

挥发性有机化合物催化燃烧用 铂基催化剂的研究进展

士丽敏, 储伟, 陈慕华, 许俊强, 罗仕忠
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 负载型 Pt 催化剂由于具有高活性和良好的稳定性, 被广泛应用于挥发性有机化合物 (VOCs) 的催化完全氧化反应中。系统阐述了载体种类、第二金属组分、催化剂预处理、颗粒尺寸等对催化剂反应活性和稳定性的影响, 还概述了 Pt 催化剂对 VOCs 完全氧化的催化机理及动力学模型。最后, 指出了负载型 Pt 催化剂今后的发展方向。

关键词: 负载型 Pt 催化剂; 挥发性有机化合物; 催化燃烧; 催化机理; 动力学模型

中图分类号: TQ032.4; TQ038.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0024-05

Research progress in supported platinum catalysts for VOCs catalytic combustion

SHI Li-min, CHU Wei, CHEN Mu-hua, XU Jun-qiang, LUO Shi-zhong

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Being of higher activity and better stability, supported Pt catalysts are widely used in catalytic complete oxidation of volatile organic compounds. In this paper, the effects of major factors such as support type, the second metals, pretreatment of catalysts and the size of catalyst particle on catalytic activity and stability of the samples are predicted systematically. In addition, catalytic mechanism of Pt catalysts for complete oxidation of VOCs and the kinetic models are also discussed. Finally, the further development directions for supported Pt catalysts are pointed out.

Key words: supported Pt catalysts; VOCs; catalytic combustion; catalytic mechanism; kinetic models

由于工业过程和汽车尾气排放的挥发性有机化合物 (VOCs) 具有毒性, 且可以与氮氧化物反应形成光化学烟雾, 所以 VOCs 已被公认为是一类重要的大气污染物。采用催化燃烧技术消除 VOCs 和热煅烧技术相比, 它可以在较低的浓度 (体积分数 0.01% ~ 0.10%) 下操作, 具有更低的操作温度 (25 ~ 400 °C)^[1], 因而可大幅降低能耗, 且避免了 NO_x 的生成, 因此具有广阔的应用前景。

对于催化燃烧来说, 催化剂的选择是关键, 其性能的优劣对消除效率和能耗有决定性作用。用于 VOCs 氧化的催化剂一般可分为 2 类: 负载型贵金属催化剂 (Pt、Pd 等) 和金属氧化物催化剂 (Cu、Cr、Mn 等的氧化物)^[1-2], 其中贵金属催化剂以其优异的起燃活性被广泛用于 VOCs 的催化燃烧。研究发现^[3-5], 在常用的贵金属催化剂中, Pt 对 VOCs 催化氧化的活性优于 Pd, 因此本文对 VOCs 完全氧化用 Pt 基催化剂的性能、主要影响因素、催化机理以及动力学模型进行了综述。

1 催化剂性能影响因素

贵金属 Pt 催化剂对 VOCs 的催化燃烧具有高活性, 但活性受多种因素的影响, 如载体种类、第二金属组分的加入、催化剂的预处理及颗粒尺寸等, 此外还受活性组分负载量, VOCs 的结构, SO₂、O₂ 浓度, Cl⁻ 的存在, 传质等的影响。通常多种因素同时作用, 使得对催化剂作用的研究较为复杂。

1.1 载体的影响

负载型 Pt 催化剂对 VOCs 催化燃烧的活性通常会因载体材料而不同, 载体性质具有重要作用。Al₂O₃、SiO₂ 等氧化物常作为 Pt 催化剂的载体, 但 these 载体热传导性差, 在完全氧化 VOCs 的高放热反应中, 金属-载体的烧结现象比较严重, 导致 Pt 活性降低。另外, 从能量的观点出发, 用于 VOCs 催化燃烧的催化剂应具有低温高活性的特点, 而低温燃烧产生的蒸汽可能吸附到这些亲水性的载体上, 从而抑制其活性。因此, 为了开发低温高活性的 Pt 催化

收稿日期: 2006-01-04; 修回日期: 2006-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重大专项项目 (205903603), 四川大学科技创新基金 (2005CF07) 和国家“973”项目专题 (2005CB221406)

作者简介: 士丽敏 (1980-), 女, 博士生, scuslm@163.com; 储伟 (1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事催化材料与化学工艺研究,

028-85403836, chuwei65lille@yahoo.com。

剂,对载体影响的研究显得尤为重要。

Zhang 等^[6]研究了氟化的炭/陶瓷负载的 Pt 催化剂对苯的催化氧化,并与常规的 Al_2O_3 载体负载的 Pt 催化剂进行了比较,发现氟化的炭/陶瓷载体由于具有疏水性,阻止了对水的吸附;而 Al_2O_3 载体由于吸附了蒸汽,导致 Pt/ Al_2O_3 催化剂的活性受到抑制,因此前者对苯的低温氧化活性高。中孔分子筛 MCM-41 载体材料比表面积大(大于 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$)、疏水性强且水热稳定性高,使得 Pt/MCM-41 对甲苯的低温氧化具有极高的活性,在温度约 150°C 下可使质量分数为 43.4% 的甲苯实现完全转化^[7]。同样,因为 Si/Al 原子比高意味着载体疏水性强,所以沸石骨架中的 Si/Al 原子比显著影响 Pt 的催化性能^[5]。

与 Al_2O_3 载体相比,活性炭对 VOCs 低温氧化活性较高^[8],但温度超过 250°C 时,活性炭易燃烧,因此,一种新颖的载体材料六方氮化硼(h-BN)引起了研究者的注意。h-BN 具有较好的化学稳定性、热传导性以及极高的热稳定性(在空气中 800°C 以上才开始挥发),以此负载的 Pt 催化剂对异己烷的催化活性和稳定性均显著优于 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt/h-BN) 使环己烷转化率达到 50% 的温度是 170°C ,而 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度约是 260°C ^[9]。前者性能优良的原因除了 h-BN 具有较好的热传导性减少了 Pt 的烧结及具有适当的比表面积维持了 Pt 的分散外,金属与 h-BN 之间无相互作用也是一个很重要的因素。而当 Pt 被负载在适当的载体材料上,且呈高度分散态时,对 VOCs 的氧化也具有良好的性能。例如,用于甲醛完全氧化的 1% (质量分数,下同) Pt/ TiO_2 催化剂^[10],其 X 射线衍射(XRD)谱图与纯 TiO_2 的 XRD 谱相同,在 Pt/ TiO_2 样品上没有出现 Pt 的衍射峰,这表明 Pt 高度分散在 TiO_2 载体上。结合催化剂活性和稳定性测试可知,在空速 GHSV = $50\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,1% Pt/ TiO_2 催化剂在室温下就可使甲醛完全转化,且在甲醛氧化气氛下,24 h 内均没有出现催化剂失活现象。

近来,混合氧化物作为催化剂载体材料也引起了研究者的兴趣。文献[11]报道了催化剂 Pd/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 对甲烷的催化燃烧活性显著高于 Pd/ TiO_2 和 Pd/ ZrO_2 。与单组分 TiO_2 和 ZrO_2 相比,混合氧化物 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 具有较大的表面酸性、更高的比表面积和较高的热稳定性,且 ZrO_2 加入到 TiO_2 中经高温还原后,可能会阻止还原的 TiO_x 部分向金属表面的迁

移,从而抑制金属-载体间的强相互作用^[12],有利于 VOCs 的催化燃烧。

此外,载体材料的酸碱性或酸强度也影响负载型 Pt 催化剂的活性,随载体酸强度的增加,氧化活性提高^[13-14]。Yazawa 等^[14]考察了不同载体材料 (MgO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$) 负载的 Pt 催化剂对丙烷低温燃烧的影响,结果表明,催化活性因载体材料而不同,当 Pt 负载在酸性较强的载体上时表现出较高的活性。作者借助 Pt_{L_{II,III}}-edges 的 X 射线吸收光谱进一步研究了载体酸性对 Pt 氧化态的影响,认为在氧化气氛下,Pt 负载在酸性载体上时更不易被氧化,这表明随着载体酸强度的增加,Pt 的抗氧化性能提高。这样有利于形成更多的 Pt⁰ 活性物种,从而提高了其催化活性。

综上,载体对 Pt 催化性能的影响主要体现在 4 个方面:①提高活性组分的分散性;②抑制蒸汽的影响;③减弱金属与载体间的相互作用;④有利于形成较多的 Pt⁰ 活性物种。

1.2 第二金属组分的影响

Pt 催化剂的活性因第二金属组分的加入而受到显著影响。Erhan Aksoylu^[15]等发现,将 Sn 加入到 Pt 催化剂中通过形成 Pt-Sn 合金,比单组分 Pt 对 CO 低温氧化具有更高的活性。因此,Tang 等^[16]将催化剂 Pt-Sn/ CeO_2 用于乙醇的完全氧化实验,并研究了该催化剂中 Sn 的作用。CO 化学吸附、程序升温还原(TPR)、差热分析(DTA)以及 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果表明,Sn 加入后改变了 Pt 的电子排布状态,并且形成了 Pt-Sn 合金,而这些正是决定活性位的关键因素,因而 Pt-Sn/ CeO_2 在温度低至 363 K 时就可以使乙醇完全氧化。此外,Ge 和 Sn 具有类似的物理化学性质,研究发现^[17],将 Ge 加入负载型 Pt 基催化剂中,高温下被 H_2 还原成 Pt-Ge 合金,改变了 Pt 的亲电性,从而可以改变其催化性能。

双贵金属催化剂 Pt-Pd/ Al_2O_3 被认为是完全氧化 CO 和碳氢化合物的 Pt 催化剂的最佳替代催化剂^[3]。Kim 等^[18]进一步研究了 Pt、Pd 比例对 Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和稳定性的影响,发现适当的 Pt/Pd 原子比下,Pt-Pd 间存在协同效应,活性组分高度分散、小颗粒的形成以及颗粒尺寸的均匀分布使得双金属催化剂的活性和稳定性较单组分 Pt 或 Pd 高。

1.3 预处理对催化活性的影响

Pt 催化剂的反应活性与催化剂的预处理有一

定的关系,根据文献[4,19]报道,催化剂用 H₂ 预处理后的活性明显高于用空气预处理后的活性。Tsou 等^[19]曾研究了 H₂ 和空气预处理对 Pt/HBEA 催化体系的影响,发现催化剂在 300℃ 下的 H₂ 流中还原 6 h,其活性显著高于在 500℃ 下的空气流中预处理 6 h 的活性,其原因是:Pt 对 VOCs 的催化活性依赖于其氧化程度,Pt⁰ 对 VOCs 的氧化具有较高的活性,而经 H₂ 还原预处理后,恰恰在表面形成了大量的氧化活性极高的 Pt⁰ 物种。另外,H₂ 预处理还可以改变金属颗粒在载体表面的分散,从而改善其催化活性。在文献[20]中比较了 H₂ 和 He 不同预处理对 Pt 催化活性的影响,发现催化剂在 400℃ 下的 H₂ 流中预处理较相同温度下的 He 流中预处理对邻二甲苯的氧化活性高。

此外,Pt 催化剂的催化性能还与载体的预处理有一定的关系。例如,对于氧化铝载体,随着预处理温度的升高(20 ~ 850℃),负载型 Pt 催化剂的分散度提高,活性中心数目增加^[21];活性炭载体在 1 673 K 下经高温热处理后,表面被部分石墨化,增强了对空气氧化的抑制作用,因此 Pt/AC1673 催化剂在保持高活性的同时,在 450 K 下可以连续反应 80 h 以上,在氧化条件下具有长时间的优良稳定性^[22]。同样,活性炭粉末在 800℃ 下的 N₂ 流中热处理 1 h,也使得负载的 Pt 催化剂具有较长的活性反应时间^[8]。

1.4 粒径的影响

对于负载型 Pt 催化剂,颗粒尺寸与催化活性间的关系取决于 VOCs 的种类和所使用的催化剂载体。一方面,相同载体负载的 Pt 催化剂用于不同 VOCs 的催化燃烧反应时,Pt 颗粒尺寸对催化活性的影响不同。Garetto^[23]认为,苯在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的氧化反应属结构敏感反应,催化剂活性随 Pt 粒径的增大而增加,这是由于 Pt 晶粒大小影响氧在 Al₂O₃ 负载的 Pt 上的化学吸附活性,在较大的 Pt 晶粒上,氧的化学吸附热减小而化学吸附活性增加,从而使活性 Pt—O 物种的密度增加;但丙烷在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的燃烧属结构非敏感反应(因其燃烧速率与金属分散度呈线性关系),催化剂活性随 Pt 粒径的减小而增加^[24]。另一方面,载体不同时,如以 SiO₂、TiO₂、TiO₂(W⁶⁺) 作为载体,苯在 Pt 催化剂上的氧化活性几乎不受颗粒分散(或粒径)的影响^[25]。另外研究发现,以沸石 HBEA 为载体时,Pt 颗粒的分散对邻二甲苯的氧化并没有产生影响^[19];而以炭-气溶胶作为载体时,在研究的粒径范围内(分别为

2.3 ~ 6.6 nm 和 1.9 ~ 5.3 nm),随 Pt 粒径的增加,Pt 催化剂上邻二甲苯^[20]和甲苯^[26]的完全氧化起燃曲线明显朝低温方向移动。作者通过对 2 种催化剂(APt950He 和 APt 400He)反应前后的 X 射线光电子能谱分析认为,在二甲苯氧化过程中,在较小颗粒的 Pt(APt 400He)上形成了较强的 Pt—O 键,而 Pt—O 键的键能对催化反应有直接的影响,如果 Pt—O 键太强,则催化反应活性降低。

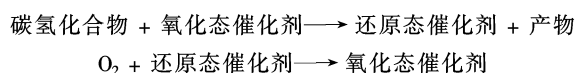
1.5 VOCs 混合效应对催化活性的影响

实际中需处理的 VOCs 通常是几种物质的混合物,因此研究混合效应对 Pt 催化活性的影响具有重要意义。当几种 VOCs 物质共存时,其中某一种物质在 Pt 催化剂上的氧化可能会受到其他物质的影响,和单独氧化时相比,达到相同的转化率则需要更高的温度。例如,苯的氧化因乙基醋酸盐的存在而受到强烈抑制,转化率曲线向高温方向移动了 50 ~ 60℃^[25];甲基异丁酮的转化也因邻二甲苯的存在而受到显著影响^[5];苯或甲苯的存在使正己烷的转化率明显降低^[27]。这种混合效应的产生与不同的 VOCs 之间或 VOCs 与 O₂ 之间对 Pt 吸附位的竞争和抑制作用有关。然而,某些化合物(苯或甲苯)在 Pt 催化剂上的氧化不受其他 VOCs(正己烷)存在的影响^[27],这是苯或甲苯成功地竞争了吸附位的缘故。有关 3 种或 3 种以上 VOCs 物质的混合效应对 Pt 催化活性影响的研究相对较少。

2 催化氧化机理及动力学模型

2.1 催化氧化机理

一般地,VOCs 的催化氧化是基于 Mars van Krevelen(MvK)机理的表面氧化还原循环,此机理可由以下 2 个简单的步骤概括:



通常认为,有机化合物在负载型金属催化剂上的完全氧化反应遵从以下 2 种类型:一是 Langmuir-Hinselwood 型,即催化剂表面吸附的氧原子与有机化合物反应;二是 Eley-Rideal 型,即反应在表面吸附的氧原子与气相的有机化合物之间进行。对于 VOCs 在负载型 Pt 催化剂上的催化氧化,根据 MvK 理论,气相的或吸附的 VOCs 首先还原 Pt—O 键,金属 Pt 再被解离吸附的氧所氧化,进而完成氧化还原循环。在催化循环过程中,对 VOCs 氧化活性高的 Pt⁰ 物种和活性低的或无活性的 Pt²⁺ 或 Pt⁴⁺ 物种同时存在。Yoshida 等^[28]通过研究不同价态的 Pt 对催化燃烧丙

烧活性的影响,进一步证实了 Pt^0 物种是 VOCs 氧化的活性物种。

负载型 Pt 催化剂的活性因载体性质而不同,疏水性载体(如活性炭)有利于碳氢化合物在表面吸附^[29],根据 MvK 机理,Pt 上的活性还原位因碳氢化合物的氧化而产生,因此在疏水性载体表面就会产生更多的活性还原位,从而可以提高催化剂的催化性能,这也从理论上进一步解释了 Pt 负载于疏水性的载体上时具有较高活性的原因。

2.2 动力学模型

对于单组分 VOC,在考察不同的动力学模型时,发现以 O_2 和 VOC 分别吸附在不同的活性位上为前提建立的模型与实验结果更为符合^[30]。其中, O_2 的吸附属非平衡吸附,这一步相对比较慢,而化学吸附的分子氧则可以快速分解为原子氧,以至于表面分子氧的浓度可以忽略。化学吸附的原子氧与吸附的 VOC 迅速反应,因此表面氧的浓度非常低,其脱附也可以忽略,另外,VOC 被认为快速吸附在活性位上。

根据上述假设,建立的单组分 VOC 氧化的动力学方程是^[30]:

$$r_{\text{R}} = \frac{k_0 k_{\text{R}} p_{\text{O}_2} \theta_{\text{R}}}{k_0 p_{\text{O}_2} + \nu k_{\text{R}} \theta_{\text{R}}}$$

其中: θ_{R} 为 VOC 表面覆盖度; ν 为完全氧化反应的氧当量系数; k_0 为催化剂表面非平衡解离吸附的 O_2 的动力学常数; k_{R} 为化学吸附的氧与 VOC 反应的动力学常数; p_{O_2} 为 O_2 分压。

Ordóñez 等^[27]提出了 2 种关于苯、甲苯和正己烷双组分 VOCs 的动力学模型:一种被称为是非竞争模型,以气相的碳氢化合物和 Pt—O 之间的反应为前提,且不同的碳氢化合物将 Pt—O 还原为不同的氧化态;另一种是竞争模型,该模型考虑的是介于化学吸附的氧和吸附的碳氢化合物之间的反应,且它们分别吸附在不同的活性位上,而 2 种碳氢化合物之间也会产生竞争吸附,进而对氧化反应产生抑制作用。根据竞争模型得出的双组分 VOC_1 和 VOC_2 中, VOC_1 的氧化反应动力学方程如下:

$$(-r)_{1/(1+2)} = \frac{k_0 k_1 p_{\text{O}_2}}{k_0 p_{\text{O}_2} [1 + (b_2 p_2 / b_1 p_1)] + \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 (b_2 p_2 / b_1 p_1)}$$

其中: k_0 为催化剂表面非平衡解离吸附 O_2 的动力学常数; k_1 为化学吸附的氧与 VOC_1 反应的动力学常数; k_2 为化学吸附的氧与 VOC_2 反应的动力学常

数; ν_1 为 VOC_1 完全氧化反应的氧当量系数; ν_2 为 VOC_2 完全氧化反应的氧当量系数; p_{O_2} 为 O_2 分压; p_1 为 VOC_1 的分压; p_2 为 VOC_2 的分压; b_1 为 VOC_1 的吸附常数; b_2 为 VOC_2 的吸附常数。

由竞争模型计算的苯、甲苯、正己烷两两混合时相对吸附强度(b_1/b_2)分别是:苯-甲苯 0.14,苯-正己烷 5.17,甲苯-正己烷 65.4,因此可以认为,甲苯的吸附强度高于苯,这与芳香族结构上的甲基有利于甲苯的吸附是一致的^[7],正己烷的吸附强度不但远小于苯,更远远小于甲苯,芳香族化合物结构有利于吸附,这与正己烷的存在对苯或甲苯的反应活性几乎无影响的实验结果是一致的。竞争模型也被 Barressi 和 Baldi^[30]成功应用于苯、甲苯、二甲苯和苯乙烯混合物氧化的动力学研究,发现模型与实验结果也是一致的。

3 结语

负载型贵金属 Pt 基催化剂是传统的 VOCs 催化燃烧催化剂,具有优良的低温起燃活性和催化性能。采用疏水性的载体、双金属复合活性组分和 H_2 预处理等均可提高 Pt 催化剂的性能。目前,对 Pt 基催化剂的研究主要集中在提高催化完全氧化的活性方面。随着工业应用对催化剂的要求,催化剂研究的发展应朝着高活性、高稳定性和抗中毒性等多方向进行,其中对贵金属 Pt 催化剂的抗中毒能力以及催化剂的失活和再生方面还需进一步研究。此外,鉴于贵金属催化剂的价格昂贵,向负载型过渡金属催化剂中加入少量贵金属以减少贵金属的用量,同时保持催化剂的高活性,是近来研究的一个热点。

参考文献

- [1] Spivey J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(11): 2165 - 2171.
- [2] Gandia L M, Vicente M A, Gil A, et al. Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays[J]. Appl Catal B, 2002, 38(4): 295 - 307.
- [3] Skoglundh M, Löwendahl L O, Otterstedt J E. Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts[J]. Appl Catal, 1991, 77(1): 9 - 20.
- [4] Dégé P, Pinard L, Magnoux P, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): Oxidation of o-xylene over Pd and Pt/HFAU catalysts[J]. C R Acad Sci Ser II e: Chem, 2001, 4(1): 41 - 47.
- [5] Tsou J, Magnoux P, Guisnet M, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts[J]. Appl Catal B, 2005, 57(2): 117 - 123.
- [6] Zhang Mingqian, Zhou Bing, Chuang K T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum

- catalysts at low temperature[J]. Appl Catal B, 1997, 13(2): 123 - 130.
- [7] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S, *et al.* Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials[J]. Catal Today, 2001, 68(1/2/3): 255 - 262.
- [8] Wu J C S, Lin Zhi-an, Pan J W, *et al.* Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts[J]. Catal Today, 2000, 63(2/3/4): 419 - 426.
- [9] Wu J C S, Lin Zhi-an, Pan Jen-wei, *et al.* A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration[J]. Appl Catal A, 2001, 219(1/2): 117 - 124.
- [10] Zhang Changbin, He Hong, Tanaka Ken-ichi, *et al.* Perfect catalytic oxidation of formaldehyde over a Pt/TiO₂ catalyst at room temperature[J]. Catal Commun, 2005, 6(3): 211 - 214.
- [11] Lin W, Lin L, Zhu Y X, *et al.* Novel Pd/TiO₂-ZrO₂ catalysts for methane total oxidation at low temperature and their ¹⁸O-isotope exchange behavior[J]. J Mol Catal A, 2005, 226(2): 263 - 268.
- [12] Lu C M, Lin Y M, Wang I, *et al.* Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂-ZrO₂ and the behavior of strong metal-support interaction (SMSI) [J]. Appl Catal A, 2000, 198(1/2): 223 - 234.
- [13] Hua Weiming, Gao Zi. Catalytic combustion of *n*-pentane on Pt supported on solid superacids[J]. Appl Catal B, 1998, 17(1/2): 37 - 42.
- [14] Yazawa Y, Takagi N, Yoshida H, *et al.* The support effect on propane combustion over platinum catalyst: Control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials[J]. Appl Catal A, 2002, 233(1/2): 103 - 112.
- [15] Erhan Aksoylu A, Madalena M, Freitas A. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon: II. CO oxidation [J]. Catal Today, 2000, 62(4): 337 - 346.
- [16] Tang Xiaolan, Zhang Baocai, Li Yong, *et al.* The role of Sn in Pt-Sn/CeO₂ catalysts for the complete oxidation of ethanol[J]. J Mol Catal A, 2005, 235(1/2): 122 - 129.
- [17] Borgna A, Garetto T F, Apesteguía C R. Formation of bimetallic alloys in naphtha reforming Pt-Ge/Al₂O₃ catalysts: An EXAFS study [J]. Appl Catal A, 1999, 182(1): 189 - 197.
- [18] Kim H S, Kim T W, Koh H L, *et al.* Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: Influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity[J]. Appl Catal A, 2005, 280(2): 125 - 131.
- [19] Tsou J, Pinard L, Magnoux P, *et al.* Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): Oxidation of *o*-xylene over Pt/HBEA catalysts [J]. Appl Catal B, 2003, 46(2): 371 - 379.
- [20] Padilla-Serrano M N, Maldonado-Hódar F J, Moreno-Castilla C. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts[J]. Appl Catal B, 2005, 61(3/4): 253 - 258.
- [21] 储伟, 张涛, 魏强, 等. 载体预处理对贵金属铂系催化剂性质的影响[J]. 合成化学, 2000, 8(5): 428 - 430.
- [22] Kang M, Bae Y S, Lee C H, *et al.* Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1512 - 1516.
- [23] Garetto T F, Apesteguía C R. Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal B, 2001, 32(1/2): 83 - 94.
- [24] Garetto T F, Rincón E, Apesteguía C R. Deep oxidation of propane on Pt-supported catalysts: Drastic turnover rate enhancement using zeolite supports[J]. Appl Catal B, 2004, 48(3): 167 - 174.
- [25] Papaefthimiou P, Ioannides T, Verykios X E, *et al.* Performance of doped Pt/TiO₂ (W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs) [J]. Appl Catal B, 1998, 15(1/2): 75 - 92.
- [26] Maldonado-Hódar F J, Moreno-Castilla C, Pérez-Cadenas A F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels [J]. Appl Catal B, 2004, 54(4): 217 - 224.
- [27] Ordóñez S, Bello L, Sastre H, *et al.* Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst [J]. Appl Catal B, 2002, 38(2): 139 - 149.
- [28] Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T, *et al.* Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion [J]. Catal Today, 2003, 87(1/2/3/4): 19 - 28.
- [29] Chuang K T, Cheng Shan, Tong Shimin. Removal and destruction of benzene, toluene, and xylene from wastewater by air stripping and catalytic oxidation [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(11): 2466 - 2472.
- [30] Barresi A A, Baldi G. Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: Reciprocal inhibition effects and kinetics [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(12): 2964 - 2974. ■

世界制药原料中国展 引领中国制药走向世界

由中国医药保健品进出口商会和欧洲博闻展览咨询有限公司 (CMP Information) 联合主办、上海博华国际展览有限公司协办的“第六届世界制药原料中国展 (CPhI & ICSE 2006)”将于 2006 年 6 月 27—29 日在上海新国际博览中心隆重举行, 展出面积达 45 000 m², 将迎来 30 多个国家和地区的 1 100 多家参展企业和来自全球 80 多个国家和地区的 26 000 多名海内外专业参观商, 有已连续多年参加“世界制药原料中国展”的 Bayer, Rodia, Livzon, United Laboratories, Alchem, Huber, Bim Sifram Group, Rohm & Hass 等, 还有首度参展的 BASF, TOMSON, Tessenderloo, Notox, Lanxess, Meryer, Dugpharma 等。除独立参展的 100 多家海外企业外, 第六届展会还将迎来声势浩大的意大利展团、

德国展团、葡萄牙展团、韩国展团等。本届展会海外展区面积和海外参展商数量均将比上届展会增长 20% 以上。

与世界制药原料中国展同期举办的 2006 世界制药机械、设备与材料中国展 (P-MEC China 2006) 将向制药机械、包装机械、设备与材料的供应商们提供一个崭新的互动平台。

展会同期还将举办十几场学术研讨会和专业技术交流会。US Pharmacopoeia (美国药典), European Pharmacopoeia (欧洲药典) 等权威机构以及 ACIC, TOSOH Corporation 等海外企业的积极参与。展会与技术交流会的虚实结合, 相互促进, 为企业搭起又一座互动交流的平台。(翟)