

# 磷化镍催化剂的制备及表征

施 岩<sup>1,2</sup>, 赵厚瑞<sup>1</sup>

[1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油大学(华东), 山东 东营, 266580]

**摘 要:**采用溶胶-凝胶法制备钛铝复合氧化物载体,并用饱和浸渍法制备磷化镍催化剂氧化态前驱体,在小型连续流动固定床反应器中采用原位还原技术用氢气制备出磷化镍催化剂,并用 X 射线衍射(XRD)、红外和氮气吸附(BET)等表征方法对载体及催化剂进行表征.复合载体的 BET 结果表明,采用溶胶-凝胶法制备的钛铝复合载体,比表面积较大,孔体积和平均孔径适中,孔结构最为理想. XRD 结果表明,复合载体负载磷化镍后,表面结构、孔结构和晶型均发生较大变化,比表面积和孔径、孔容都有很大程度的降低,证明活性组分在催化剂表面得到了很好的分散.

**关键词:**溶胶-凝胶法;前驱体;原位还原

**中图分类号:**TE624.9

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.011

## 0 引 言

最新研究表明,与过渡金属硫化物、氮化物和碳化物相比,过渡金属磷化物具有更优异的催化加氢活性.高度分散的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂 HDN 活性比传统的工业催化剂活性更高<sup>[1-3]</sup>,而无负载的  $\text{Ni}_2\text{P}$  比表面积较小,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合载体应用较广泛,并具有较大的比表面积、孔容和较集中的孔分布.本实验采用溶胶-凝胶法制备了不同配比的  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合载体,并分别以硝酸镍和磷酸二氢铵为镍源和磷源,在连续流动固定床高压微反装置中采用原位还原技术用  $\text{H}_2$  制备出  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

钛酸四正丁酯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),磷酸二氢铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硝酸镍(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氧化铝(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),异丙醇铝(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司).

### 2.2 催化剂的制备与表征

#### 2.2.1 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体的制备

将一定

量钛酸四正丁酯溶解在无水乙醇中,加冰醋酸使之与钛酸四正丁酯形成螯合物,得到颗粒细小且均匀的胶体溶液.将无水乙醇、去离子水以及盐酸的混合溶液滴加到溶胶中,加入一定量的模板剂,搅拌 2 h;缓慢加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  水溶液,形成坚硬凝胶,放入干燥箱中,在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温干燥 24 h.将制得的晶体研成粉末后放入马弗炉中  $550\text{ }^\circ\text{C}$  恒温焙烧 4 h,得到  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合载体.对应不同钛铝比,制备了四种载体,其  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比分别为 1:2、1:4、1:6 和 1:8,将其分别记为 TA12、TA14、TA16、TA18.

**2.2.2 催化剂的制备** 以硝酸镍为镍源,磷酸二氢铵为磷源,通过饱和浸渍法制备负载型催化剂.将计量好的硝酸镍和磷酸二氢铵溶于去离子水中,将溶液逐滴滴加到钛铝复合载体粉末上.室温下浸渍 12 h,于干燥箱中  $120\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 12 h,再于马弗炉中程序升温至  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 4 h,制得催化剂前驱体.前驱体氧化镍的还原在连续固定床高压微反装置上进行,首先将催化剂前驱体压片破碎,采用程序升温法进行还原,得到  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂.制得磷化镍负载量不同的载体,其负载量分别为 10%、15%、25% 和 35%,分别记为 TA(10)、TA(15)、TA(25)和 TA(35).

**2.2.3 催化剂的表征** 催化剂样品的晶相结构使用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射仪上测定;样品 FT-IR 表征采用 Nicolet

Impact 410 型红外光谱仪进行红外分析;样品的  $N_2$  吸附脱附等温线在美国 Micromeritics Instrument Corporation 生产的 ASAP2405 型自动物理吸附仪上进行测试,利用 BET 法测定样品的比表面积,静态容量法测定孔容和 BJH 法计算孔径分布。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $TiO_2-Al_2O_3$ 的表征

3.1.1  $TiO_2-Al_2O_3$  的 XRD 表征 通过 X 射线衍射分析制备的四种不同配比的  $TiO_2-Al_2O_3$  的载体的晶型结构。四种载体的晶型结构见图 1。

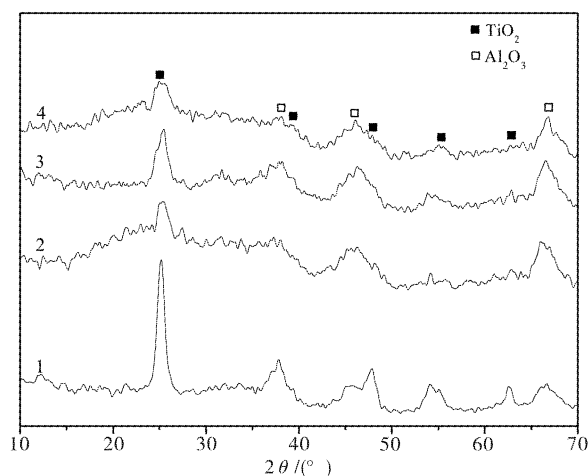


图 1 不同钛铝物质的量比复合载体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for the mixed support with different Ti/Al molar ratio

注:(1)TA12,(2)TA14,(3)TA16,(4)TA18.

随焙烧温度的不同  $TiO_2$  有两种不同的晶型结构:单斜方晶系和四方晶系。四方晶系包含  $TiO_2$  在自然界 3 种结晶变体<sup>[4]</sup>中的两种,分别为锐钛矿型和金红石型,斜方晶系只包括第三种结晶变体板钛矿型。 $TiO_2$  从非晶态到锐钛相,从锐钛相到金红石相随温度的变化可以相互转化,其优于金红石相  $TiO_2$  的催化性能<sup>[5]</sup>。因为在高温下  $TiO_2$  晶粒长大,比表面积减小,降低了  $TiO_2$  的催化活性,是高温催化剂失活的重要原因。

由图 1 可知  $TiO_2$  以锐钛矿晶型结构存在,  $Al_2O_3$  以  $\gamma-Al_2O_3$  晶型结构存在。将 XRD 谱图与 JCPDS 标准卡对照得出在  $2\theta = 25.3^\circ, 37.7^\circ, 47.8^\circ, 54.8^\circ, 63.9^\circ$  处的峰归属于锐钛矿型  $TiO_2$  的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)特征衍射峰; $2\theta = 36.6^\circ, 45.8^\circ, 67.3^\circ$  处的特征峰均为  $\gamma-Al_2O_3$  特征衍射峰。图中的 XRD 衍射峰中锐钛矿特征峰宽而尖锐,趋于完善。随着载体中钛铝比的增大,

XRD 谱图中  $TiO_2$  的锐钛矿型特征峰逐渐减弱,而  $Al_2O_3$  的特征峰逐渐增强,说明随载体中钛铝比的增大, $TiO_2$  在  $Al_2O_3$  表面分散度逐渐增大。

3.1.2  $TiO_2-Al_2O_3$  的 FT-IR 表征 FT-IR 谱图的吸收峰与不同基团的振动形式相对应,可在一定程度上反映分子的结构,图 2 为测得  $TiO_2-Al_2O_3$  复合载体的 FT-IR 谱图。

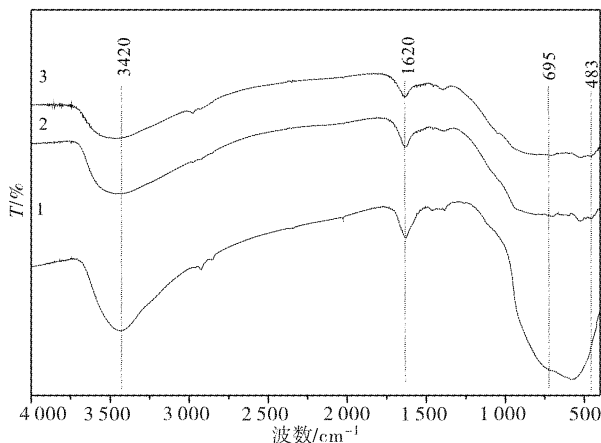


图 2 不同钛铝物质的量比复合载体 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra for the mixed support with different Ti/Al molar ratio

注:(1)TA14,(2)TA16,(3)TA18.

由图 2 可知,锐钛矿型  $TiO_2$  在  $483\text{ cm}^{-1}$  处和  $695\text{ cm}^{-1}$  处有两个吸收峰,属于  $TiO_2$  骨架  $Ti-O-Ti$  的伸缩振动峰<sup>[6-8]</sup>,在  $580\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为六配位  $AlO_6$  的伸缩振动峰, $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰是  $\gamma-Al_2O_3$  的宽吸收峰,由四配位的  $AlO_4$  振动引起的, $1630\text{ cm}^{-1}$  处和  $3420\text{ cm}^{-1}$  处的两个吸收峰是  $TiO_2$  在高波数的两个吸收峰,属于  $TiO_2$  表面吸附水以及羟基( $-OH$ )的振动峰。随着载体中  $TiO_2$  含量的增大, $Ti-O-Ti$  的伸缩振动峰的强度有所增强, $\gamma-Al_2O_3$  的宽吸收峰有所减弱。 $Ti-O-Ti$  的伸缩振动峰的增强是由于  $Ti-O-Ti$  键的振动受  $Al^{3+}$  离子和质点重排的影响,说明载体中存在  $Ti-O-Al$  键,而  $\gamma-Al_2O_3$  的宽吸收峰的减弱,则是由于  $TiO_2$  的引入可以减少  $\gamma-Al_2O_3$  载体表面四配位的  $Al^{3+}$  离子,而  $Al^{3+}$  离子正是  $\gamma-Al_2O_3$  载体和所负载金属活性组分间强相互作用的活性中心,因此,在  $\gamma-Al_2O_3$  中引入  $TiO_2$  之后再负载活性组分  $Ni_2P$ ,可以减弱  $Ni_2P$  和  $\gamma-Al_2O_3$  载体间强相互作用,从而抑制表面  $AlPO_4$  的生成可提高催化剂的活性。

3.1.3  $TiO_2-Al_2O_3$  的 BET 表征 通过  $N_2$  吸附测定复合载体的比表面积,如图 3 所示。

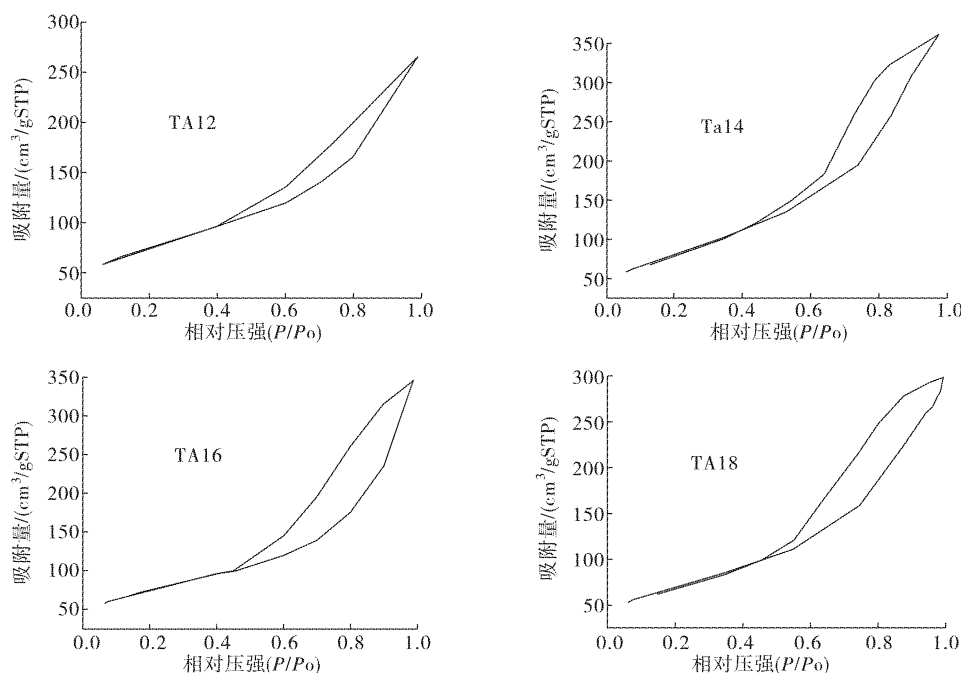


图 3 不同摩尔配比的复合载体的吸附等温线

Fig. 3 The absorption isotherms of different  $n(\text{Ti})/n(\text{Al})$  composite support

由图 2 可知,四种不同配比载体的  $\text{N}_2$  吸附等温线曲线外形相似,均属于 Brunauer 第 IV 类型等温线<sup>[9]</sup>,第 IV 类等温线是中孔固体最普遍出现的吸附行为,滞后环比较宽大,且脱附曲线比吸附曲线陡峭,它与毛细凝聚的二次过程有关,这种情况一般出现在具有较宽的孔径和较多样的孔型分布的多孔材料当中,工业上应用的大多数催化剂都呈 IV 型等温线。吸附曲线在  $P/P_0 > 0.4$  和接近 1 时,出现了明显的滞后环,说明复合氧化物存在一定量的中孔和大孔。

表 1 不同摩尔比的复合载体的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Surface area, pore diameter and pore volume of different  $n(\text{Ti})/n(\text{Al})$  composite support

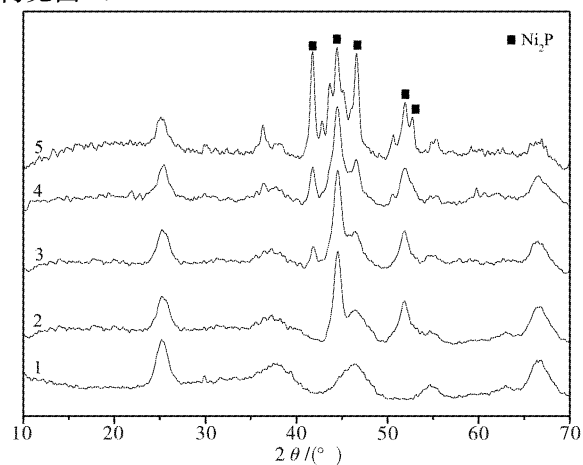
载体	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
$\text{TiO}_2$	63.15	0.22	1.062
TA12	159.82	0.33	3.085
TA14	213.61	0.37	4.368
TA16	250.37	0.44	6.533
TA18	287.25	0.49	7.017
$\text{Al}_2\text{O}_3$	386.74	0.91	9.356

由表 1 可知,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的比表面积最高达  $386.74 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{TiO}_2$  的比表面积只有  $63.15 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而复合载体的比表面积介于二者之间, TA12、TA14、TA16 和 TA18 的比表面积比  $\text{TiO}_2$  的比表面积都有较大幅度提高,但是与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相比其比表面积都有所下降,之所以下降,是因为引入的  $\text{TiO}_2$  阻塞了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的部分孔道,使微孔比例下

降,导致复合载体的比表面积下降。复合载体的孔容和平均孔径大小亦介于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  之间,且大小都比  $\text{TiO}_2$  的孔容和平均孔径有所提高,都比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的孔容孔径有所下降,原因同比表面积降低相同,亦是因为引入的  $\text{TiO}_2$  阻塞了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的部分孔道,导致其孔容和平均孔径有所下降。

### 3.2 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表征

3.2.1  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 表征 通过 X 射线衍射分析制备的活性组分不同负载量的  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的晶型结构。其晶型结构见图 4。

图 4 不同 Ni 负载量的  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱图Fig. 4 XRD patterns for  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts with different  $\text{Ni}_2\text{P}$  loadings

注:(1)TA14,(2)TA14(10),(3)TA14(15),(4)TA14(25),(5)TA14(35)。

由图 4 可知,当 Ni 的负载量为 10% 谱图中没有出现  $\text{Ni}_2\text{P}$  特征峰,催化剂中的  $\text{Ni}_2\text{P}$  完全分散于载体表面及其孔结构中,在 XRD 谱图中并无明显的特征峰,当  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载质量分数达到 15% 时,已经开始有  $\text{Ni}_2\text{P}$  的特征峰出现,但峰型比较平缓,表明催化剂中已有高活性的  $\text{Ni}_2\text{P}$  相存在,只是含量较少.当负载质量分数增加到 25% 时,  $2\theta = 40.7^\circ, 44.6^\circ$  和  $47.3^\circ$  等处已有明显的  $\text{Ni}_2\text{P}$  特征峰,说明高活性  $\text{Ni}_2\text{P}$  相的含量有较大幅度的增加,物相处于  $\text{Ni}_2\text{P}$  和  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共存的状态,当  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载量达到 35% 时,  $2\theta = 40.7^\circ, 44.6^\circ, 47.3^\circ, 54.2^\circ$  和  $54.9^\circ$  处得  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 XRD 特征衍射峰非常明显,说明催化剂中高活性的  $\text{Ni}_2\text{P}$  相的含量相当多,高活性的  $\text{Ni}_2\text{P}$  相有利于提高催化剂的活性.

3.2.2  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 FT-IR 表征 通过红外分析制备的  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂.其结果如图 5.

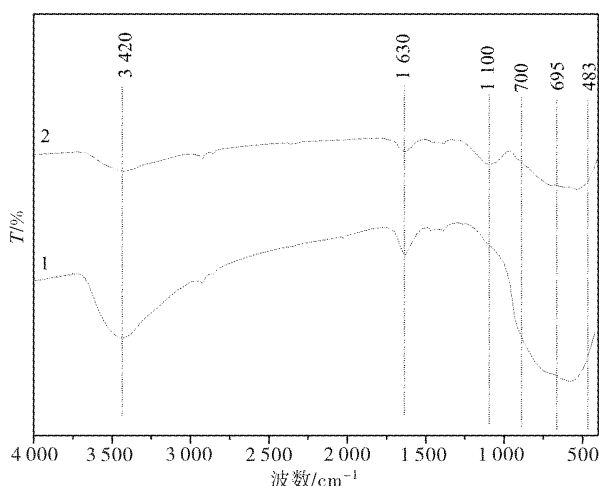


图 5 磷化镍 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra for the  $\text{Ni}_2\text{P}$

注: (1) TA14, (2) TA14(10).

由图 5 可知,当 TA14 载体负载活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  后,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  在  $483\text{ cm}^{-1}$  处以及

$695\text{ cm}^{-1}$  处的两个吸收峰均减弱,活性组分的负载进一步影响了  $\text{Ti-O-Ti}$  的伸缩振动,导致了两个吸收峰的减弱.  $700 \sim 900\text{ cm}^{-1}$  处的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的宽吸收峰也有较大幅度的减弱,载体负载活性组分后,载体表面四配位的  $\text{Al}^{3+}$  离子与活性组分间发生强相互作用,生成  $\text{AlPO}_4$ ,使其吸收峰减小.  $1630\text{ cm}^{-1}$  处和  $3420\text{ cm}^{-1}$  处的两个高波数的吸收峰,在负载活性组分后,其吸收峰减弱,由于负载活性组分后,催化剂经过还原,其中的水分减少,由于两个高波数的吸收峰是  $\text{TiO}_2$  表面吸附水以及羟基 ( $\text{-OH}$ ) 的振动峰,所以减小.

3.2.3  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 BET 表征 通过  $\text{N}_2$  吸附测定催化剂的比表面积,如图 6 所示.由图 6 可知,  $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{N}_2$  吸附等温线仍属于 Brunauer 第 IV 类型等温线<sup>[10]</sup>,在滞后环仍在  $P/P_0 > 0.4$  后出现,催化剂仍属于典型的中孔材料吸附曲线,可确定复合载体负载了活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  后,其孔道结构基本保持不变.

表 2 数据为复合载体负载活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  后催化剂的比表面积、孔容和平均孔径,由表 2 可知,复合载体负载活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  制成催化剂后,其比表面积、孔容和平均孔径都有较大幅度下降.催化剂的载体一般由  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下的不规则粒子松散的堆积在一起而成,这些粒子间会形成很多微米级的孔隙.负载上活性组分后,使不规则的粒子堆积变得密集有序,存在于它们之间的孔隙就变得更小.同时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  引入  $\text{TiO}_2$  并在表面负载上  $\text{Ni}_2\text{P}$  后,其表面结构也变得更加致密,载体的孔道会被阻塞,微孔的数量大大降低,会使载体的孔道发生部分塌陷,外部因素的改变,便导致复合载体负载活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  制成催化剂后,其孔结构发生巨大的变化,造成催化剂比表面积和孔容等大幅下降.

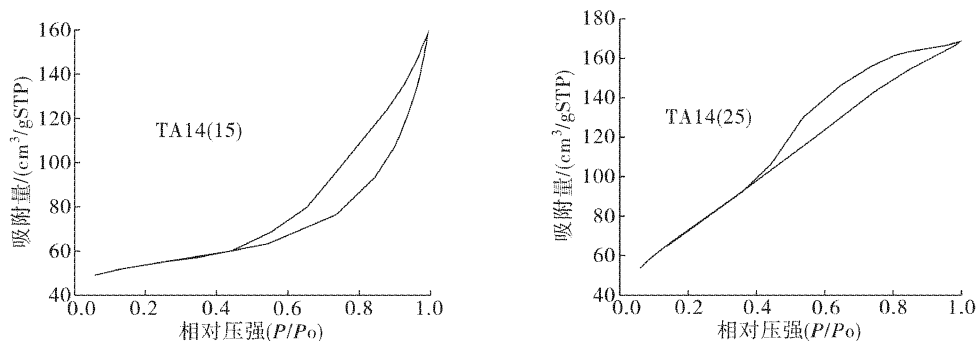


图 6 负载型催化剂的吸附等温线

Fig. 6 The absorption isotherms of the catalysts

表 2 负载型催化剂的比表面积、孔径和孔容

Table 2 Surface areas, pore diameter and pore volume of the catalyst

催化剂	比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	孔径/nm
TA14(15)	58.52	0.13	2.256
TA14(25)	53.26	0.09	1.861

## 4 结 语

a. 不同 Ti/Al 摩尔比的复合载体 XRD 结果表明,  $TiO_2$  均出现了明显的锐钛矿型特征的衍射峰, 且锐钛矿特征峰宽而尖锐, 趋于完善。

b. FT-IR 结果表明在  $\gamma-Al_2O_3$  中引入  $TiO_2$  可以减弱活性组分  $Ni_2P$  和  $\gamma-Al_2O_3$  载体间强相互作用, 抑制表面  $AlPO_4$  的生成。

c. 复合载体的 BET 结果表明, 采用溶胶-凝胶法制备的  $TiO_2-Al_2O_3$  复合载体, 比表面积较大, 孔体积和平均孔径适中。其中 TA14 复合载体的比表面积和孔结构最为理想。

d. XRD 结果表明, 复合载体对催化剂构型影响较大。负载活性组分后, 当负载量达到 25% 时, 晶相中有明显的  $Ni_2P$  特征峰出现, 证明得到了结晶状态良好的负载  $Ni_2P$  晶体。复合载体负载磷化镍后, 表面结构、孔结构和晶型均发生较大变化, 比表面积和孔径、孔容都有很大程度的降低, 说明活性组分在催化剂表面得到了很好的分散。

## 致 谢

感谢王海彦教授对本实验的指导和帮助。

## 参考文献:

- [1] DING Li-ning, SHU Yu-ying, WANG Ai-qing, et al. Preparation and catalytic performances of ternary phosphides  $NiCoP$  for hydrazine decomposition[J]. Applied Catalysis, 2010, 385(5): 232-236.
- [2] 宋华, 于洪坤, 武显春, 等.  $TiO_2-Al_2O_3$  载体的制备及  $Ni_2P/TiO_2-Al_2O_3$  催化剂上的同时加氢脱硫和加氢脱氮反应[J]. 催化学报, 2010, 31(4): 449-451. SONG Hua, YU Hong-kun, WU Xian-chun, et al. The preparation of  $TiO_2-Al_2O_3$  carrier and  $Ni_2P/TiO_2-Al_2O_3$  catalyst in hydrogenation desulfurization and hydrogenation denitrification reaction [J].

Journal of Catalysis, 2010, 31 (4): 449-451. (in Chinese)

- [3] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts. J. Catal., 2011, 215 (2): 208-219.
- [4] 姜国伟, 周亚松. 溶胶凝胶和超临界干燥法制备纳米  $TiO_2$  粉体[J]. 石油大学学报, 2001, 25(6): 89-91. JIANG Guo-wei, ZHOU Ya-song. Sol gel and supercritical drying of nano  $TiO_2$  powder prepared by [J]. Journal of University of Petroleum, 2001, 25 (6): 89-91. (in Chinese)
- [5] 姚佳良, 谢广文, 石玉龙, 等. Sol-Gel 法制备负载型纳米  $TiO_2$  及其光催化性能的研究[J]. 青岛化工学院学报, 2002, 23(1): 59-61. YAO Jia-liang, Xie Guang-wen, SHI Yu-long, et al. Sol-Gel method for the preparation of nanometer  $TiO_2$  type load and its photocatalytic performance of the study [J]. Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology, 2002, 23 (1): 59-61. (in Chinese)
- [6] Miyake K, Yasuda S, Harada A. Formation process of cyclodextrin necklace-analysis of hydrogen bonding on a molecular level [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (17): 5080-5085.
- [7] 周卫.  $TiO_2$  介孔复合体的设计合成及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2009. Wei Zhou.  $TiO_2$  mesoporous composite design of synthesis and performance research [D]. Jilin: jilin university, 2009.
- [8] WANG R, Smith K J. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over high surface area metal phosphides[J]. Applied Catalysis, 2009, 361 (2): 18-24.
- [9] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 145-148. XU Ru-ren, PANG Wen-qin. Molecular sieve and porous material chemistry [M]. Beijing: science press, 2004: 145-148.
- [10] S. Ted Oyama, Travis Gott, Haiyan Zhao, et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review[J]. Catalysis Today, 2009, 143 (6): 96-103.

## Preparation and characterization of Nickel phosphide catalyst

SHI Yan<sup>1,2</sup>, ZHAO Hou-rui<sup>1</sup>

(1. Institute of Petrochemical Technology, College of Chemistry,

Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. China University of Petroleum (Hua Dong), Dongying 266580, China)

**Abstract:** The carrier of titanium aluminum composite oxide was prepared by sol-gel method, and the oxidation state precursor of nickel phosphide catalyst was prepared by saturated impregnation method. Nickel phosphide catalyst was prepared in a small fixed bed flow reactor using hydrogen by situ reduction technology. X ray diffraction (XRD), infrared and nitrogen adsorption (BET) methods were used to characterize the carrier and catalyst. BET results show that the composite carrier prepared by sol-gel method has ideal pore structure with large specific surface area, moderate pore volume and average pore size. XRD results show that surface structure, pore structure and crystal are changed after composite carrier supports nickel phosphide; the specific surface area and pore size, pore volume reduces greatly, which proves that the active components of the catalyst surface are well dispersed.

**Key words:** sol-gel method; precursor; in situ reduction

本文编辑:张 瑞



(上接第 42 页)

## Comparison of extracting volatile oils from fallen leaves of cinnamomum camphora by different methods

LI Li, Lv-meng, FANG Ji-de, JU Xiu-lian, LIU Lian, GU Yun, HU Yun-fei, DENG Bin

[Hubei Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

The Experiment Teaching national level Center of the Cleaning Production in Environment and

Chemical Industry(national level), Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China]

**Abstract:** The volatile oil of the fallen leaves of *Cinnamomum Camphora* were extracted by traditional hydro-distillation (HD), microwave assisted hydro-distillation (MAHD) and solvent-free microwave extraction (SFME). The chemical constituents were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry, the relative contents were analyzed by peak area normalization. The results show that there is no significant difference in the yield of volatile oils obtained by the three kinds of extraction methods; the yield of HD, MAHD, SFME is 0.98%, 1.12% and 1.04%. 29 compounds were identified in the volatile oil, mainly including monoterpene oxides and terpene oxides. Camphor alcohol, eudesmol, camphor, alpha-terpineol are the main component in the volatile oil. The contents of these component are 25.58%, 21.26%, 16.79% and 11.19% by HD, 26.29%, 28.72%, 15.64% and 10.16% by MAHD, and 17.74%, 17.74%, 17.74% and 12.46% by SFME. It is useful for further development of the fallen leaves of *Cinnamomum camphora*.

**Key words:** microwave assisted hydro-distillation; solvent-free microwave extraction; gas chromatography-mass spectrometry; *cinnamomum camphora*; volatile oil

本文编辑:张 瑞