



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160053

氢型钛纳米管的制备及其在催化氧化脱硫中的应用

莫冬梅, 张 瀚, 钟 华, 吕树祥
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要: 通过水热法制备了氢型钛纳米管(H-TiNT), 采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)对钛纳米管进行表征. 以 H_2O_2 为氧化剂, H-TiNT 为催化剂, 研究 H-TiNT 对二苯并噻吩(DBT)、噻吩(Th)、苯并噻吩(BT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT) 4 种模型含硫化合物的催化氧化脱硫性能, 考察反应温度、 $n(O)/n(S)$ 、催化剂用量对氧化脱除 DBT 效果的影响. 结果表明: H-TiNT 对不同模型化合物的脱除活性次序为: DBT>BT>Th>4,6-DMDBT. 在反应温度为 40 °C、催化剂用量为 6.6 g/L、 $n(O)/n(S) = 4$ 的条件下, DBT 脱除率几乎达到 100%, 并且催化剂重复使用 5 次后活性没有明显下降.

关键词: 氧化脱硫; 钛纳米管; 过氧化氢; 二苯并噻吩

中图分类号: TQ426.95 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2017)04-0057-06

Preparation and Catalytic Oxidation Desulfurization of H-titanate Nanotube

MO Dongmei, ZHANG Han, ZHONG Hua, LÜ Shuxiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: H-Titanate nanotube was synthesized through hydrothermal method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The catalytic oxidative desulfurization activity of H-TiNT was studied by using H_2O_2 as oxidant. The catalytic oxidative desulfurization performance of H-TiNT for four kinds of models of sulfur-containing compounds: dibenzothiophene (DBT), thiophene (Th), benzothiophene (BT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) were studied, and the effect of temperature, $n(O)/n(S)$ and catalyst dosage were also investigated. The results showed that the effect of catalytic oxidation desulfurization activity of different sulfur compounds was as follows: DBT>BT>Th>4,6-DMDBT. Under the conditions of temperature of 40 °C, catalyst dosage 6.6 g/L and $n(O)/n(S) = 4$, almost 100% of DBT can be removed, and no activity loss was observed after the catalyst was used 5 recycles.

Key words: oxidative desulfurization; titanate nanotubes; hydroperoxides; dibenzothiophene

车用燃油中的含硫化合物燃烧后产生的硫氧化物是大气污染的重要组成部分^[1]. 随着人们环保意识的加强, 对燃油中硫化物的含量标准日渐严格, 自 2018 年 1 月 1 日起, 我国全国范围内将实行国 V 标准, 其中规定将燃油中的硫含量从现行的 50 $\mu\text{g/g}$ 降低到 10 $\mu\text{g/g}$. 目前加氢脱硫(HDS)^[2]是降低燃油硫含量的主要方法, 若要达到国 V 标准, HDS 就必须加

温加压并且提高 H_2 含量^[3], 这将大大升高生产成本. 为此, 研究者们开发了吸附脱硫^[4]、萃取脱硫^[5]、生物脱硫^[6]、氧化脱硫(ODS)^[7]等其他非加氢脱硫工艺, 其中氧化脱硫可以在较低的温度和压力下进行, 整个反应过程不消耗氢气, 能够有效脱除 HDS 难以脱除的噻吩类含硫化合物, 成为最有潜力的 HDS 补充或替代工艺^[8].

收稿日期: 2016-02-26; 修回日期: 2016-04-09

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究重点资助项目(14JCZDJC40600)

作者简介: 莫冬梅(1992—), 女, 贵州贵阳人, 硕士研究生; 通信作者: 吕树祥, 教授, lshx@tust.edu.cn

自从 1998 年 Kasuga 等^[9]首次通过水热法合成出钛纳米管 (TiNT) 以来, 其独特的物理化学性质使其广泛应用于光催化、催化剂载体、光电转化以及能量储存等技术领域^[10]. 这类研究都将焦点集中在钛纳米管的质构特性和其光催化性能上, 鲜有研究者将其本身作为固体催化剂进行相关研究, 直到 2010 年 Kitano 等^[11]首次将其本身作为固体酸催化剂应用于甲苯与氯化苯的傅-克烷基化反应, 这才使得钛纳米管本身的催化特性进入人们的视野. 而目前国内将其作为催化剂在低温催化氧化技术中的应用报道极少, 因此本文通过水热法合成 TiNT, 采用 HCl 将其进一步质子化成为氢型钛纳米管 (H-TiNT), 并开展了其催化氧化脱硫性能的研究, 为钛纳米管作为催化剂的应用开拓新的途径.

1 材料与方法

1.1 试剂

TiO₂、NaOH、HCl、H₂O₂ (质量分数 30%)、甲醇, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; 正辛烷, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 二苯并噻吩 (DBT)、噻吩 (Th)、苯并噻吩 (BT)、4, 6-二甲基二苯并噻吩 (4, 6-DMDBT), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备采用水热法. 称取 2.0 g TiO₂ 固体粉末于 100 mL 配备有聚四氟乙烯内衬的晶化釜内, 加入 60 mL 10 mol/L NaOH 溶液. 密封后将晶化釜置于 150 °C 烘箱进行水热反应 48 h. 水热反应结束后自然冷却至室温, 所得白色固体用 0.1 mol/L HCl 溶液清洗 5 次后, 用去离子水清洗直至 pH ≈ 7. 所得白色固体在 80 °C 烘箱过夜烘干即得 H-TiNT.

1.3 催化剂的表征

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D8-Focus 型多晶粉末衍射仪对样品进行 XRD 测试, Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 0.154$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描角 2θ 范围 5° ~ 70°, 扫描速率 4 °/min.

采用日本日立公司生产的 SU-1510 型扫描电子显微镜对样品进行观察, 放大倍数为 10 000 倍, 加速电压为 0.3 ~ 3.0 kV.

采用荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai G²F20 型透射电子显微镜对样品进行表征.

1.4 催化剂氧化脱硫活性的评价

将不同模型含硫化合物溶解于正辛烷中制备成

含硫量为 320 $\mu\text{g/g}$ 的模拟燃油. 分别量取 15 mL 模拟油、15 mL 甲醇和 43 μL H₂O₂ (此时 $n(\text{O})/n(\text{S}) = 4$) 于 100 mL 三口烧瓶, 催化剂 H-TiNT 的加入量为 6.6 g/L; 调节磁力搅拌器到指定的温度, 开启搅拌, 反应计时开始. 在一定的时间间隔取上层油相通过 GC-FID 检测其硫含量, 用硫化物的脱除率来表示催化剂的脱硫活性.

$$x = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

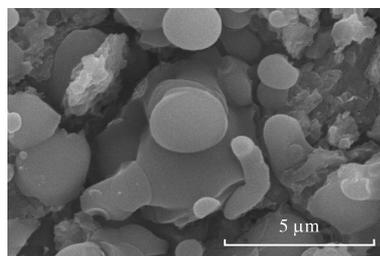
式中: x 为脱除率; w_0 、 w_t 分别为反应初始和反应 t 时间后模拟油中的硫含量, $\mu\text{g/g}$.

2 结果与讨论

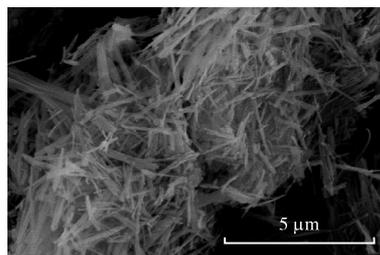
2.1 催化剂的表征

2.1.1 SEM 分析

分别对 TiO₂ 和 H-TiNT 进行 SEM 表征, 结果见图 1. 由图 1 可以看出: 原料 TiO₂ 为尺寸和形貌都不均匀的固体颗粒; 经过水热处理后得到的 H-TiNT 为长度 2 ~ 5 μm 不等的丝状纤维.



(a) TiO₂



(b) H-TiNT

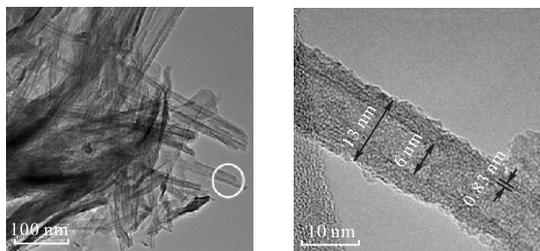
图 1 催化剂的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of the catalyst

2.1.2 TEM 分析

H-TiNT 的 TEM 表征结果如图 2 所示. 由图 2(a) 可以看出: 制得的 H-TiNT 催化剂生长良好, 多为两端开口的空心管状结构, 长度从一百纳米到几百纳米不等. 它们随机地分散或者聚集堆叠在一起. 图 2(b) 为 H-TiNT 的高倍透射电子显微镜图, 由图可以

清晰观察到 H-TiNT 的管层结构,从中可见所得 H-TiNT 的外径大约在 13 nm,内径在 6 nm 左右.并且所得纳米管的管壁并非为单层结构,其管壁 4~5 层不等,相邻两层之间的距离约为 0.83 nm.



(a) 管形图 (b) 管层结构图

图 2 H-TiNT 的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of H-TiNT

2.1.3 XRD 分析

TiO₂ 与 H-TiNT 的 XRD 谱图如图 3 所示. 由图 3 可以发现: H-TiNT 的衍射峰较其 TiO₂ 前体的衍射峰有明显变化, 证明在 TiO₂ 经过水热反应转变为 H-TiNT 的过程中发生了晶相的转变, 有新的晶相产生. 其中 $2\theta = 9.5^\circ$ 处区域的峰为无机层状结构的典型特征峰^[10], 该处位置峰的出现证明层状钛酸盐结构的形成. H-TiNT 在 $2\theta = 9.5^\circ$ 、 25.4° 、 27.5° 、 48.36° 的衍射峰分别对应于 H₂Ti₃O₇ 的 (200)、(110)、(211) 和 (020) 晶面, 证明 TiO₂ 水热反应所得到的产物即为 H-TiNT^[12-14].

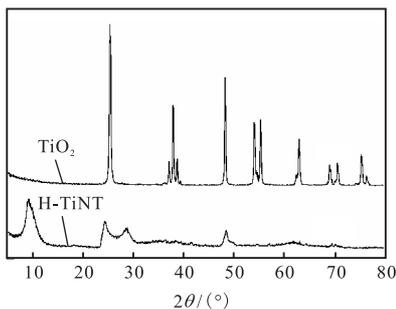


图 3 催化剂的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of the catalyst

2.2 催化剂的活性

取 DBT 模拟油 15 mL、甲醇 15 mL, 在反应温度 40 °C、反应时间 30 min、 $n(O)/n(S) = 4$ 的条件下, 分别考察在没有催化剂、加入 6.6 g/L TiO₂ 作为催化剂和加入 6.6 g/L H-TiNT 作为催化剂时的 DBT 脱除率, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出: 在没有加入催化剂的情况下, DBT 的脱除率只达到 40% 左右, 已经有研究^[15-16]指出, 在只有 H₂O₂ 的情况下, DBT

不能被氧化. 因此, 脱除的 DBT 仅仅是由于油相与甲醇相之间的液-液萃取作用. 当 TiO₂ 作为催化剂时, 可以看到其 DBT 脱除率与不含催化剂时的脱除率没有明显差别, 可以认为 TiO₂ 在该反应体系下不具备催化氧化脱硫活性. 而当 H-TiNT 被引入该体系作为催化剂时, 反应 5 min 后 DBT 脱除率达到 60% 以上, 反应 30 min 后 DBT 脱除率几乎达到 100%. 显然, H-TiNT 在 H₂O₂ 作为氧化剂的条件下具有较高的催化氧化脱硫活性.

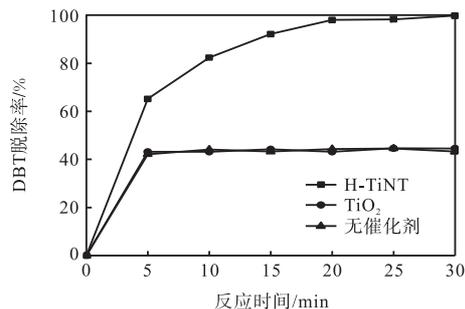


图 4 不同催化剂对 DBT 脱除率的影响

Fig. 4 Effect of different catalysts on DBT removal

2.3 氧化反应温度对模拟油脱除效果的影响

取 DBT 模拟油 15 mL、甲醇 15 mL, 在反应时间 30 min、 $n(O)/n(S) = 4$ 、H-TiNT 用量 6.6 g/L 的条件下, 考察氧化温度对 DBT 脱除效果的影响, 结果如图 5 所示.

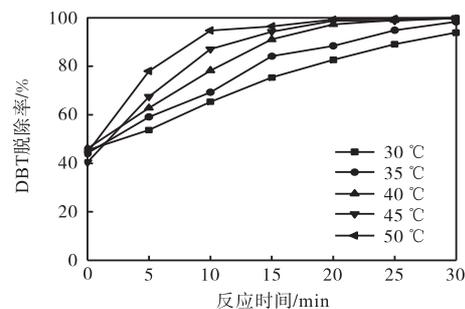


图 5 反应温度对 DBT 脱除率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on DBT removal

在反应计时开始前, 预先进行了 20 min 的单独萃取实验, 故不同温度条件下在氧化反应起始时均具有一定脱除率, 这是由油相与甲醇相之间的液-液萃取作用所致. 此后, 加入 H₂O₂, 反应计时开始, 随着反应温度的升高, DBT 的脱除率逐渐升高. 这是因为随着温度的升高, 反应速率加快, 催化活性提高, H₂O₂ 与催化剂接触几率增加, 有利于活性中间体的产生, 当温度升高到 40 °C 时, 脱硫率几乎达到 100%, 温度的进一步升高可能会导致 H₂O₂ 的无效分

解加剧,降低氧源的利用率,所以选择 40 °C 为最佳反应温度.

2.4 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 对模拟油脱除效果的影响

取 DBT 模拟油 15 mL、甲醇 15 mL, 在反应时间 30 min、催化剂用量为 6.6 g/L、反应温度为 40 °C 的条件下,考察 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 对 DBT 脱除效果的影响,结果如图 6 所示.

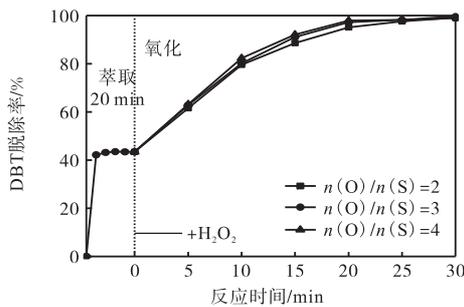


图 6 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 对 DBT 脱除率的影响

Fig. 6 Effect of $n(\text{O})/n(\text{S})$ on DBT removal

由图 6 可知:氧化反应前,为排除液-液萃取的影响预先进行了 20 min 的单独萃取实验. H_2O_2 加入后,氧化脱硫反应开始,随着 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 的升高, DBT 的脱除率变化并不明显,将 DBT 完全氧化为其所对应的二苯并噻吩砜 (DBTO_2) 所需要的理论氧硫比为 2. 在理论氧硫比为 2 的情况下, DBT 的脱除率高达 100%, 考虑到出现这种现象的原因可能是 DBT 并没有完全转化为 DBTO_2 , 而是氧化为其极性较弱的中间产物二苯并噻吩亚砜 (DBTO). 因此,将反应结束后的甲醇相进行紫外可见光谱分析,分析结果如图 7 所示.

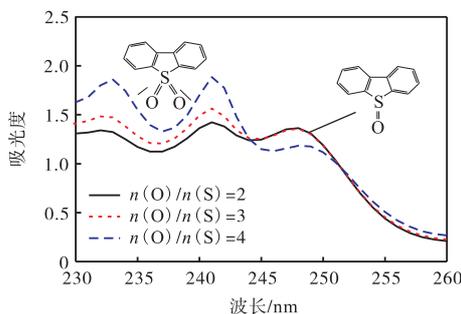


图 7 不同氧硫比条件下甲醇相中产物的紫外可见光谱图

Fig. 7 UV-vis spectra of the product in methanol under different $n(\text{O})/n(\text{S})$ conditions

由图 7 可知:随着催化氧化脱硫反应中 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 从 2 提高到 4, 甲醇相中生成的 DBTO 逐渐减少而 DBTO_2 逐渐增加. 由于 DBTO_2 的极性要比 DBTO 的极性更强,更容易停留在甲醇相中,从而减

少模拟柴油中的硫含量,进而达到深度脱硫的目的. 因此,选择 $n(\text{O})/n(\text{S}) = 4$ 为最佳氧硫比,此时氧化更为彻底,更有利于燃油的深度脱硫.

2.5 催化剂用量对模拟油脱除效果的影响

取 DBT 模拟油 15 mL、甲醇 15 mL, 在反应温度 40 °C、反应时间 30 min、 $n(\text{O})/n(\text{S}) = 4$ 的条件下,考察催化剂用量对模拟油脱除效果的影响,结果如图 8 所示.

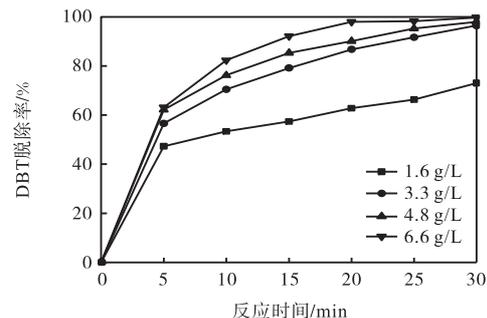


图 8 催化剂用量对 DBT 脱除率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on DBT removal

由图 8 可以看出:随着催化剂用量的增加, DBT 脱除率也随之增高. 当催化剂用量为 1.6 g/L 时, DBT 脱除率最高在 65% 左右,但是当将催化剂用量提高到 6.6 g/L 以后, DBT 脱除率几乎达到 100%. 这是因为随着甲醇相中催化剂含量的增加,相应的活性位点也逐渐增加,与 H_2O_2 接触而生成的活性中间体增多,增大了 DBT 分子与活性中间体接触的几率,有利于催化氧化脱硫反应的进行,从而提高了 DBT 的脱除率. 综合考虑,选择 6.6 g/L 作为催化剂最佳加入量.

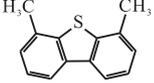
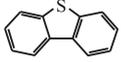
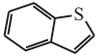
2.6 H-TiNT 对不同硫化物的脱除效果

分别取含不同模型含硫化物的模拟油 15 mL、甲醇 15 mL, 在反应温度 40 °C、反应时间 60 min、催化剂用量 6.6 g/L、 $n(\text{O})/n(\text{S}) = 4$ 的条件下,考察了 H-TiNT 对 4,6-DMDBT、DBT、BT 和 Th 的催化氧化脱硫效果,结果见表 1. 由表 1 可知, DBT、BT 和 Th 的脱除率随着其硫原子上电子云密度的降低而降低, Otsuki 等^[17]已经报道了影响噻吩类含硫化物氧化活性顺序的主要因素是其上硫原子的电子云密度,噻吩类含硫化物的硫原子电子云密度越高,氧化反应活性越高. 4,6-DMDBT 和 DBT 的电子云密度近似,但是 4,6-DMDBT 的脱除率远低于 DBT,这是由于 4,6-DMDBT 中 4 位和 6 位的两个甲基表现出空间位阻效应,妨碍了硫原子与钛活性中心接触. 可见, H-TiNT 催化氧化脱硫主要受含硫化物

硫原子上电子云密度影响。

表 1 不同种类硫化物氧化脱除效果

Tab. 1 Removal rate of different organic sulfur compounds

硫化物	结构	电子云密度	脱除率/%
4,6-DMDBT		5.760	30.92
DBT		5.758	100.00
BT		5.739	99.98
Th		5.696	68.09

2.7 H-TiNT 的使用寿命

为了研究 H-TiNT 催化剂的使用寿命,将使用过的 H-TiNT 过滤,并在 60 °C 烘箱中干燥过夜后,利用回收的 H-TiNT 为催化剂,不经过其他处理,直接在反应温度为 40 °C、反应时间为 30 min、催化剂用量为 6.6 g/L、 $n(O)/n(S) = 4$ 、模拟油与甲醇用量均为 15 mL 的相同条件下,重复模拟油品脱硫实验研究,结果如图 9 所示。结果表明:催化剂重复使用 5 次后脱硫效果没有明显下降,仍然保持高达 98.26%,重复使用 8 次后,脱硫率略微下降至 87.60%,可见该催化剂具有良好的再生及重复使用性能。

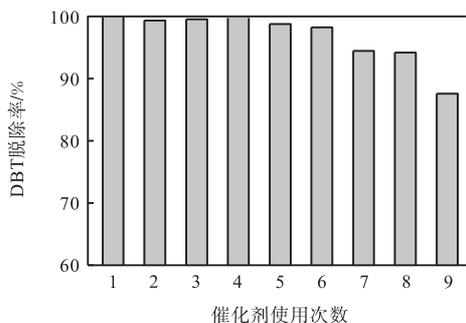


图 9 催化剂重复使用次数对 DBT 脱除率的影响

Fig. 9 Effect of repeated use of the catalyst on DBT removal

3 结论

通过水热法制备 H-TiNT 催化剂,将其应用于催化氧化脱硫。结果表明: H-TiNT 具有优良的催化活性,在反应温度 40 °C、 $n(O)/n(S) = 4$ 、催化剂用量为 6.6 g/L 的条件下,能够在 30 min 实现 DBT 的 100% 脱除; H-TiNT 对各种模型含硫化合物氧化活性次序为: DBT > BT > Th > 4,6-DMDBT; H-TiNT 催化剂

重复使用 5 次后活性没有明显下降。

参考文献:

- [1] Nehlsen J P. Developing clean fuels: Novel techniques for desulfurization[D]. Princeton: Princeton University, 2006.
- [2] 张淑娟,汪东远,林威宇,等. 过渡金属磷化物加氢脱硫催化剂的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(2): 1-5.
- [3] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. Catalysis Today, 2010, 153(1): 1-68.
- [4] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [5] 王磊,沈本贤. 催化裂化柴油康醇萃取脱硫的研究[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2005, 35(5): 563-566.
- [6] 马挺,王仁静,刘健,等. 柴油循环生物脱硫的实验研究[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(1): 52-54.
- [7] 程时富,安摇莹,司晓娟,等. Ti-MWW 分子筛催化叔丁基过氧化氢氧化脱硫[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(10): 772-775.
- [8] Campos-Martin J M, Capel-Sanchez M C, Perez-Pradas P, et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(7): 879-890.
- [9] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube[J]. Langmuir, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [10] Kitano M, Nakajima K, Kondo J N, et al. Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(19): 6622-6623.
- [11] Pavasupree S, Suzuki Y, Yoshikawa S, et al. Synthesis of titanate, $TiO_2(B)$, and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(10): 3110-3116.
- [12] Chen Q, Du G H, Zhang S, et al. The structure of trititanate nanotubes[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2002, 58(4): 587-593.
- [13] Zhang S, Chen Q, Peng L M. Structure and formation of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes in an alkali environment[J]. Physical Review B, 2005, 71(1): 014104-1-014104-11.
- [14] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, et al. Titanate nanotubes and

- nanorods prepared from rutile powder[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1310–1318.
- [15] Yazu K, Yamamoto Y, Furuya T, et al. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(6): 1535–1536.
- [16] Ramirez-Verduzco L F, Torres-Garcia E, Gomez-Quintana R, et al. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: Influence of the extraction solvent[J]. *Catalysis Today*, 2004, 98(1): 289–294.
- [17] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, et al. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1232–1239.

责任编辑:周建军

(上接第45页)

- [2] 杨亚莉. 减少皮肤清洁剂对皮肤刺激作用的途径[J]. *现代科技:现代物业下旬刊*, 2009, 8(7): 54–55.
- [3] 汪钊, 强西怀, 夏庆友, 等. 利用废弃蚕丝制备蛋白基表面活性剂的工艺技术[J]. *蚕业科学*, 2013(4): 778–782.
- [4] 陈丽, 周美华. 氨基酸型表面活性剂研究动态[J]. *精细与专用化学品*, 2004, 12(19): 7–11.
- [5] 迟原龙, 崔敏, 廖学品, 等. 胶原多肽基表面活性剂合成工艺的优化[J]. *中国皮革*, 2011(23): 8–11.
- [6] 石胜尧, 谭明胜. 皮肤清洗剂中有效成分——多肽酰胺的制备[J]. *解放军预防医学杂志*, 1994(2): 123–125.
- [7] 任俊莉, 邱化玉, 付丽红. 阳离子改性明胶乳液的合成及应用研究[J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 88–91.
- [8] 黄雅钦, 夏冬敏, 黄明智. 用酶组合技术制备水解明胶的研究[J]. *明胶科学与技术*, 2000, 20(4): 172–178.
- [9] 郭云, 张锦锡. 明胶水解产物被交联剂交联可能性实验[J]. *明胶科学与技术*, 2009, 29(1): 15–16.
- [10] Kumar S. Exploratory analysis of global cosmetic industry: Major players, technology and market trends[J]. *Technovation*, 2005, 25(11): 1263–1272.
- [11] Behera S, Nagarajan S, Rao L J M. Microwave heating and conventional roasting of cumin seeds (*Cuminum cyminum* L.) and effect on chemical composition of volatiles[J]. *Food Chemistry*, 2004, 87(1): 25–29.
- [12] Khatoon N, Prakash J. Nutrient retention in microwave cooked germinated legumes[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(1): 115–121.
- [13] Vesper H W, Mi L, Enada A, et al. Assessment of microwave-assisted enzymatic digestion by measuring glycated hemoglobin A1c by mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(19): 2865–2870.
- [14] 秦树法, 王芳, 汤克勇, 等. 利用水解胶原蛋白制备多肽酰胺表面活性剂[J]. *中国皮革*, 2013(9): 13–15.
- [15] 姜莹, 周雅婷. 明胶分子量与黏度的关系[J]. *明胶科学与技术*, 2010, 30(3): 132–135.
- [16] 沈钟, 赵振国, 康万利, 等. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 302–303.
- [17] 张锁兵, 程月, 田春友, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚系列磺酸盐的泡沫性能研究[J]. *日用化学工业*, 2007, 37(3): 172–175.

责任编辑:周建军