铜锌原子比对 CuO – ZnO /A l₂ O₃ 催化剂 合成甲醇性能的影响

王丽丽¹, 丁雯¹,刘迎伟²,方维平¹,杨意泉² (1. 厦门大学 化学化工学院化学工程与生物工程系,福建 厦门 361005, 2 厦门大学 化学化工学院化学系 醇醚酯清洁生产国家重点实验室,福建 厦门 361005)

[摘要] 以铝乳液的形式引入 A J采用反加共沉淀法制备了一系列 Cu与 Zn的原子比(简称 Cu/Zn原子比)不同的 CuO – ZnO / A ${}_{2}O_{3}$ 催化剂;以合成气为原料,在固定床微型连续流动反应器中评价了 CuO – ZnO /A ${}_{2}O_{3}$ 催化剂合成甲醇的性能;采用 XRD, H₂ – TPR和 BET 等方法对催化剂进行了表征,考察了 Cu/Zn原子比对 CuO – ZnO /A ${}_{2}O_{3}$ 催化剂合成甲醇性能的影响。实验结 果表明, Cu/Zn原子比的变化对催化剂前体的物相组成和催化剂的活性有明显影响;当 Cu/Zn原子比为 3时,催化剂的初活性和 耐热后活性最高,其前体中含有较多的锌 – 孔雀石相((Cu Zn)₂CO₃(OH)₂),该物相分解时生成还原温度较低的 CuO – ZnO 固 溶体,使 Cu与 Zn的相互作用增强,提高了催化剂的活性。

[关键词]铜基催化剂;合成甲醇;铜与锌原子比;铝乳液;锌-孔雀石相 [文章编号] 1000-8144(2010)07-0724-05 [中图分类号] TQ 426.8 [文献标识码] A

In fluence of Cu/Zn A tom ic Ratio on Properties of CuO-ZnO /A ½O₃ Catalysts in M ethanol Synthesis

W ang Lili¹, D ing W en¹, L iu Y ingw ei², F ang W eiping¹, Y ang Y iquan²

(1 Department of Chemical and Biochemical Engineering College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China 2 Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

[Abstract] A series of CuO-ZnO /A $\lfloor O_3$ catalysts with different Cu/Zn atom ic ratios were prepared by the reverse co-precipitation method, in which A lw as added in the form of a luminum emulsion. The catalytic property of CuO-ZnO /A $\lfloor O_3$ catalysts form ethanol synthesis from syngas was evaluated in a continuous flow fixed-bed microreactor. The effects of Cu/Zn atom ic ratios on properties of the CuO-ZnO /A $\lfloor O_3$ catalysts in the methanol synthesis were studied and the catalysts were characterized by means of XRD, H₂-TPR and BET. The Cu/Zn atom ic ratio significantly influenced both the phase structures of the catalyst precursors and the activities of the catalysts. When the Cu/Zn atom ic ratio was 3, the catalyst activities before and after them all test were the highest, and the corresponding precursors contained relatively much Zn-malachite phase[(Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂]. CuO-ZnO sosoloid with low reduction temperature was obtained from Zn-malachite phase during decomposition, which could enhance the interaction between Cu and Zn, so the catalyst activity was in proved

[Keywords] copper-based catalyst methanol synthesis, atom ic ratio of copper to zinc, alum inum emulsion, zine-malachite

甲醇是一种重要的化工原料,同时又是一种潜在的车用燃料和燃料电池原料^[12]。20世纪 60年 代英国 IC I公司成功推出了低压合成甲醇 Cu基催 化剂,从而推动了甲醇工业的迅速发展^[3]。目前, 合成甲醇主要采用 Cu基催化剂 (CuO – ZnO / A bO₃)在低温 (200~ 300 ℃)、低压 (5~ 10 M Pa)条 © 1994-2013 China Academic Journal Electronic P 件下进行^[4]。在 Cu基合成甲醇催化剂中, Cu和 Zn

[收稿日期] 2010-02-12; [修改稿日期] 2010-04-03。 [作者简介] 王丽丽(1983-),女,江西省吉安市人,博士生。联系 人:杨意泉,电话 0592-2186368,电邮 yyiquar@ xm u edu cn。 [基金项目] 福建省科技计划项目(2008H 0034);大唐国际化工技术

A 103) 在低温 (200~ 300 ℃)、低压 (5~ 10 M Pa)条 研究院有限公司委托项目 (0042- K81009)。 ◎ 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 是催化剂的主要活性组分,但单纯的 Cu或 Zn对合成甲醇并无活性,催化剂的活性源于 Cu与 Zn间的协同作用^[5~7],两者共同构成了合成甲醇催化剂的活性中心^[89]。在 Cu基催化剂的制备方面,以传统的共沉淀法为主,催化剂的原料配比及制备方法和工艺在很大程度上决定了催化剂的性能^[10]。岑亚青等^[11]研究了催化剂的组成对酸 – 碱交替沉淀法制备的 Cu基催化剂性能的影响,发现当 Cu与 Zn的摩尔比为 1时,催化活性最高。本课题组曾研究了铝乳液对 Cu基催化剂合成甲醇性能的影响^[12],发现铝乳液可提高催化剂的活性。

本工作在前期研究的基础上,以铝乳液的形式 引入 A] 采用反加共沉淀法制备了一系列 Cu与 Zn 的原子比 (简写为 Cu/Zn原子比)不同的 CuO – ZnO /A $_{2}O_{3}$ 催化剂,考察了 Cu/Zn原子比对 CuO – ZnO /A $_{2}O_{3}$ 催化剂合成甲醇性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Cu (NO₃)₂ • 3H₂Q, Zn (NO₃)₂ • 2H₂O, A l(NO₃)₃• 9H₂Q, 无水 N a₂CO₃ 均为市售分析纯 试剂。

采用反加共沉淀法制备催化剂。在搅拌条件 下,将 Cu(NO₃)₂和 Zn(NO₃)₂的混合溶液加入到 N a_2 CO₃溶液中, pH 保持 7.2~7.8 沉淀完毕后得 铜锌母料。同时,在搅拌条件下,将 N a_2 CO₃溶液加 入到 A $l(NO_3)_3$ 溶液中, pH 保持 7.0~8 Q 沉淀完 毕得到铝乳液。将铝乳液加入到铜锌母料中,在搅 拌状态下老化 1 h 经洗涤、过滤后于 110 ℃下干燥 3 h 即得催化剂前体。催化剂前体再在 350 ℃下焙 烧 3 h, 经压片、过筛, 即得 CuO – ZnO /A l_{03} 催化 剂。固定 A 1含量不变, 使 n (Cu+ Zn) : n (A 1) = 9:1,用上述方法制得 Cu/Zn原子比分别为 1,23, 4,5的 CuO – ZnO /A l_{03} 催化剂,分别记为 Cat- 1, Cat- 2, Cat- 3, Cat- 4, Cat- 5,

12 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在固定床微型连续流动反应 器上进行,催化剂装填量为 0 5 mL,合成气组成为 V(CO):V(H₂):V(CO₂):V(N₂) = 14:76:5:5 反应压力为 2 0 M Pa 反应时间 2 h 气态空速 3 000 h⁻¹。催化剂在 230 ℃时的评价结果称为耐热 前活性,即初活性;在合成气气氛中经 400 ℃热处理 5 h 再降到 230 ℃时的评价结果称为耐热后活性。 催化剂的活性以甲醇空时收率和 CO 转化率表示。 产物用上海华爱公司 GC 9560型气相色谱仪在 线分析,甲醇、甲醚和甲烷等用 FD 检测, Proparq色 谱柱,柱长 2 m; CO 和 N₂ 等用 TCD 检测, 5A 分子 筛色谱柱,柱长 1 m。

13 催化剂的表征

采用 Panalytical公司 X[']pert PRO 型 X 射线衍 射仪进行 X RD 表征, CuK a 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 20= 10~ 80°, 扫描步长 0 016 7°, 每步时间 10 s

采用 M icrom eritics公司 T ristar 3000型全自动 物理化学吸附仪测定试样的 BET 比表面积和孔分 布,高纯 №2为吸附质,在液氮温度(77 K)下测试。 测试前试样在真空、300 °C下处理 3 h。介孔的孔体 积和孔分布利用 BJH 法计算,采用脱附数据。

在自建 TPR 装置上进行 $H_2 - TPR$ 表征, 催化 剂用 量为 15 mg 将催化 剂置于反应管中, 用 $V(H_2):V(N_2) = 5:95$ 的 $H_2 - N_2$ 混合气为还原气 进行程序升温还原, 升温速率 10 °C /m in, 还原气流 量 20 mL /m in。还原过程中 H_2 的消耗量通过 TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 Cu/Zn原子比对催化剂活性的影响

 $Cu/Zn原子比对 CuO - ZnO /A bO_3 催化剂活性的影响见图 1。由图 1可知,当 Cu/Zn原子比从$ 1增至 3时,催化剂的初活性和耐热后活性均出现先增加后减小的趋势;甲醇的空时收率和 CO 转化率在 Cu/Zn原子比为 3时达到最大值。这说明以铝乳液形式引入 A1采用反加共沉淀法制备的 $CuO - /ZnO /A bO_3 催化剂的最佳 Cu/Zn原子比$ 为 3。

不同 Cu/Zn原子比的 CuO – ZnO /A $\frac{1}{2}O_{3}$ 催化 剂的物化性质见表 l。由表 1可见,随 Cu/Zn原子 比的增加,催化剂的比表面积逐渐增大,平均孔径 总体上逐渐减小, Cat- 3的 CuO 粒径最小。Cat- 4 和 Cat- 5的比表面积比 Cat- 3大,可活性却比 Cat- 3低,尤其是耐热后活性降幅很大。由此说 明, CuO – ZnO /A $\frac{1}{2}O_{3}$ 催化剂的活性与其比表面积 不呈线性关系。胡云行等^[13]认为,不同 Cu/Zn原 子比的催化剂表面 Cu的含量基本保持一定值,而 A l却发生了表面富集,这种富集虽与 Cu的含量无 关,但与 Zn的含量有很大关系, Zn含量越少, A l富 集现象越明显。虽然 Cat- 4和 Cat- 5的比表面积 较大,但由于部分表面被 A l覆盖,因而 Cu的比表 面积反而最小。从表 1中各催化剂的孔径数据可 知, Cat-4和 Cat-5的孔径太小, 合成甲醇是强放 热反应, 若孔径太小, 产物扩散不畅导致反应热无 法及时散出, 催化剂温度升高, 从而导致催化剂烧 结加剧, 这也可能造成催化活性下降。 Cho i等^[8]提 出 ZnO 的作用不是改变 Cu的形态,而是在 Cu表面 产生 Cu-Zn活性位,只有当 Zn的含量达到一定值 时,催化剂的性能才达到最优化。当 Cu/Zn原子比 为 3时,Cu与 Zn的相互作用达到最佳,CuO 粒径 最小,故催化活性也最好。



图 1 Cu/Zn 原子比对 CuO-ZnO/Al₂O₃ 催化剂活性的影响



Reaction conditions: 2.0 MPa, GHSV = 3 000 h⁻¹, 230 °C, 2 h, $V(CO) : V(H_2) : V(CO_2) : V(N_2) = 14 : 76 : 5 : 5, 0.5 mL catalyst.$

• Before thermal test;
After thermal test

```
表 1 不同 Cu /Zn原子比的 CuO – ZnO /A LO 3 催化剂的物化性质
```

Table 1 Physicochem ical properties of CuO–ZnO /A l_2 O $_3$ cataly stsw ith different Cu/Zn ratio s

S am p le	Cu/Zn ratio	Specific surface area /($m^{2} \cdot g^{-1}$)	Pore volum $e/(mL \cdot g^{-1})$	Average pore diameter/nm	CuO particle size/nm
Ca+1	1	81 1	0. 19	8 15	7.9
Cat-2	2	81 8	0. 17	9 63	7.8
Ca+3	3	85 1	0. 18	7.09	7. 1
Cat-4	4	93 2	0. 17	5 83	8 1
Ca+5	5	102 6	0. 19	5 97	8 3

2 2 XRD表征结果

不同 Cu/Zn原子比的 CuO – ZnO /A bO3 催化





由图 2可见、5种催化剂前体的 XRD 谱图中出 现 3种晶相, 20 = 13 0 24 1 38 4 41 9 50 1°处的衍 射峰归属于绿铜锌矿相((Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆); 20= 14.7.17.4.29.6.43.9.48.6°处的衍射峰归属 于锌 - 孔雀石相 ((Cu, Zn)₂CO₃ (OH)₂); 2θ= 11.9.189.31.8.326.354.47.6.583°处的衍射 峰归属于孔雀石相(Cu₂CO₃(OH)₂)。表 2列出了 5种催化剂前体各物相衍射峰的相对强度,以绿铜 锌矿相的最强衍射峰 $(2\theta = 24, 1^\circ)$ 的强度为标准, 其他物相的最强衍射峰强度与之相比得到相对强 度。由表 2可见、只有 Cat-3的锌-孔雀石相的相 对强度比孔雀石相的大,说明该催化剂中含有较多 的锌 – 孔雀石相。据 M illar等^[14-16]报道、催化剂中 Cu含量越低,前体越易形成绿铜锌矿相;而随 Cu 含量的增加和 Zn含量的减少, 前体中孔 雀石相和 锌-孔雀石相逐渐增多。在制备催化剂的沉淀过 程中发生了同晶取代,即 Zn²⁺取代了孔雀石相中的

C 1994-2093 CAHAa) A cad Malaching Charles Per 19 Charles Publishing Pouse. All Fights reserved. "http://www.chki.ne

Cu²⁺,从而生成了锌-孔雀石相。

Table 2 Relative intensities of main diffraction peaks in CuO-ZnO /A bO3 catalyst precursors

Sam p le	Aurichalicite	Zn-malachite	M alachite	Relative Intensity, %	
	I _{24 1}	I _{17.4}	I _{31 8}	I ₃₁₈ /I _{24.1}	I _{17.4} /I ₂₄₁
Ca+1	652	437	556	85	67
Ca+2	881	665	1 004	114	75
Ca + 3	769	674	655	85	88
Cat-4	1 161	881	1 673	144	76
Ca ⊧ 5	1 026	852	1 719	168	83

 $I_{20}\!\!:$ the intensities were approx in ate to the peak heights respectively.

从图 2还可看出,随 Cu/Zn原子比的增加, 20=13 0%处的绿铜锌矿相的衍射峰的强度逐渐减 弱直至消失;而 20=11 9°处的孔雀石物相的衍射 峰的强度先增强后减弱,且在 Cu/Zn原子比为 3时 峰形最尖锐;20=14 7,17.4°处锌 – 孔雀石相的衍 射峰强度越来越强,峰形越来越尖锐;20=31.8, 32.6°处的孔雀石相的衍射峰强度也越来越强。根 据 L 等^[17]的报道,前体中含有的锌 – 孔雀石相煅 烧后可得到 CuO – ZnO 固溶体,该固溶体中 Cu与 Zn间的相互作用较强,有利于形成合成甲醇的催化 活性中心。当 Cu/Zn原子比为 3(Cat-3催化剂) 时,催化剂中 Cu与 Zn间的相互作用得到最充分的 发挥,因此该催化剂的活性最高。

图 3为不同 Cu/Zn原子比的 CuO – ZnO / A bO3催化剂的 XRD 谱图。





different Cu/Zn ratios.

CuO; ZnO
 在图 3可见, 2θ= 35 6 38 8 48 8 58 4 61 6°
 处的衍射峰可归属为 CuO 的特征峰; 而 2θ= 31 8°
 处的较小衍射峰归属于 ZnO; XRD 谱图中未检测到
 A kO₃相的存在, 说明在 CuO – ZnO / A kO₃ 催化剂

中 A $1O_3$ 很可能以高度分散的形式存在。随 Cu/Zn 原子比的增加, CuO 特征峰强度逐渐增强, 而 Z nO 特征峰强度先减弱后增强, 当 Cu/Zn 原子比为 3 时, ZnO 特征峰的强度最弱。同时, Cu/Zn 原子比 为 3的 Cat- 3的 XRD 谱线最弥散, 说明它的结晶 度较差, CuO 和 ZnO 间的相互分散度较好。由表 1 可知, 由 Schemer公式计算的各催化剂的 CuO 粒径 大小顺序为: Cat- 5 > Cat- 4 > Cat- 1 > Cat- 2 > Cat- 3, 对比各催化剂的活性可知, Cat- 3的 CuO 粒径最小, 其活性和耐热性最好, 所以 CuO 粒径大 小与催化剂的活性密切相关。

23 H₂ - TPR 表征结果

图 4为不同 CuZn原子比的 CuO - ZnO / $A \downarrow O_3$ 催化剂的 $H_2 = TPR$ 谱图。通过对原图进行 Gaussi拟合,可得两个还原峰,即低温还原峰和高温 还原峰,还原峰峰温见表 3. 图 4中 170~180 ℃附 近的还原峰可归属为表面分散或隔离的无定形 CuO的还原峰, 220 ℃附近的还原峰可归属为锌-孔雀石相分解产生的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的 还原峰^[14,18]。对比各催化剂的 TPR 曲线可知, 随 Cu/Zn原子比的增加,在 170~ 180 ℃附近出现的较 小而宽化的还原峰越来越明显,同时 220 ℃左右的还 原峰也逐渐变大和宽化。由表 3可知, Cat-3的低温 和高温还原峰的峰温均较低,根据表 1中 CuO 粒径 大小可知, Cat-3的 CuO 粒径最小, 说明 CuO 在催 化剂中分散很均匀。Cat-3的还原峰峰温较低说 明该催化剂中分散均匀的 CuO 更易被还原,也就是 Cat-3更易被还原。XRD 表征结果已证明 Cat-3 前体含有更多的锌 – 孔雀石相, 可以推测由锌 – 孔 雀石相分解生成的 CuO-ZnO 固溶体中的 CuO 的 还原温度较低,这有利于提高催化剂的活性。





H₂ – TPR 谱图

Fig 4 H2-TPR curves of CuO-ZnO/A 2O3 cataly sts with

A bO₃相的存在, 说明在 CuO – ZnO /A bO₃催化剂 © 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 CuO – ZnO /A $_2O_3$ 催化剂前体中主要衍射峰的相对强度

表 3 不同 Cu/Zn 原子比的 CuO – ZnO /A ${}_{2}O_{3}$ 催化剂的还原峰峰温

Table 3 R eduction peak temperatures of CuO–ZnO /A l_2O_3 cataly sts with different Cu/Zn ratios

Saunh	Reduction peak temperature/C			
Sanpie	Peak 1	Peak 2		
Ca+1	185	214		
Ca+2	185	225		
Ca+3	174	216		
Cat-4	184	226		
Ca⊨5	185	228		

3 结论

(1)不同 Cu/Zn原子比制得的 CuO – ZnO / A bO3合成甲醇催化剂,当 A l含量固定时,随 Cu/ Zn原子比的增大,催化剂的活性先增加后减少,当 Cu/Zn原子比为 3时催化剂的活性较好。

(2) Cu/Zn原子比为 3时制得的 CuO – ZnO / A bO₃催化剂前体有利于形成锌 – 孔雀石相, 该相 分解时生成还原温度较低的 CuO – ZnO 固溶体,催 化剂中 Cu与 Zn的相互作用加强,有利于形成合成 甲醇的催化活性中心。

参考文献

- 蔡启瑞,彭少逸编.碳一化学中的催化作用.北京:化学工业出版社,1995 217~224
- 2 陈文凯,吴玉塘,梁国华等.合成甲醇催化剂的研究进展.石油 化工,1997,26(2):133~136
- 3 Donlar Corp. Polyaspartic A cid as a Calcium Carbonate and a Calcium Phosphate Inhibitor US PatAppl US 5152902 1992
- 4 王桂轮,李成岳.以合成气合成甲醇催化剂及其进展.化工进展,2001,20(3):42~46
- 5 Klier K. Methanol Synthesis Adv Catal, 1982, **31**: 243 ~ 313
- 6 Chen Huay, Chen Luw ei, Li Jitao, et al Syn erg ism Between Cu

and Z n Sites in Cu /Zn Catalysts for M ethanol Synthesis Appl Surf Sci, 1999, **152**(3~4): 193~199

- 7 Burch R, Chappell R J Support and Additive Effects in the Synthesis of Methanol over Copper Catalysts Appl Catal, 1988 45 (1): 131~150
- 8 ChoiY, Futagam i K, Fujitan i T, et al The Role of Z nO in Cu/ Z nO M ethanol Synthesis Catalysts—M orpho bgy Effect or A ctive SiteM ode?. ApplCatal, A, 2001, 208 (1~2): 163~167
- 9 Liu Ximm ei LuG Q, Yan Zifeng et al Recent Advances in Cataly sts for M ethanol Synthesis via Hydrogen ation of CO and CO₂. Ind Eng Chem Res, 2003, 42 (25): 6 518~ 6 530
- 10 DonkarCorp Polyaspartic Acid as a Calcium Sulfate and a Barium Sulfate Inhibitor US PatAppl US 5116513 1992
- 11 岑亚青,郑遗凡,李小年等.催化剂组成对酸 -碱交替沉淀法
 制备铜基甲醇合成催化剂的影响.现代化工,2006 26(3):
 46~49
- 12 Wang Lili, Yang Lingmei, Zhang Yuanhua, et al. Promoting Effect of an A lum inum. Emulsion on Catalytic Performance of Cu-Based Catalysts for Methanol Synthesis from Syngas. Fuel Process Tech., 2010, 91 (7): 723~728
- 13 胡云行, 万惠霖, 蔡启瑞. AHTD法铜基催化剂中氧化铝的作 用.高等学校化学学报, 1993, **14**(1): 106~108
- 14 MillarG J Hohn I J Characterization of Precursors to Methanol Synthesis Catalysts Cu/ZnO System. J Chem Soc, Faraday Trans, 1998, 94(4): 593~600
- 15 Spencer M S. Precursors of Copper/Zinc Oxide Catalysts Catal Lett, 2000, 66(4): 255 ~ 257
- 16 Polkrd A M, Spencer M S. Georgeite and A zurite as Precursors in the Preparation of Co-Precipitated Copper/Z inc O xide C atalysts Appl C atal, 1992 85(1): 1~11
- 17 Li Jinlu, Inu iT. Characterization of Precursors of Methanol Synthesis Catalysts, Copper/Zinc/Alum inum Oxides, Precipitated at Different pH s and Temperatures Appl Catal, A, 1996, 137 (1): 105~117
- 房德仁,刘中民,黎晓琼等. 沉淀 pH 对 CuO /ZnO /A bO 3 系催 化剂前体性质的影响. 石油化工, 2004, 33(7): 622~626 (编辑 王 萍)

• 技术动态•

土库曼斯坦投资 4 000万欧元建造一套 双向拉伸聚丙烯薄膜装置

Eur Plast N ew ș 2010- 04- 29

土库曼斯坦投资 4 000万欧元,在该国土库曼巴什炼油 厂建造一套双向拉伸聚丙烯 (BOPP)薄膜装置。该套 BO PP 薄膜装置采用由 DM T 公司提供的法国技术,生产的 BO PP 薄膜将满足不断增长的国内市场,并将部分系列产品出口。 该套 BO PP薄膜装置的原料由邻近的一套于 20世纪 90年 代采用日本技术建造的 90 k t/a的聚丙烯装置提供。

预计这套产能为 21 kt/a的 BOPP薄膜装置将生产出 12 种不同的包装材料和其他薄膜产品,这些产品将被应用于食 品、农业、烟草制品和建筑等行业,一些产品还可用于生产标 签和胶带。土库曼斯坦已大量投资于装置和机械领域,项目 包括炼油厂以及一套聚乙烯装置。

大港油田勘探开发研究院三次采油试验增油余 40 kt 中国石油天然气股份有限公司大港油田分公司勘探开发 研究院紧密围绕中国石油天然气股份有限公司重大现场试验 "港西三区污水聚合物驱工业化试验"及"港东二区七污水 CDG 驱先导试验",应用动态监测资料,开展动态分析与效果 评价,3月初完成了三次采油试验区 26口见效井的增油量标 定工作。2008年 8月至 2010年 2月底累计增油 42 613 kt http://www.enktower