

# 碱溶液改性 ZSM-5 分子筛 直接催化合成气制低碳烯烃

林雄超\*, 李晓佳, 丁雄文, 罗 萌, 殷甲楠

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:**通过 Na 和 K 等碱金属溶液对 ZSM-5 载体进行离子交换改性, 采用等体积浸渍法制备合成气制低碳烯烃铁基催化剂, 采用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、SEM、XRD、TPR 等测试手段对催化剂进行表征。在固定床催化反应装置中考察了铁基催化剂在纯氢气氛围中预还原 4 h 后, 在 325℃、1.5 MPa、气体空速为 1 200 h<sup>-1</sup>、V(H<sub>2</sub>):V(CO)=2:1 条件下进行合成气制低碳烯烃的催化性能研究。结果表明, 改性后载体孔径变大, 加速原料气在催化剂的内部扩散, 产物烯烃可及时析出, 避免二次反应生成烷烃, 提高了 CO 的转化率和烯烃的选择性。通过碱金属对 ZSM-5 的改性, 合成气的转化率可提高 30%~40%, 转化率与碱金属活性成正比。此外, 催化剂的催化活性随 KOH 溶液浓度的增加先增加后降低, 当 KOH 溶液浓度为 0.1 mol/L 时, CO+H<sub>2</sub> 的转化率和烯烃的选择性均最高, 分别为 81.84% 和 49.67%。

**关键词:**合成气; ZSM-5 分子筛; 低碳烯烃; 选择性

**中图分类号:** TQ530.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)03-0126-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.028

## Application of Na/K modified ZSM-5 zeolite in direct catalytic synthesis of light olefins from syngas

LIN Xiong-chao\*, LI Xiao-jia, DING Xiong-wen, LUO Meng, YIN Jia-nan

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** ZSM-5 carriers are modified by NaOH, KOH and KNO<sub>3</sub> solutions, respectively via ion-exchange. A series of iron-based catalysts for synthesis of light olefins from syngas are then prepared by equal volume impregnation method using modified ZSM-5 as carrier. The prepared catalysts are characterized by BET, SEM, XRD, TPR, etc. and their catalytic performances are evaluated through a fixed bed reactor. The iron-based catalysts have been pre-reduced in a pure hydrogen atmosphere for 4 h, and are then used to catalyze the conversion of syngas to light olefins at  $T=325^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1.5\text{ MPa}$ ,  $GHSV=1,200\text{ h}^{-1}$  and  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ . The experimental results show that the pore size of the carrier becomes larger after modification, which can accelerate the diffusion of feed gas in the catalyst and the product olefins can be released in time to avoid secondary reaction to form an alkane. Both the conversion of CO and the selectivity of olefins are improved. The conversion rate of syngas can be increased by 30%~40% due to the modification of ZSM-5 by alkali metal compounds, and is strongly related to the activation and alkalinity of alkali ions. In addition, it is found that the catalytic activity of the catalyst varies with the increase of KOH concentration. The best conversion of CO+H<sub>2</sub> and selectivity of olefins can be obtained over the catalyst with ZSM-5 carrier that is modified by 0.1 mol·L<sup>-1</sup> of KOH solution, which are 81.84% and 49.67%, respectively.

**Key words:** syngas; ZSM-5 zeolite; light olefins; selectivity

ZSM-5 分子筛因其具有独特的二维十元环孔道、较高的比表面积<sup>[1]</sup>、对 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 低碳烃较强的择形性<sup>[2]</sup>、较低的积碳量及可控的酸性等特点, 已成为费托合成催化剂的一种良好载体<sup>[3-4]</sup>, 在直接法合成气制低碳烯烃过程中被广泛研究应用<sup>[5-6]</sup>。为提高 ZSM-5 分子筛的活性, 可将金属负载在分子筛上进行修饰, 以降低分子筛表面酸性强度或密度, 调节孔结构。徐龙侠等<sup>[7]</sup>首次对 ZSM-5 分子筛进行碱改性, 结果发现改性后其酸性降低, 可抑制合成气制

低碳烯烃的二次反应, 从而提高 C<sub>2</sub><sup>-</sup>~C<sub>4</sub><sup>-</sup> 的选择性。潘红艳等<sup>[8]</sup>研究 Cu/Fe/Ag 等离子对 ZSM-5 分子筛改性发现, Ag 改性 ZSM-5 后获得较好的 MTO 催化性能, 乙烯+丙烯的选择性较改性前提高 26.93%。赵岑等<sup>[9]</sup>将不同浓度的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液处理的 ZSM-5 分子筛应用于噻吩烷基化反应中发现, 随着 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液浓度增加, 多级孔 ZSM-5 分子筛的噻吩烷基化性能逐渐提高, 而噻吩选择性先增加后下降。

收稿日期: 2019-05-20; 修回日期: 2020-01-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB060030301)

作者简介: 林雄超(1982-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事能源化工及煤沥青材料方面的研究, 通讯联系人, linxiongchao@163.com。

采用离子交换法研究碱金属 Na/K 对 ZSM-5 分子筛的改性,并且针对不同种类、不同浓度的 K 盐对 ZSM-5 分子筛的改性进行系统分析,以期对 ZSM-5 分子筛在孔径方面对合成气制低碳烯烃的影响提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 载体改性

NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub> 和 KOH 溶液分别与 HZSM-5 [n(Si):n(Al)=36] 分子筛粉末按质量比 1:10 进行离子交换,改性制得 XZSM-5。交换温度为 70℃,交换时间为 4 h,一次交换完成后进行抽滤得滤饼,滤饼烘干温度为 120℃,烘干后在 550℃ 条件下焙烧 4 h,上述步骤重复多次直至阳离子交换完全。改性后的载体经压片、破碎、过筛选出 40~60 目,备用。

### 1.2 催化剂制备

取 10 g 改性后分子筛在真空干燥箱中加热除去孔道中吸附的水分,干燥冷却后称量。按 14% 的负载量计算所需的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 质量,采用等体积浸渍法在超声(2 h)下制备 Fe/XZSM-5 [ω(Fe)=14%] 催化剂,将制备好的催化剂放入真空干燥箱中,于 120℃ 干燥 12 h 后,放入 550℃ 马弗炉中焙烧。

### 1.3 催化剂表征

利用美国 Quantachrome 生产的 Nova-1200 型氮气吸附仪测定并分析样品的比表面积及孔结构。

利用 Rigaku(日本)生产的 DMAX-RB 旋转阳极衍射仪对催化剂的物相进行分析,功率为 12 kW,测试条件:CuKα 射线,Ni 滤波,波长 λ=1.540 6 Å,管电压为 40 kV,管电流为 150 mA。

利用英国生产的 Cambridge S-360 型场发射扫描电子显微镜进行样品形貌分析。

利用天津先权 TP-5000-II 型多用吸附仪对催化剂进行 H<sub>2</sub> 程序升温还原(TPR),取 50 mg 样品放入石英反应管,300℃ 下 N<sub>2</sub> 气流中吹扫 1 h,待降至室温,切换 10% H<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub> 混合气到反应管中,流量为 30 mL/min,以 10℃/min 的升温速率从室温升至 900℃,TCD 检测。

### 1.4 催化性能测试

在固定床催化反应装置中对催化剂性能进行评价。将 3 mL 40~60 目催化剂装入固定床反应器中部,上下分别用石英棉固定。先经过高纯 H<sub>2</sub>(纯度 ≥99.999%) 预还原 4 h 后,再按照一定比例通入合成气 CO(纯度 ≥99.95%) 和 H<sub>2</sub>(纯度 ≥99.999%)

进行反应,通过气相色谱仪(SP-3420)分析气体组成及含量,并计算 CO 的转化率和烯烃选择性:

$$\text{CO 转化率}(\%) = [(M_{\text{co,in}} - M_{\text{co,out}}) / M_{\text{co,in}}] \times 100\%$$

$$C_2^= \sim C_4^= \text{选择性}(\%) =$$

$$[\sum nC_nH_{2n} / (\sum nC_nH_{2n+2} + \sum nC_nH_{2n})] \times 100\%$$

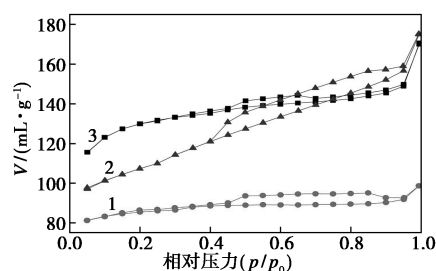
其中:M 代表物质的量;C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 和 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> 代表气相产物中各组分(烯烃和烷烃)的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱金属 Na/K 对 ZSM-5 分子筛的改性

以 0.1 mol/L 的 NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 溶液分别对 HZSM-5 分子筛进行离子交换,改性后分别得到 NaZSM-5 和 KZSM-5,等体积浸渍制得的催化剂分别为 Fe/NaZSM-5 (Cat.2) 和 Fe/KZSM-5 (Cat.3)。改性前的 Fe/HZSM-5 记作 Cat.1。

改性前后分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线如图 1 所示。



1—NaZSM-5;2—KZSM-5;3—HZSM-5

图 1 载体的吸附-脱附等温线

从图 1 中可以看出,等温线中均有回滞环,存在磁滞现象,且 H4 型等温线说明改性前后分子筛的孔隙结构是微孔和介孔混合的<sup>[10-11]</sup>。

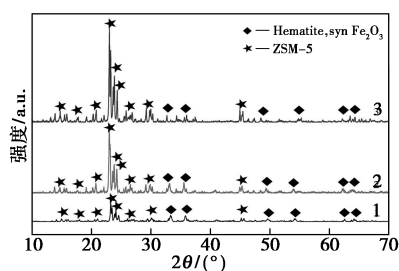
改性前后分子筛的比表面积和平均孔径如表 1 所示。

表 1 载体的比表面积和平均孔径

样品	HZSM-5	NaZSM-5	KZSM-5
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	425.965	420.680	414.385
孔直径/nm	3.409	3.413	3.457

由表 1 可以看出,改性后分子筛平均孔径略有增加,表面积略微减小,说明 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 溶液主要脱除了无定形物质,疏通了分子筛的孔道,而对分子筛骨架的影响较小<sup>[12]</sup>。

载体改性后制成的铁基催化剂在 500℃ 下焙烧后的 XRD 谱图如图 2 所示。

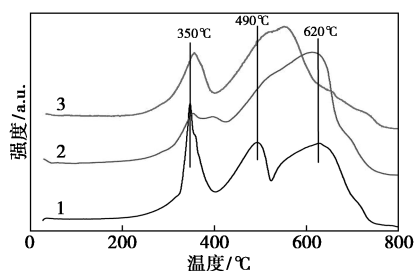


1—Cat.1; 2—Cat.2; 3—Cat.3

图 2 催化剂的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,改性后载体 ZSM-5 的特征峰依然存在,说明改性没有破坏分子筛的晶型,保留了 ZSM-5 的晶相结构。并且 Cat.1、Cat.2 和 Cat.3 中负载活性组分 Fe 的形态均为赤铁矿态,因此,Na/K 改性 ZSM-5 并不影响铁基催化剂活性组分的存在状态。

催化剂的 TPR 谱图如图 3 所示。



1—Cat.1; 2—Cat.2; 3—Cat.3

图 3 催化剂的 TPR 谱图

由图 3 可以看出, Cat.1 的 TPR 谱图中有 3 个峰:分别出现在 350、490°C 和 620°C 附近,分别对应  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  以及  $FeO \rightarrow Fe$  的还原过程,峰面积比接近 1:2:6,与耗氢比一致,符合低温非平衡条件下氧化铁还原顺序<sup>[13]</sup>。Cat.2 的第 2 个峰滞后,与第 3 个还原峰组成宽缓的肩峰,说明改性后的催化剂易于被还原。并且在还原过程中 FeO 极不稳定,但是有些载体能对 FeO 起一定的稳定作用,第 2 个峰滞后说明 Na/K 改性可部分降低载体 ZSM-5 与 FeO 的相互作用。Cat.3 的第 3 个还原峰较 Cat.1 和 Cat.2 提前,在 550°C 左右,即 FeO 的还原峰消失,进一步说明 Na/K 改性会降低 FeO 与载体的相互作用,甚至消失。

焙烧后的催化剂性能评价如表 2 所示。

表 2 不同载体对催化性能的影响

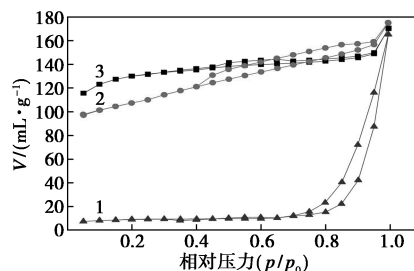
样品	Cat.1	Cat.2	Cat.3
CO 转化率/%	33.42	62.49	71.35
$C_2^- \sim C_4^-$ 的选择性/%	11.60	12.28	13.32

由表 2 中可以看出,改性后的催化剂对 CO 的转化率和烯烃的选择性均有明显提高,  $KNO_3$  改性后的催化剂转化率和选择性分别为 71.35% 和 13.32%,高于  $NaNO_3$  溶液改性的催化效果。原因是一方面由于交换后的碱金属作为电子助剂会有部分残留在催化剂中<sup>[14]</sup>,碱金属阳离子对金属 Fe 起电子给予体的作用,通过 Fe 的 3d 电子促进 CO 的化学吸附,削弱 C—O 键,加强 Fe—C 键,有助于提高原料的转化率和目的产物的选择性;另一方面原料的转化率和目的产物的选择性与碱金属的活性成正比<sup>[15]</sup>。通过对比发现,碱金属 K 的活性高于碱金属 Na。

### 2.2 不同种类 K 溶液对 ZSM-5 分子筛的改性

以 0.1 mol/L 的 KOH 溶液对 HZSM-5 分子筛进行离子交换,改性后得到  $K_{OH}$  ZSM-5,对等体积浸渍法制得的催化剂 Cat.4 ( $Fe/K_{OH}$  ZSM-5) 和 Cat.3 ( $Fe/K_{NO_3}$  ZSM-5) 进行比较。

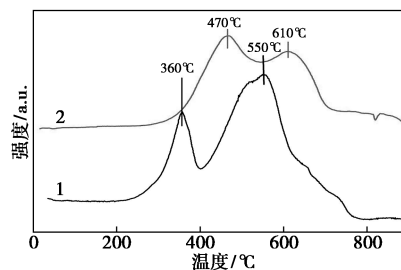
2 种含 K 溶液对载体改性后分子筛的  $N_2$  吸附-脱附曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,  $KNO_3$  溶液改性后分子筛回滞环是 H4 型, KOH 溶液改性后分子筛是 H3 型,改性后微孔基本消失,说明 KOH 溶液对分子筛有扩孔作用。并且 H3 型回滞环常见于层状结构的聚集体,产生狭缝的介孔或大孔材料,由此可知, KOH 改性后分子筛的孔结构多是平板狭缝、裂缝结构。



1—HZSM-5; 2— $KNO_3$  ZSM-5; 3— $K_{OH}$  ZSM-5

图 4 载体的吸附-脱附等温线

Cat.3 和 Cat.4 的 TPR 谱图如图 5 所示。



1—Cat.3; 2—Cat.4

图 5 催化剂的 TPR 谱图

由图 5 可以看出,2 种改性后的催化剂均出现 2 个较大的还原峰,说明通过 K 改性可降低还原中间体 FeO 和载体的相互作用。Cat.4 的还原峰向高温方向偏移,说明 KOH 溶液改性后催化剂还原难度增大。

在相同条件下不同种类 K 溶液改性催化剂的性能评价结果如表 3 所示。

表 3 不同种类 K 溶液改性载体对催化性能的影响

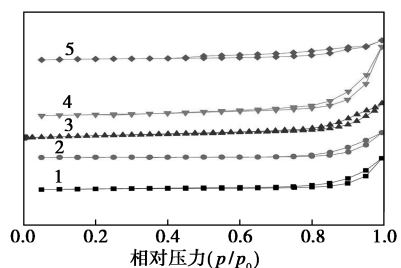
样品	Cat.1	Cat.3	Cat.4
CO 转化率/%	33.42	71.35	81.84
C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> 的选择性/%	11.60	13.32	49.67

从表 3 中可以看出,KOH 溶液改性后 CO 的转化率提高至 81.84%,烯烃选择性达到 49.67%,说明较大的载体孔径有利于活性组分在孔内的分散,促进原料气和催化剂的接触,而且生成的产物烯烃能及时脱附析出,避免了二次反应,因此有利于烯烃的生成。

### 2.3 不同浓度 KOH 溶液对 ZSM-5 分子筛的改性

以 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mol/L 的 KOH 溶液对 HZSM-5 分子筛进行离子交换,得到的 K<sub>OH</sub>ZSM-5,分别标记为 K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.05)、K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.10)、K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.15)、K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.20)、K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.25),等体积浸渍法制备的催化剂记作 Cat.4(X,X=0.05、0.10、0.15、0.20、0.25)。

改性前后的分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 6 所示。



1—K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.05);2—K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.1);  
3—K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.15);4—K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.2);  
5—K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.25)

图 6 载体的吸附-脱附等温线

由图 6 可以看出,不同浓度 KOH 溶液对 ZSM-5 分子筛进行改性后均属于 H3 型,进一步证实改性溶液 KOH 对分子筛有扩孔作用。

改性前后分子筛的电镜图如图 7 所示。

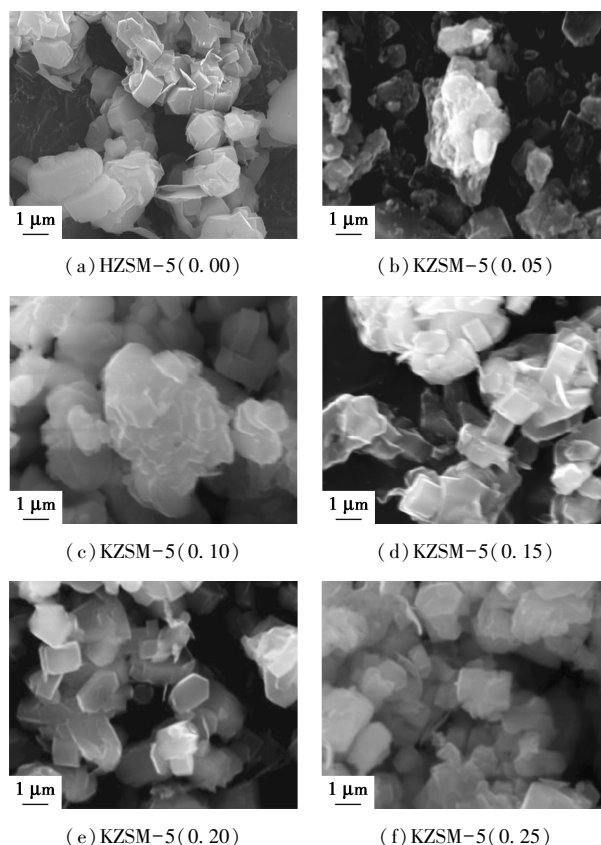


图 7 不同浓度碱溶液改性载体的 SEM 图

由图 7 可以看出,分子筛均为不规则的片层结构,与吸附-脱附等温线所反映的结果一致,说明作为载体的分子筛孔隙结构均为片层狭缝。并且 ZSM-5 边界明显,晶体形貌保持完好,与 XRD 表征结果相符。因此,经 KOH 溶液处理的 ZSM-5 保持原有基本晶体结构。

载体的比表面积和孔径分布如表 4 所示

表 4 载体的比表面积和孔径分布

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
HZSM-5(0.00)	425.965	3.409
K <sub>OH</sub> ZSM-5(0.05)	267.865	12.301
K <sub>OH</sub> ZSM-5(0.10)	89.909	17.452
K <sub>OH</sub> ZSM-5(0.15)	119.943	17.792
K <sub>OH</sub> ZSM-5(0.20)	69.655	17.822
K <sub>OH</sub> ZSM-5(0.25)	249.744	12.297

由表 4 中可以看出,改性后的载体孔径均有不同程度的增大,比表面积不同程度的减小,其中 0.1~0.2 mol/L KOH 溶液改性的载体孔径变化较大,均达到了 17 nm 左右。KOH 浓度较低(<0.10 mol/L)时,主要脱除无定型物质,疏通分子筛的孔道,介孔开始生成,随着碱处理程度加剧(0.10~

0.20 mol/L), 骨架硅开始被溶解。同时, 沉积的硅物种溶解到碱溶液中, 从而生成更多的介孔; 当处理浓度达到 0.25 mol/L 后, KOH 溶液对分子筛孔结构的影响趋于稳定, 但是更多脱除的物种不能及时溶解, 粘附在孔道壁上甚至堵塞孔道, 导致孔径减小。

催化剂的 TPR 分析如图 8 所示。

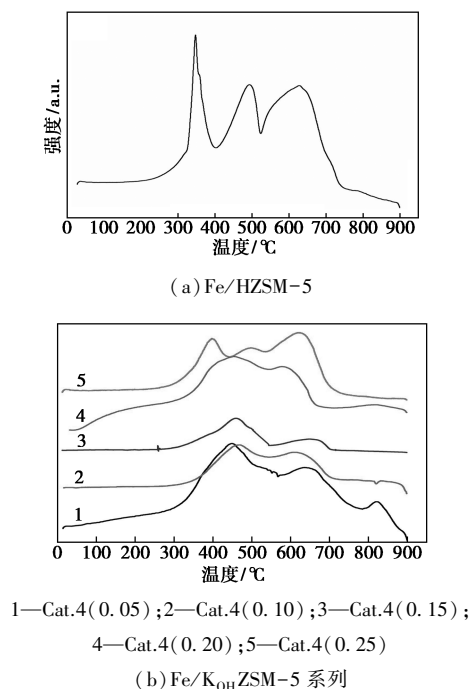


图 8 催化剂的 TPR

由图 8(a) 中可以看出, 原 ZSM-5 分子筛作载体时, 氧化铁的还原过程为:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ; 而从图 8(b) 中可以看出, Fe/K<sub>OH</sub>ZSM-5 系列催化剂的 TPR 除 Fe/K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.25) 外, 其余均为 2 个还原峰, 说明改性后的催化剂除 Fe/K<sub>OH</sub>ZSM-5(0.25) 外, 其他更易还原。

在相同条件下对催化剂 K<sub>OH</sub>ZSM-5 系列进行性能评价, 结果如表 5 所示。

表 5 不同 KOH 溶液浓度改性分子筛对催化性能的影响

样品	Cat.1	Cat.4 (0.05)	Cat.4 (0.1)	Cat.4 (0.15)	Cat.4 (0.2)	Cat.4 (0.25)
CO 转化率/%	33.42	78.06	81.84	81.53	81.02	88.84
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> ~C <sub>4</sub> <sup>-</sup> 选择性/%	11.6	33.26	49.67	49.35	49.35	34.14

从表 5 中可以看出, 改性后的催化剂活性随改性溶液 KOH 浓度的增加先升高后降低, 对照表 4 分子筛孔径从 12 nm 增加至 17 nm 后减小到 12 nm, KOH 溶液浓度为 0.10~0.20 mol/L 时对催化剂改性效果好。尤其 KOH 溶液浓度为 0.1 mol/L 时, 改

性后的 Cat.4 催化剂的烯烃的选择性和产率最高, 分别为 49.67% 和 40.65%。催化反应的选择性常取决于分子与孔径的相对大小<sup>[16]</sup>, 0.25 mol/L KOH 溶液对分子筛改性后孔径较小, 生成的烯烃产物不能及时扩散出分子筛, 在孔道内与氢气发生二次反应生成烷烃, 从而导致 CO 转化率增高, 但烯烃的选择性和产率下降。

### 3 结论

通过 Na/K 溶液对 ZSM-5 分子筛进行改性, 考察其在合成气制低碳烯烃过程中对 CO 转化率及低碳烯烃选择性的影响。结论如下:

(1) 碱金属 Na 和 K 对 ZSM-5 的改性没有破坏分子筛的晶型及活性组分 Fe 的赋存形态。改性后的催化剂易于还原, 活性组分和载体间的相互作用降低甚至消失, 提高 CO 的转化率、烯烃选择性和收率, 且提高程度与碱金属活性成正比。

(2) KOH 溶液对分子筛 ZSM-5 虽有扩孔作用, 但未破坏分子筛的晶型, 同样不改变催化剂活性组分的存在状态。因改性使载体孔径变大, 利于原料气在催化剂的内部扩散, 同时产物烯烃可及时析出, 避免二次反应生成烷烃。

(3) 随着 KOH 溶液浓度的升高, 催化性能呈先升高后降低趋势。在浓度为 0.1 mol/L 时, CO 的转化率及烯烃的选择性、产率高达 81.84%、49.67% 和 40.65%。

### 参考文献

- [1] 陈明. ZSM-5 分子筛合成新工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [2] 朱志荣. ZSM-5 分子筛择形功能的化学修饰及其对二甲苯催化合成的研究[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2006.
- [3] 王伟刚, 张四方. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O/ZSM-5 催化剂催化合成气直接制低碳烯烃的研究[J]. 化工管理, 2014, (12): 99-99.
- [4] 沈兴. 铁基分子筛负载型催化剂上的合成气直接制取低碳烯烃反应[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2009.
- [5] 王迪. 新型 Fe 基费托合成制低碳烯烃催化剂的精细调控与机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [6] 焦祖凯, 朱连勋, 孙锦昌, 等. 合成气直接制低碳烯烃铁基催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2013, 21(7): 10-13.
- [7] 徐龙旸, 陈国权, 蔡光宇, 等. 合成气在铁锰/沸石催化剂上合成低碳烯烃的研究——II. 碱改性 ZSM-5 担载 Fe-MnO 催化剂反应性能的考察[J]. 催化学报, 1990, (5): 379-385.

(下转第 136 页)

时材料的封堵能力最强,矿化度在 20 000 mg/L 附近时材料的封堵能力最好。

### 3 结论

(1) 利用正交实验法对高温水平井环空化学封堵器材料进行筛选,确定体系的骨架材料为淀粉,接枝单体为丙烯酰胺,引发剂为固态  $H_2O_2$ ,触变剂为钛-三乙醇胺螯合物,交联剂为  $N,N$ -亚甲基双丙烯酰胺。

(2) 在温度为 120℃ 的条件下,反应物淀粉质量分数为 30%、接枝单体丙烯酰胺质量分数为 30%、引发剂固态  $H_2O_2$  质量分数为 0.05%、触变剂钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%、交联剂  $N,N$ -亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 0.08% 时,ACP 材料的成胶时间为 2~8 h 可控。

(3) 运用储能模量与恢复时间的关系方程和幂律流体方程对材料的触变性能进行评价,得到  $c = 1.0415$ ,  $m = 0.1897$ ,与行业标准  $c \geq 0.7145$  相比,证明该耐高温 ACP 体系的触变性能良好。

(4) 环形填砂管封堵性能测试实验表明,当温度在 120~130℃ 时,材料的封堵能力最强;矿化度在 20 000 mg/L 附近时,材料的封堵能力最好。

### 参考文献

- [1] 周德华,葛家理.应用等值渗流阻力法建立面积井网水平井产能方程[J].石油实验地质,2004,26(6):594-596.
- [2] 周义博,刘卫东,孙灵辉,等.大庆致密油藏水驱可动性研究[J].中国科技论文,2018,13(21):2493-2498.
- [3] 胡国胜,尚会建,李明,等.聚乙烯醇生产过程中节能降耗的探讨[J].现代化工,2009,29(S1):280-282.
- [4] 毕刚,李根生,屈展,等.水力喷射径向水平井钻井水力参数计算及优选方法[J].西安石油大学学报(自然科学版),2018,33(5):76-82.
- [5] 史吉辉,李庆超,李强,等.页岩气水平井分段压裂簇间形态干扰规律分析[J].中国科技论文,2018,13(21):2447-2452.
- [6] 宋芳,高珊,吕团结,等.2-乙基己基葡糖苷的合成及其性能测试[J].现代化工,2019,39(4):170-173.
- [7] 杨昌华,王斌,董俊艳,等.耐高温抗盐水平井封堵体系研究与应用[J].油田化学,2016,33(4):648-652.
- [8] 龙隆,李亚军,宫厚健,等.基于油藏工程方法的低渗透油藏合理注采系统研究[J].中国科技论文,2016,11(15):1687-1692.
- [9] 杨长春.高温高盐油藏水平井深部吞吐-堵水方法研究[D].北京:中国石油大学(北京),2017.
- [10] 钟辉高,吴壮坤,张文正.苏北凹陷汉庄油田出砂机理研究及防砂工艺优选[J].钻采工艺,2006,(5):69-72,140-141.
- [11] 何磊.水平井环空化学封隔定位堵水剂的合成及性能评价[D].荆州:长江大学,2016.
- [12] 柴莉娜,张广成,孙伟民,等.淀粉接枝丙烯酰胺的合成及其絮凝性能的研究[J].应用化工,2009,38(9):1313-1316.
- [13] 张玉平,叶彦春,郭燕文,等.耐高温抗盐型丙烯酰胺共聚物的研究进展[J].应用化工,2005,(10):11-13.
- [14] Shrvan K, Ashok K, Milkha S. Effect of conservation agriculture practices on physical, chemical and biological attributes of soil health under soybean-rapeseed rotation[J].Agricultural Research, 2016,5(2):145-161.
- [15] Bartosek M, Mennella A, Lockhart T P, et al. Polymer gels for conformance treatments: Propagation of Cr(III) crosslinking complexes in porous media[J].Spe/doi Improved Oil Recovery Symposium, 1994,82(28):466-498.
- [16] Ibragimov A I, Baganova M N, Nekrasov A A, et al. Domain decomposition methods and their application to modeling of the performance of horizontal and slanting wells in the anisotropic reservoirs [C]//SPE Reservoir Simulation Symposium, 1999.
- [17] 贾春草,穆晓蕾,刘希,等.高效液相色谱法测定 AMPS/AM 二元共聚物中残余微量单体含量[J].石油化工,2013,42(7):807-810.
- [18] 边晓彤,李海花,张利辉,等.三元阳离子淀粉絮凝剂的合成[J].现代化工,2018,38(1):62-66,68.
- [19] 蒲万芬,杜代军,任豪,等.双尾型丙烯酰胺类疏水缔合聚合物的合成与性能评价[J].现代化工,2016,36(4):117-120,122.
- [20] 孙琳,张兰,蒲万芬,等.双尾疏水缔合聚合物弱凝胶成胶性能影响因素分析[J].现代化工,2016,36(11):102-106. ■

(上接第 130 页)

- [8] 潘红艳,史永永,刘秀娟,等.金属离子改性 ZSM-5 分子筛催化甲醇制烯烃性能研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2015,40(5):9-13,65.
- [9] 赵岑,刘冬梅,魏民,等.多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及催化噻吩烷基化性能研究[J].燃料化学学报,2013,41(10):1256-1261.
- [10] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems-with special reference to the determination of surface area and porosity [J].Pure & Applied Chemistry, 1985,57(4):603-619.
- [11] 辛勤,罗孟飞.现代催化研究方法[M].北京:科学出版社,2009.
- [12] 李建军,甘玉花,王伟明,等.碱处理法改性 ZSM-5 分子筛催化

苯与乙醇烷基化制乙苯[J].厦门大学学报(自然版),2012,51(5):882-887.

- [13] 赵沛,郭培民,张殿伟.低温非平衡条件下氧化铁还原顺序研究[J].钢铁,2006,41(8):12-15.
- [14] 张皓荐.Zr,K 改性费托合成铁基催化剂的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [15] Ngantsoue-Hoc W, Zhang Y, O'Brien R J, et al. Fischer-tropsch synthesis: Activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts[J].Applied Catalysis A General, 2002,236(1-2):77-89.
- [16] 黄仲涛,耿建铭.工业催化.第 3 版[M].北京:化学工业出版社,2014. ■