

# 铂含量对微乳液法负载铂固体超强酸的特性及异构化性能的影响

牛瑞霞<sup>1</sup>, 宋华林<sup>2</sup>, 李 锋<sup>1</sup>, 张娇静<sup>1</sup>, 柳艳修<sup>1</sup>, 石 洋<sup>1</sup>, 宋 华<sup>1</sup>

(1. 东北石油大学石油与天然气化工省高校重点实验室, 黑龙江大庆 163318;  
2. 牡丹江医学院黑龙江省高校肿瘤疾病防治重点实验室, 黑龙江牡丹江 157011)

**摘要:**采用反相微乳液法负载 Pt 制备出一系列 Pt 含量不同的 Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt-SZA) 固体超强酸催化剂, 采用 FT-IR、BET、TPR、TG-DTA、XRD 和 TEM 等手段对催化剂进行表征, 并考察 Pt 含量对正戊烷异构化催化活性的影响。结果表明, 微乳液法制备的 Pt-SZA-0.1 催化剂中 Pt 粒子的粒径为 4.5 nm, 且其粒径分布较为均一, 适量 Pt 的加入可以增加 SZA 催化剂的酸强度, 提高催化剂的比表面积和热稳定性, 降低还原温度; 在反应温度 230 °C、反应压力 2.0 MPa、氢烃摩尔比 4 : 1、质量空速 1.0 h<sup>-1</sup> 时 Pt-SZA-0.1 催化剂的异戊烷产率可达 60.8%, 选择性为 95.2%。

**关键词:** 催化剂; 固体超强酸; 微乳液; 异构化; Pt 含量

**中图分类号:** O 643.3      **文献标志码:** A

## Effect of Pt content on characteristics and isomerization activity of solid superacid catalyst loaded Pt by microemulsion method

NIU Rui-xia<sup>1</sup>, SONG Hua-lin<sup>2</sup>, LI Feng<sup>1</sup>, ZHANG Jiao-jing<sup>1</sup>, LIU Yan-xiu<sup>1</sup>, SHI Yang<sup>1</sup>, SONG Hua<sup>1</sup>

(1. Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;  
2. Key Laboratory of Cancer Prevention and Treatment of Heilongjiang Province, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

**Abstract:** A series of Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt-SZA) solid superacid catalyst were prepared by reverse microemulsion method. The catalysts were characterized by means of FT-IR, BET, TPR, TG-DTA, XRD and TEM, and the effect of the Pt content on the catalytic activity of Pt-SZA for n-pentane isomerization was investigated. The results show that the Pt particle size of Pt-SZA-0.1 prepared by microemulsion method is 4.5 nm, and the particle diameters distribute uniformly. The proper Pt addition to SZA can improve the acid strength, the specific surface area, thermal stability of the catalyst obviously and reduce the reduction temperature. Under the conditions of 230 °C, 2.0 MPa, hydrogen/hydrocarbon molar ratio of 4 : 1 and weight hourly space velocity (WHSV) of 1.0 h<sup>-1</sup>, the isopentane yield and selectivity of Pt-SZA-0.1 can reach 60.8% and 95.2%, respectively.

**Key words:** catalysis; solid superacid; microemulsion; isomerization; Pt content

低温催化轻烃异构化技术在提高汽油辛烷值方面有着重要用途, 将直链烷烃加氢异构生产支链异构烷烃, 能有效利用汽油中原有的 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 组分, 提高汽油辛烷值, 而不增加汽油芳烃含量, 已被成功应用于工业生产<sup>[1-2]</sup>。但已工业化的低温异构化催化剂大多负载卤素, 普遍存在卤素易流失和污染环境的

问题。因此, 开发非卤低温轻烃异构化催化剂已成为当今烷烃异构化研究的技术关键。S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 是继 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 之后发现的一类非卤固体超强酸催化剂, 优点突出。宋华等<sup>[3-4]</sup> 采用浸渍法负载 Pt 制备了 Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体超强酸催化剂, 考察了其异构化性能, 发现负载的活性金属微粒的尺

寸分布较宽,粒径分布不均,活性受到限制<sup>[5]</sup>。若通过控制活性金属颗粒制成均一的纳米级颗粒,即可明显改善其催化性能,获得特殊性能<sup>[6]</sup>。宋华等<sup>[7]</sup>采用微乳液法制备超细 Pt 粒子<sup>[7]</sup>,将其负载于  $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ ,并考察了微乳液法和浸渍法负载 Pt 制备的固体超强酸催化剂的异构化性能。笔者在此基础上,研究 Pt 含量对反相微乳液法制备的  $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  固体超强酸的物理特性和催化正戊烷异构化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料及试剂

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (上海润捷化学试剂有限公司),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (天津市纵横化工试剂分公司),  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (沈阳市金科试剂厂),过硫酸铵(沈阳市华东试剂厂),正戊烷(沈阳市华东试剂厂),  $HNO_3$  (哈尔滨市化工试剂厂),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) (天津市科密欧化学试剂公司),正丁醇(沈阳市华东试剂厂),环己烷(天津市巨星圣源化学试剂公司),以上均为分析纯;浓氨水(哈尔滨市化工试剂厂),质量分数为 25%。

### 1.2 催化剂表征仪器

Tensor 27 傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 光谱仪器公司,扫描范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , KBr 压片法); ASAP2400 静态吸附仪(美国 Micromeritics 公司,样品在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ Pa}$  下预处理 4 h); DuPont 2100 型热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司,空气环境,升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,样品重量为  $0.2000 \text{ g}$ ); Chem-BET3000 化学吸附仪(美国 Quantachrome 公司,热导池检测器,气体流速  $20 \text{ mL}/\text{min}$ ,升温速度  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ); D/max-2200X 射线衍射仪(日本理学公司, Cu 靶,  $K\alpha$  线,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ); JEM-1010 透射电镜(TEM,日本电子株式会社,样品与乙醇混合后涂于碳栅极进行测定)。

### 1.3 催化剂的制备

参照文献[3]中制得 2.5%  $Al_2O_3$  的  $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  催化剂,记为 SZA;将一定量  $N_2H_4 \cdot H_2O$  滴加至自制的  $H_2PtCl_6$  微乳溶液体系(其中  $m_{CTAB} : m_{正丁醇} : m_{环己烷} = 6 : 9 : 35$ ),将  $Pt^{4+}$  还原,直至溶液变为黑色;再加入 SZA 固体粉末,搅拌下加入四氢吡喃进行破乳分离;将固体粉末经洗涤、干燥、挤条,于  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧,制得  $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  催化剂。改变水相中  $H_2PtCl_6$  的浓度,依次制得 Pt 质量分数

分别为 0%、0.05%、0.1%、0.2% 的  $Pt-S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  催化剂,记为 Pt-SZA- $x$ ,其中  $x$  表示 Pt 含量。

### 1.4 催化剂的活性评价

采用高压微反-色谱联合装置进行催化剂活性评价,原料为正戊烷(分析纯)。催化剂用  $H_2$  在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下还原 3 h 后,在  $2.0 \text{ MPa}$ 、氢烃摩尔比 4:1、质量空速  $1.0 \text{ h}^{-1}$  工艺条件下进行正戊烷异构化反应,产物用气相色谱在线分析。

## 2 结果分析

### 2.1 IR 分析

图 1 为不同 Pt 含量的 Pt-SZA-X 催化剂的 IR 谱图。在  $1010$  和  $1076 \text{ cm}^{-1}$  处出现的是双配位基硫酸根离子的 O—S—O 对称伸缩振动峰,在  $1270 \text{ cm}^{-1}$  处则出现了硫酸根离子在脱水条件下的  $O=S=O$

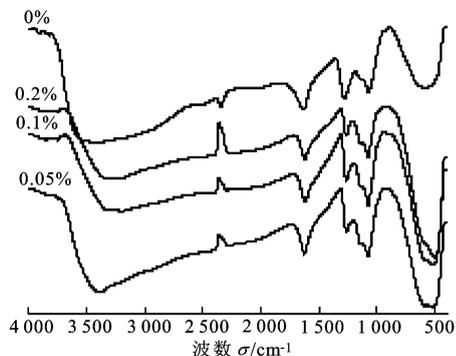


图 1 不同 Pt 含量 Pt-SZA 催化剂的 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of Pt-SZA catalysts impregnated with different Pt contents

反对称伸缩振动峰<sup>[8]</sup>。一般认为固体超强酸的特征峰主要分布在  $1040 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1130 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1200 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,且峰的劈裂程度反映了形成的超强酸的酸强度和表面活性中心的量。比较四条曲线可知,无论 Pt 存在与否,O—S—O 对称伸缩振动峰和  $O=S=O$  反对称伸缩振动峰都会存在,然而加入 Pt 后在  $1076 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的强度明显提高,而  $1270 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的强度明显降低,表明 Pt 能够明显促进 O—S—O 对称伸缩振动峰的形成,而抑制了  $O=S=O$  反对称伸缩振动峰的产生,也可以认为 Pt 的加入促进了  $O=S=O$  向 O—S—O 的转化。由于 Pt 对于 S=O 群的配位作用,增强了催化剂的酸强度<sup>[10]</sup>。研究<sup>[4]</sup>表明,由于 Pt 能够改善对  $O_2$  的吸附性能,从而增强了 S=O 的强度,间接增加了  $Zr^{4+}$  正离子对电子诱导作用,使得接受电子对的 Lewis 酸的酸性变强,因此 Pt 的加入虽然减少了 S=O 的数量但是增大了其强度。从图中

可以看出 Pt-SZA-0.1 的  $1270\text{ cm}^{-1}$  处和  $1076\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的劈裂程度最大,因此可以认为 Pt-SZA-0.1 中 Pt 对于  $\text{S}=\text{O}$  的促进作用最强,形成的酸量与酸强度最大。

## 2.2 BET 表征

不同 Pt 含量 Pt-SZA 催化剂的比表面积和孔结构表征结果见表 1。

表 1 不同 Pt 含量催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure of catalysts with different Pt contents

Pt 质量分数 $w_{\text{Pt}}/\%$	比表面积 $S/$ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径 $d/\text{nm}$	孔体积 $V/$ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
0	95.23	4.36	1.04
0.05	117.52	3.30	0.97
0.1	109.56	3.66	1.00
0.2	93.04	5.22	1.21

由表 1 可知,当 Pt 质量分数在  $0\% \sim 0.05\%$  时,随着 Pt 的加入,催化剂的比表面积增加。这是由于在微乳液法浸渍 Pt 过程中残留的 CTAB 经焙烧后对固体载体的结构产生影响<sup>[11]</sup>,导致  $\text{ZrO}_2$  晶体缺陷的产生和结构的变化,从而增大了催化剂的比表面积。继续增加 Pt 含量,催化剂的比表面积逐渐下降,主要是由于过量 Pt 会阻塞部分孔道,从而造成比 Pt 含量较高导致比表面积的下降。

## 2.3 热重(TG)分析

图 2 为不同 Pt 含量的 Pt-SZA 催化剂的热重分析曲线。以 Pt-SZA-0.1 为例,200 °C 以前对应 TG

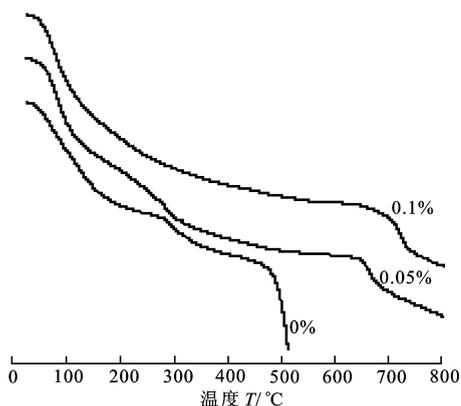


图 2 不同 Pt 含量 Pt-SZA 催化剂的热重分析曲线

Fig. 2 TG curves of Pt-SZA catalyst with different Pt contents

曲线催化剂表面的吸附水和结晶水的蒸发,250 °C 为催化剂表面的 CTAB 的分解,250 ~ 520 °C 为催化剂的脱羟基过程,同时  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  会发生分解,从而生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,520 ~ 620 °C 为金属锆的晶化温度,即至少经过 520 °C 的焙烧才能形成 Zr 的单斜晶相和四方晶

相,650 ~ 770 °C 对应的失重主要是与  $\text{ZrO}_2$  形成超强酸结构酸根的分解,形成  $\text{SO}_2$  气体。

由图 2 可以看出,随着 Pt 含量的增加, $\text{SO}_4^{2-}$  的热稳定性进一步提高。Pt-SZA-0 催化剂在 450 °C 与 Zr 结合的  $\text{SO}_4^{2-}$  就开始发生分解,但此时四方晶型的 Zr 还未形成;与 Pt-SZA-0 相比,Pt-SZA-0.05 和 Pt-SZA-0.1 的  $\text{SO}_4^{2-}$  的分解温度分别为 650、700 °C,说明 Pt 的加入有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  的热稳定,这与 Vijay 等<sup>[12]</sup>的结果一致,表明 Pt 与  $\text{S}=\text{O}$  的配位作用可以增强催化剂的酸强度,同时也能够增加酸位的热稳定性,从而提高催化剂的分解温度。

## 2.4 TPR 分析

图 3 为  $\text{H}_2$  气氛中 100 ~ 800 °C 下不同 Pt 含量催化剂的 TPR 图。Porter 等<sup>[13]</sup>研究了过渡金属阳离子(如 Pt, Pd, Co 等)对以  $\text{SO}_4^{2-}$  为促进剂的固体超强酸催化剂的氧化还原性质的促进作用,认为促

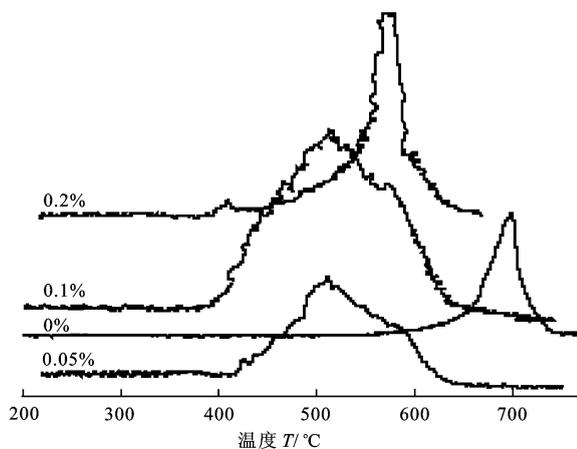


图 3 不同 Pt 含量 Pt-SZA 催化剂的 TPR 图

Fig. 3 TPR spectra of Pt-SZA catalyst with different Pt contents

进剂的作用是增强了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的氧化还原性。还原峰前移可能由氢的溢流所致,因为贵金属 Pt 是吸附活化  $\text{H}_2$  分子和提供 H 的加氢中心<sup>[14]</sup>,氢分子在催化剂上的吸附解离形成质子酸造成氢元素从贵金属溢流至载体相的表面,相当于降低了氢在载体相表面的吸附和解离活化能,因而使催化剂的还原更加容易<sup>[15]</sup>。由图 3 可以看出,Pt-SZA-0 催化剂对应还原温度在 700 °C,而含有 Pt 的 Pt-SZA-X 催化剂还原温度均低于此值。Pt-SZA-0.05 和 Pt-SZA-0.1 的还原温度约为 510 °C,但 Pt-SZA-0.05 还原峰的强度相对 Pt-SZA-0.1 和 Pt-SZA-0.2 要低一些,这是由于 0.05% Pt 催化剂的稳定性低于 0.1% Pt 的,在 650 °C 下焙烧过程中部分酸根发生了分解

(图2)。继续提高至0.2%时,还原温度有所提高(570℃),说明Pt含量过多会导致催化剂活化氢分子的能力减弱。

### 2.5 XRD 分析

图4为载体SZA和催化剂Pt-SZA-0.1的XRD分析谱图。由图4可知,载体SZA和Pt-SZA-0.1催化剂均在 $2\theta \approx 29.9^\circ, 34.2^\circ, 50.1^\circ, 59.6^\circ$ 处出现了明显的四方晶相的特征峰,且其强度较强,表明四方晶相是主相,四方晶相是铂基催化剂具有较高活性的必要条件<sup>[4]</sup>;在 $2\theta \approx 28.4^\circ, 63.2^\circ$ 处出现单斜晶相特征峰,表明有少量的单斜晶相存在于催化剂载体中。XRD谱图中PtO的峰应在 $2\theta \approx 34.8^\circ, 42.5^\circ, 54.9^\circ$ 处出现,Pt-SZA-0.1催化剂XRD谱图中在此处均未出现明显的衍射峰,其原因是Pt含量少,并高度分散于载体表面。载体SZA和催化剂Pt-SZA-0.1的XRD谱图基本没有差别,说明Pt的引入对催化剂的晶型影响不大。

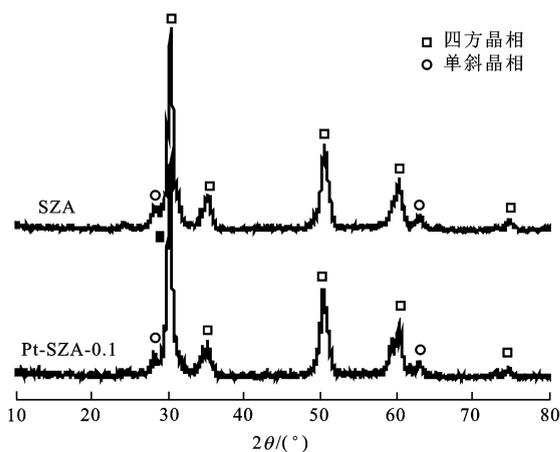


图4 载体SZA和催化剂Pt-SZA-0.1的XRD谱  
Fig.4 XRD spectra of SZA and Pt-SZA-0.1

### 2.6 TEM 表征

为了进一步的考察表面Pt粒子的粒径以及存在状态,对催化剂Pt-SZA-0.1进行TEM表征,结果见图5。由图5看出,浅色部分为载体颗粒,深色部分为Pt颗粒<sup>[7]</sup>,Pt-SZA-0.1催化剂中Pt粒子的粒径为4.5nm,并且其粒径较分布均一。这主要是因为经还原后的Pt粒子表面被CTAB和正丁醇形成的膜包覆,阻碍了粒子聚结,提高了其稳定性。Patricia等<sup>[16]</sup>认为Pt粒子体积越小则其间距也越小,在一定程度上增加了Pt粒子间的相互作用,从而增强了其吸附性能以及亲氧能力。Pt吸附能力的增强,将有利于碳正离子中间体的形成,从而促进异构化反应进行。

### 2.7 异构化反应活性评价

催化剂用H<sub>2</sub>在300℃下还原3h后,在2.0MPa、氢烃摩尔比4:1、质量空速1.0h<sup>-1</sup>不变的工艺条件下考察Pt-SZA催化剂的正戊烷异构化性能,结果见图6。

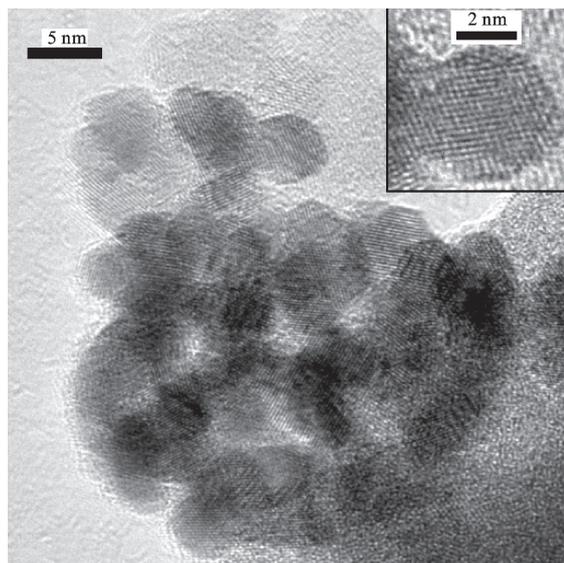


图5 催化剂Pt-SZA-0.1的TEM图  
Fig.5 TEM spectrum of Pt-SZA-0.1

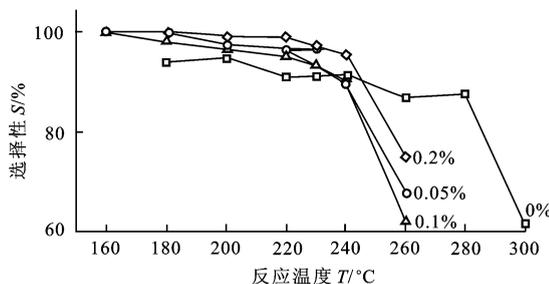
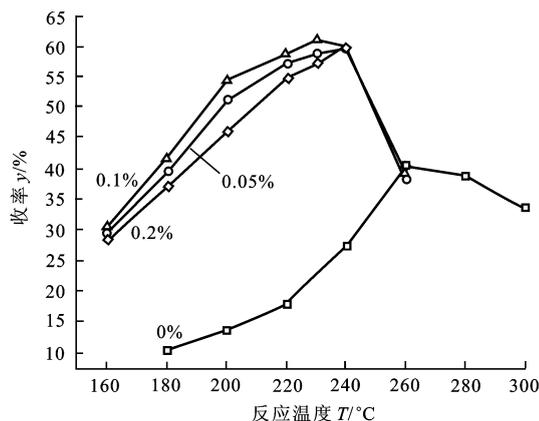


图6 Pt含量对异戊烷收率和选择性的影响  
Fig.6 Effect of Pt contents on isopentane yield and selectivity

由图6可知,Pt-SZA-0在260℃时异戊烷产率达到最大值,为40.5%,此时选择性为87.1%。添

加 Pt 后,反应温度低于 230 °C 时的催化剂异戊烷产率提高明显,且选择性也提高。Pt-SZA-0.1 在反应温度为 230 °C 时,异戊烷产率达到 60.8%,选择性为 95.2%,相比之下 Pt-SZA-0.05 和 Pt-SZA-0.2 在反应温度为 240 °C 时异戊烷产率才达到最大值分别为 59.7% 和 59.9%,异戊烷选择性分别为 96.2% 和 97.2%。

### 3 结 论

(1) 采用微乳液法负载 Pt 制备 Pt-SZA 催化剂, Pt 的加入能够使 Pt 和 S=O 发生配位,同时改善对 O<sub>2</sub> 的吸附性能,增加 Pt-SZA 催化剂的酸强度和热稳定性,Pt-SZA-0.1 中 Pt 对于 S=O 的促进作用最强,形成的酸量与酸强度最大。微乳液法制备的 Pt-SZA-0.1 催化剂中 Pt 粒子的粒径为 4.5 nm,并且其粒径较分布均一。

(2) 微乳液法负载适量的 Pt 时,Pt-SZA-X 催化剂比表面积高于 SZA 载体,且 Pt 含量为 0.05% 时比表面积达到最大,过多的 Pt 会导致 Pt 堵塞催化剂的孔道,从而降低催化剂的比表面积。

(3) 与 SZA 相比,Pt-SZA-0.05 和 Pt-SZA-0.1 的还原温度降低了 190 °C,但 Pt-SZA-0.05 催化剂在 650 °C 下焙烧过程中酸根损失较多。

(4) Pt-SZA-0.1 具有较好的异构化性能,在 2.0 MPa、氢烃摩尔比 4:1、质量空速 1.0 h<sup>-1</sup>、反应温度 230 °C 时,异戊烷产率达到 60.8%,选择性为 95.2%。

### 参考文献:

[1] EVERING B L. Commercial isomerization [J]. *Advances in Catalyst*, 1954(6):197-239.

[2] PUJADO P R., RABO J A, ANTOS G J, et al. Industrial catalytic applications of molecular sieves[J]. *Catalyst Today*, 1992, 13(1):113-141.

[3] 宋华,董鹏飞,张旭. Al 含量对 Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(7):1426-1430.

SONG Hua, DONG Peng-fei, ZHANG Xu. Effect of Al contents on the isomerization performance of solid superacid Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(7):1426-1430.

[4] 宋华,董鹏飞,石洋. Pt 含量及活化温度对固体超强酸催化剂异构化性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(2):355-360.

SONG Hua, DONG Peng-fei, SHI Yang. Effects of Pt

contents and activation temperature on the isomerization performance over solid superacid Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(2):355-360.

- [5] 耿东生,吕功煊,毕玉水,等. 微乳液法合成可控粒径纳米 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电催化 CO 氧化的尺寸效应[J]. *化学学报*, 2005, 63(7):658-662.
- GENG Dong-sheng, LÜ Gong-xuan, BI Yu-shui, et al. Particle size effect of alumina-supported platinum catalysts synthesized by microemulsion on the electrocatalytic oxidation of CO [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(7):658-662.
- [6] 王淑芳,高杨,王延吉,等. 负载型纳米 Pt 催化剂的制备及其催化合成对氨基苯酚[J]. *石油化工*, 2009, 38(4):361-366.
- WANG Shu-fang, GAO Yang, WANG Yan-ji, et al. Preparation of supported nano-pt catalyst for synthesis of p-aminophenol [J]. *Petrochemical Technology*, 2009, 38(4):361-366.
- [7] 宋华,石洋,宋华林. 微乳液法制备 Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型固体超强酸催化剂及其异构化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9):2061-2066.
- SONG Hua, SHI Yang, SONG Hua-lin. Preparation of Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by microemulsion method and its performance for isomerization [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(9):2061-2066.
- [8] FAN Guo-dong, SHEN Mao, ZHANG Zhao, et al. Preparation, characterization and catalytic properties of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid superacid catalyst [J]. *Journal of Rare Earths (English edition)*, 2009, 27(3):437-442.
- [9] 徐占林,赵丽娜,王良,等. Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体超强酸上正丁烷异构化反应的研究[J]. *精细石油化工*, 2005(5):9-12.
- XU Zhan-lin, ZHAO Li-na, WANG Liang, et al. Studies on n-butane isomerization reaction on solid oxide super acid Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2005(5):9-12.
- [10] KAZUSHI Arataa, HIROMI Matsuhashia, MAKOTO Hinob, et al. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes [J]. *Catalysis Today*, 2003, 81(1):17-30.
- [11] WANG J A, CHEN L F, VALENZUELA M A, et al. Surfactant-assisted synthesis of defective zirconia mesophases and Pd/ZrO<sub>2</sub>: crystalline structure and catalytic properties [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(16):5061-5072.
- [12] VIJAY Sameer, WOLF E E, MILLER J T, et al. A

- highly active and stable platinum-modified sulfated zirconia catalyst(2): exafs studies of the effect of pretreatment on the state of platinum[J]. Applied Catalysis A: General[J]. 2004, 264(1): 125-130.
- [13] PORTER J, DEERE D, PICKUP R, et al. Fluorescent probes and flow cytometry: new insights into environmental bacteriology[J]. Cytometry, 1996, 23(2): 91-96.
- [14] 罗来涛,程新孙,鲁勋.  $ZrO_2-Al_2O_3$  复合载体和焙烧温度对 Pd 基催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 南昌大学学报:理科版, 2008, 32(5): 457-461.
- LUO Lai-tao, CHENG Xin-sun, LU Xun. Effect of  $ZrO_2-Al_2O_3$  mixed supports and calcination temperature on performance of Pd catalysts for hydrodesulfurization [J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2008, 32(5): 457-461.
- [15] 俞铁铭,周仁贤,唐中民,等. 微量铂、钨对 Cr/ $ZrO_2$  催化剂结构与性能的影响[J]. 石油化工, 1999, 28(7): 449-451.
- YU Tie-ming, ZHOU Ren-xian, TANG Zhong-min, et al. Effects of platinum or palladium on structure and properties of Cr/ $ZrO_2$  catalyst [J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(7): 449-451.
- [16] PATRICIA H F, SERGIO R, PILAR O, et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 77: 19-28.
- (编辑 刘为清)

## 我校承担的国家科技重大专项课题取得显著成效

国家科技重大专项课题“复杂油气藏精细表征及剩余油分布预测”由中国石油大学(华东)牵头,联合中国石油大学(北京)和中国地质大学(北京)等单位合作完成,由地质、地球物理、岩石物理和油藏工程科技人员组成多学科、大兵团联合协同科技攻关团队,参加人员达 285 人,其中教授 26 人,副教授 26 人,中级职称人员 12 人,初级 4 人,博士及硕士研究生 243 人,课题负责人为林承焰教授。

该课题在“十一五”期间重点针对高(特高)含水复杂油藏创建了复杂油藏剩余油分布预测“三步法”及其关键技术,经专家鉴定认为达到国内领先和国际先进水平,验收成绩“优秀”。研究成果获山东省科技进步一等奖等省部级奖励 3 项;获授权发明专利 2 项,申请发明专利 2 项,软件著作权登记 3 项;出版专著 2 部,发表论文 72 篇;参加本课题研究的研究生中有 23 人获博士学位,65 人获硕士学位。研究成果在中石油、中石化和中海油三大公司的 27 个油田得到广泛应用,取得了巨大的经济及社会效益,据部分统计,应用单位近三年累计增产油气当量 180.7 万吨,新增利润 35.0 亿元。

继顺利完成“十一五”攻关任务之后,课题获得国家科技部的持续支持,重点攻克低(特低)渗透、中高渗透层高(特高)含水两类复杂油藏精细表征及剩余油分布预测理论、方法和技术难题。截止目前为止,课题顺利通过“十二五”中期评估。课题以建立准确的油藏地质模型为核心目标,通过低(特低)渗透层及流体表征关键技术自主创新以及储层构型建模方法研发,提高复杂低(特低)渗透油藏地质模型精度,已取得了重大进展,研究成果获山东省科技进步一等奖等省部级奖励 4 项,申请国家发明专利 7 项,授权发明专利 1 项,授权实用新型专利 3 项,登记软件著作权 4 项,发表和已录用论文 60 篇(ISTP、EI 收录 25 篇)。培养研究生 14 人获得博士学位,106 人获硕士学位,1 人博士后出站。课题研究成果已在胜利、塔里木等十多个低(特低)渗透油田取得了应用实效,为产业化示范工程奠定了基础,尤其是研发形成的具有自主知识产权的随钻测井资料实时解释及模型更新地质导向关键技术在西部钻探公司应用后取得了显著的效果,使国际同类技术价格下降了近 26%,同时使西部钻探公司复杂储层地质导向钻井水平单井产量比直井提高了 2~5 倍。

课题自中评估后到“十二五”末,将进一步深化研究、加强成果总结和提升及推广应用,重点开展复杂油藏动态模型的跟踪与更新研究,研发基于储层构型的地质建模及剩余油分布预测技术方法,形成低(特低)渗透等复杂油气藏开发地质理论,为提高复杂油藏采收率提供开发地质理论和技术支持。