文章编号：1001-3555(2013)02-0166-07

热处理过程中 SiO_2-Al_2O_3 酸性质演变及催化四氢呋喃聚合性能

盖媛媛[1]，贾志奇[1]，赵丽丽[1,2]，赵永祥[1,2]
（1. 山西大学 化学化工学院，山西 太原 030006；2. 精细化学品教育部工程研究中心，山西 太原 030006）

摘要： 采用溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 含量为 30% 的 SiO_2-Al_2O_3 复合氧化物，借助热重-差热分析（TG-DTA）、N_2 物理吸附、X 射线粉末衍射（XRD）、傅里叶变换红外（FTIR）、氨程序升温脱附（NH_3-TPD）以及吡啶吸附红外（Py-IR）光谱研究了 500～900 ℃范围的热处理过程对 SiO_2-Al_2O_3 结构、织构、酸性质的影响规律，并与四氢呋喃（THF）聚合性能进行关联. 结果表明，经 500 ℃热处理的 SiO_2-Al_2O_3 拥有高的比表面积、大量的 Si—O—Al 键以及丰富的酸性中心. 随着热处理温度升至 700 ℃，SiO_2-Al_2O_3 的织构性质无显著变化，Si—O—Al 键数量减少，SiO_2-Al_2O_3 总酸量和酸密度下降，强酸中心消失. 至 900 ℃时，比表面积和孔体积急剧下降，平均孔径显著增加，酸量和酸密度进一步减少. 聚合反应结果表明，产品的收率和分子量均随热处理温度的升高呈现上升趋势. 900 ℃时，产品收率最高，可达 47%，聚合物分子量（*Mn*）为 1710.

关键词： SiO_2-Al_2O_3；热处理；酸性质；织构性质；THF 聚合
中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

SiO_2-Al_2O_3 复合氧化物材料在化工[1-5]、电子设备[6]、光学通讯[7]、尖端材料覆膜[8]等领域具有广泛应用，一直以来都是材料科学中重要的研究领域之一. 尤其是在化学化工和石油化工领域中，SiO_2-Al_2O_3 所具有的易与产品分离、腐蚀性小以及酸性温和、表面性质便于调控等优点，使其成功取代均相酸催化剂，得到了广泛应用[9-11]. 最近的研究发现，将 SiO_2-Al_2O_3 作为载体用于负载型催化剂时，活性组分不仅能够借助 SiO_2-Al_2O_3 较大的比表面积提高分散度，增加活性中心利用率，借助可控的孔径分布对反应进行择形选择，还能与其表面存在的 B 酸和 L 酸中心产生协同效应，呈现出多功能催化剂的特点，大大提高催化反应的活性及选择性. 这一方面的研究在加氢异构化[12-13]、亚硝化[14]、烯烃复分解[15-17]等反应中均有报道. 在上述的众多研究中，人们认识到，无论作为固体酸催化剂还是催化剂载体，SiO_2-Al_2O_3 的表面酸性质都会对催化反应性能产生重要影响.

目前的研究普遍认为[18-19]，SiO_2-Al_2O_3 的酸性源于 SiO_2 与 Al_2O_3 在原子水平的复合，此时硅原子、铝原子的化学环境发生了显著变化，形成了 Si—O—Al 键，可以说 Si—O—Al 键的形成情况决定了 SiO_2-Al_2O_3 表面的酸性质. 在 SiO_2-Al_2O_3 的制备过程中，为了除去前驱盐残留，热处理过程是一个必不可少的步骤. 在热处理过程中，硅原子、铝原子所处的化学环境会发生一系列变化. Hensen 等[20]发现采用沉积沉淀法制备的 SiO_2-Al_2O_3 经过热处理后，Al_2O_3 发生迁移，一部分 Al 原子扩散进入 SiO_2 网络使四配位 Al 数量增加，一部分 Al 原子聚集为六配位 Al_2O_3 相. Nampi 等[21]发现溶胶-凝胶法制备的 SiO_2-Al_2O_3 随热处理温度升高四配位 Al 的数量先增加再下降. 不仅如此，SiO_2-Al_2O_3 也会随着热处理温度的升高发生一系列相变过程，逐渐从无定形转变为莫来石相[21-22]. 从上述文献可见，关于热处理温度对 SiO_2-Al_2O_3 的影响主要集中在两方面：(1) SiO_2-Al_2O_3 中四配位 Al 与六配位 Al 的演变规律；(2) SiO_2 与 Al_2O_3 的晶相转变规律. 然而，热处理过程中 Si—O—Al 键的演变规律以及这种演变对 SiO_2-Al_2O_3 表面性质的影响规律还鲜有报道.

基于此，我们通过溶胶-凝胶法制备了 Al_2O_3 含

收稿日期： 2012-12-04；**修回日期：** 2013-03-21.
基金项目： 山西省科技重大专项(20111101010).
作者简介： 盖媛媛(1983-)，女，博士研究生.
* 通讯联系人，TEL：(0351) 7011587；Fax：(0351) 7011688；E-mail：yxzhao@sxu.edu.cn.

量为 30% 的 SiO_2-Al_2O_3，并在 500、700、900 ℃ 3 个温度段进行热处理，考察 SiO_2-Al_2O_3 中 Si—O—Al 键的演变规律及其对表面性质的影响. 针对四氢呋喃（THF）开环聚合这一反应考察 SiO_2-Al_2O_3 性质的改变对其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取计量比的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和正硅酸乙酯（TEOS）溶于 60 mL 无水乙醇，于 80 ℃水浴搅拌、回流 1 h，加入一定量氨水调节 pH 值在 6.0 ~ 7.0 之间，生成凝胶后在相同温度下老化 24 h. 凝胶经 80 ℃干燥 12 h，以 2 ℃/min 速率升温至所需温度，焙烧 3 h，得到硅铝复合氧化物，记作 *x*SA-T. *x* 代表 Al_2O_3 质量百分含量，T 代表热处理温度(℃).

1.2 催化剂表征

热重-差热（TG-DTA）分析在德国 NETZSCH 公司的 STA449c 型热分析仪上进行，空气气氛，温度范围为室温 ~900 ℃，升温速率为 10 ℃/min. 红外光谱（FT-IR）分析在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪上进行，KBr 压片，波长范围 400 ~4 000 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}；样品的结晶状态在德国 Bruker 公产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行分析，测试条件，Cu $K\alpha$，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，扫描范围 10° ~80°，扫描速率为 5°/min. 比表面积和孔分布的测定在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪上进行，样品在 150 ℃高真空下处理 5 h，然后在−196 ℃温度下进行氮吸附. BET 法计算比表面积，BJH 方法计算孔径. 催化剂样品的酸性质测试分别采用 NH_3 程序升温脱附（NH_3-TPD）和吡啶吸附红外（Py-IR）光谱方法分析. 在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行 NH_3-TPD 测定：称取 0.1 g 样品，氦气气氛下 300 ℃脱气处理，于 100 ℃吸附饱和 NH_3 后以 10 ℃/min 升温速率脱附 NH_3，并 TCD 检测器检测脱附 NH_3 量；吡啶吸附的红外光谱测定在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪上进行，样品经 150 ℃，6.0×10^{-3} Pa 条件下原位表面净化，室温吸附吡啶蒸汽至平衡，再经 200 ℃减压脱附至 2.0×10^{-3} Pa 后测定谱图.

1.3 THF 聚合性能评价及产物分析

THF 聚合反应在恒温、密闭条件下进行. 1.0 g 催化剂（粒径 0.450 ~0.280 mm）与 20.0 g THF 单体原料（含质量分数为 10% 乙酸酐）于具塞锥形瓶中混合后密封，然后置于 40 ℃水浴中反应 6 h；催化剂离心分离；蒸馏反应溶液得到聚合物产品.

采用 GB12003.8 方法测定产物的羟值，并按下式：“$Mn = 56.1 \times 2 \times 1\,000$/羟值”计算聚合物数均相对分子质量.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 为经 80 ℃干燥后 SiO_2-Al_2O_3 凝胶的 TG-DTA 曲线. 可以看出，SiO_2-Al_2O_3 在 TG 曲线上存在两个明显的失重台阶，30 ~180 ℃间的失重约为 6.84%，对应于 DTA 曲线上明显的吸热峰，归属为物理吸附水的脱除. 180 ~350 ℃范围内 46.87% 的失重是由于 NO_3^- 的分解及挥发性有机组分的燃烧导致. 对应于 TG 上这一温度范围内的失重，DTA 曲线在 270 ℃出现尖锐的放热峰，说明发生了有机物燃烧[21]，释放出大量热量. TG 曲线上 350 ~900 ℃的范围内，样品仅存在 2.20% 的失重，归属为羟基的脱除[21]. 在该温度区间内 DTA 曲线上没有发生明显的热效应.

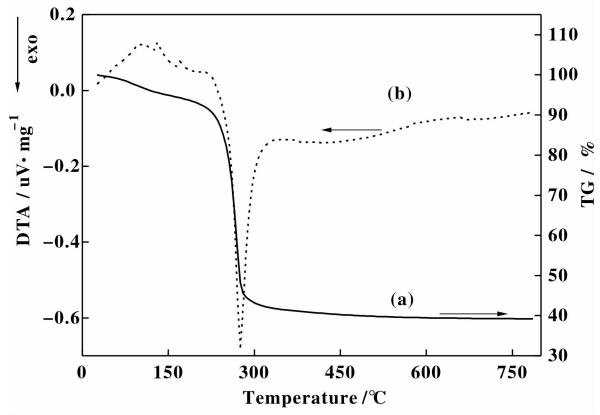


图 1 干燥后 SiO_2-Al_2O_3 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curve of SiO_2-Al_2O_3 before calcination

2.2 N_2 物理吸附分析

经过不同温度热处理的 SiO_2-Al_2O_3 的织构参数列于表 1. 500 ℃处理时，样品比表面积可达 459 m^2/g，平均孔径达 6.3 nm，孔体积为 0.76 cm^3/g. 计算了不同孔径的孔对孔体积的贡献率，发现孔体积主要由大于 2 nm 的介孔贡献，不同尺寸范围内的孔对孔体积均具有较大贡献. 热处理温度升至

700 ℃时，样品比表面积稍有减小，平均孔径和孔体积略有增大，尺寸大于 10 nm 的孔对孔体积的贡献率稍有增加，表明样品经 700 ℃热处理后大孔稍有增加，但基本保持了原有的孔道结构. 升温至 900 ℃时，样品的比表面积和孔体积急剧下降，孔分布显示尺寸大于 10 nm 的孔比例明显增加，说明 900 ℃热处理使 SiO_2-Al_2O_3 的孔结构塌陷，这可能是高温下材料颗粒烧结所引起的.

表 1 SiO_2-Al_2O_3 的织构参数

Table 1 Textural parameters of SiO_2-Al_2O_3

Sample	A_{BET}[a] /($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_a[b] /nm	V_T[c] /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{BJH}[d] /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{BJH}[e]/% (<2 nm)	V_{BJH}/% (2 ~ 5 nm)	V_{BJH}/% (5 ~ 10 nm)	V_{BJH}/% (>10 nm)
30SA-500	459	6.3	0.76	0.73	2.0	32.6	24.5	40.9
30SA-700	425	6.4	0.83	0.82	2.1	31.6	19.9	46.3
30SA-900	153	9.4	0.43	0.43	0.3	14.1	20.0	65.6

a. A_{BET}: the specific surface area; b. D_a: average pore diameter; c. V_T: total pore volume; d. V_{BJH}: pore volume between 1.7 nm and 300 nm calculated according to BJH method; e. $V_{BJH(X\ nm)}$: pore volume located in the pore size range of X nm calculated according to BJH method; % $V_{BJH(X\ nm)} = V_{BJH(X\ nm)} / V_{BJH} \times 100\%$

2.3 FTIR 分析

图 2 为经过不同温度热处理后的 SiO_2-Al_2O_3 的 FTIR 谱图，为了便于比较，图中列出了纯 SiO_2 的 FTIR 谱图. 由图可知，纯 SiO_2 的特征吸收峰主要包括 3 340 cm^{-1} 处的-OH 伸缩振动吸收、1 100 cm^{-1} 处的二维 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收、808 cm^{-1} 附近的 Si—O 键对称伸缩振动吸收以及 475 cm^{-1} 处的 Si—O 键弯曲振动[21].

与纯 SiO_2 相比，SiO_2-Al_2O_3 特征吸收峰的最大变化在于 1 100 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收. 经 500 ℃、700 ℃、900 ℃的热处理后，SiO_2-Al_2O_3 该区域的红外吸收峰分别红移至 1 071 cm^{-1}、1 081 cm^{-1} 及 1 095 cm^{-1}. 研究表明[23-25]，当 MO_x(M 为过渡金属) 进入 SiO_2 网络结构时会破坏 Si—O—Si 键，形成 Si—O—M 键，导致 1 100 cm^{-1} 处吸收峰的宽化及红移. 红移的程度直接反映了 Si—O—M 键数量的多少. 对于 SiO_2-Al_2O_3 复合氧化物而言，1 100 cm^{-1} 处 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰的红移程度与 Si—O—Al 键的数量有关. 500 ℃热处理后的样品中，Si—O—Si 伸缩振动吸收峰的红移程度较大，表明样品中形成了大量的 Si—O—Al 键. 随热处理温度的升高，红移的程度减弱，说明 Si—O—Al 键数量减少，化学键发生了断裂. 至 900 ℃时，Si—O—Si 伸缩振动吸收峰的红移程度极小，表明此时大部分 Si—O—Al 键已发生断裂，Si—O—Al 键的数量急剧下降. 还可以看出，随着热处理温度的升高 3 440 cm^{-1} 处的羟基吸收峰强度明显减弱，归因于高温下表面羟基的脱除. 这与 TG 曲线上 350 ~ 900 ℃的范围内微弱的失重来源于羟基脱除的结论一致.

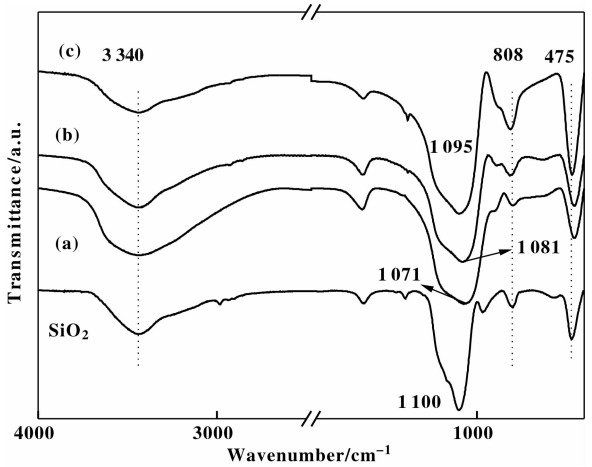


图 2 SiO_2-Al_2O_3 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of SiO_2-Al_2O_3

(a) 30SA-500, (b) 30SA-700, (c) 30SA-900

2.4 XRD 表征

图 3 为经过不同温度热处理后的 SiO_2-Al_2O_3 复合氧化物的 XRD 谱. 由图可见，所有样品均在 15° ~ 30°的范围内出现一个宽的衍射峰，归属为无定形 SiO_2 的特征峰，未观察到 Al_2O_3 的衍射峰. 可见，即使热处理温度高达 900 ℃，Al_2O_3 仍能高度分散在 SiO_2 中，呈现无定形特征.

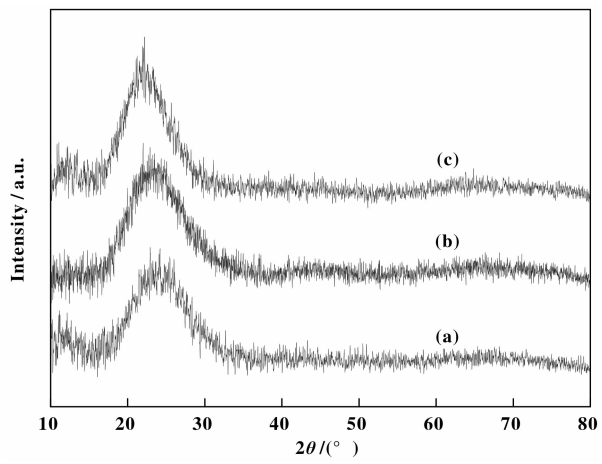


图 3 SiO_2-Al_2O_3 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of SiO_2-Al_2O_3

(a) 30SA-500, (b) 30SA-700, (c) 30SA-900

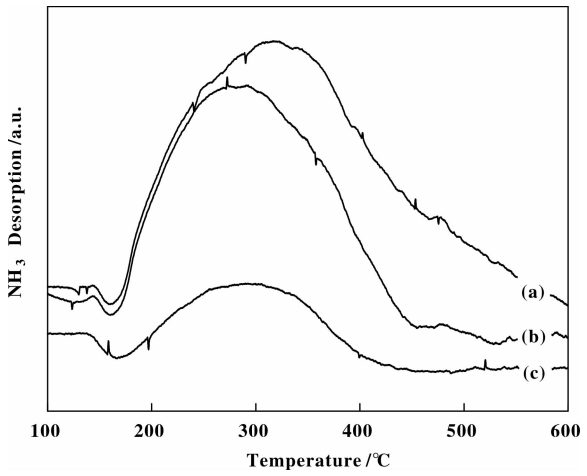


图 4 SiO_2-Al_2O_3 的 NH_3-TPD 谱图

Fig. 4 NH_3-TPD profiles of SiO_2-Al_2O_3

(a) 30SA-500, (b) 30SA-700, (c) 30SA-900

2.5 NH_3-TPD 和 Py-IR 分析

图 4 为经不同温度热处理的 SiO_2-Al_2O_3 的 NH_3-TPD 谱图. 500 ℃处理后, 样品在 160 ~ 600 ℃范围内存在一个连续分布的 NH_3 脱附峰, 峰顶温度在 350 ℃左右. 说明样品表面酸性中心以中强酸为主, 同时存在少量弱酸和强酸中心[26]. 样品经 700 ℃、900 ℃处理后, NH_3 脱附峰的温度范围为 160 ~ 450 ℃, 强酸中心消失.

根据样品 NH_3 脱附峰面积及比表面积计算得到的样品表面总酸量及酸密度结果列于表 2. 由表中数据可以看出, SiO_2-Al_2O_3 的总酸量和酸密度均随着热处理温度的升高而逐渐减少. SiO_2-Al_2O_3 酸性的形成源自于 Si—O—Al 键的形成, 由 FTIR 分析可知, 随热处理温度的升高, Si—O—Al 键逐渐减少, 可见正是由于这一原因造成了 SiO_2-Al_2O_3 的总酸量和酸密度的减少.

表 2 SiO_2-Al_2O_3 的酸性质

Table 2 Acidity properties of SiO_2-Al_2O_3

Sample	Total acidity/ (mmol · g^{-1})	Acidity density/ (mmol/g · cm^2)	L acidity/ (mmol · g^{-1})	B acidity/ (mmol · g^{-1})
30SA-500	0.82	17.8	0.30	0.52
30SA-700	0.52	12.3	0.14	0.38
30SA-900	0.17	11.0	0.17	0

图 5 为 SiO_2-Al_2O_3 复合氧化物经过不同温度热处理后的 Py-IR 谱图. 1 454 cm^{-1} 及 1 545 cm^{-1} 附近的谱带分别归属为吡啶分子与 L 酸中心络合成键的特征吸收峰以及与 B 酸中心作用形成吡啶离子的特征吸收峰, 1 491 cm^{-1} 的特征谱带则是 L 酸中心和 B 酸中心共同作用的特征吸收峰[27]. 采用 Hernandez 等[27]的方法计算样品的 B 酸和 L 酸中心数量, 结果列于表 2. 500 ℃热处理后, 样品同时存在 B 酸和 L 酸位. 升至 700 ℃时, 两种类型酸中心的数量均减少. 900 ℃时, B 酸中心消失, 仅剩 L 酸中心, 且数量较 700 ℃时稍有增加. B 酸中心源自 Si—O—Al 键中作为补偿电荷的质子, 而暴露在表面配位不足的 Al 则形成了 SiO_2-Al_2O_3 表面的 L 酸中心, 高温下, SiO_2-Al_2O_3 表面脱水, B 酸中心可转化为 L 酸中心[27]. 结合 FTIR 分析及 TG-DTA 分析中得到的随热处理温度的升高, SiO_2-Al_2O_3 的表面羟基逐渐减少的现象, 以及酸性表征中 B 酸中心减少的数量高于 L 酸中心的结果可知, 随热处理温

度的升高 B 酸中心的减少是 Si—O—Al 键减少和 SiO_2-Al_2O_3 表面脱水使 B 酸中心转化为 L 酸中心这两者共同作用的原因造成的. 这也解释了 900 ℃时, B 酸中心消失, L 酸中心不降反升的现象.

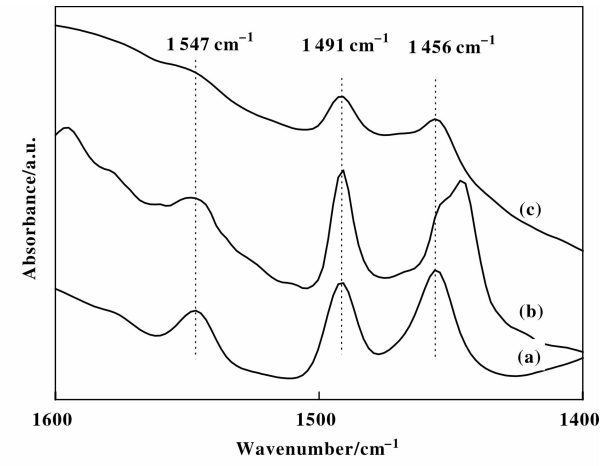


图 5 SiO_2-Al_2O_3 的 Py-IR 谱图

Fig. 5 Py-IR spectra of SiO_2-Al_2O_3

(a) 30SA-500, (b) 30SA-700, (c) 30SA-900

2.6 催化 THF 聚合反应性能

表 3 为不同温度热处理样品的 THF 聚合性能. 由表中结果可见, 聚合反应收率及产品分子量均随热处理温度的升高呈现上升趋势. 900 ℃处理后样品的聚合收率最高, 达到47%, 分子量为1 710. 前期研究表明[28-29], THF 聚合反应的产品收率与催化剂的酸性质密切相关. 酸中心数量越多, 则产品收率越高. 在本研究中, SiO_2-Al_2O_3 酸中心的数量由 500 ℃时的 0.82 mmol/g 下降至 900 ℃的 0.17 mmol/g, 但聚合收率却增加了一倍. 结合表征结果推测 SiO_2-Al_2O_3 聚合反应活性随热处理温度的升高而增加可能有两方面原因:一方面是由于强酸中心的消失. THF 的聚合反应与其逆反应(解聚反应)间存在反应平衡. 其中, 强酸中心有利于解聚反应的进行[30]. SiO_2-Al_2O_3 随热处理温度由 500 ℃升至 900 ℃时, 强酸中心消失, 解聚反应被抑制, 聚合反应收率明显增加. 另一方面的原因可能在于孔径的增加. 在反应过程中, 具有较大尺寸的孔道有利于大分子产物的传质扩散, 提高了活性中心的利用率, 而较小的孔道不仅阻碍传质扩散过程, 而且易被大分子产物堵塞, 大大降低活性中心的利用[31-32]. 900 ℃处理的样品具有最大的平均孔径, 并且大于 10 nm 孔对孔体积的贡献最高, 能够有效促进反应中的传质扩散过程, 从而获得了高的聚合收率.

随热处理温度升高聚合产物的分子量逐渐增大, 这可能由于孔径的增加有利于更大尺寸分子的扩散从而导致了聚合产物分子量的增加[31-32].

表 3 不同温度热处理 SiO_2-Al_2O_3 的 THF 聚合性能

Table 3 Catalytic performance of SiO_2-Al_2O_3 treated at different temperatures

Sample	Yield /%	*Mn*
30SA-500	23	1 344
30SA-700	43	1 548
30SA-900	47	1 710

3 结 论

热处理过程对 SiO_2-Al_2O_3 的表面性质及织构参数具有较大影响. Si—O—Al 键在热处理温度升高的过程中发生了断裂, 数量逐渐减少, 由此导致 SiO_2-Al_2O_3 酸量和酸密度的减少, 同时酸强度减弱, 至 700 ℃强酸中心消失. 孔径随热处理温度的升高而增大, 尤其在 900 ℃时发生了急剧增加. 由于强酸中心的消失能够抑制聚合反应逆反应(解聚反应)的进行, 同时孔径的增大能够促进反应的传质扩散过程, 聚合反应的活性随热处理温度的升高而呈现出来增加的趋势.

参考文献:

[1] Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in chemical industries and new concepts [J]. *Top Catal*, 2010, **53**: 432-438.

[2] Hosseinpour N, Mortazavi Y, Bazyari A, *et al.* Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation [J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**: 171-179.

[3] López T, Asomoza M, Gómez R. Catalytic properties of silico-aluminates prepared by the sol-gel method: isopropanol dehydration [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, **147/148**: 769-772.

[4] Mollavali M, Yaripour F, Mohammadi-Jam Sh, *et al.* Relationship between surface acidity and activity of solid-acid catalysts in vapour phase dehydration of methanol [J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**: 1093-1098.

[5] Kim Y T, Jung K D, Park E D. Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts [J]. *Appl Catal B Environ*, 2011, **107**: 177-187.

[6] Allen N S, Edge M, Sandoval G, *et al.* Photocatalytic coatings for environmental applications [J]. *Photochem Photobiol*, 2005, **81**: 279-290.

[7] Peng M, Chen D, Qiu J, J, *et al.* Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence [J]. *Opt Mater*, 2007, **29**: 556-561.

[8] Leivo J, Meretoja V, Vippola M, *et al.* Sol-gel derived aluminosilicate coatings on alumina as substrate for osteoblasts [J]. *Acta Biomater*, 2006, **2**: 659-668.

[9] Trombetta M, Busca G, Rossini S, *et al.* FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis [J]. *J Catal* 1998, **179**: 581-596.

[10] Kahn A P, Gastinger R G, Pitchai R. US, 5 208 385 [P].

[11] Setoyama T, Kobayashi M, Kabata Y, *et al.* New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid [J]. *Catal Today*, 2002, **73**: 29-37.

[12] Rezgui Y, Guemini M. Hydroisomerization of n-decane over Ni-Pt-W supported on amorphous silica-alumina catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **374**: 31-40.

[13] Calemma V, Peratello S, Perego C. Hydroisomerization and hydrocracking of long chain *n*-alkanes on Pt/amorphous SiO_2-Al_2O_3 catalyst [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **190**: 207-218.

[14] Hao F, Zhong J, Liu Ping-Le, *et al.* Amorphous SiO_2-Al_2O_3 supported Co_3O_4 and its catalytic properties in cyclohexane nitrosation to ε-caprolactam: Influences of preparation conditions [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, **363/364**: 41-48.

[15] Damien P, Stoyanovab D M, Rodemerckb U, *et al.* Preparation of MoO_3/SiO_2-Al_2O_3 metathesis catalysts via wet impregnation with different Mo precursors [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2011, **340**: 65-76.

[16] Debecker D P, Schimmoeller B, Stoyanova M, *et al.* Flame-made MoO_3/SiO_2-Al_2O_3 metathesis catalysts with highly dispersed and highly active molybdate species[J]. *J Catal*, 2011, **277**: 154-163.

[17] Debecker D P, Hauwaert D, Stoyanova M, *et al.* Opposite effect of Al on the performances of MoO_3/SiO_2-Al_2O_3 catalysts in the metathesis and in the partial oxidation of propene [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **391**: 78-85.

[18] Thomas C L. Chemistry of cracking catalysts [J]. *Ind Eng Chem*, 1949, **41**: 2564-2573.

[19] Corma A, Pérez-Pariente J, Fornés V, *et al.* Synthesis and characterization of silica-alumina prepared from tetraalkylammonium hydroxides [J]. *Appl Catal*, 1990, **63**: 145-164.

[20] Hensen E J M, Poduval D G, Magusin P C M M, *et al.* Formation of acid sites in amorphous silica-alumina [J]. *J Catal*, 2010, **269**: 201-218.

[21] Nampi P P, Moothetty P, Berry F J, *et al.* Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: synthesis *via* a hybrid sol-gel route and structural characterisation [J]. *Dalton Trans*, 2010, **39**: 5101-5107.

[22] Rashmi R, Deshpande, Hellmut E. Sol-gel preparation of mesoporous sodium aluminosilicate glasses: mechanistic and structural investigations by solid state nuclear magnetic resonance [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 3419-3426.

[23] Hernandez C, Pierre A C. Evolution of the texture and structure of SiO_2-Al_2O_3 xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2001, **20**: 227-243.

[24] Miller J B, Rankin S E, KoE I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties [J]. *J Catal*, 1994, **148** (2): 673-682.

[25] Zhan Z Q, Zeng H C. The self-catalytic role of zirconium n-propoxide in sol-gel syntheses of ZrO2-SiO2 mixed oxides [J]. *J Mater Chem*, 1999, **9**: 2647-2652.

[26] Yang Xi-yao (杨锡尧). (固体催化剂的研究方法 第十三章 程序升温分析技术(下)) [J]. *Petro Chem Ind* (石油化工), 2002, **31** (1): 63-73.

[27] Pierre A C, Hernandez C. Influence of the Sol-Gel acidic synthesis conditions on the porous texture and acidity of SiO_2-Al_2O_3 catalysts with a low Al proportion [J]. *Langmuir*, 2000, **16**: 530-536.

[28] Zhu Qing (朱 晴), Liang Li-ping (梁丽萍), Jia Zhi-qi (贾志奇), *et al.* Polyoxotungstate- modified zirconia aerogel as a solid catalyst for tetrahydrofuranpolymerization (多钨酸盐修饰 ZrO_2 气凝胶催化四氢呋喃开环聚合) [J]. *Acta Phys. Chim Sin* (物理化学学报) 2011, **27** (2): 491-498.

[29] Zhao Li-li (赵丽丽), Jia Zhi-qi (贾志奇), Zhao Min (赵 敏), *et al.* Preparation, characterization and catalytic performance of HPW/Al_2O_3 for THF polymerization (HPW/Al_2O_3 催化剂的制备、表征及催化四氢呋喃聚合的研究) [J]. *Fine Chem Icals* (精细化工), 2010, **27** (12): 1191-1196.

[30] Morrison R T, Boyd R N (R T 莫里森, R N 博伊德

（美）著），Teaching and research groups of organic chemistry of Fudan University transl（复旦大学有机化学教研组译）. Organic Chemistry（有机化学（上册））[M]. *Beijing*: *Scien Press*（北京：科学出版社），1980. 463.

[31] Perego C, Angelis A, Flego C, Millini R, *et al*. Amorphous aluminosilicate catalysts for hydroxyalkylation of aniline and phenol [J]. *Appl Catal A*: *Gen*, 2006, **307**: 128-136.

[32] Pan Li（潘 丽），Zhang Yin（张 因），Jia Zhi-qi（贾志奇），*et al*. Adjustment of surface acidity of ZrO_2-SiO_2 mixed oxide and catalytic performance in tetrahydrofuran polymerization（ZrO_2-SiO_2 复合物表面酸性的调控及催化四氢呋喃聚合性能研究）[J]. *J Mol Catal*（*China*）（分子催化），2011，**25**（2）：130-137.

Evolution of Acidity Properties and Catalytic Performance for Tetrahydrofuran Polymerization of SiO_2 -Al_2O_3 during Heat Treatment Process

GE Yuan-yuan[1], JIA Zhi-qi[1], ZHAO Li-li[1,2], ZHAO Yong-xiang[1,2*]

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Shanxi University*, *Taiyuan* 030006, *China*;
2. *Research Center for Fine Chemicals Engineering*, *Taiyuan* 030006, *China*)

Abstract: SiO_2-Al_2O_3 with 30% Al_2O_3 content has been synthesized via sol-gel procedures. The evolution of their surface properties during the heat treatment process from 500 ~ 900 ℃ has been characterized by Thermal gravity-Differential thermal analysis (TG-DTA), N_2 adsorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, FTIR spectroscopy of adsorbed Pyridine (Py-IR), and temperature programmed desorption of NH_3 (NH_3-TPD). The catalytic performances were examined for the polymerization of tetrahydrofuran (THF). The experimental results indicated that high specific surface area, numerous Si—O—Al bonds and abundant acid sites were obtained at 500 ℃. As the temperature of heat treatment increased to 700 ℃, the textural parameters of SiO_2-Al_2O_3 did not exhibit obvious change, while the amount of Si—O—Al bonds, total acid sites and acid density decreased. The strong acid sites became absent at this temperature. At 900 ℃, the specific surface area and pore volume decreased sharply and the pore size increased significantly. The amount of Si—O—Al bonds, total acid sites and acid density further decreased. The evaluation results showed that the yield and molecular weight (*Mn*) of the polytetrahydrofuran (PTHF) increased as the temperature increased. At 900 ℃, SiO_2-Al_2O_3 displayed the highest acidity (47%) and the largest *Mn* (1710).

Key words: SiO_2-Al_2O_3; heat treatment; acidity; texture; THF polymerization