

超支化多级 Rh 纳米枝晶的合成及其 高效催化硝基苯加氢的研究

方园,张明明,陆颖,赵燕熹,黄涛*

(中南民族大学,催化转化与能源材料化学教育部重点实验室,
催化材料科学湖北省重点实验室,湖北武汉430074)

摘要:为提高金属 Rh 纳米颗粒的催化性能,采用微波辅助加热法,以乙酰丙酮铑[$\text{Rh}(\text{acac})_3$]为前驱体、三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂、KI 和正丁胺(BA)为复合形貌控制剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,控制合成 Rh 纳米颗粒的形貌,并考察其催化硝基苯加氢的性能。结果表明,微波辐照 80 s 可成功制得形貌单一的超支化多级 Rh 纳米晶;反应体系中,最适宜 $n[\text{Rh}(\text{acac})_3]:n(\text{PVP}):n(\text{KI}):n(\text{BA})$ 为 1:10:10:0.075;所制备的超支化多级 Rh 纳米晶催化硝基苯加氢,在 50℃、0.5 MPa 的 H_2 压力下反应 4 h,硝基苯转化率为 100%,苯胺选择性为 99.9%,重复使用 5 次催化效率不变。可见,采用微波法可快速合成超支化多级 Rh 纳米晶,且所合成的超支化多级 Rh 纳米晶表现出高的催化活性、选择性和良好的重复使用性。

关键词:铑;纳米枝晶;微波;硝基苯;加氢

中图分类号:TB383

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0099-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.023

Synthesis of hyperbranched hierarchical Rh nanodendrite and study on its high performance for catalytic hydrogenation of nitrobenzene

FANG Yuan, ZHANG Ming-ming, LU Ying, ZHAO Yan-xi, HUANG Tao*

(Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of the Ministry of Education & Hubei Provincial
Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: To gain a higher catalytic performance, Rh nanoparticles with a definite morphology are synthesized with $\text{Rh}(\text{acac})_3$ as a precursor, tetraethylene glycol (TEG) as both a solvent and a reducing agent, KI and n-butyl amine (BA) as morphology-controlling agents, and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizer by means of microwave-assisted heating method. The catalytic performance of the prepared Rh nanoparticles for the hydrogenation of nitrobenzene is investigated. The results demonstrate that hyperbranched hierarchical Rh nanodendrites with a uniform morphology are prepared successfully under microwave irradiation for 80 s in a reaction system with an optimal $n(\text{Rh}(\text{acac})_3):n(\text{PVP}):n(\text{KI}):n(\text{BA})$ of 1:10:10:0.075. Nitrobenzene is hydrogenated over the as-prepared hyperbranched hierarchical Rh nanodendrites at 50℃ and 0.5 MPa H_2 for 4 h, which delivers a 100% conversion of nitrobenzene and a 99.9% selectivity of aniline. The catalytic efficiency of the nanodendrites remains unchanged after 5 times of reuse. It can be seen that the hyperbranched hierarchical Rh nanodendrites can be synthesized rapidly by microwave method, and shows high catalytic activity, selectivity and good reusability.

Key words: rhodium; nanodendrite; microwave; nitrobenzene; hydrogenation

铂族金属是许多化学反应的良好金属催化剂,其在试剂应用中的优异催化性能至今仍难以被替代。为进一步提高其催化效率、降低使用成本,铂族金属在纳米尺度的粒径和形貌的精准控制成为人们关注的焦点^[1]。金属纳米簇的形貌调控是研究其催化性能的基础。迄今为止,有关铂族金属纳米簇的形貌控制合成已取得较大进展,已经成功合成了许多不同形貌的铂族金属纳米颗粒。不同形貌的铂

族金属纳米颗粒的表面晶面组成也不尽相同,为研究铂族金属纳米簇的形貌与其催化性能间的构效关系奠定了基础。近年来,一些非常规多面体纳米晶倍受关注,如具有凹面、多枝或多级结构的贵金属纳米晶,由于其具有较多的尖角、棱边、晶面及表面缺陷等而呈现出显著增强的催化活性和选择性,且具有明显的形貌相关性。

Rh 作为重要的铂族金属之一,由于其良好的电

收稿日期:2020-01-18;修回日期:2020-03-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21273289)

作者简介:方园(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米材料的研究,1395716696@qq.com;黄涛(1966-),男,博士,教授,主要从事纳米材料与纳米催化的研究,通讯联系人,huangt208@163.com。

子传输能力及高催化活性和选择性,常被用作典型催化剂应用于加氢还原^[2-5]、氢甲酰化^[6-9]、氮氧化物还原^[10]、CO 氧化^[11-13]、交叉耦合^[14-16]、燃料电池^[17]等化学反应中;此外,Rh 具有较高的熔点,对酸、碱有很强的抵抗力。然而,纳米 Rh 尽管比许多其他催化活性金属更稳定,但由于纳米粒子的高表面自由能而表现出较高的热力学不稳定性。近年来,人们采用不同方法合成得到多种形貌的 Rh 纳米颗粒,如纳米片^[18-20]、花瓣状^[21]、星状^[22]、多足状^[23-25]和多角枝状纳米晶^[26-28]等。这些 Rh 纳米颗粒以其独特的结构增加了比表面积,提高了材料的原子利用率,因而极大提高了其催化活性和稳定性。已有的研究表明,多枝状或超支化 Rh 纳米结构催化性能显著增强^[26-28]。但是,Rh 纳米材料的性能及宏量制备至今仍是制约其实际应用的主要瓶颈。

笔者将微波辅助应用于 Rh 纳米材料的合成中,以乙酰丙酮铱 $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ 为金属前驱体,三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂,适量 KI 和正丁胺(BA)为复合形貌控制剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,微波加热一步快速合成得到形貌单一、尺寸均匀、大小可控的超支化多级 Rh 纳米枝晶,并利用 TEM、SEM、XRD 和 XPS 等技术对产物结构进行了表征,将其应用于硝基苯的氢化反应,研究其催化活性和选择性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ (Rh 质量分数 $\geq 25.2\%$,纯度 $\geq 97\%$),昆明贵研新材料科技有限公司生产;三缩四乙二醇(TEG),Acros 公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w = 30\ 000$)、正丁胺、KI、丙酮、无水乙醇、甲醇、硝基苯、乙苯,国药集团化学试剂有限公司生产;所有试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。

FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜;SU8010 型扫描电子显微镜;Bruker D8 型 X-射线粉末衍射仪;VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪;格兰仕微波炉;Xiangyi H-1650 型台式离心机;WCGF-25 高压反应釜(西安太康仪器设备有限公司生产);GC-2010plus 气相色谱仪(岛津生产)。

1.2 超支化多级 Rh 纳米枝晶的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中依次加入 0.8 mL 0.05 mol/L $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 的 TEG 溶液、0.4 mL 1.0 mol/L

PVP 的 TEG 溶液和 0.4 mL 1.0 mol/L KI 的 TEG 溶液,搅拌 30 min 后,依次加入 0.3 mL BA 和 8.1 mL TEG,使总体积为 10 mL,其中, $n[\text{Rh}(\text{acac})_3] : n(\text{PVP}) : n(\text{KI}) : n(\text{BA})$ 为 1:10:10:0.075。混合溶液室温搅拌 2 h 后,将其放入改装过的微波炉中,以 720 W 的功率反应 80 s;停止加热,冷却至室温,得到棕黑色溶液。以 9 000 r/min 的转速进行离心分离,分离出的沉淀用乙醇-水混合溶剂交替洗涤 4~5 次,得到黑色产物;最后将产物均匀分散到适量乙醇中,用于测试和表征。

1.3 超支化多级 Rh 纳米枝晶的表征

通过毛细管法取上述产物的分散液制样,并进行 TEM 和 STEM 测试(操作电压为 200 kV)。将乙醇分散液缓慢滴涂在玻片上,红外灯烤干,利用 XRD 和 XPS 对其进行测试。将上述产物用乙醇和水交替反复洗涤 10 次后用适量乙醇分散,将分散液滴涂在硅片上制样,并进行 SEM 测试(操作电压为 20 kV)。

1.4 硝基苯的催化氢化

在聚四氟内衬不锈钢高压反应釜中进行硝基苯的加氢还原反应。将一定量超支化多级 Rh 纳米枝晶催化剂(摩尔分数为 0.58%)、10 mL 甲醇和 1 mmol 硝基苯加入反应釜中,搅拌使催化剂呈胶体分散状态;通 H_2 置换 5 次排除空气,然后 H_2 加压至 0.5 MPa,最后在 50℃ 下以 1 000 r/min 的转速磁力搅拌反应 4 h;反应结束后,立刻排气取出,以乙苯为内标,对产物进行气相色谱分析。气相色谱分析条件:进样口温度为 220℃,检测器温度为 250℃,柱温为 50℃,分流比为 10:1,1 μL 进样检测分析,30 m \times 0.25 mm Rtx-5 型色谱柱,氢火焰检测器。

2 结果与讨论

2.1 TEM 和 SEM 表征

所制 Rh 纳米颗粒的 TEM 照片如图 1 所示。由图 1(a)~图 1(c)可以看出,所得到的纳米颗粒呈超支化多枝状球形分布的簇状结构,组成 Rh 纳米颗粒的单枝结构呈节肢状多级生长特征,形貌单一,如图 1(c)中插图所示。单枝平均长度约 80 nm,且末端尖锐,中心处相对较粗,纳米枝均由中心向周围放射性生长,而非组装结构。由图 1(d)可以看出,纳米枝表面晶面主要由(111)晶面组成。

产物的 SEM 测试结果如图 2 所示(插图 of 单枝多级结构局部特征模型)。由图 2 中可以看出,微

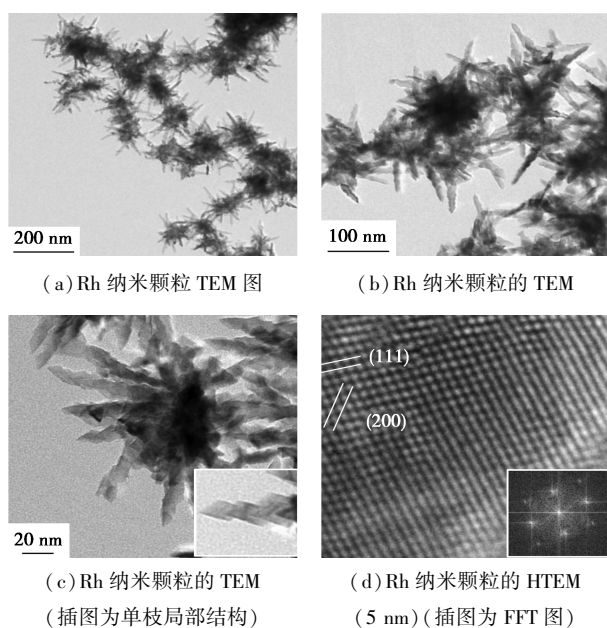


图1 Rh 纳米颗粒的 TEM 和 HRTEM 照片

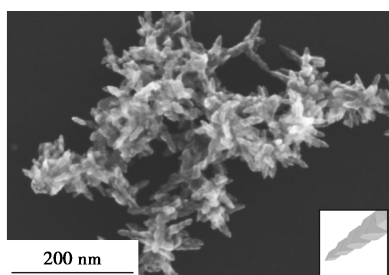


图2 Rh 纳米颗粒的 SEM 照片

波辐照 80 s 可以快速制备形貌单一的超支化多级 Rh 纳米枝晶。

2.2 超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XRD 分析

超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 2θ 位于 41.30° 、 48.05° 、 70.05° 、 84.66° 的衍射峰分别对应于 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 且 (111) 衍射峰较窄, 与金属 Rh 标准衍射峰 (JPCD No. 05-0685) 一致。可见, 所合成的超支化多级 Rh 纳米枝晶为面心立方 (fcc) 结构, 且具有良好的结晶度。

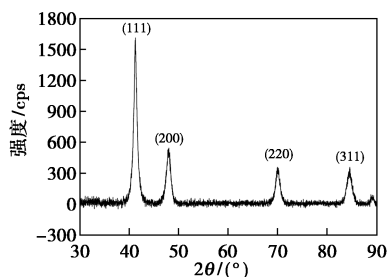


图3 超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XRD 谱图

2.3 超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XPS 分析

超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XPS 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, $Rh3d_{3/2}$ 、 $Rh3d_{5/2}$ 的电子结合能分别为 312.45 eV 和 307.70 eV, 峰间距为 4.75 eV, 电子结合能与金属 Rh 的文献值 (311.75 eV, 307.0 eV) 相吻合^[29]。可见, 所制备的超支化多级 Rh 纳米枝晶表面原子主要由零价 Rh 原子组成。

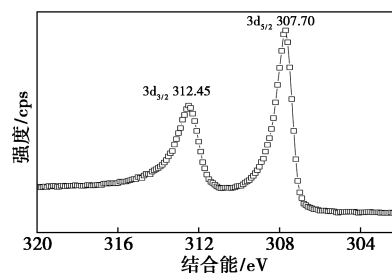


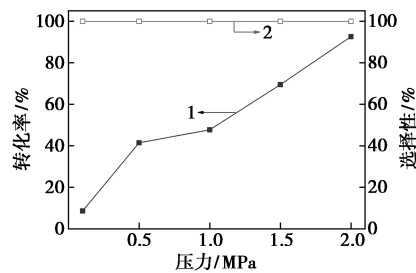
图4 超支化多级 Rh 纳米枝晶的 XPS 谱图

2.4 反应温度对硝基苯氢化的影响

通常情况下升高温度催化反应速率加快。保持 H_2 压力为 0.5 MPa, 以制备的超支化多级 Rh 纳米晶为硝基苯加氢催化剂, 在不同温度下反应 2 h, 结果表明, 室温 ($25^\circ C$) 下硝基苯转化率为 6.8%; $40^\circ C$ 下转化率为 22.3%; $50^\circ C$ 下转化率升至 47.7%, 且选择性均为 99.9% 以上。随着温度升高, 转化率逐渐增大; 继续升高温度, 转化率会进一步提高, 但选择性会有所降低。为使该反应在尽量温和的条件下进行并保持高转化率和选择性, 将反应温度设定为 $50^\circ C$ 。

2.5 氢气压力对硝基苯氢化的影响

H_2 压力对硝基苯加氢反应的转化率和选择性有显著影响。保持温度为 $50^\circ C$ 下反应 2 h, 不同 H_2 压力下所制备的超支化多级 Rh 纳米晶催化硝基苯加氢反应结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 随着 H_2 压力的升高, 硝基苯转化率增大, 苯胺选择性均保持在 99.9% 以上。当 H_2 压力为 0.1 MPa 时, 转化率较低, 约为 8.6%; 当 H_2 压力为 0.5 MPa 和



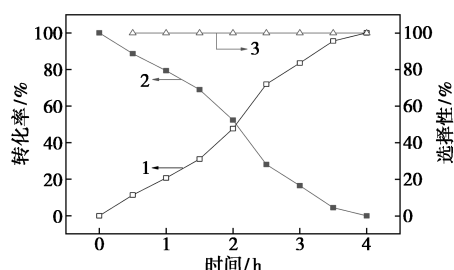
1—转化率; 2—选择性

图5 H_2 压力对硝基苯催化加氢的影响

1.0 MPa 时,转化率分别为 41.5% 和 47.7%;当 H₂ 压力增大到 2 MPa 时,转化率达到 92.5%。但是, H₂ 压力过大,对设备要求提高。因此,实际应用中尽可能采用相对较低的氢压。

2.6 反应时间对硝基苯氢化的影响

在反应温度为 50℃、H₂ 压力为 0.5 MPa 时,考察了反应时间对超支化多级 Rh 纳米晶在较温和的条件下对硝基苯氢化的催化效率,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着反应时间的延长,硝基苯转化率提高。虽然在该条件下反应 2 h 转化率只有 47.7%,但是,当反应进行到 4 h 时,转化率达到 100%,且苯胺选择性始终保持在 99.9% 以上,未检测到其他产物。因此,在该条件下反应 4 h,可以实现硝基苯氢化的高转化率和高选择性。



1—转化率;2—剩余硝基苯;3—选择性

图 6 反应时间对硝基苯催化氢化的影响

2.7 催化剂重复使用效果

在实际应用中,金属胶体纳米催化剂的重复使用性十分重要。所制备的超支化多级 Rh 纳米晶催化硝基苯氢化重复使用效果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,催化剂重复使用 5 次,硝基苯转化率保持在 100%,苯胺选择性达 99.9% 以上。可见,所制备的超支化多级 Rh 纳米晶在催化硝基苯氢化反应中不仅具有高的催化活性和选择性,而且保持良好的重复使用性和稳定性。

表 1 超支化多级 Rh 纳米晶催化剂重复使用效果

重复次数	硝基苯转化率/%	苯胺选择性/%
1	100	99.9
2	100	99.9
3	100	99.9
4	100	99.9
5	100	99.9

反应条件: H₂ 压力 0.5 MPa, 反应温度 50℃, 反应时间 4 h。

3 结论

采用微波加热法,以 Rh(acac)₃ 为前驱体,TEG

为溶剂和还原剂,适量 KI 和正丁胺(BA)为复合形貌控制剂,PVP 为稳定剂, $n[\text{Rh}(\text{acac})_3]:n(\text{PVP}):n(\text{KI}):n(\text{BA})$ 为 1:10:10:0.075,微波 720 W 辐照 80 s,利用一步快速制备了形貌单一的超支化多级 Rh 纳米晶。利用制备的超支化多级 Rh 纳米晶催化硝基苯加氢,在 50℃、0.5 MPa 的 H₂ 压力下反应 4 h,硝基苯转化率为 100%,苯胺选择性为 99.9%,表现出高的催化活性、选择性和良好的重复使用性。

参考文献

- [1] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. Chem Rev, 2005, 105 (4): 1025-1102.
- [2] Mu X D, Meng J X, Li Z C, et al. Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: Long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127 (27): 9694-9695.
- [3] Dykeman R R, Yan N, Scopelliti R, et al. Enhanced rate of arene hydrogenation with imidazolium functionalized bipyridine stabilized rhodium nanoparticle catalysts [J]. Inorg Chem, 2011, 50 (3): 717-719.
- [4] Quek X Y, Guan Y J, Hensen E J M. Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles [J]. Catal Today, 2012, 183 (1): 72-78.
- [5] Park K H, Jang K, Kim H J, et al. Nearmonodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: The shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes [J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46 (7): 1152-1155.
- [6] Hou C, Zhao G F, Ji Y J, et al. Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8 [J]. Nano Res, 2014, 7 (9): 1364-1369.
- [7] Sun Z, Wang Y H, Niu M M, et al. Poly(ethylene glycol)-stabilized Rh nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydroformylation of olefins [J]. Catal Commun, 2012, 27 (19): 78-82.
- [8] Xie S, Liu X Y, Xia Y. Shape-controlled syntheses of rhodium nanocrystals for the enhancement of their catalytic properties [J]. Nano Res, 2015, 8 (1): 82-96.
- [9] Duan H, Yan N, Yu R, et al. Ultrathin rhodium nanosheets [J]. Nat Commun, 2014, 5: 3093-3100.
- [10] Jiang B, Li C, Dag O, et al. Mesoporous metallic rhodium nanoparticles [J]. Nat Commun, 2017, 8: 15581.
- [11] Hou C, Zhu J, Liu C, et al. Formaldehyde-assisted synthesis of ultrathin Rh nanosheets for applications in CO oxidation [J]. CrystEngComm, 2013, 15 (31): 6127-6130.
- [12] Zhang Y W, Grass M E, Huang W Y, et al. Seedless polyol synthesis and CO oxidation activity of monodisperse (111)- and (100)-oriented rhodium nanocrystals in sub-10 nm sizes [J]. Langmuir, 2010, 26 (21): 16463-16468.
- [13] Grass M E, Zhang Y W, Butcher D R, et al. A reactive oxide overla-

- yer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(46): 8893-8896.
- [14] Kanuru V K, Humphrey S M, Kyffin J M W, *et al.* Evidence for heterogeneous Sonogashira coupling of phenylacetylene and iodobenzene catalyzed by well defined rhodium nanoparticles[J]. *Dalton Trans*, 2009, 37(37): 7602-7605.
- [15] Xie S, Lu N, Xie Z, *et al.* Synthesis of Pd-Rh core-frame concave nanocubes and their conversion to Rh cubic nanoframes by selective etching of the Pd core[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(41): 10266-10270.
- [16] Ye W, Kou S, Guo X, *et al.* Controlled synthesis of bimetallic Pd-Rh nanoframes and nanoboxes with high catalytic performances[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9558-9562.
- [17] Yu N F, Tian N, Zhou Z Y, *et al.* Electrochemical synthesis of tetrahedral rhodium nanocrystals with extraordinarily high surface energy and high electrocatalytic activity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(20): 5097-5101.
- [18] Bai J, Xu G R, Xing S H, *et al.* Hydrothermal synthesis and catalytic application of ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(49): 33635-33641.
- [19] Liu H M, Han S H, Zhao Y, *et al.* Surfactant-free atomically ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies for efficient nitrogen electroreduction[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(7): 3211-3217.
- [20] Zhao L, Xu C, Su H, *et al.* Single-crystalline rhodium nanosheets with atomic thickness[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(6): 1500-1505.
- [21] Jiang Y, Su J, Yang Y, *et al.* A facile surfactant-free synthesis of Rh flower-like nanostructures constructed from ultrathin nanosheets and their enhanced catalytic properties[J]. *Nano Res*, 2016, 9(3): 849-856.
- [22] Zhang H, Xia X, Li W, *et al.* Facile synthesis of five-fold twinned starfish-like rhodium nanocrystals by eliminating oxidative etching with a chloride-free precursor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(31): 5296-5300.
- [23] Hoefelmeyer J D, Niesz K, Somorja G A, *et al.* Radial anisotropic growth of rhodium nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2005, 5(3): 435-438.
- [24] Zetsu N, McLellan J M, Wiley B, *et al.* Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods and their use as substrates for surface-enhanced raman scattering[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(8): 1288-1292.
- [25] Humphrey S M, Grass M E, Habas S E, *et al.* Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(3): 785-790.
- [26] Kang Y, Li F, Li, *et al.* Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium[J]. *Nano Res*, 2016, 9(12): 3893-3902.
- [27] Zhang J, Chen M, Chen J, *et al.* Synthesis of single-crystal hyperbranched rhodium nanoplates with remarkable catalytic properties[J]. *Sci China Mater*, 2017, 60(8): 685-696.
- [28] Kim H, Khi N T, Yoon J, *et al.* Fabrication of hierarchical Rh nanostructures by understanding the growth kinetics of facet-controlled Rh nanocrystals[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(22): 2225-2227.
- [29] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer Co: Eden Prairie M N, 1992. ■

(上接第98页)

制备成为一种乳液型解堵液体系。该体系对复合垢静态解除率可达80%以上,通过填砂管驱替实验渗透率可恢复91.22%,且具有腐蚀率低、闪点低、安全性好等优点。

参考文献

- [1] 李凤.稠油油田注聚井解堵方法研究[D].成都:西南石油大学,2017.
- [2] 金亚杰.国外聚合物驱油技术研究及应用现状[J].非常规油气,2017,4(1):116-122.
- [3] 宋爱莉,孙林,刘春祥,等.BHJ3-D注聚井解堵剂效果评价与应用[J].钻采工艺,2011,34(1):76-79.
- [4] Shaw R A, Stright D H. Performance of the taber south polymer flood[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1977, 16(1): 326-332.
- [5] 郑俊德,张英志,任华,等.注聚合物井堵塞机理分析及解堵剂研究[J].石油勘探与开发,2004,31(6):109-111.
- [6] Hu G. How to select polymer molecular weight and concentration to avoid blocking in polymer flooding[C]. *Production Enhancement and Cost Optimization Symposium*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017, SPE-189255-MS.
- [7] 陈振.高压注聚井解堵体系的研制与应用[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- [8] 张光焰.国内注聚井堵塞及化学解堵技术研究进展[J].油田化学,2006,23(4):385-374.
- [9] 周万富,赵敏,王鑫,等.注聚井堵塞原因[J].大庆石油学院学报,2004,28(2):40-42.
- [10] 张明,刘光泽,程飞,等.SZ36-1油田稠油储层解堵酸化技术研究[J].非常规油气,2017,4(2):85-90.
- [11] 安坤.注聚合物井新型解堵增注技术研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- [12] 曾明友,赵鹏飞,徐昆,等.稳态ClO₂和酸液协同处理注聚井堵塞的室内研究[J].钻采工艺,2013,36(1):98-101.
- [13] 王亚洲.聚驱井解堵降解剂的优选及性能评价[J].应用化工,2012,41(3):537-538.
- [14] 李平.ZSJ-3型聚合物解堵新技术实验研究[J].石油与天然气化工,2014,43(6):670-674. ■