限制或阻止SMSI效应。

应祖鲲等人^[19]在研究负载于SiO₂上的Pd催化剂时发现,为了得到好的选择性,可以添加能改变Pd电子性质的金属元素。在添加了能够提供电子的金属Cr后,金属与两个双键化合物的键结强度被有效减低,1-丁烯的异构化反应被有效抑制,催化剂的活性和选择性均有所提高。

2.2 Pd含量和分散度

选择加氢催化剂活性组分为贵金属Pd,因此对催化剂中Pd含量的研究具有经济性和实用性。Goetz等人^[20]通过研究发现,含Pd为0.1%(质量分数,下同)的催化剂,其加氢反应速率(转化频率,TOF)为含Pd 0.3%催化剂的1/10。魏延喜等人^[14]的研究也表明,随着Pd含量的增加,催化活性增强,但当Pd含量上升到一定程度时,丁二烯损失增加,一般选择Pd含量为0.2%~0.3%较为合适。另外,Pd含量太高,增加了催化剂的成本,对催化剂的工业应用也会产生不利影响。

另一方面,负载型催化剂的活性、选择性、稳定性以及总寿命在很大程度上取决于活性组分的分散度和分散相的稳定性。研究发现^[19],丁二烯加氢反应速率随催化剂活性金属Pd分散度的变化保持恒定,且对于较高分散度的Pd/SiO₂催化剂,丁二烯加氢反应与1-丁烯异构化反应的选择性较高,由此认定丁二烯加氢反应为结构非敏感反应。Boitiaux等人^[21]却观察到,当Pd/Al₂O₃催化剂的金属分散度增加时,丁二烯加氢反应的转化数却有明显的降低;Tardy等人^[22]研究此反应时也发现,当Pd粒子蒸发沉积在碳载体上时,粒子大小对反应十分敏感,可见

丁二烯加氢反应是结构敏感反应。对于以上两种截然相反的研究结果,笔者认为应从两个方面进行解释,一是活性组分和载体是否存在 SMSI 效应,另一个是金属和不饱和烃是否形成配位效应。

2.3 助催化剂

由于 Pd 本身具有弱酸性,而这又是引发不饱和烃齐聚反应的重要原因,因此研究人员针对 Pd 单金属催化剂的缺点,从活性组分与反应物和载体之间在具体的空间结构、电子结构与物理化学微环境的相互作用关系上进行了分析,形成了添加第二金属助催化组分改善催化剂活性、选择性和稳定性(寿命)的思路,取得了良好的效果。助催化组分的选用范围较广,常见的有 Au^[23]、Ag^[23,24]、Cu^[18]、Sn^[25,26]、Pb^[26,27]、Cr^[28]、Ga^[29]、In^[30]等。

Miura 等人^[23]将蛋壳型 Pd/Al₂O₃ 催化剂(Pd 载于外层 0.2~0.3 mm)分别与 Ag 盐溶液及 Au 盐溶液共浸,使 Ag 和 Au 沉积在催化剂上制得双金属催化剂,与单金属催化剂相比,双金属催化剂在相当宽的选择加氢反应温度区间有较高的选择性,其活性和选择性得到了很好的平衡。Goetz 等人^[27]在研究低负载量 Pd-Pb/ α -Al₂O₃ 催化剂对丁二烯和 1-丁烯混合物加氢时发现,添加的 Pb 牢固地附着于载体表面并与 Pd 形成合金,改变了活性组分 Pd 的几何和电子结构,其表面结构和形态对反应物各个组分的吸附能力发生变化,使得丁二烯加氢反应在高的转化率下仍能保持很高的选择性。

Ouchaib 等人^[28]在考察丁二烯加氢反应时发现,给电子体 Cr 的添加增加了部分加氢的选择性和反-2-丁烯与正-2-丁烯的比率,改良了 Pd 的电子结构,使得电荷向 Pd 的 4d 轨道迁移,降低了金属与两个双键化合物的键结强度。由于烃的键合力不同,所以 Pd 电子云密度的增加导致了选择性的改变。

此外,助催化剂含量对催化剂的活性和选择性也有一定影响。Didillon 等人^[25,26]认为,要想实现丁二烯的选择加氢,丁二烯加氢速率至少必须是丁烯加氢速率的 1.5 倍以上,最好能达到 3~5 倍。在添加合适量的助催化剂 Sn 或 Pb 后,这一比例分别达到 6.67 和 7.71,催化剂的加氢活性和 1-丁烯的选择性都得到了提高。

3 今后的研究方向

C₄ 馏分选择加氢工艺经过不断完善和改进,已经可以进行 C₄ 全馏分气、液相选择加氢,极大地提高了 C₄ 烃资源的合理有效利用程度,同时催化剂的

研究也取得了卓有成效的进展。为了提高目标产品的收率,提高加氢反应活性和选择性,减少绿油生成量,笔者认为应使 C₄ 馏分选择加氢工艺和催化剂的研究朝以下目标发展:①开发流程短、占用设备少、建设投资省、操作相对简单的新工艺;②将催化加氢和精馏、溶剂吸收等技术相结合,充分发挥各自优点,提高设备生产能力,减少副反应;③采用 Pd 膜反应器,氢气和饱和烃由催化剂膜隔开,氢气通过溶解和渗透与吸附的炔烃反应,提高加氢选择性;④为降低催化剂成本,积极开发活性和选择性高、再生周期和使用寿命长、绿油生成量少的非贵金属催化剂;⑤引进纳米材料和纳米加工技术,开发出有别于传统催化剂的新型选择加氢催化剂。

参考文献

- [1] Dorbon M, Hugues F, Viltard J C, et al. Process for obtaining butene-1 [P]. US, 6242662. 2001-06-05
- [2] Hearn D, Arganbright R P, Jones E M, et al. Selective hydrogenation of highly unsaturated compounds in hydrocarbon streams [P]. US, 6169218. 2001-01-02
- [3] Refining processes 2000-hydrogenation [J]. Hydrocarbon Processing, 2000, 79(11): 122
- [4] 高步良, 王迎春. 催化裂化 C₄、C₅ 馏分中双烯烃的选择加氢 [J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(10): 8~11
- [5] 牛春德, 郝树仁, 种道文, 等. 烷基化原料选择加氢催化剂 QSH-01 的催化性能 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(10): 59~60
- [6] 牛春德, 种道文, 郝树仁, 等. 烷基化原料选择加氢催化剂 QSH-01 的工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(5): 62~64
- [7] Wu An-hsiang, Drake C A. Hydrocarbon hydrogenation catalyst and process [P]. US, 6235954. 2001-05-22
- [8] Cosyns J, Didillon B, Quicke I. Process for the preparation of an aliphatic alkylate with a high octane number from a C₄ cracking fraction [P]. US, 6333442. 2001-12-25
- [9] Cottrell P R. Process for the purification of a diolefin hydrogenation stream [P]. US, 6225515. 2001-05-01
- [10] Vora B V. Process for the production of butene-1 from a mixture of C₄ olefins [P]. US, 6156947. 2000-12-05
- [11] Imai T. 1,3-butadiene separation from a crude C₄ stream using catalytic extractive distillation [P]. US, 6040489. 2000-03-21
- [12] Couvillion M C. Selective hydrogenation of acetylenes in the presence of butadiene and catalyst used in the hydrogenation [P]. US, 4440956. 1984-04-03
- [13] 阎克平. C₂₋₄ 烯烃选择加氢精制催化剂进展 [J]. 现代化工, 1999, 19(3): 11~13
- [14] 魏延喜, 刘新香. Pd/Al₂O₃ 催化剂物性对 C₄ 馏分选择加氢性能的影响 [J]. 石油化工, 1996, 25(9): 603~607
- [15] 张谦温, 张茜. Al₂O₃-TiO₂ 为载体的前加氢催化剂研究 [J]. 石油化工, 2000, 29(6): 413~416

子生成 CH_3^+ 。芳烃主要来源于中间体乙烯的芳构化、 C_4 烃的芳构化或者气相自由基的芳构化。

甲烷非氧芳构化反应中研究较多的是 Mo/HZSM-5 催化剂上的反应。王林胜等人^[2]采用多种表征手段对该反应机理进行了探讨,得到如下反应机理:① MoO_3 对甲烷的强极化作用,导致甲烷分子中一个 C—H 键断裂和钼物种的还原;② CH_3^+ 作为中间物放出一个质子给分子筛,同时 H^+ 与被还原的钼物种结合变为 Mo^{6+} ;③ 生成的卡宾中间体二聚形成乙烯,乙烯在催化剂的酸性位和含钼物种位置芳构化生成苯。他们认为分子筛的酸性、孔道结构以及 Mo 物种的状态和位置是决定甲烷无氧芳构化反应活性的关键性因素。

2 甲烷氧化芳构化反应的研究现状

Shepelev 和 Ione^[3]首次报道了甲烷芳构化反应。他们先后将甲烷与氧和 NO 混合反应,发现在 ZSM-5 沸石催化剂上有痕量苯生成,主要产物仍为 CO 、 CO_2 和 H_2O 。Anderson 等人^[4]用 NO 作氧化剂,在 734 K、HZSM-5 催化剂上反应得到了 0.18% 的芳烃收率,添加 N_2O 气体后也有芳烃出现。Han 等人^[5]发现添加有丙烷的甲烷气体与分子氧在 723 K、HZSM-5 催化剂上反应也有芳烃生成。

甲烷也可与催化剂上的晶格氧或强吸附氧作用制取苯。在 $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 1 173 K 条件下^[6],甲烷反应后可生成苯,此时催化剂上的晶格氧是甲烷生成苯的活性中心。Abasov 等

人^[7]采用溶液吸附法制备 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,923 K 下通甲烷与强吸附氧反应,当甲烷转化率为 18% 时,苯的选择性可达到 51.1%;若采用浸渍方法制备,反应产物只有 CO_x 。可见,高度分散的 Ni 具有的强吸附性,是溶液吸附法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有高活性的原因。

也有学者尝试在碱性氧化物载体上进行甲烷氧化芳构化反应。Clariage 等人^[8]发现,甲烷与氧的混合体系在空硅管反应器、 MnO_2 以及 NaCl/MnO_2 等催化剂上可氧化聚合转化成芳烃。当反应温度为 873 ~ 1 223 K 时,苯的选择性最高可达 23.4%。此外,将甲烷氧化偶联反应和芳构化反应催化剂串联用于甲烷氧化芳构化反应也有报道^[9],发现仅用高活性甲烷氧化偶联反应催化剂(NaCl/Mn -氧化物)或芳构化催化剂($\text{Ga}/\text{ZSM-5}$ 催化剂),反应后芳烃含量很少或无芳烃生成,但把两者串联后,750 K 下芳烃(苯和甲苯)最高收率可达到 5.6%。

相比较而言,甲烷氧化芳构化反应从热力学上分析比较有利,但甲烷与 O_2 反应生成 CO_2 和 H_2O 的反应在热力学上更易进行,因而该反应过程中深度氧化较难控制。因此尽管在氧化芳构化过程中采用了多种氧化剂和催化剂载体,但甲烷合成芳烃的选择性仍比较低,目前还未获得有价值的芳烃选择性和芳烃收率。

3 甲烷非氧芳构化的研究进展

相对于氧化芳构化,甲烷非氧芳构化反应具有

(上接第 12 页)

[16] Cheung T P, Johnson M M. Hydrogenation process and catalyst therefore [P]. US, 5489565. 1996-02-06

[17] Sarkany A, Zsoldos Z. Hydrogenation of 1-butene and 1, 3-butadiene mixtures over Pd/ZnO catalysts [J]. J Catal, 1993, 141: 566 ~ 582

[18] Pereira M M, Noronha F B. SMSI effect in the butadiene hydrogenation on Pd-Cu bimetallic catalysts [J]. Catal Today, 1993, 16(3/4): 407 ~ 415

[19] 庄祖鲲, 林文发. 丁二烯选择性氢化反应触媒之研究 [J]. 石油 (台湾), 1986, 22(4): 99 ~ 104

[20] Goetz J, Voipe M A. Low-loaded Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. J Catal, 1996, 164: 369 ~ 377

[21] Boitiaux J P, Cosyns J. Preparation and characterisation of highly dispersed palladium catalysts on low surface alumina [J]. Stud Surf Sci Catal, 1983, 16: 123 ~ 132

[22] Tardy B, Noupa C, Leclercq C, et al. Catalytic hydrogenation of 1, 3-butadiene on Pd particles evaporated on carbonaceous supports [J]. J Catal, 1991, 129: 1 ~ 11

[23] Miura H, Terasaka M. Preparation of egg-shell type Pd-Ag and Pd-Au

catalysts by selective deposition and hydrogenation of 1, 3-butadiene [J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 75: 2379 ~ 2382

[24] Miura H, Oki K, Terasaka M, et al. Pd series catalysts for selective hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons, and their manufacture [P]. JP, 04108540A2. 1992-04-09

[25] Didillon B, Cameron C, Gautreau C. Selective hydrogenation of diolefins to the olefins employing catalysts containing Pd, also tin and/or lead [P]. US, 6245220. 2001-06-12

[26] Didillon B, Cameron C, Gautreau C. Selective hydrogenation catalysts containing Pd, also tin and/or lead, and the preparation and use thereof [P]. US, 6239322. 2001-05-29

[27] Goetz J, Voipe M A. Low-loaded Pd-Pb/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. J Catal, 2001, 199: 338 ~ 345

[28] Ouchaib T, Massardier J. Selective hydrogenation of dienes [J]. Collq Fr-Maghreb Catal, 1993, 2(1): 273 ~ 282

[29] Sarrazin P, Boitiaux J P. Catalysts containing group VIII metal and group III A metal on a support for selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons [P]. EP, 564329A1. 1993-10-06

[30] Sarrazin P, Boitiaux J P. Selective hydrogenation of diolefins and acetylene in olefinic petroleum fraction [P]. EP, 564328A1. 1993-10-06 ■