

复合改性硅胶的制备及用于噻吩类化合物分离的研究

武晓星, 侯唯强, 孔娇, 王美君, 闫伦靖, 鲍卫仁, 常丽萍

(太原理工大学 化学与化工学院; 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

摘要: 采用固相萃取法分离煤焦油中的噻吩类化合物, 将酸和金属复合改性的硅胶作为固相萃取柱填料, 以正戊烷与二氯甲烷的混合溶液(体积比为7:1)作为洗脱溶剂, 探究在芳烃等竞争吸附化合物存在下, 酸种类、质量浓度、用量及金属种类、负载量、反应温度对硅胶分离噻吩类化合物的影响。结果表明, 14 mL 50%(质量分数)的 HNO_3 及负载10%(质量分数) Cu^+ , 60℃的反应温度为最优的酸氧化和金属改性条件。 HNO_3 和 Cu^+ 复合改性硅胶对煤焦油中BT/ C_{10}H_8 、3,5-DMBT/ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ 、4-MDBT/ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 之间的分离因子分别为1.57、1.27、1.26, 高于 HNO_3 或 Cu^+ 改性硅胶的分离因子, 因此 HNO_3 和 Cu^+ 复合改性硅胶的选择性分离性能更优。通过对比改性前后硅胶的结构, 发现 HNO_3 氧化在硅胶表面引入了含氧官能团, 优化了硅胶的孔结构, 为 Cu^+ 的负载提供了理想的基底, 显著提高了 Cu^+ 在硅胶表面的负载量。复合改性之间存在协同作用, 能够进一步提升硅胶对噻吩类化合物的分离性能。

关键词: 复合改性; 硅胶; 选择性分离; 噻吩类化合物; 固相萃取

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2026)04-0123-09

煤焦油含有许多种化合物, 包括许多稠环化合物以及含氧、氮和硫的杂环化合物, 难以通过石油化工等途径获得^[1]。噻吩类化合物是煤焦油中含硫化合物的主要存在形式, 一方面, 噻吩类化合物的存在会影响煤焦油的质量, 如在燃烧过程中释放出有害物质, 腐蚀设备, 污染生态环境^[2-3]; 另一方面, 噻吩类化合物及其衍生物在染料^[4]、医药^[5]和光电器件^[6]等领域都有广泛的应用。因此, 开发先进的分离技术不仅能减少环境污染, 还能将分离出的噻吩类化合物转化为具有应用价值的资源, 实现煤焦油的高值化利用。

目前硫化物的分离方法主要有化学转化法和柱层析分离法^[7]。化学转化法包括甲基化-去甲基化法^[8]、氧化-还原法^[9]等。甲基化-去甲基化法操作流程复杂, 氧化-还原法将硫化物还原为原型硫化物时存在一定难度。柱层析法是根据混合物中各组分在固定相与流动相之间的相互作用差异来实现分离, 如柱色层分离法^[10]、固相萃取法^[11-12]。鄢小琳等^[12]使用 PdCl_2 改性硅胶分离煤焦油, 发现硫化物主要集中在芳烃组分中, 这是由于芳烃类与噻吩类化合物在活性位点的吸附方式相似^[13], 因此研究芳烃存在下, 提高对噻吩类化合物的吸附选择性具有重要意义。Sripada等^[14]发现 Pd(II)-ACDA-SG 能有效从多环芳烃中分离富含含硫多环芳烃类, 但制作填料较复杂, 所用试剂种类多且消耗量大。Zhou等^[15]分析发现含氧官能团可以提高硫吸附能力; Yang等^[16]发现浓硫酸改性后活性炭对二苯并噻吩(DBT)的吸附性能有很大提高; Ania等^[17]发现活性炭负载铜后提升了对DBT的选择性吸附能力。因此要提高对噻吩类化合物的选择性, 关键在于通过不同的改性方式改善吸附剂的孔径、吸附位点及表面结构。

收稿日期: 2025-04-08; **修回日期:** 2025-06-16.

基金项目: 国家自然科学基金(22278295; 22378291); 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2024D025); 山西省科技创新人才团队专项项目(202304051001027).

作者简介: 武晓星(1999-), 女, 山西吕梁人, 太原理工大学硕士研究生, 研究方向为煤清洁高效利用, E-mail: w15835837537@163.com.

通信作者: 孔娇, 太原理工大学副教授, 博士, 研究方向为煤清洁高效利用, E-mail: kongjiao@tyut.edu.cn.

引用本文: 武晓星, 侯唯强, 孔娇, 等. 复合改性硅胶的制备及用于噻吩类化合物分离的研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2026, 54(4): 123-131. (Wu Xiaoxing, Hou Weiqiang, Kong Jiao, et al. Preparation of composite modified silica gel and its use for the separation of thiophene compounds[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2026, 54(4): 123-131. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.04.08.0003.)

硅胶是一类典型的多孔无机吸附剂与载体,具有丰富的孔道结构和大的比表面积,易修饰,化学稳定性好^[18].本文以硅胶为吸附材料,进行酸和金属的复合改性,通过适当的酸氧化优化硅胶的孔结构和表面官能团,为后续金属的高分散性负载提供理想的基底,该体系兼具酸对硅胶孔结构的调控和金属改性的特异性吸附,可以形成多种吸附位点.通过优化改性条件来提高对噻吩类化合物的分离效果,并研究了复合改性提高硅胶分离性能的机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

二维气相色谱-四级杆质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-QMS/FID).ASAP 2460型氮气吸附脱附仪.JSM-7900F型扫描电子显微镜(SEM).INVENIO-R型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR).

硅胶、苯并噻吩(BT,98%)、二氯甲烷(CH₂Cl₂,HPLC)、正戊烷(C₅H₁₂,99%)、萘(C₁₀H₈,AR)购自麦克林;2-甲基苯并[b]噻吩(2-MBT,98%)、2,8-二甲基二苯并噻吩(2,8-DMDBT,97%)购自罗恩;3-甲基苯并噻吩(3-MBT,98%)、3,5-二甲基苯并噻吩(3,5-DMBT,97%)购自 Alfa Aesar;4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT,98%)购自华威锐科;4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT,98%)购自 MREDA;氯化亚铜(CuCl,AR)、硝酸银(AgNO₃,AR)、氯化钯(PdCl₂,AR)、对二甲苯(C₈H₁₀,HPLC)购自大茂;萘(C₁₂H₁₀,98%)、蒽(C₁₄H₁₀,99.5%)购自 Aladdin;硝酸(HNO₃,AR)、硫酸(H₂SO₄,AR)、盐酸(HCl,AR)、磷酸(H₃PO₄,AR)购自沪试.

1.2 实验方法

1.2.1 模拟煤焦油的配制

取8种噻吩类化合物(BT、2-MBT、3-MBT、3,5-DMBT、DBT、4-MDBT、4,6-DMDBT、2,8-DMDBT)各10 mg及4种芳烃类化合物(C₈H₁₀、C₁₀H₈、C₁₂H₁₀、C₁₄H₁₀)各20 mg,以二氯甲烷为溶剂定容至100 mL,作为模拟煤焦油.

1.2.2 硅胶改性的方法

酸改性硅胶:称取2 g硅胶,分别溶于30%(质量分数)的12 mL HNO₃、H₂SO₄、HCl、H₃PO₄中,20℃下搅拌12 h后过滤,去离子水洗至中性后在真空干燥箱中80℃烘12 h,即制得酸改性硅胶,对应记为N-Si、S-Si、H-Si、P-Si.

金属改性硅胶:称取2 g硅胶,溶于30 mL无水乙醇,在30℃下搅拌30 min后,加入0.3 g CuCl(或PdCl₂或AgNO₃),在60℃下搅拌12 h后过滤,烘干即制得金属改性硅胶,记为Cu-Si(或Pd-Si或Ag-Si).

“HNO₃-CuCl”复合改性硅胶:称取2 g硅胶,加入14 mL 50%(质量分数)的HNO₃溶液,于20℃下搅拌12 h后,过滤,去离子水洗至中性,烘干得HNO₃改性硅胶;取2 g HNO₃改性硅胶,加入30 mL无水乙醇,在30℃下搅拌30 min后,加入0.2 g CuCl,在60℃下搅拌12 h后,过滤,烘干,得“HNO₃-CuCl”复合改性硅胶.

1.2.3 噻吩类化合物的分离实验

装柱.取400 mg的改性硅胶,置于柱管体积为6 mL、直径为12.9 mm、高为67.6 mm、装柱高度为8.8 mm且底部装有筛板的固相萃取小柱中,管内均匀平整填料,加入另一个筛板并压实,制得固相萃取柱.

分离实验.使用5 mL二氯甲烷活化固相萃取小柱,然后取1 mL模拟煤焦油上样,待溶液完全通过固相萃取小柱后,以3 mL正戊烷与二氯甲烷的混合溶液(体积比为7:1)作为洗脱溶剂,下方放入接收瓶,洗脱完成后,将溶剂换为二氯甲烷,定容至5 mL,取2 mL洗脱液过0.45 μm滤膜,滤液进行GC×GC-QMS/FID定量分析.

分离性能的评价.改性硅胶的分离性能以难分离的BT/C₁₀H₈、3,5-DMBT/C₁₂H₁₀、4-MDBT/C₁₄H₁₀之间的分离因子 α_1 、 α_2 、 α_3 来考察^[19]. $\alpha_1 = \frac{\rho_{BT0}/\rho_{A0}}{\rho_{BTi}/\rho_{Ai}}$, $\alpha_2 = \frac{\rho_{3,5-DMBT0}/\rho_{E0}}{\rho_{3,5-DMBTi}/\rho_{Ei}}$, $\alpha_3 = \frac{\rho_{4-MDBT0}/\rho_{N0}}{\rho_{4-MDBTi}/\rho_{Ni}}$,式中, ρ_{BT0} 、 $\rho_{3,5-DMBT0}$ 、 $\rho_{4-MDBT0}$ 为经分离后BT、3,5-DMBT、4-MDBT的质量浓度,mg/L; ρ_{A0} 、 ρ_{E0} 、 ρ_{N0} 为经分离后C₁₀H₈、C₁₂H₁₀、C₁₄H₁₀的质量浓度,mg/L, ρ_{BTi} 、 $\rho_{3,5-DMBTi}$ 、 $\rho_{4-MDBTi}$ 为上样时模拟煤焦油中BT、3,5-DMBT、4-MDBT的质量浓

度, mg/L; ρ_{Al} 、 ρ_{Ei} 、 ρ_{Ni} 为上样时模拟煤焦油中 C_{10}H_8 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 的质量浓度, mg/L.

2 结果与讨论

2.1 酸氧化改性对硅胶分离性能的影响

2.1.1 酸的类型对硅胶分离性能的影响

图 1 为改性硅胶 N-Si、S-Si、P-Si、H-Si 分离后的噻吩类化合物与芳烃化合物的定量分析结果. 不同酸改性硅胶的分离性能呈现显著差异, N-Si 分离后洗脱液中噻吩类化合物的质量浓度显著高于 S-Si、P-Si、H-Si 分离后洗脱液中的质量浓度, 表明 N-Si 对噻吩类化合物的吸附分离性能最强, 这一现象可能与不同酸改性后的硅胶表面化学性质的差异有关, HNO_3 的强氧化性更有利于硅胶表面含氧官能团(如羟基)的引入, 增强了与噻吩类化合物中硫原子的吸附. 由附录表 S1 可知, S-Si、P-Si、H-Si 的 α_1 值分别为 1.16、1.17、1.22, N-Si 的 α_1 达到 1.26, 较其他 3 种酸分别提升 8.6%、7.7%、3.3%, 因此选择 HNO_3 作为本实验的理想酸.

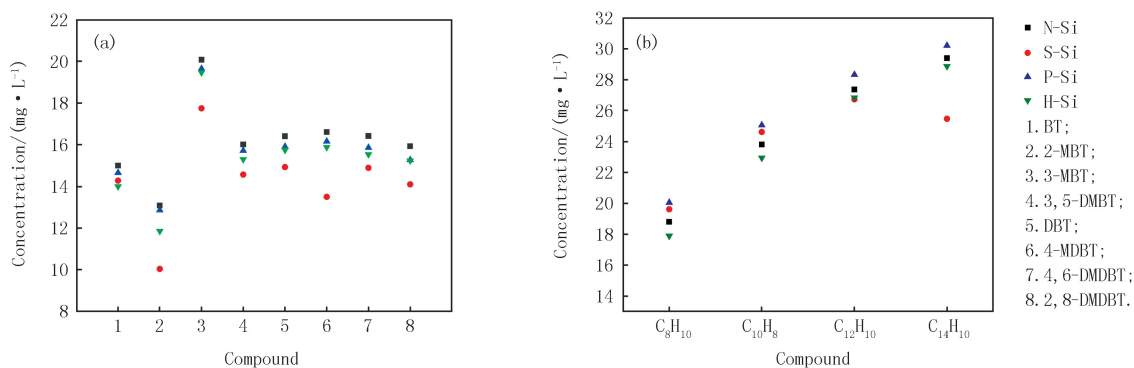


图1 N-Si、S-Si、P-Si、H-Si 分离后噻吩类化合物(a)与芳烃化合物(b)的质量浓度

Fig.1 Concentrations of thiophene compounds(a) and aromatic compounds(b) after separation of N-Si, S-Si, P-Si, H-Si

2.1.2 HNO_3 氧化改性条件对硅胶分离性能的影响

常温下采用 12 mL 10%、30%、50%、65% (质量分数) 的 HNO_3 分别对硅胶进行改性, 产物分别记为 10%N-Si、30%N-Si、50%N-Si、65%N-Si; 采用 6、10、14、18 mL 50% (质量分数) 的 HNO_3 分别对硅胶进行改性, 产物分别记为 6mN-Si、10mN-Si、14mN-Si、18mN-Si. 图 2 为不同 HNO_3 质量分数和用量改性硅胶用于分离后噻吩类化合物与芳烃化合物的定量分析结果. HNO_3 氧化改性硅胶对噻吩类化合物的分离性能随 HNO_3 氧化质量浓度的增加呈现先升高后降低的趋势, 当 HNO_3 质量分数为 50% 时, 分离后洗脱液中噻吩类化合物的质量浓度最高, 表明此时噻吩类化合物的分离效果最好. 50%N-Si 的分离因子最高(见附录表 S2, $\alpha_1 = 1.28$ 、 $\alpha_2 = 1.17$ 、 $\alpha_3 = 1.13$). 这是由于较高浓度的 HNO_3 在硅胶表面引入了含氧官能团, 提高了硅胶表面的酸度, 依据软硬酸碱理论, 软酸易与软碱结合, 噻吩类化合物属于软碱, 其孤对电子(S 原子)可与改性硅胶表面的酸性位点形成稳定配位键, 介孔比表面积(如表 1)达到 $341.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 有效促进了噻吩分子与活性位点的接触, 因此增强了对噻吩类化合物的分离选择性. 当 HNO_3 质量分数提升至 65% 时, 硅胶的孔结构在强氧化作用下发生显著劣化, 介孔比表面积由 $341.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降为 $303.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径由 9.11 nm 缩小至 8.69 nm, 不利于噻吩类化合物向活性位点的有效扩散, 因此硅胶的分离性能降低.

当质量分数为 50% 的 HNO_3 用量为 14 mL 时, 分离后洗脱液中噻吩类化合物的质量浓度达到最高(如图 2), 14mN-Si 的分离因子达到峰值(表 S2, $\alpha_1 = 1.34$ 、 $\alpha_2 = 1.23$ 、 $\alpha_3 = 1.19$). 表明此条件下硅胶表面形成的含氧官能团和活性位点的数量达到理想状态, 如羟基的吸电子效应使硅胶表面电子云密度降低, 促进噻吩硫原子的孤对电子向 Cu^+ 位点转移, 而中性芳烃因缺乏孤对电子难以形成类似作用. 当 HNO_3 用量为 18 mL 时, 过量 HNO_3 引入的水分子会吸附在硅胶表面, 减少活性位点与硅胶接触的面积, 或引发硅胶结构的溶胀, 即化学吸附位点失效与物理结构劣化的作用, 均抑制了 HNO_3 氧化硅胶的进程, 导致改性硅胶分离后噻吩类化合物质量浓度的下降, 分离性能降低. 在合适的 HNO_3 氧化浓度和用量下, 改性硅胶通过“化学吸附(如噻吩分子与酸性位点之间的相互作用)-物理吸附(如孔道吸附)”的协同作用提升了对噻吩类化合物的分离性能. 因此选择 HNO_3 质量分数为 50%, 用量为 14 mL.

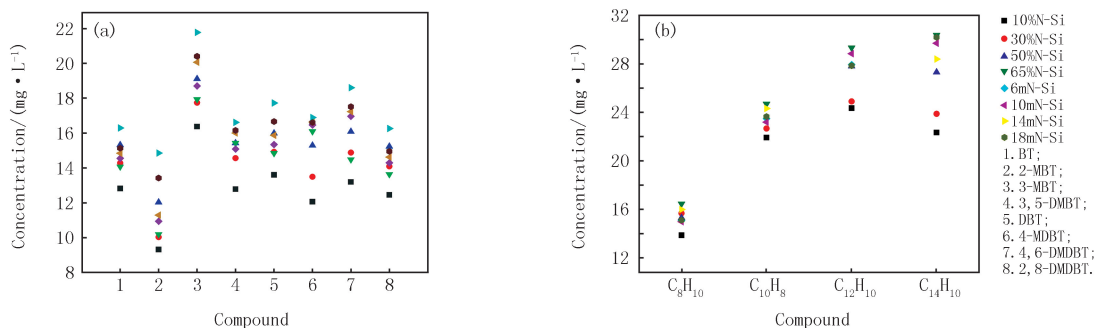


图2 不同 HNO_3 质量分数和用量改性硅胶分离后噻吩类化合物(a)与芳烃化合物(b)的质量浓度

Fig. 2 Concentration of thiophene compounds(a) and aromatic compounds(b) after separation of silica gel modified with different HNO_3 mass fractions and dosages

表 1 不同 HNO_3 质量分数改性硅胶的孔结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of silica gel modified with different mass fractions of HNO_3

样品	微孔比表面积 $S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	介孔比表面积 $S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 $D_{\text{aver}}/\text{nm}$	样品	微孔比表面积 $S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	介孔比表面积 $S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 $D_{\text{aver}}/\text{nm}$
10%N-Si	5.81	329.20	8.83	50%N-Si	2.14	341.59	9.11
30%N-Si	4.43	329.65	8.88	65%N-Si	4.26	303.26	8.69

2.2 金属改性对硅胶分离性能的影响

2.2.1 不同金属改性对硅胶分离性能的影响

CuCl 、 PdCl_2 、 AgNO_3 (负载量均为 15% (质量分数)) 常温下改性的硅胶 Cu-Si 、 Pd-Si 、 Ag-Si 分离效果见图 3。 Cu-Si 分离后洗脱液中噻吩类化合物的质量浓度最高, 分离因子最高(见附录表 S3, $\alpha_1=1.29$ 、 $\alpha_2=1.14$ 、 $\alpha_3=1.13$), 其分离效果明显优于 Pd-Si 和 Ag-Si 。这是由于 Pd^{2+} 、 Ag^+ 的绝对硬度分别为 6.8、6.9^[20], Cu^+ 的绝对硬度(6.3) 低于 Pd^{2+} 和 Ag^+ 的绝对硬度, 绝对硬度值越小, 对应酸性越趋向软酸特性。因此 Cu^+ 软酸特性较强, 与噻吩硫原子(软碱) 的亲性和更强^[21-23], 在竞争吸附中, 相较于芳烃的 π - π 作用, 负载 CuCl 的硅胶可以优先吸附噻吩分子; 且铜为过渡金属, 其 Cu^+ 具有较高的电荷半径比, 即具有较高的正电场, Cu^+ 的强吸电子性可以与带弱负电的噻吩分子产生静电吸引, 排斥中性芳烃, 增强对含有孤对电子的噻吩类化合物的吸引, 有助于分离过程的进行, 因此选择改性金属化合物为 CuCl 。

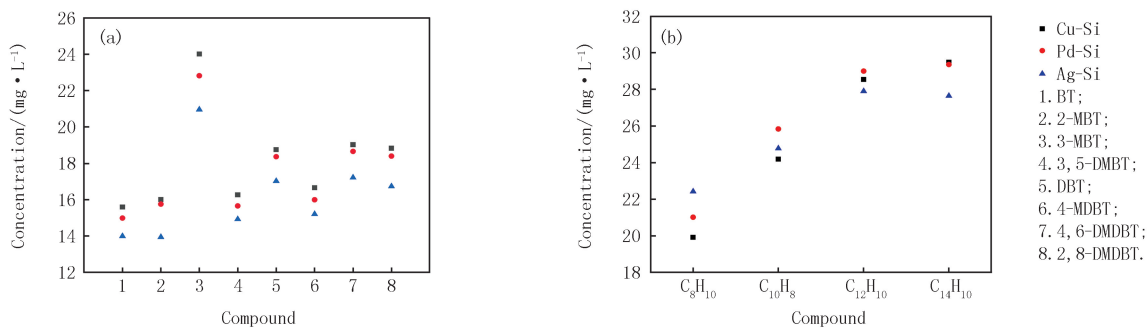


图3 Cu-Si 、 Pd-Si 、 Ag-Si 分离后噻吩类化合物(a)与芳烃化合物(b)的质量浓度

Fig. 3 Concentrations of thiophene compounds(a) and aromatic compounds(b) after separation of Cu-Si 、 Pd-Si 、 Ag-Si

2.2.2 CuCl 改性条件对硅胶分离性能的影响

选择 CuCl 的负载量为 5%、10%、15%、20% (质量分数), 在常温下对硅胶进行改性, 分别记为 5% Cu-Si 、10% Cu-Si 、15% Cu-Si 、20% Cu-Si ; 考察负载量为 10% 的 CuCl 在反应温度为 25、45、60、75 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备的改性硅胶对分离效果的影响, 对应样品分别记为 25 Cu-Si 、45 Cu-Si 、60 Cu-Si 、75 Cu-Si 。由图 4 可知, 分离后洗脱液中噻吩类化合物的质量浓度随 CuCl 负载量的增加呈现先增后减的趋势, 当负载量为 10% 时, 噻吩类化合物的质量浓度最高, 表明 10% Cu-Si 的分离效果最好。当负载量从 5% 提升至 10% 时, 分离因子达到峰值(见附录表 S4), 由 $\alpha_1=1.28$ 、 $\alpha_2=1.08$ 、 $\alpha_3=1.11$ 提升至 $\alpha_1=1.35$ 、 $\alpha_2=1.18$ 、 $\alpha_3=1.14$, 此时 CuCl 较为均

匀地负载在硅胶表面,通过 Cu—S 键提升对噻吩类化合物的分离效果.当负载量超过 10%时,15%Cu-Si 与 20%Cu-Si 的分离因子开始下降,此时 CuCl 会发生堆积甚至进入硅胶的孔道造成堵塞,使噻吩分子扩散的路径受阻,且孔道堵塞使得吸附活性位的数量减少.因此分离后的噻吩类化合物质量浓度下降,分离性能降低.当反应温度为 60 °C 时,60Cu-Si 分离后洗脱液中的噻吩类化合物的质量浓度最高,此时分离因子达到峰值(表 S4, $\alpha_1 = 1.37, \alpha_2 = 1.20, \alpha_3 = 1.15$), α_1 较低温(25 °C)条件下提升了 16.10%.这是由于升温促使 Cu^+ 的热运动加剧并渗透至硅胶深处孔结构内,减少了 Cu^+ 的团聚现象;进一步升高温度,高温导致硅羟基缩合失水而引起孔道内部收缩,使得有效活性位点减少^[24],分离效果下降.适当的 CuCl 负载量和反应温度可以在不堵塞硅胶孔道和维持孔结构的情况下为分离噻吩类化合物提供较多的活性位点.因此选择 CuCl 的负载量为 10%,反应温度为 60 °C.

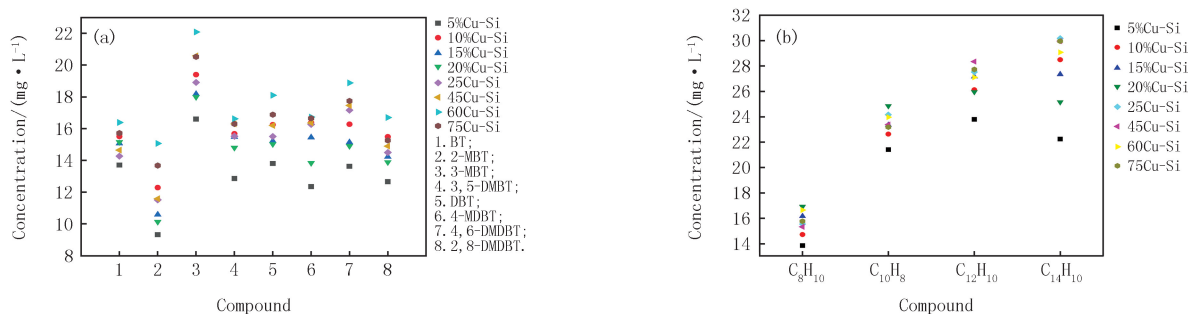


图4 不同CuCl负载量和反应温度改性硅胶分离后噻吩类化合物(a)与芳烃化合物(b)的质量浓度

Fig. 4 Concentrations of thiophenes(a) and aromatic compounds(b) after separation of silica gel modified with different CuCl loadings and reaction temperatures

2.3 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶分离效果的影响

在上述最优改性条件下,对硅胶采用先 HNO₃(50%, 14 mL)氧化后负载 CuCl(10%, 60 °C 反应温度)的方法进行改性,记为 14mN-60Cu-Si.分离效果见图 5 和表 2.

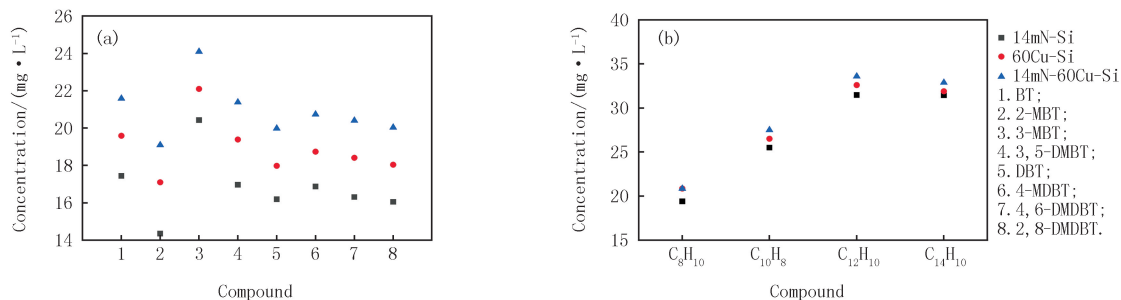


图5 14mN-Si, 60Cu-Si, 14mN-60Cu-Si 分离后噻吩类化合物(a)与芳烃化合物(b)的质量浓度

Fig. 5 Concentrations of thiophene compounds(a) and aromatic compounds(b) after separation by 14mN-Si, 60Cu-Si, 14mN-60Cu-Si

由图 5 和表 2 可知,对比“HNO₃-CuCl”复合改性(14mN-60Cu-Si)和单一改性(14mN-Si、60Cu-Si)对硅胶分离噻吩类化合物的影响,发现“HNO₃-CuCl”复合改性硅胶表现出显著的增强特性,14mN-60Cu-Si 的分离效果明显优于 14mN-Si 和 60Cu-Si,分离因子也显著提高($\alpha_1 = 1.57, \alpha_2 = 1.27, \alpha_3 = 1.26$),以 α_1 为例,分离因子分别提升了 17.2%(14mN-Si)和 14.6%(60Cu-Si).这种分离性能的提升是由于“酸性位点-金属位点”

的协同作用机制,HNO₃ 氧化在硅胶表面引入了酸性含氧官能团,可作为酸性位点分离噻吩分子,同时氧化腐蚀打通了一定的封闭细小孔道,为后续 CuCl 的负载提供了理想基底,提高了 Cu^+ 活性位点的含量.且部分 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} ,这种“ $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ ”双活性位点分离体系兼具软酸(Cu^+)与交界酸(Cu^{2+})特性, Cu^+ 通过与软碱类的噻吩类化合物形成 π 键及 Cu—S 键来分离噻吩分子, Cu^{2+} 可以通过极化效应增强周围电子云的不均匀分布,进一步强化 Cu 与噻吩之间的相互作用,使得吸附更加稳定, Cu^+ 和 Cu^{2+} 的协同作用可以更

表 2 14mN-Si, 60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的分离因子

Tab. 2 Separation factors of 14mN-Si, 60Cu-Si and 14mN-60Cu-Si

样品	α_1	α_2	α_3
14mN-Si	1.34	1.23	1.19
60Cu-Si	1.37	1.20	1.15
14mN-60Cu-Si	1.57	1.27	1.26

有效区分噻吩类与芳烃类化合物,显著提升了对噻吩类化合物的选择性分离性能。

2.4 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶结构的影响

2.4.1 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶孔结构的影响

SiO₂(未改性硅胶)、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布曲线如图 6 所示。SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的吸脱附曲线均表现出典型的 IV 型曲线,孔径分布主要集中在 0.5~20 nm 之间,说明硅胶具有微孔和介孔结构,在相对压力 P/P_0 为 0.4~0.9 之间出现滞后环,表明以介孔结构为主,且 CuCl 的引入并未明显改变硅胶的有序孔结构。由附录表 S5 可知, SiO₂ 的比表面积为 369.85 m² · g⁻¹,孔体积为 0.78 cm³ · g⁻¹,负载 CuCl 后,60Cu-Si 的比表面积下降为 360.21 m² · g⁻¹,孔体积下降为 0.76 cm³ · g⁻¹,平均孔径由 8.51 下降为 8.44 nm,表明 CuCl 颗粒在孔道内部沉积进而导致局部孔径堵塞。14mN-60Cu-Si 的孔径较 SiO₂ 提高至 8.93 nm,说明经 HNO₃ 氧化处理后,硅胶的孔道结构更加开放,为 CuCl 的深度负载提供了理想的扩散通道,有利于 CuCl 在硅胶上的均匀负载。

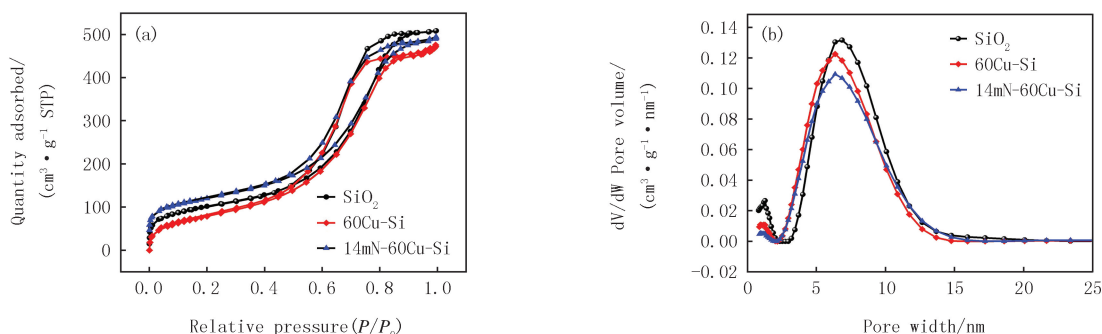


图6 SiO₂、60Cu-Si和14mN-60Cu-Si的N₂吸附/脱附等温线(a)及 t -plot 法孔径分布曲线(b)

Fig.6 N₂ adsorption/desorption isotherm for SiO₂, 60Cu-Si and 14mN-60Cu-Si (a) and aperture distribution curve of t -plot method (b)

2.4.2 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶晶体结构的影响

SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的 XRD 谱图如图 7 所示。可以看出, SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 均在 $2\theta=22.02^\circ$ 处出现了一个较大的“馒头峰”,归属于硅胶的(101)晶面,说明改性过程并未破坏硅胶的骨架结构。60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的结构有明显变化,均在 $2\theta=28.14^\circ$ 、 47.78° 出现了衍射峰,分别归属于 CuCl 的(111)、(220)晶面(JCPDS No.82-2114),说明 CuCl 成功负载到硅胶上。且 14mN-60Cu-Si 在 $2\theta=31.12^\circ$ 处出现了归属于 CuCl₂ 的(002)晶面衍射峰,说明部分 CuCl 被氧化为 CuCl₂。相较于 60Cu-Si, CuCl 在 14mN-60Cu-Si 谱图中的晶面衍射峰强度明显增强,表明 HNO₃ 氧化后硅胶的孔结构有利于提高 CuCl 结晶的完整性,为噻吩分子和 Cu⁺ 活性位点的充分接触奠定结构基础。

2.4.3 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶官能团的影响

SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的红外光谱图如图 8 所示, 793 cm⁻¹ 处对应 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰^[25], 960 cm⁻¹ 处对应于 Si-OH 的伸缩振动峰, 1 100 cm⁻¹ 处为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰, 1 629 cm⁻¹ 处为 H-O-H 的弯曲振动吸收峰^[26], 3 451 cm⁻¹ 处为吸附水的 O-H 的伸缩振动峰^[27], 从整体来看, SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的骨架结构大致相同,说明 HNO₃ 氧化和金属改性保持了硅胶的基本化学结构。14mN-60Cu-Si 在 3 451 cm⁻¹、1 100 cm⁻¹、793 cm⁻¹ 处的特征峰强度明显增强,说明 HNO₃ 氧化使得硅胶表面的含氧官能团数量增多^[28]。硅胶表面的酸性含氧官能团是噻吩类化合物选择性分离的活性位点,而 O-H 基团则可与噻吩分子形成氢键,进一步强化二者之间的作用力,使得硅胶对噻吩类化合物的分离选择性显著提高。

2.4.4 “HNO₃-CuCl”复合改性对硅胶微观形貌的影响

SiO₂、14mN-Si、60Cu-Si、14mN-60Cu-Si 的微观形貌如附录图 S1 所示。可以看出, SiO₂(图 S1(a))是由不规则颗粒状堆积构成的,表面存在一些灰分或块状物质。经 HNO₃ 氧化后, 14mN-Si(图 S1(b))表面的灰分杂质大部分被清除,形成光滑的表面形貌,这一氧化过程有效增加了硅胶的比表面积,为后续金属负载提供了理想的基底^[29]。60Cu-Si(图 S1(c))表面明显可见 CuCl 颗粒团聚体,表明 CuCl 已成功负载到硅胶表面,

其不规则分布导致了孔道堵塞.与 60Cu-Si 相比,14mN-60Cu-Si(图 S1(d))展现出显著优异的负载效果,这是由于 HNO_3 氧化为后续 CuCl 的负载提供了光滑的表面,这种先 HNO_3 氧化后负载 CuCl 的复合改性方法,提升了硅胶表面的 CuCl 活性位点,有利于增强对噻吩类化合物的分离效果.

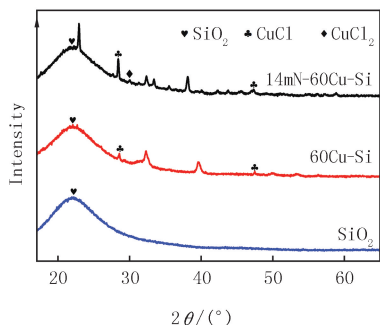


图7 SiO_2 , 60Cu-Si和14mN-60Cu-Si的XRD图

Fig.7 XRD spectra of SiO_2 , 60Cu-Si and 14mN-60Cu-Si

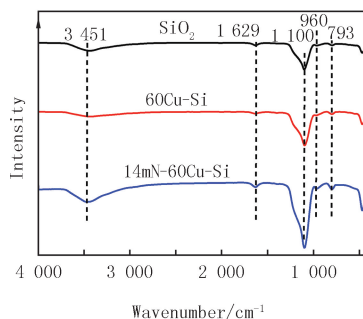


图8 SiO_2 , 60Cu-Si和14mN-60Cu-Si的红外光谱图

Fig.8 Infrared spectra of SiO_2 , 60Cu-Si and 14mN-60Cu-Si

2.5 复合改性硅胶用于煤焦油中噻吩类化合物分离的性能

考察了“ HNO_3 -CuCl”复合改性硅胶用于煤焦油中噻吩类化合物分离的性能.煤焦油中主要组分为芳烃类化合物、含氧化合物、含氮化合物及噻吩类化合物,通过 GC×GC-QMS/FID 对每类物质的峰体积加和进行定量分析,如图 9(a)为每类组分的峰体积占比.可以看出改性硅胶展现出优越的分离性能:芳烃类化合物占比由 73.54% 降至 61.96%,含氧化合物占比由 12.12% 降至 10.24%、含氮化合物占比由 8.11% 降至 6.68%、噻吩类化合物占比由 5.16% 提升至 12.09%,说明噻吩类化合物得到有效分离.进一步对噻吩类化合物的分离效果进行分析,如图 9(b)所示,煤焦油中 8 种典型噻吩类化合物含量由 4.17% 提升至 8.96%,表明“ HNO_3 -CuCl”复合改性硅胶在含多类竞争组分的煤焦油中仍能有效提升对噻吩类化合物的分离性能,同时抑制芳烃、含氧/氮化合物的竞争吸附,在复杂油品分离体系中具有显著的应用潜力.

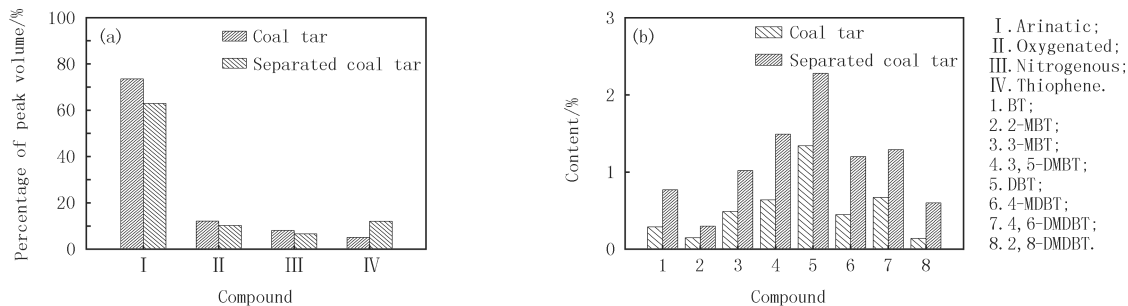


图9 分离前后煤焦油中主要组分占比(a)和8种噻吩类化合物(b)含量

Fig.9 Percentage of major components in coal tar before and after separation(a) and content of eight thiophene compounds(b)

3 结论

本文利用硅胶易功能化的特点,通过酸氧化改性和金属协同改性的方法,研究了酸氧化和金属负载复合改性对硅胶微观结构及其用于噻吩类化合物分离的影响,得到如下结论:通过考察酸氧化和金属改性对硅胶分离效果的影响,发现 50% 的 HNO_3 用量为 14 mL,负载量 10% 的 CuCl 在反应温度 60 °C 时,复合改性硅胶的分离性能较优.对改性前后硅胶的结构进行分析发现, HNO_3 氧化和 CuCl 负载存在多方面的协同作用:首先 HNO_3 氧化清除了硅胶表面的灰分杂质,优化了孔径结构,为后续 Cu^+ 的负载提供了理想基底;其次在硅胶表面引入了酸性位点,能够提高 CuCl 在硅胶表面的负载量并保持 CuCl 结晶的完整性;最后部分 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} ,从而形成“ $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ ”双活性位点,该体系兼具软酸(Cu^+)与交界酸(Cu^{2+})特性, Cu^+ 能够与噻吩分子中的硫原子形成 Cu-S 键, Cu^{2+} 通过极化效应增强周围电子云的不均匀分布,进一步强化 Cu^+ 与噻吩之间的相互作用.这种复合改性方法形成的“酸性位点-金属位点”分离体系提高了硅胶的 Lewis 酸

性,增强了与噻吩类化合物(Lewis 碱)之间的络合作用,有效提升了硅胶对噻吩类化合物的选择性分离性能.

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.04.08.0003).

参 考 文 献

- [1] 李俊,赵亮,高金森,等.不同馏分油分级分质加工中萃取技术研究进展[J].化工学报,2024,75(4):1065-1080.
Li J,Zhao L,Gao J S,et al.Research progress of extraction technology in processing different distillate by grade and composition[J].CI-ESC Journal,2024,75(4):1065-1080.
- [2] 陈莉,黄丹,吴意圆,等.介孔-大孔 HPW/TiO₂ 催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能的研究[J].现代化工,2022,42(1):132-135.
Chen L,Huang D,Wu Y N,et al.Preparation of mesoporous-macroporous HPW/TiO₂ catalyst and its catalytic performance for oxidative desulfurization[J].Modern Chemical Industry,2022,42(1):132-135.
- [3] Shi Q,Wu J X.Review on sulfur compounds in petroleum and its products: state-of-the-art and perspectives[J].Energy & Fuels,2021,35(18):14445-14461.
- [4] 程辉成,郭鹏虎,陈冰,等.二苯并噻吩的合成研究进展[J].有机化学,2021,41(1):94-104.
Cheng H C,Guo P H,Chen B,et al.Recent advances in the synthesis of dibenzothiophenes[J].Chinese Journal of Organic Chemistry,2021,41(1):94-104.
- [5] Keri R S,Chand K,Budagumpi S,et al.An overview of benzo[*b*] thiophene-based medicinal chemistry[J].European Journal of Medicinal Chemistry,2017,138:1002-1033.
- [6] Takimiya K,Osaka I,Mori T,et al.Organic semiconductors based on [1]benzothieno [3,2-*b*] [1] benzothiophene substructure[J].Accounts of Chemical Research,2014,47(5):1493-1502.
- [7] Han Y H,Zhang Y F,Xu C M,et al.Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum[J].Fuel,2018,221:144-158.
- [8] Wang M,Zhao S Q,Chung K H,et al.Approach for selective separation of thiophenic and sulfidic sulfur compounds from petroleum by methylation/demethylation[J].Analytical Chemistry,2015,87(2):1083-1088.
- [9] 金秀辉,李洪波,张敏,等.苏北盆地高邮凹陷原油地球化学特征及成因类型[J].科技和产业,2023,23(2):232-238.
Jin X H,Li H B,Zhang M,et al.Geochemical characteristics and genetic type of crude oil in Gaoyou Sag of Subei Basin[J].Science Technology and Industry,2023,23(2):232-238.
- [10] Machado M E,Bregles L P,de Menezes E W,et al.Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography[J].Journal of Chromatography A,2013,1274:165-172.
- [11] Gutiérrez-Fernández L,San Andrés M P,Diez-Pascual A M.Nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for bioactive compounds [J].Separation & Purification Reviews,2025,54(1):83-103.
- [12] 鄢小琳,史权,徐春明,等.俄罗斯减压馏分油中硫化物的分离富集及结构鉴定[J].中国石油大学学报(自然科学版),2004,28(5):108-112.
Yan X L,Shi Q,Xu C M,et al.Separation and identification of sulfur compound in Russia decompression distilled oil by ligand exchange chromatography[J].Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2004,28(5):108-112.
- [13] Guo C T,Jin S L,Wang X L,et al.Promoting effect of surface acidities on efficiency of copper modifier for ordered mesoporous carbon-SiO₂-Al₂O₃ nanocomposites in adsorptive desulfurization[J].Microporous and Mesoporous Materials,2017,240:197-204.
- [14] Sripada K,Andersson J T.Liquid chromatographic properties of aromatic sulfur heterocycles on a Pd(II)-containing stationary phase for petroleum analysis[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry,2005,382(3):735-741.
- [15] Zhou, Ma, Song. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties [J].The Journal of Physical Chemistry B,2006,110(10):4699-4707.
- [16] Yang Y X,Lu H Y,Ying P L,et al.Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons[J].Carbon,2007,45(15):3042-3044.
- [17] Ania C O,Bandosz T J.Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption[J].Carbon,2006,44(12):2404-2412.
- [18] 张玉金,杨琦,张瑞,等.硅胶载体的制备及在聚烯烃催化剂领域中的应用[J].材料导报,2024,38(1):198-208.
Zhang Y J,Yang Q,Zhang R,et al.Preparation of silica gel supports for polyolefin catalysts application[J].Materials Reports,2024,38(1):198-208.
- [19] 林源.渗透汽化分离膜的制备与应用研究进展[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(6):700-709.
Lin Y.Advances of preparation and application of pervaporation separation membrane[J].Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition),2020,42(6):700-709.
- [21] 段新平.磷化镍(钼)催化剂的制备、改性以及加氢精制性能的研究[D].大连:大连理工大学,2010.
Duan X P.Synthesis,modification and hydrotreating performances of nickel phosphide and molybdenum phosphide catalysts[D].Dalian:

- Dalian University of Technology, 2010.
- [21] 蒋燕妮,张为国,王丽婷,等.改性有机高分子吸附剂分离去除强酸性溶液中重金属的研究进展[J].离子交换与吸附,2024,40(3):182-195.
Jiang Y N,Zhang W G,Wang L T,et al.Research progress of on the separation and removal of heavy metals from strong acidic solutions by modified organic polymer adsorbents[J].Ion Exchange and Adsorption,2024,40(3):182-195.
- [22] 陈星钰,李欣宇,王智谦.基于“结构决定性质”原则的亲核性与碱性关系新解[J].大学化学,2020,35(7):187-189.
Chen X Y,Li X Y,Wang Z Q.Comparison between nucleophilicity and basicity using the principle of "structure determines properties"
[J].University Chemistry,2020,35(7):187-189.
- [23] Qi X,Xie Y L,Niu J Y,et al.Application of hard and soft acid-base theory to construct heterometallic materials with metal-oxo clusters
[J].Angewandte Chemie International Edition,2025,64:e202417548.
- [24] 彭传云,张少文,张星星,等.改性磁性材料对亚甲基蓝的吸附特性研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2022,50(4):82-90.
Peng C Y,Zhang S W,Zhang X X,et al.Adsorption characteristics of modified magnetic materials for methylene blue[J].Journal of Henan
Normal University(Natural Science Edition),2022,50(4):82-90.
- [25] 杨洁,阮青锋.类达碧兹水晶的宝石学特征及达碧兹现象成因[J].超硬材料工程,2025,37(1):52-62.
Yang J,Ruan Q F.Gemological characteristic of trapiche-like quartz crystal and the origin of trapiche phenomenon[J].Superhard Material
Engineering,2025,37(1):52-62.
- [26] 刘辉,王俊莲,徐国栋,等.二烷基次膦酸改性的 SiO₂ 基萃淋树脂的制备及吸附分离铅铊的性能[J].离子交换与吸附,2023,39(1):1-16.
Liu H,Wang J L,Xu G D,et al.Dialkylphosphinic acid modified SiO₂-based extraction resin:preparation and its adsorption and separation
performance for zirconium and hafnium[J].Ion Exchange and Adsorption,2023,39(1):1-16.
- [27] 张子妍,李玉杰,张燕君,等.由粉煤灰制备沸石分子筛及其吸附脱除水中氨氮的性能研究[J].广州化工,2025,53(4):33-36.
Zhang Z Y,Li Y J,Zhang Y J,et al.Preparation of zeolite molecular sieve from fly ash and its performance in adsorption and removal of
ammonia nitrogen from water[J].Guangzhou Chemical Industry,2025,53(4):33-36.
- [28] 王志航,白二雷,任彪,等.氧化石墨烯接枝碳纤维增强改性混凝土的力学性能[J].复合材料学报,2024,41(10):5504-5515.
Wang Z H,Bai E L,Ren B,et al.Mechanical properties of concrete modified by graphene oxide grafted carbon fiber reinforcement[J].Acta
Materiae Compositae Sinica,2024,41(10):5504-5515.
- [29] 潘婷婷,刘芳,王建成,等.苯/水在不同 MOFs 结构材料上的竞争吸附性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2023,51(2):91-101.
Pan T T,Liu F,Wang J C,et al.Study on competitive adsorption properties of benzene/water on different MOFs[J].Journal of Henan
Normal University(Natural Science Edition),2023,51(2):91-101.

Preparation of composite modified silica gel and its use for the separation of thiophene compounds

Wu Xiaoxing, Hou Weiqiang, Kong Jiao, Wang Meijun, Yan Lunjing, Bao Weiren, Chang Liping

(College of Chemistry and Chemical Engineering; State Key Laboratory of Clean and
Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The separation of thiophene compounds in coal tar was carried out by solid-phase extraction, in which silica gel modified with acid and metal complexes was used as the packing material of the SPE column, and a mixture of n-pentane and dichloromethane(volume ratio 7 : 1) was used as the elution solvent to investigate the effects of the type, mass concentration, and dosage of acid, as well as the type, loading, and reaction temperature of metals on the separation of thiophene compounds by silica gel in the presence of competing adsorption compounds, such as aromatic hydrocarbons. The results showed that the optimal conditions for acid oxidation and metal modification were, respectively, 50% (mass fraction) HNO₃ concentration, 14 mL dosage, Cu⁺ as the loaded metal ion, 10% (mass fraction) loading, and a reaction temperature of 60 °C. The separation factors of BT/C₁₀H₈, 3,5-DMBT/C₁₂H₁₀, and 4-MDBT/C₁₄H₁₀ in coal tar modified by HNO₃ and Cu⁺ composite silica gel were 1.57, 1.27, and 1.26 respectively, which were higher than those of HNO₃ or Cu⁺ modified silica gel. Therefore, the selective separation performance of HNO₃ and Cu⁺ composite modified silica gel is better. By comparing the structure of silica gel before and after modification, it was found that the oxidation of HNO₃ introduced oxygen-containing functional groups on the silica gel surface, optimized the pore structure of the silica gel, provided an ideal substrate for the loading of Cu⁺, and significantly increased the loading of Cu⁺ on the silica gel surface. There was a synergistic effect between the composite modifications, which could further enhance the separation performance of silica gel for thiophene compounds.

Keywords: complex modification; silica; selective separation; thiophene compounds; solid-phase extraction

[责任编辑 赵晓华 刘洋]

附录

表 S1 N-Si、S-Si、P-Si、H-Si 的分离因子

Tab. S1 Separation factors of N-Si, S-Si, P-Si, H-Si

样品	α_1	α_2	α_3	样品	α_1	α_2	α_3
N-Si	1.26	1.17	1.13	P-Si	1.17	1.11	1.07
S-Si	1.16	1.09	1.06	H-Si	1.22	1.14	1.10

表 S2 不同 HNO₃ 质量分数和用量改性硅胶的分离因子

Tab.S2 Separation factors of silica gel modified with different HNO₃ mass fractions and dosages

样品	α_1	α_2	α_3	样品	α_1	α_2	α_3
10%N-Si	1.17	1.05	1.08	6mN-Si	1.24	1.08	1.09
30%N-Si	1.26	1.11	1.12	10mN-Si	1.28	1.11	1.12
50%N-Si	1.28	1.17	1.13	14mN-Si	1.34	1.23	1.19
65%N-Si	1.14	1.05	1.06	18mN-Si	1.28	1.16	1.10

表 S3 Cu-Si、Pd-Si、Ag-Si 的分离因子

Tab. S3 Separation factors of Cu-Si, Pd-Si, Ag-Si

样品	α_1	α_2	α_3
Cu-Si	1.29	1.14	1.13
Pd-Si	1.21	1.09	1.10
Ag-Si	1.16	1.08	1.07

表 S4 不同 CuCl 负载量和反应温度改性硅胶的分离因子

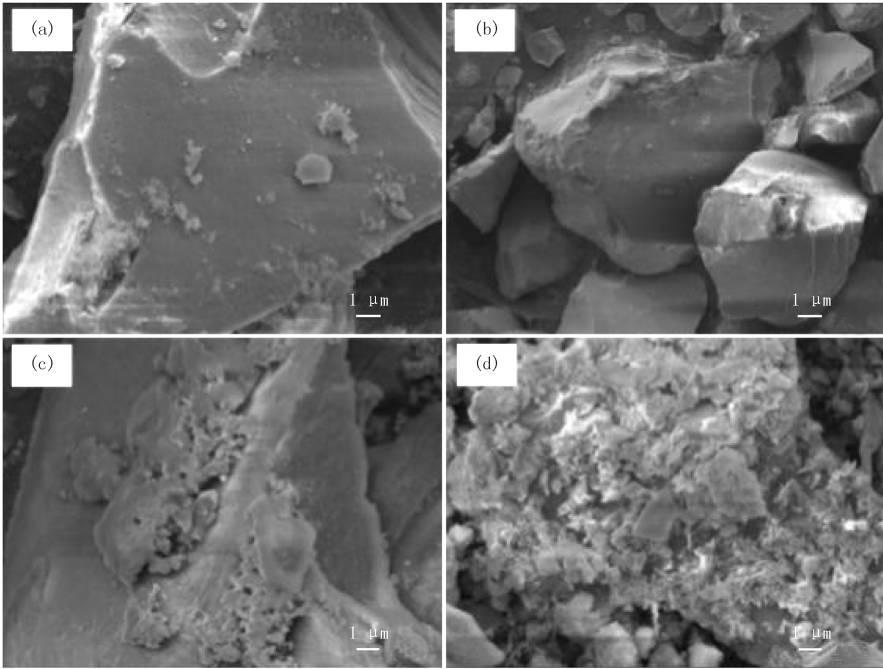
Tab. S4 Separation factors of silica modified with different CuCl loadings and reaction temperatures

样品	α_1	α_2	α_3	样品	α_1	α_2	α_3
5%Cu-Si	1.28	1.08	1.11	25Cu-Si	1.18	1.13	1.07
10%Cu-Si	1.35	1.18	1.14	45Cu-Si	1.25	1.15	1.09
15%Cu-Si	1.29	1.14	1.13	60Cu-Si	1.37	1.20	1.15
20%Cu-Si	1.25	1.09	1.11	75Cu-Si	1.35	1.18	1.12

表 S5 SiO₂、60Cu-Si 和 14mN-60Cu-Si 的孔结构参数

Tab. S5 Pore structure parameters of SiO₂, 60Cu-Si and 14mN-60Cu-Si

样品	比表面积 $S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	总孔体积 $V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径 D_{aver}/nm
SiO ₂	369.85	0.78	8.51
60Cu-Si	360.21	0.76	8.44
14mN-60Cu-Si	318.13	0.71	8.93



图S1 SiO₂(a)、14mN-Si(b)、60Cu-Si(c)及14mN-60Cu-Si(d)的SEM图
Fig. S1 SEM images of SiO₂(a), 14mN-Si(b), 60Cu-Si(c) and 14mN-60Cu-Si(d)