

文章编号:1673-5005(2012)06-0177-06

乙腈为溶剂的丙烯直接环氧化连续反应研究

李奕川, 沈本贤, 赵基钢

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:针对无醚化副产物的丙烯环氧化工艺,以 TS-1 分子筛为催化剂,双氧水为氧化剂,乙腈为溶剂,考察丙烯直接环氧化连续反应中反应物摩尔比、反应压力、反应温度、双氧水质量分数和进料质量空速等条件对双氧水转化率及环氧丙烷选择性的影响;研究丙烯、双氧水、乙腈体系下的丙烯环氧化反应机制以及乙醛的形成机制。结果表明:在优化的反应条件下,采用乙腈为溶剂后体系中没有醚化副产物形成,环氧丙烷的选择性为 100%,双氧水的转化率和环氧丙烷的收率可达 88% 和 71%;乙腈作为非质子性溶剂,环氧化反应活性较采用醇类溶剂时偏低,其惰性和弱碱性能够有效抑制环氧丙烷的开环,从而避免生成醚化和水解副产物。

关键词:丙烯环氧化; TS-1 分子筛; 乙腈; 高选择性; 机制

中图分类号:TQ 223.36

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2012.06.033

Continuous reaction of propylene epoxidation in acetonitrile solvent

LI Yi-chuan, SHEN Ben-xian, ZHAO Ji-gang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In the continuous reaction of propylene epoxidation to propylene oxide over TS-1, the effects of reactants mole ratio, reaction pressure, reaction temperature, concentration of hydrogen peroxide and LHSV on hydrogen peroxide conversion and selectivity of propylene oxide were systematically investigated in acetonitrile solvent. Then the mechanism of propylene epoxidation and acetaldehyde formation in acetonitrile solvent were researched. The results show that under optimized technological conditions, there are no etherate produced and the selectivity of propylene oxide is always 100%. Meanwhile, the conversion of hydrogen peroxide and the yield of propylene oxide could reach 88% and 71% separately. As an aprotic solvent, the epoxidation activity of acetonitrile is lower than alcohols solvents. The inactive and alkalescent properties of acetonitrile effectively inhibit the ring-opening of propylene oxide, so the generating of etherification and hydrolysis byproducts can be avoided.

Key words: propylene epoxidation; molecular sieve TS-1; acetonitrile; high selectivity; mechanism

环氧丙烷(propylene oxide, PO)是一种基本有机合成的重要原料,在聚酯工业中有着重要的应用。现有的工业化生产法主要有氯醇法和共氧化法^[1-2]。自 Taramasso 等^[3]首次合成钛硅分子筛(TS-1)以来,TS-1 催化 H_2O_2 一步氧化丙烯制 PO 成为研究热点。其中 Clerici 等^[4]发现在 TS-1、 H_2O_2 、甲醇体系中,丙烯环氧化反应可以在温和的条件下进行,当温度接近室温就可获得 90% 以上的产率,而且反应可以通过间歇或连续的方式进行。由于 TS-1、 H_2O_2 、甲醇体系中丙烯环氧化反应活性和选择性都很高,实际应用中一般以甲醇作溶剂^[5],但 PO 会与甲醇

进一步反应生成丙二醇单甲醚(PGME)。双氧水中含有水以及反应生成的水不仅会与 PO 反应生成丙二醇(PG),还会与醚化产物形成恒沸物,并且该恒沸物的恒沸点和水的沸点相近,采用常规精馏的方法难以分离^[6],而要用到特殊精馏,增加了分离的难度和能耗。并且随着 TS-1 分子筛长时间的使用,其催化活性逐渐下降。因为 PO 与丙二醇单醚在酸催化下,在 TS-1 微孔中可形成一定量的低聚醚和多聚醚,容易阻塞 TS-1 孔道,使得反应物无法到达活性位^[7]。为了提高反应的选择性和降低产品分离能耗,笔者针对 TS-1、 H_2O_2 、乙腈体系下的丙烯环氧

收稿日期:2012-06-10

基金项目:国家“863 计划”项目(2012AA040306);天津市科技创新专项(06FZZDGX00500)

作者简介:李奕川(1984-),男(汉族),四川绵阳人,博士研究生,研究方向为石油的深度清洁利用。

化连续反应进行工艺考察和机制分析。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

中石化高桥石化分公司提供的纯度大于 95% 的丙烯,上海金鹿化工有限公司生产的质量分数 30% 的分析纯的双氧水,上海凌峰化学试剂有限公司生产的分析纯乙腈,TS-1 分子筛催化剂根据文献^[8]制得。

1.2 连续装置与操作

连续反应活性评价流程如图 1 所示。丙烯由丙烯钢瓶减压经缓冲罐,由质量流量计调节流量计量后气相从底部进入固定床反应器;将乙腈与双氧水按一定体积混合配制反应料液,由计量泵打入固定床反应器,在固定床反应器中气液相混合后,进入催化剂床层进行环氧化反应。水浴升至反应所需温度,反应压力由背压阀控制,如低于所需反应压力,由氮气加压控制。先向床层中通入丙烯,待水浴升至所需温度后开启计量泵,同时开始计时。进料 1 h 后开始取样分析,气液分离罐置于冰水混合物中。

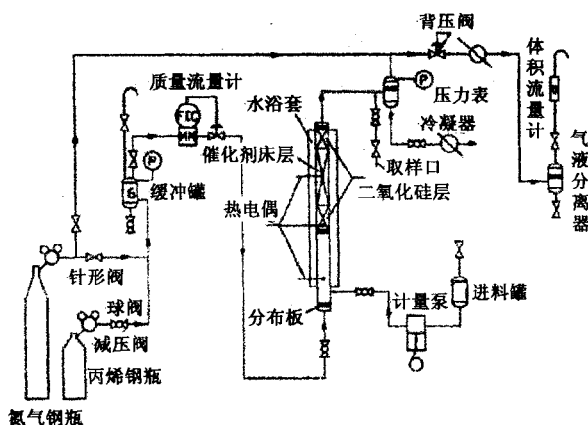


图 1 连续试验流程图

Fig. 1 Flow chart of continuous experiment

1.3 评价指标

双氧水质量分数采用间接碘量法^[9]滴定分析。PO 及副反应产物质量分数通过气相色谱进行分析,其中色谱分析条件为:GC-920 型毛细管气相色谱仪,色谱柱为 HP-1 (50 m×0.32 mm×1.05 mm),FID 检测器检测,柱箱温度为 50 ℃,检测器和汽化室温度均为 200 ℃。反应结果采用如下评价指标:

$$H_2O_2 \text{ 转化率: } x_{H_2O_2} = (w_{H_2O_2}^0 - w_{H_2O_2}^i) / w_{H_2O_2}^0; \quad (1)$$

$$PO \text{ 选择性: } S_{PO} = n_{PO} / (n_{PO} + n_{醚化} + n_{水解}); \quad (2)$$

环氧丙烷收率:

$$y_{PO} = \frac{\text{生成环氧丙烷的质量}}{\text{转化的双氧水能生成环氧丙烷的质量}} \quad (3)$$

式中, $w_{H_2O_2}^0$ 和 $w_{H_2O_2}^i$ 分别为反应前后双氧水的质量分数; n_{PO} 、 $n_{醚化}$ 和 $n_{水解}$ 分别为反应后生成的环氧丙烷、醚化副产物以及水解副产物的物质的量。

2 结果讨论

2.1 丙烯与过氧化氢摩尔比的影响

丙烯与过氧化氢虽然是等摩尔反应,但增大丙烯流量可以增加丙烯在乙腈溶液中的溶解度,而且与液相的过氧化氢相比,未反应的丙烯易于分离、实现循环利用,因此应使丙烯过量。在温度为 60 ℃、压力为 0.50 MPa、双氧水与乙腈混合液 (H_2O_2 质量分数为 2.15%) 的液体质量空速为 9 h^{-1} 条件下,改变反应物进料中丙烯与过氧化氢的摩尔比 ($n(C_3H_6) : n(H_2O_2)$),考察其对过氧化氢转化率及环氧丙烷收率的影响,结果见图 2、3。

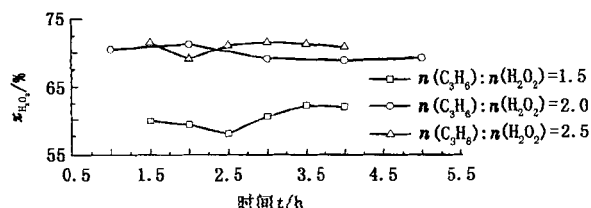


图 2 摩尔比对过氧化氢转化率的影响

Fig. 2 Effects of mole ratio on H_2O_2 conversion

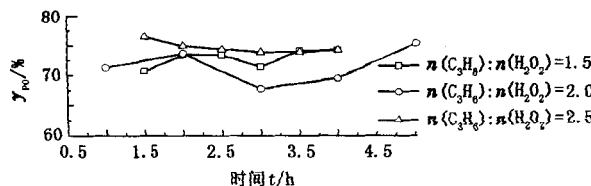


图 3 摩尔比对 PO 收率的影响

Fig. 3 Effects of mole ratio on PO yield

由图 2、3 可知:当 $n(C_3H_6) : n(H_2O_2) = 2.0$ 时,过氧化氢的转化率较摩尔比为 1.5 时大,这是由于增加丙烯流量,提高了反应器中丙烯的分压,进而增加了丙烯在过氧化氢、乙腈混合溶液中的溶解度,从而提高了过氧化氢的转化率;提高丙烯流量使摩尔比为 2.5 时,过氧化氢的转化率增加不大,这是由于在反应过程中丙烯先从气相溶解到乙腈中,再吸附在催化剂活性中心上,随着丙烯流量的增大,丙烯与过氧化氢在活性中心形成竞争吸附,从而抑制了过氧化氢转化率的提高;摩尔比为 2.5 和 2.0 时的 PO 收率都约为 75%,考虑到实际生产中丙烯如过量较多会大大增加循环利用的能耗,因此合适的丙烯与过氧化氢的摩尔比为 2.0。

2.2 温度的影响

控制反应压力为 0.50 MPa,反应物摩尔比 n

(C_3H_6) : $n(H_2O_2) = 2.0$, 双氧水、乙腈混合液 (H_2O_2 质量分数为 2.14%) 的液体质量空速为 $9\ h^{-1}$, 考察温度对过氧化氢转化率及环氧丙烷收率的影响, 结果见图 4、5。

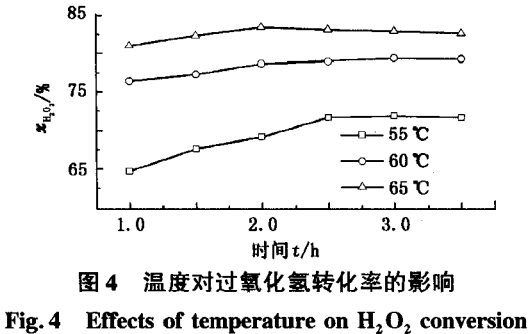


图 4 温度对过氧化氢转化率的影响
Fig. 4 Effects of temperature on H_2O_2 conversion

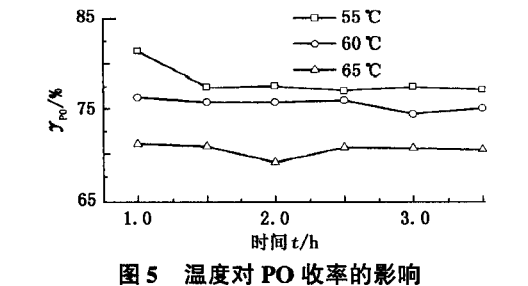


图 5 温度对 PO 收率的影响
Fig. 5 Effects of temperature on PO yield

图 4、5 表明: 双氧水的转化率随着温度的升高而逐渐增加, 这是由于温度能够改变气液体系的物性和传质系数, 温度上升将使液体的表面张力和液体黏度下降, 从而使得液相一侧传质系数和相面积上升, 同时升高温度增大了气体扩散系数, 而液相一侧的传质系数也随之升高, 强化了气液传质效果, 有利于环氧化反应的进行; 温度的升高加剧过氧化氢的无效分解, 导致环氧丙烷的收率明显下降。因此反应温度不可过高, 适宜的反应温度为 $60\ ^\circ C$ 。

2.3 压力的影响

当温度为 $60\ ^\circ C$, 双氧水、乙腈混合液 (过氧化氢质量分数为 1.91%) 的液体质量空速为 $6\ h^{-1}$, 反应物进料中 $n(C_3H_6) : n(H_2O_2) = 2.0$, 考察不同压力下过氧化氢的转化率和环氧丙烷的收率, 结果见图 6、7。

由图 6、7 可知: 当压力在 $0.5 \sim 0.3\ MPa$ 时, 过氧化氢的转化率随着压力的降低而下降, 这是由于压力下降使得丙烯在液相中的溶解度减少, 与过氧化氢分子碰撞反应的丙烯分子数量下降, 因此较高的反应压力对环氧化反应更加有利; 当压力在 $0.7 \sim 0.5\ MPa$ 时, 双氧水的转化率受压力变化的影响比较小, 保持在 90%; 压力的变化对环氧丙烷收率的影响很小。综合考虑适宜的反应压力应选择 $0.5 \sim 0.6\ MPa$ 。

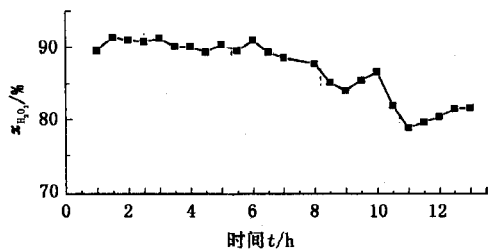


图 6 压力对过氧化氢转化率的影响
Fig. 6 Effects of pressure on H_2O_2 conversion

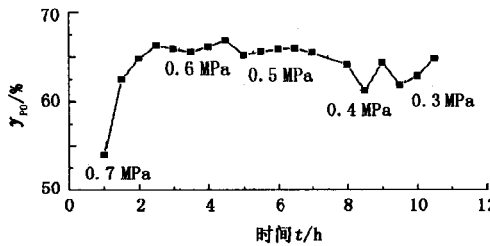


图 7 压力对 PO 收率的影响
Fig. 7 Effects of pressure on PO yield

2.4 过氧化氢质量分数的影响

当压力为 $0.50\ MPa$, 温度为 $60\ ^\circ C$, 双氧水、乙腈混合液的液体质量空速为 $9\ h^{-1}$, 反应物进料中 $n(C_3H_6) : n(H_2O_2) = 2.0$ 时, 改变双氧水/乙腈混合液中过氧化氢的质量分数, 考察其对过氧化氢转化率及环氧丙烷收率的影响, 结果见图 8、9。

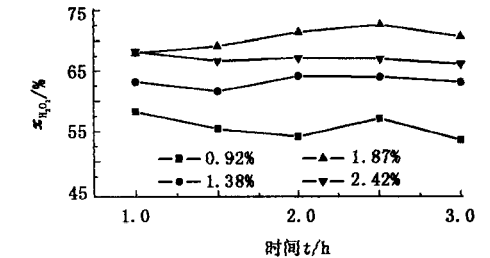


图 8 过氧化氢质量分数对过氧化氢转化率的影响
Fig. 8 Effects of H_2O_2 concentration on H_2O_2 conversion

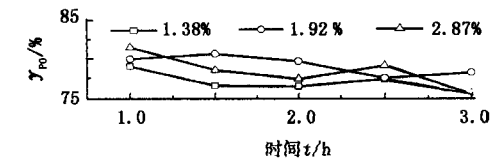


图 9 过氧化氢质量分数对 PO 收率的影响
Fig. 9 Effects of H_2O_2 concentration on PO yield

由图 8、9 可知: 当过氧化氢质量分数低于 2% 时, 双氧水的转化率随着过氧化氢质量分数的升高而增加, 但当其质量分数高于 2% 以后, 转化率反而降低, 这是由于反应物质量分数的升高虽有利于反应的进行, 但过高会因催化剂活性位数量的相对不足而抑制了 H_2O_2 转化率; 环氧丙烷的收率受过氧化氢浓度的影响较小。因此, 合适的过氧化氢质量

分数约为 2%。

2.5 液体质量空速的影响

当压力为 0.50 MPa, 温度为 60 ℃, 双氧水、乙腈混合液中过氧化氢质量分数为 1.92%, 反应物进料中 $n(\text{C}_3\text{H}_6) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.0$ 时, 将双氧水、乙腈混合液的液体质量空速从 6 增至 9 h^{-1} , 其过氧化氢转化率及环氧丙烷收率的变化如图 10、11 所示。

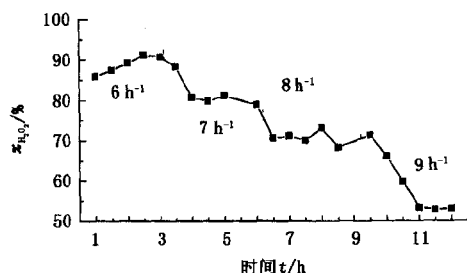


图 10 液体质量空速对过氧化氢转化率的影响

Fig. 10 Effects of LHSV on H_2O_2 conversion

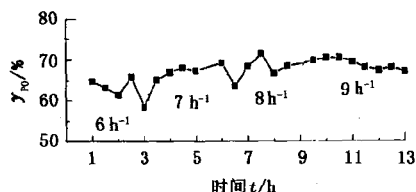


图 11 液体质量空速对 PO 收率的影响

Fig. 11 Effects of LHSV on PO yield

从图 10、11 可知: 当空速增大时, 过氧化氢转化率明显下降, 这是由于催化剂填装量是一定的, 因此空速增大导致反应物停留时间变短, 部分反应物未参与反应就离开催化剂床层, 从而令过氧化氢转化率下降, 尽管较低的液体质量空速对提高环氧丙烷的选择性有利, 但较低的空速说明采用乙腈作为溶剂时环氧化反应的活性不够理想, 与甲醇溶剂相比, 乙腈体系达到相当双氧水转化率时的空速要小得多^[10]; 空速的变化对环氧丙烷的收率影响较小。因此, 合适的空速为 6 h^{-1} 。

2.6 乙腈体系优化条件下的反应效果

由实验结果得出丙烯环氧化反应的优化工艺条件: 反应物进料中 $n(\text{C}_3\text{H}_6) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.0$, 反应温度 60 ℃, 双氧水、乙腈混合溶液中过氧化氢质量分数为 2%, 混合液的液体质量空速为 6 h^{-1} , 反应压力为 0.50 MPa。在此优化工艺条件下考察过氧化氢转化率、环氧丙烷选择性和收率, 结果见图 12。

由图 12 可知: 在反应装置运行稳定后, 过氧化氢的转化率达到 88%; 在各个因素的考察过程中, 环氧丙烷的选择性并没有随着反应条件的变化而改变, 始终为 100%。这表明采用乙腈为溶剂时环氧

丙烷不会发生开环反应, 没有醚化副产物和水解副产物生成; 由转化的双氧水换算的环氧丙烷收率只有 70%, 这是由于部分的双氧水无效分解, 以及体系中存在其他的氧化反应消耗了过氧化氢造成的。

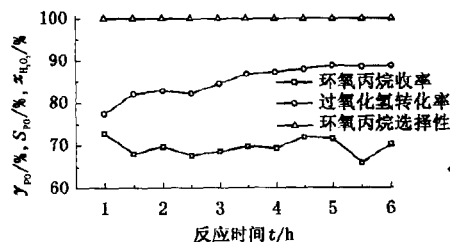


图 12 优化工艺条件下的反应效果

Fig. 12 Reaction results under optimized conditions

2.7 反应机制分析

TS-1/ H_2O_2 催化氧化反应中溶剂的种类对整个反应的反应活性、产物的选择性甚至反应机理都有十分重要的影响^[11]。Bellussi 等^[12]研究表明, 醇类质子溶剂能提供质子给予体基团, 与双氧水、TS-1 共存的体系中形成稳定的五元环过渡态, 增加了 TiOOH 中氧原子的亲电子性, 从而容易吸附富电子的丙烯, 并把氧原子传递给丙烯, 促进丙烯环氧化反应的进行。而乙腈是一种非质子性溶剂^[13], 不存在质子给予体基团, 不能与 TiOOH 形成氢键, 不能形成稳定的五元环过渡态, 因而丙烯环氧化反应活性在乙腈中较甲醇偏低。

实验结果表明, TS-1/ H_2O_2 、乙腈体系在所考察工艺条件范围内下没有任何副产物生成, PO 的选择性始终为 100%。当以甲醇为溶剂时, 甲醇分子作为亲核试剂进攻环氧化产物 PO, 使 PO 发生开环反应生成丙二醇单甲醚, 另外在酸性条件下水分子也会使 PO 开环形成丙二醇。而采用乙腈作为溶剂时, 由于其是一种惰性溶剂^[14], 无法作为亲核试剂进攻 PO 与其发生溶剂解反应, 因此没有醚化副产物生成。同时 PO 的水解是一种酸催化反应^[15], 乙腈本身所具有的弱碱性能有效抑制 PO 的水解开环, 避免了丙二醇的形成。

2.8 乙腈对乙醛杂质形成的影响

在丙烯直接环氧化工艺中, 由于采用双氧水一般会加入少量的酸性物质作为稳定剂, 且自主研发的络合法合成 TS-1 采用的硅溶胶硅源会引入少量的铝产生酸中心^[16], 因此体系中不可避免地发生少量氧化反应, 形成少量的乙醛杂质。实验过程中发现与甲醇体系相比, 采用乙腈作溶剂后体系中乙醛含量明显升高。

在不通入丙烯的情况下, 配置质量分数为 2%

的双氧水乙腈溶液,加入适量的TS-1分子筛后于50℃的恒温水浴中搅拌。每隔0.5 h取样分析溶液中的有机物组成,观察溶液中是否有乙醛生成,以及乙腈和乙醛质量浓度的变化情况,结果如图13所示。

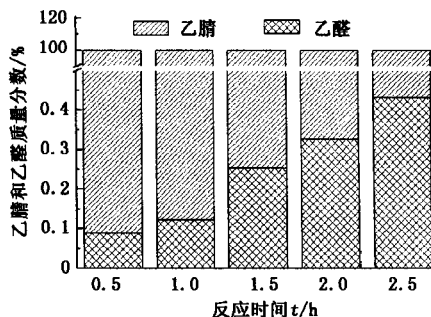


图13 溶液中乙腈与乙醛含量的变化

Fig. 13 Concentration variation of acetonitrile and acetaldehyde

图13表明,溶液中乙腈的含量逐渐降低,而体系中有乙醛形成且含量逐渐增加。由此可以判断在TS-1、双氧水、乙腈体系中,部分乙腈会在酸性催化剂作用下被氧化形成乙醛。由于乙醛的沸点(20.8℃)与环氧丙烷的沸点(34.2℃)比较接近,分离困难,因此采用乙腈作为反应溶剂将增加PO的生产成本。

3 结 论

(1)在丙烯与过氧化氢摩尔比为2.0,反应温度为60℃,混合液中过氧化氢质量分数为2.0%,混合液的液体质量空速为 6 h^{-1} ,反应压力为0.5 MPa的条件下,过氧化氢转化率和环氧丙烷收率可分别达到88%、71%。

(2)采用乙腈作为反应溶剂后,体系中没有醚化和水解副产物生成,环氧丙烷的选择性始终为100%。这是由于乙腈作为非质子性溶剂,环氧化反应活性较采用醇类溶剂时偏低;乙腈所具有的惰性和弱碱性能有效抑制环氧丙烷的开环,从而避免生成醚化和水解副产物。

(3)乙腈作溶剂时不仅环氧化活性较低空速时小,同时会有部分乙腈在酸性催化剂作用下被氧化为一定量的乙醛。由于乙醛的沸点与环氧丙烷相近导致分离困难,将会严重影响环氧丙烷成品的品质,增加产品纯化的成本。

参考文献:

[1] LI Gang, GUO Xin-wen, WANG Li-qin, et al. Effect of reaction condition on propylene epoxidation catalyzed by titanium silicalite [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1998,12(6): 436-440.

[2] GAO Huan-xin, CAO Jing, LU Wei-ran, et al. Preparation of TS-1 zeolite suitable for catalyzing the epoxidation of propylene [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2000,16(3):79-83.

[3] TARAMASSO M, PEREGO G, NOTARI B. Preparation of porous crystalline synthetic materials comprised of silicon and titanium oxides: US,4410501[P]. 1983-10-18.

[4] CLERICI M G, BELLUSSI G, ROMANO U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite [J]. Journal of Catalysis, 1991,129:159-167.

[5] 赵基钢,沈本贤,肖卫国,等. 低压固定床反应器中丙烯直接环氧化连续反应[J]. 华东理工大学学报:自然科学版, 2007,33(1):23-27.

ZHAO Ji-gang, SHEN Ben-xian, XIAO Wei-guo, et al. Epoxidation of propylene and hydrogen peroxide in a lower pressure continuous fixed-bed reactor [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007,33(1):23-27.

[6] 王昇,张述伟,李燕,等. 丙烯环氧化反应产物分离工艺研究[J]. 大连理工大学学报, 2002,42(4):419-423.

WANG Sheng, ZHANG Shu-wei, LI Yan, et al. Study of separation process of products in propylene epoxidation [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2002, 42(4):419-423.

[7] THIELE G F, ROLAND E. Propylene epoxidation with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst: activity, deactivation and regeneration of the catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997,117:351-356.

[8] 沈本贤,肖卫国,赵基钢,等. 薄片状结构钛硅分子筛丙烯直接环氧化催化剂及制备方法: CN,1911516 [P]. 2007-02-14.

[9] 赵基钢,沈本贤,肖卫国,等. 碘量法测定丙烯环氧化产物中双氧水质量分数的研究[J]. 石油学报:石油加工, 2005,21(4):44-49.

ZHAO Ji-gang, SHEN Ben-xian, XIAO Wei-guo, et al. Study on iodometric determination of H_2O_2 mass fraction in propylene epoxide [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2005,21(4):44-49.

[10] ZHAO Ji-gang, SHEN Ben-xian, XIAO Wei-guo, et al. Using titanium alkoxide complex to synthesize TS-1 and their performance for propylene epoxidation [J]. Energy Sources (Part A): Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2009,31:108-117.

[11] 吴玉龙,刘青山,苏雪丽,等. 溶剂对TS-1催化丙烯环氧化反应的影响[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2007,47(9):28-37.

- WU Yu-long, LIU Qing-shan, SU Xue-li, et al. Effect of solvents on propylene epoxidation with the TS-1 catalyst[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2007, 47(9): 28-37.
- [12] BELLUSSI G, CARATI A, CLERICI M G, et al. Reactions of titanium silicalite with protic molecules and hydrogen peroxide[J]. Journal of Catalysis, 1992, 133(1): 220-230.
- [13] 孟纪文, 李钢, 王祥生, 等. 非质子溶剂中丙烯环氧化反应[J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(5): 577-581.
- MENG Ji-wen, LI Gang, WANG Xiang-sheng, et al. Propylene epoxidation in nonprotic solvent[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2003, 43(5): 577-581.
- [14] WU Peng, TATSUMI T, KOMATSU T, et al. A novel titanasilicate with MWW structure(II); catalytic properties in the selective oxidation of alkenes[J]. Journal of Catalysis, 2001, 202: 245-255.
- [15] CLERICI M G. The role of the solvent in TS-1 chemistry: active or passive? [J]. Topics in Catalysis, 2001, 15: 257-263.
- [16] 肖卫国, 沈本贤, 赵基钢, 等. 一种以络合剂提高钛源稳定性合成钛硅分子筛的方法: CN, 1751996[P]. 2006-3-29.

(编辑 刘为清)

(上接第176页)

参考文献:

- [1] HERZHAFT B, ROUSSEAU L, NEAU L, et al. Influence of temperature and clays/emulsion microstructure on oil-based mud low shear rate rheology[R]. SPE 86197, 2003.
- [2] MATTINGLY W T. Organophilic clays preactivated with propylene carbonate: USA, 5186747 [P]. 1993-02-16.
- [3] MILLER J J, MAGHRABI S S, WAGLE V B, et al. Suspension characteristics in invert emulsions: USA, 2011/0053808 [P]. 2011-03-03.
- [4] SANTHANAM M, MCNALLY K. Oil and oil invert emulsion drilling fluids with improved anti-settling properties: USA, 6339048 [P]. 2002-01-15.
- [5] BURROWS K, CARBAJAL D, KIRSNER J, et al. Benchmark performance-zero barite sag and significantly reduced downhole losses with the industry's first clay-free synthetic-based fluid [R]. SPE 87138, 2004.
- [6] KIRISNE J, SIEMS D, BURROWS-LAWSON K, et al. Invert drilling fluids and methods of drilling boreholes: USA, 20070078060 [P]. 2007-05-04.
- [7] SANTHANAM M. Liquid rheological additives providing rheological properties to non-aqueous systems: USA, 5723653 [P]. 1998-03-03.
- [8] 刘远翔. 线性 α 烯烃合成基泥浆体系及流变性研究[D]. 成都: 西南石油大学石油工程学院, 2006.
- LIU Yuan-xiang. Study on linear α olefin synthetic based muds and its rheology [D]. Chengdu: College of Petroleum Engineering of Southwest Petroleum Institute, 2006.
- [9] 叶巧明, 刘兴奋. CTMAB 插层有机土结构分析[J]. 硅酸盐通报, 2004(5): 40-43.
- YE Qiao-ming, LIU Xing-fen. Analysis of the microstructure of the CTMAB modified organobentonite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004(5): 40-43.
- [10] 田荣剑, 罗健生, 李自立, 等. 环保型深水水基钻井液体系的研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(32): 7910-7914.
- TIAN Rong-jian, LUO Jian-sheng, LI Zi-li, et al. Study on the environmental-protecting water-based-mud in application to deep water drilling [J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(32): 7910-7914.
- [11] 陈斌. 分子结构对疏水缔合聚合物流变性质和驱油效率的影响[D]. 成都: 西南石油大学化学化工学院, 2010.
- CHEN Bin. The effect of the molecular structure on the rheological properties and displacement efficiency of hydrophobic associating polymer [D]. Chengdu: College of Chemistry and Chemical Engineering of Southwest Petroleum University, 2010.
- [12] 李平, 崔茂荣. 聚合物类钻井液触变性评价方法对比实验分析[J]. 西部探矿工程, 2009(6): 51-54.
- LI Ping, CUI Mao-rong. The analysis of the comparison experiments for thixotropy of polymer drilling fluid [J]. West-China Exploration Engineering, 2009(6): 51-54.
- [13] WAGLE V, MAGHRABI S, TEKE K, et al. Making good HPHT invert emulsion fluids great [R]. SPE 153705, 2012.

(编辑 刘为清)