

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 21/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

B01J 21/14 B01J 23/10
B01J 35/10 C07C 5/333

[21] ZL 专利号 00124057.9

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121268C

[22] 申请日 2000.8.5 [21] 申请号 00124057.9
[30] 优先权
[32] 1999. 8. 6 [33] DE [31] 19937107.5
[71] 专利权人 BASF 公司
地址 联邦德国路德维希港
[72] 发明人 D·海尼克 K·哈斯
U·斯塔贝尔
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 具有双峰孔半径分布的催化剂
[57] 摘要

具有双峰孔半径分布的催化剂，含有 a) 10 - 99.9% 重量的二氧化锆，和 b) 0 - 60% 重量的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛，和 c) 0.1 - 10% 重量的元素周期表中 IA 族或 IIA 族的至少一种元素，过渡族 III 的一种元素，过渡族 VIII 的一种元素，镧和/或锡，条件是重量百分比的总和为 100。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1.一种具有双峰孔半径分布的催化剂，其中至少70%的孔容由小于20 nm的孔或40-5000 nm的孔组成，并且至少具有大于70m²/g BET表面积且含有下列组分：
- 5 a)10-99.9%重量的二氧化锆，和
b)0-60%重量的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛，和
c)0.1-10%重量的选自下列的至少一种元素：元素周期表中IA族或IIA族，过渡族III或VIII和锡，
- 10 条件是重量百分比的总和为100。
- 2.一种具有双峰孔半径分布的催化剂，其中至少70%的孔容由小于20 nm的孔或40-5000 nm的孔组成，且主要含有下列组分：
- a)10-99.9%重量的二氧化锆，和
b)0-60%重量的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛，和
15 c)0.1-10%重量的选自下列的至少一种元素：元素周期表中IA族或IIA族，过渡族III或VIII和锡，
- 条件是重量百分比的总和为100。
3. 权利要求1或2所述的催化剂，其中，50-100%重量的二氧化锆是单斜晶和/或四方形的变型体。
- 20 4. 权利要求1或2所述的催化剂，其中，孔容为0.25-0.5ml/g。
5. 权利要求1或2所述的催化剂，包含0.1-50%重量的钾和/或铯。
6. 权利要求1或2所述的催化剂，包含0.05-1%重量的铂和0.05-2%重量的锡。
7. 权利要求1或2所述的催化剂，其包含镧作为过渡族III的元素。
- 25 8. 一种制备如权利要求1至7中任一项所定义的催化剂的方法，包括将2-30%重量的聚胺、聚丙烯酸酯、聚乙醇、聚硅氧烷、碳水化合物或它们的混合物，特别是聚乙烯吡咯烷酮，加到原料催化剂组合物中并在高于550°C的温度焙烧。
9. 权利要求1至7中任一项所定义的催化剂在C₂-C₁₆烃的脱氢反应中的应用。
- 30 用。

10. 一种在权利要求1至7中任一项所定义的催化剂存在下在有或无水蒸气存在的情况下进行C₂-C₁₆烃类脱氢的方法。

具有双峰孔半径分布的催化剂

5 技术领域

本发明涉及具有双峰孔半径分布的催化剂，并且该催化剂含有a)二氧化锆；如果需要，还包含b)氧化铝、二氧化钛和/或氧化硅；和c)元素周期表中IA族或IIA族的至少一种元素，过渡族III的一种元素，过渡族VIII的一种元素，镧和/或锡。

10 背景技术

US-A-5220091公开了一种在Zn尖晶石载体上包含Pt/Sn作为活性组分的用于小分子烃例如异丁烷以水蒸气为稀释剂的脱氢反应的催化剂。因为尽管带有水蒸气的进料稀释率很高(4:1)，但在600°C这么高的反应温度下，其收率和选择性都相对较低，因此这些催化剂的性能需要改进。而且因为这些催化剂仅
15 在反应进行7小时后就不得不再生，所以也必须改进它们的使用寿命。

US-A-4788371公开了一种用于以水蒸气为稀释剂的烃类(例如水蒸气/丙烷=10:1)的脱氢反应的Pt/Sn/Cs/Al₂O₃催化剂。尽管稀释程度很高，但只能获得21%的低转化率。

WO-A-94/29021公开的用于诸如比率为8:7:1:5的H₂O/丙烷/H₂/N₂的气体混合物脱氢反应的催化剂，它基于镁和铝的混合氧化物，并且含有元素周期表中
20 第VIII族的一种贵金属，IVA族的一种金属，如果需要，还包括IA族的一种碱金属。这些催化剂在工业应用中的一个缺点是硬度低，这使得它们在工业中应用困难。另外，这些催化剂的性能，尤其是低反应温度的性能需要改进。另一个缺点是为维持催化剂的性能，所涉及的复杂的操作步骤，要求向进料补充氢
25 气并混入氮气以进一步稀释。

本发明的目的是弥补上述不足。

发明内容

我们发现可通过新的和改进了的具有双峰孔半径分布且含有以下组成的催化剂来实现该目的：

- 30 a)10-99.9%重量的二氧化锆，和
b)0-60%重量的氧化铝、二氧化硅和/或二氧化钛，和
c)0.1-10%重量的元素周期表中IA族或IIA族的至少一种元素，过渡族III的

一种元素，过渡族VIII的一种元素，镧和/或锡，

条件是上述重量百分比的总和为100， C_2-C_{16} 烃的脱氢方法和为实现该目的的这些催化剂的使用方法和一种制备这些催化剂的方法。

具体实施方式

5 本发明催化剂包含以下组分，优选由以下组分组成，

a) 10-99.9%重量，优选20-98%重量，特别优选30-95%重量的二氧化锆，其中，50-100%重量，优选60-99%重量，特别优选70-98%重量的二氧化锆是单斜晶和/或四方形的变型体，和

b) 0.1-30%重量，优选0.5-25%重量，特别优选30-20%重量的二氧化硅，和

10 c) 0-60%重量，优选0.1-50%重量，特别优选1-40%重量，尤其优选5-30%的氧化铝、二氧化硅和/或以金红石或锐钛矿形式存在的二氧化钛，和

d) 0.1-10%重量，优选0.2-8%重量，特别优选0.5-5%重量的元素周期表中IA族或IIA族的至少一种元素，第III族的一种过渡元素，第VIII族的一种过渡元素，镧和/或锡，

15 其重量百分比的总和为100。

存在于本发明催化剂中的一种贵金属的含量一般为0.01-5%重量，优选0.1-1%重量，特别优选0.2-0.5%重量。

本发明的催化剂中，70-100%，优选75-98%，特别优选80-95%的孔小于20 nm或在40-5000 nm的范围内。

20 为制备本发明的催化剂，可以使用锆、钛、硅和铝的氧化物的前体（形成载体），它们可通过焙烧转化成氧化物。这些氧化物可用已知方法制备，例如通过溶胶-凝胶方法、盐的沉淀、相应酸的脱水、干燥混合、浆液干燥或喷雾干燥。例如，制备一种 $ZrO_2 \cdot xAl_2O_3 \cdot xSiO_2$ 的混合氧化物，可以首先通过一种适合的含锆的前体沉淀来制备一种富含水的化学式为 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 的氧化锆。适合的

25 锆的前体，举例来说，是 $Zr(NO_3)_4$ ， $ZrOCl_2$ 或 $ZrCl_4$ 。沉淀本身可通过加入诸如NaOH，KOH， Na_2CO_3 和 NH_3 之类的碱来进行，如在EP-A-849224中对沉淀方法作了描述。

为制备一种 $ZrO_2 \cdot xSiO_2$ 的混合氧化物，可由上述制得的Zr的前体与一种含Si的前体混合。举例来说，适合的 SiO_2 的前体是诸如Ludox™之类的含水的 SiO_2 溶

30 胶。两组分可通过例如简单的机械混合或在喷雾干燥器中喷雾干燥的方法进行混合。

当使用混合氧化物时，以一种有目的的方式以影响孔的结构是可能的。各

种前体的颗粒大小都影响孔的结构。因此，例如，通过使用具有低灼烧损失和给定的颗粒大小分布的 Al_2O_3 ，可在微结构中产生大孔。一种已发现可用于实现该目的的氧化铝是Puralox（具有约3%的灼烧损失的 Al_2O_3 ）。

为制备一种 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合氧化物，由上所述制得的 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$ 的粉末混合物可以与一种含铝的前体掺和。例如这种掺和，可以在捏合机里通过简单机械混合来实现。尽管如此，一种 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合氧化物亦可以通过各自前体的干燥混合的单一步骤来制备。

与纯 ZrO_2 相比，混合氧化物具有优势，尤其是，它们容易成型。为此，将制得的粉末混合物在捏合机里与一种浓酸掺和，随后通过诸如一种柱塞式挤压成型机或一种螺杆挤压成型机转化为一种成型物。

为制备本发明催化剂所需要的具有一种特定孔半径分布的载体的一种更为可行的方法，是在制备过程中加入可经焙烧部分或全部除去的各种聚合物，来生成既定的孔半径范围内的孔。聚合物和氧化物前体的混合，例如，可通过简单机械混合或在喷雾干燥器中喷雾干燥来进行。

业已发现，使用PVP（聚乙烯吡咯烷酮）特别有利于制备具有双峰孔半径分布的载体。如果在制备步骤中，将PVP加到一种或多种Zr、Ti、Al或Si元素的氧化物前体中，在焙烧后，就形成200-5000nm范围内的大孔。PVP的使用的另一个优点是载体很容易成型。因而，当加入PVP和甲酸时，甚至不需加入另外的氧化物前体，具有好的机械性能的挤压成型物便可容易地由新沉淀的已预先在120°C干燥的含水的 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 制得。

本发明催化剂的混合氧化物载体在焙烧后与纯 ZrO_2 载体相比，一般具有较高的BET表面积。混合氧化物载体的BET表面积一般为40-300 m^2/g ，优选50-200 m^2/g ，特别优选60-150 m^2/g 。本发明催化剂的孔容通常为0.1-0.8 ml/g ，优选0.2-0.6 ml/g 。本发明催化剂的平均孔径（由汞孔度计决定）为5-20nm，优选8-18nm。而且，有利的是10-80%的孔容由大于40nm的孔组成。

混合氧化物载体在涂布活性组分后进行焙烧是有利的，并且焙烧在400-700°C进行，优选500-650°C，特别优选560-620°C。焙烧温度通常至少与采用本发明的催化剂的脱氢的反应温度一样高。

本发明催化剂具有双峰孔半径分布。孔大部分在20nm以下和40-5000nm的范围内。基于孔容，这些孔至少占孔的70%。小于20nm的孔的比例一般为

20-60%，而在40-5000 nm范围内的孔的比例一般同样为20-60%。

混合氧化物以一种碱性化合物的掺杂，既可以在它们制备的过程中进行，例如通过共沉淀，也可以是在混合氧化物的制备之后，例如通过采用一种碱金属化合物或碱土金属化合物或一种第III族过渡化合物或一种稀土金属化合物浸渍所述的混合氧化物来进行。特别适合的掺杂剂是K、Cs和镧。

具有脱氢活性组分（通常是第VIII族的一种金属）的涂布一般通过以经焙烧可转化成相应的金属氧化物的适合的金属盐前体的浸渍来进行。作为浸渍的一种替代方法，脱氢活性组分还可以通过其它方法涂布，例如将金属盐前体喷洒到载体上。适合的金属盐前体，举例来说，是适合的金属的硝酸盐、乙酸盐和氯化物，或者所用金属的络合阴离子。优选使用象 H_2PtCl_6 或 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 中的铂。可用作金属盐前体的溶剂是水和有机溶剂。特别适合的溶剂是低级醇，例如甲醇和乙醇。

使用贵金属作为脱氢活性组分时的更合适的前体是通过已知方法中的一种制得相应的贵金属溶胶，例如在稳定剂（例如PVP）存在的情况下，通过采用一种还原剂还原金属盐的方法而制得。该制备技术在德国专利申请DE-A-19500366中有全面论述。

催化剂可在反应器中用作固定床或者，例如以流化床方式应用，并且还可具有适合的形状。适合的形状是，例如颗粒（碎料）、丸状、单块、球形物或挤压成型物（条形、轮形、星形、环形）。

至于碱金属和碱土金属的前体，一般是使用通过焙烧可转化成相应氧化物的化合物。适合的前体例子是碱金属和碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐、乙酸盐或混合羟基碳酸盐。

如果采用第IIIA族或过渡族III的一种金属对混合氧化物载体进行另外或单独的掺杂，这种情况下起始原料应为可以通过焙烧转化成相应氧化物的化合物。如果使用镧，适合的起始化合物是，例如，碳酸氧镧、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}_3(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 或含有机阴离子的镧化合物，例如乙酸盐、甲酸盐或草酸盐。

丙烷的脱氢一般在下述条件下进行的，反应温度300-800°C，优选450-700°C，压强为0.1-100巴，优选0.1-40巴，WHSV（重时空速）为0.01-100h⁻¹，优选0.1-20h⁻¹。除了待要脱氢的烃类外，进料还可包含稀释剂例如CO₂、N₂、稀有气体和/或水蒸气，优选N₂和/或水蒸气，特别优选水蒸气。

本发明催化剂的一个特定特征是它们在水蒸气存在的情况下对烃的脱氢反应应具有活性，因此，利用与此相联系的例如消除平衡限制、减少积炭和延长使用寿命等优点就成为可能。

如果需要，氢可被加到烃原料中，在这种情况下氢与烃的比例一般从0.1:1到100:1，优选1:1到20:1。使用本发明催化剂进行烃的脱氢，优选不使用氢。

除了连续加入一种气体，尤其是水蒸气外，不时地使氢或空气从催化剂上面通过而使催化剂再生是有可能的。再生在300-900°C下进行，优选400-800°C，使用一种游离氧化剂，优选空气，或在一种还原气氛优选氢中进行。再生可在低于大气压、大气压或高于大气压的情况下进行，优选压强为0.5-100巴。

利用本发明催化剂进行脱氢的烃是例如 C_2-C_{16} 的烃如乙烷、正丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷、正十四烷、正十五烷、正十六烷，优选 C_2-C_8 的烃如乙烷、正丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷，特别优选 C_2-C_4 的烃如乙烷、正丙烷、正丁烷、异丁烷，尤其是丙烷和异丁烷。

丙烯是一种紧俏产品，特别是对于聚丙烯的合成或功能化的单体和它们的聚合产品的合成。通过轻油的蒸汽裂化制备丙烯的替代方法是丙烷脱氢。

异丁烯是一种重要的产品，特别是对于MTBE（甲基叔丁基醚）的制备。尤其是在美国，异丁烯用作一种燃料添加剂来增加辛烷值。异丁烯可在类似于制备丙烯的方法中通过异丁烷脱氢来制备。

实施例

催化剂的制备

实施例1

一种溶于400ml乙醇中的含0.7793 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和0.5124 g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 的溶液，加到67.03 g的 $ZrO_2 \cdot xSiO_2 \cdot xAl_2O_3$ (MEL, 产品名称XZO 747/03, 1.6-2mm颗粒)上。过量的溶液于28毫巴减压条件下的旋转蒸发器中在30分钟内被除去。该组合物在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。一种溶于166 ml水中的含0.5027 g $CsNO_3$ 和1.7668 g KNO_3 的溶液，随后将其浇泼到催化剂上。上层清液在30毫巴减压条件下经30分钟除去。催化剂在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。

催化剂具有 $92 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。汞孔度计测得孔容为 0.29 ml/g ，孔表面积为 $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ，并且平均孔半径为 4.9 nm 。基于孔容，大约31%的孔直径小于 10 nm ，大约57%的孔直径在 $200\text{-}4000 \text{ nm}$ 范围内。

催化剂的组成如表1所示。

5 实施例2

186.73 g的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于800ml的水中。在室温下，347 ml浓度为5M的NaOH以 1 ml/min 的速率滴入该溶液中。6小时以后，沉淀完全，并且pH值为14。沉淀物质在 100°C 下老化15小时。随后过滤悬浮液，固体用3000 ml 5%浓度的 NH_4NO_3 溶液洗涤，然后用纯水洗至检测不到游离的 Cl^- 。固体在 100°C 下干燥16

10 小时并随后以 1°C/min 的加热速率加热到 600°C ，并在此温度下焙烧12小时。

用含有3.3g Walocel的40ml水预处理用这种方法制备的110g ZrO_2 粉末，该混合物被捏合2小时，在30巴的压强下压出形成3mm的挤压成型物并随后被粉碎。

一种溶于245ml乙醇中的含 $0.465 \text{ g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.306 \text{ g H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液，将其浇泼到40 g如上所述制得的碎料中（筛分粒级： $1.6\text{-}2 \text{ mm}$ ）。

过量溶液在28毫巴减压条件下的旋转蒸发器中在30分钟内被除去。该组合物在 100°C 下干燥15小时并在 560°C 下焙烧3小时。一种溶于105ml水中的含 0.299 g CsNO_3 和 0.663 g KNO_3 的溶液，随后将其浇泼到催化剂中。上层清液在30毫巴减压条件下经30分钟被除去。催化剂在 100°C 下干燥15小时并在 560°C 下焙烧3

20 小时。

催化剂具有 $107 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。汞孔度计测得孔容为 0.46 ml/g ，孔表面积为 $102 \text{ m}^2/\text{g}$ 并且平均孔半径为 7.7 nm 。基于孔容，大约37%的孔直径小于 10 nm ，大约40%的孔直径在 $200\text{-}5000 \text{ nm}$ 范围内。

催化剂的组成如表1所示。

25 实施例3

373.46g的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于3200ml水中。在室温下，694ml浓度为5M的NaOH以 1 ml/min 的速率滴入该溶液中。6小时以后，沉淀完全并且pH值为14。沉淀物质在 100°C 下老化15小时。随后悬浮液被过滤，固体用6000 ml 5%浓度的 NH_4NO_3 溶液洗涤，然后用纯水洗至检测不到游离的 Cl^- 。固体在 100°C 下干燥

30 16小时。溶于70 ml水中的6g PVP（聚乙烯吡咯烷酮）和6g浓甲酸被加到200g

用此方法制得的沉淀物质中。该混合物被捏合2小时，并且在20巴的压强下压出形成3mm的挤压成型物并随后被粉碎。

一种溶于337ml乙醇中的含0.639 g $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和0.421 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液，加到40g如上所述制得的碎料中（筛分粒级：1.6-2 mm）。过量溶液在28毫巴减压条件下的旋转蒸发器中在30分钟内被除去。该组合物在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。一种溶于144ml水中的含0.411 g CsNO_3 和0.725 g KNO_3 的溶液，随后被加到催化剂上。上层清液在30毫巴减压条件下经30分钟被除去。催化剂在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。

催化剂具有102m²/g 的BET表面积。汞孔度计测得孔容为0.32ml/g，孔表面积为101m²/g并且平均孔半径为7.8nm。基于孔容，大约50%的孔直径小于10nm，大约25%的孔直径在200-2000 nm范围内。

催化剂的组成和性能如表1所示。

实施例4

一种溶于196ml乙醇中的含0.384 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和0.252 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液，加到32g 来源于Norton (#9816590；筛分粒级：1.6-2 mm)的混合氧化物 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2$ 的碎料中。

过量溶液在28毫巴减压条件下的旋转蒸发器中在30分钟内被除去。该组合物在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。一种溶于 120ml水中的含0.247 g CsNO_3 和0.435 g KNO_3 和3.147 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液，随后将其浇泼到催化剂上。上层清液在30毫巴减压条件下经30分钟被除去。催化剂在100°C下干燥15小时并在560°C下焙烧3小时。

催化剂具有82m²/g 的BET表面积。汞孔度计测得孔容为0.27ml/g，孔表面积为65m²/g并且平均孔半径为11.7nm。基于孔容，大约58%的孔直径小于20nm，大约18%的孔直径在40-100 nm范围内，大约30%的孔直径大于40 nm并小于5000 nm。

催化剂的组成如表1所示。

对比例1(对1)

WO-A-94/29021 实施例1中用于对比的一种用这种方法制备的(Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O)催化剂。

催化剂的组成如表1所示。

对比例2(对2)

使用类似于对比例1的方法制备的催化剂。

催化剂的组分如表1所示。

催化剂评价

- 5 20 ml如上所述制备的催化剂被装入内径为22 mm的管式反应器。该催化剂在580°C下用氢处理30分钟。该催化剂随后在此相同温度下曝露于含80%氮和20%空气（贫气）的混合物中。用纯氮作15分钟的吹洗相后，催化剂被氢还原30分钟。丙烷/水蒸气摩尔比为1:1的20标准l/h的丙烷（纯度99.5%）和水，随后在580°C或610°C的反应温度下从催化剂上方通过。压强为1.5巴并且气时空速GHSV为1000 h⁻¹。反应产品由气相色谱检测。
- 10

实施例1至4和对比例使用催化剂的结果如表1所示。

表1 实施例1至4和对比例1和2中丙烷脱氢反应中的催化剂的性能

								在(时间)后的转化率 [%]		在(时间)后的选 择性[%]	
实施例 序号[°C]	Pt [%]	Sn [%]	K [%]	Cs [%]	ZrO ₂ [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	1h	17h	1h	17h
1/580	0.3	0.6	1.0	0.5	85.6	2.1	12.0	38	36	85	91
2/580	0.3	0.6	0.5	0.5	98.1	—	—	41	34	89	85
3/580	0.3	0.6	1.0	0.5	97.6	—	—	38	32	92	86
4/610	0.3	0.6	0.5	0.5	90.8	4.5	—	49	45	93	95
对比例1/580	0.3	0.3	—	0.5	—	—	—	33	29	92	95
对比例2/610	0.3	0.6	—	0.5	—	—	—	47	38	93	93

*) 评价条件：20ml催化剂，颗粒大小=1.6-2mm；580°C或610°C；丙烷/水=1:1（mol/mol）；20标准l/h的丙烷；气时空速=1000 h⁻¹；1.5巴。

- 15 **) 对比催化剂：WO-A-94/29021实施例1中的Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O催化剂。