

焙烧温度对 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂结构及组成和催化性能的影响

孙延辉^{1,2}, 闫海生², 刘冬雪², 赵德丰¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 沈阳化工研究院 功能材料室, 辽宁 沈阳 110021)

摘 要: Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化的单乙醇胺分子内脱水反应极易受催化剂焙烧温度条件变化影响. 催化剂采用 X 射线粉晶衍射 (XRD)、程序升温脱附 (NH₃-TPD) 及氮吸附等技术进行表征. 在 550 °C 焙烧处理的催化剂, 虽然单乙醇胺完全转化, 但产品乙烯亚胺选择性却不到 10%, 催化剂中的物相组成主要为 CsBa₂(PO₃)₅ 晶相及 Cs₄Ba(PO₃)₆ 晶相, 孔结构主要为介孔; 在 700 ~ 900 °C 焙烧处理的催化剂, 催化剂酸性及 BET 比表面积明显下降, 催化剂中的物相组成主要为 α -Cs₄P₂O₇ 晶相, 孔径逐渐减小, 虽然单乙醇胺转化率稍有下降, 但产品乙烯亚胺选择性却有很大提高. 当焙烧温度为 800 ~ 900 °C 时, 可在保证单乙醇胺转化率大于 80% 的前提下, 得到高于 76% 的乙烯亚胺选择性.

关 键 词: 单乙醇胺; 乙烯亚胺; 复合氧化物催化剂; 焙烧; 磷酸盐

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

乙烯亚胺 (EI) 是一种重要的精细化工产品, 可用于制造染料、农药、感光材料、柔软剂、医药产品等等, 乙烯亚胺衍生物及聚乙烯亚胺在纤维工业中有着广泛用途, 还可用于废水处理等^[1, 2]. 乙烯亚胺最初的工业制法为液相法, 包括 (1) Wenker 方法^[3], 即以单乙醇胺 (MEA) 为原料, 采用浓硫酸作为脱水剂; (2) Gabriel 方法^[4], 即在浓碱存在下, 卤代乙胺的分子内环化反应. 上述液相法工艺, 反应中需要加入大量浓碱, 成本较高且产生大量无用的无机盐副产, 造成了严重的环境污染. 近年来, 固体酸催化剂的快速发展, 使许多催化反应有可能在不使用浓酸条件下完成^[5~9]. 单乙醇胺气固相分子内催化脱水合成乙烯亚胺方法引起了广泛关注. 有报道采用氧化钨^[10]、氧化铈或氧化钼^[11~13] 作为催化剂生产乙烯亚胺的方法, 然而这些催化剂 MEA 转化率及 EI 选择性均较低, 催化剂寿命短, 极易失活. 最近, 采用 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物作为催化剂用于单乙醇胺气固相催化脱水反应, 获得了很高的单乙醇胺转化率及乙烯亚胺选择性^[1, 14, 15]. 众所周知, 复合氧化物催化剂的催化性能及物理化

学特性与催化剂的焙烧处理条件密切相关. 然而, 鲜有对于 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂的焙烧条件与物理化学性能及在单乙醇胺分子内脱水反应中催化性能的讨论.

为了更好地解释 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在单乙醇胺分子内脱水反应中的作用, 我们研究了 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在不同焙烧温度下的催化剂结构、相组成及表面酸性的变化, 并进一步把这些变化与单乙醇胺分子内脱水反应活性相关联.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂由物理混合法制备. 首先, 将化学计量的气相白炭黑 (A-200, 沈阳化工股份有限公司) 与 BaHPO₄ (分析纯, Finomvegyszergyár Budapest) 固态混合, 然后加入化学计量的 CsNO₃ (分析纯, 中国化学试剂有限公司) 及 (NH₄)₃PO₄ · 3H₂O (分析纯, 中国化学试剂有限公司) 充分捏合, 随后加入硅溶胶 (SW-30, 青岛海

洋化工有限公司)充分捏合后挤条成形,于120℃干燥8h后,程序升温(2℃/min)至所需温度,保持4h,所得样品筛分得到粒径0.900~0.950mm的催化剂。

1.2 催化剂表征

X射线衍射(XRD)采用日本理学D/Max III型衍射仪,Cu K α 射线,在40 kV及25 mA下操作,扫描范围 $2\theta = 15^\circ \sim 85^\circ$ 。BET特殊比表面积及孔分布用氮吸附方法测量,利用美国麦克公司ASAP 2405物理吸附仪,在液氮温度下进行,分析前,样品先在3 mm Hg柱高真空条件下,300℃脱气4h。氮吸附程序升温脱附(NH₃-TPD)技术在美国麦克公司ASAP 2910化学吸附仪上进行,脱附的探针分子用TCD检测器检测。酸强度测量采用Hammett指示剂方法^[16]。

1.3 催化反应测试

MEA分子内脱水反应在不锈钢固定床管式反应器(内径12 mm)中进行,催化剂装填量10 mL,粒径0.900~0.950 mm,反应温度420℃,常压反应,MEA流量4.7 mL/h,氮气作为稀释气体,流量370 mL/min。反应前,催化剂床层预先在反应温度下以370 mL/min通氮气2 h,以便移出催化剂吸附水及氧气等。反应产品用冷浴捕集,用内配HP-1毛细管柱(60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.0 μ m) Hewlett-Packard 5890气相色谱仪,FID检测器分析。采用安捷伦6890N/5973I质谱联用仪分析产品组成(EI为主产品,哌嗪,吡嗪及其他的分子间缩合产品为主要副产)。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 Si-Ba-Cs-P 催化剂性能的影响

如图1所示,随Si-Ba-Cs-P复合氧化物催化剂制备焙烧温度从550℃增加至900℃,MEA转化率渐渐下降,同时EI选择性也在渐渐增加。当催化剂在550℃焙烧后,MEA转化率为100%,但EI选择性仅仅不到10%,此时的主要产品是哌嗪及烷基哌嗪、吡嗪及烷基吡嗪、三乙烯二胺等分子间缩合产品。然而,当焙烧温度高于800℃时,EI选择性增至76%以上,MEA转化率稍下降但仍在80%以上,检测到极少的哌嗪、吡嗪等分子间缩合产品,此时的主要副产为1-氮丙烷基乙醇。

2.2 温度对复合氧化物催化剂性能的影响

为了更好地解释上述MEA在不同焙烧温度下

制备的Si-Ba-Cs-P复合氧化物催化剂存在下的脱水反应结果的明显差异,我们进一步对Si-Ba-Cs-P复

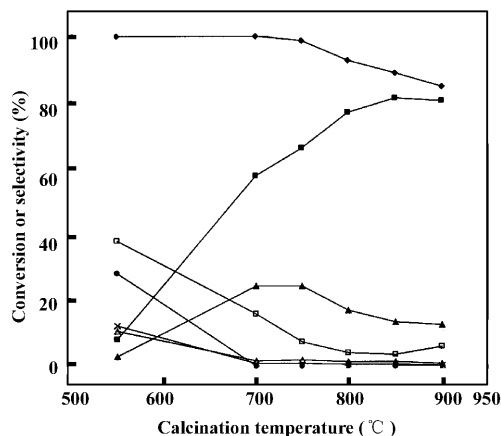


图1 Si-Ba-Cs-P复合氧化物催化剂在不同温度下焙烧后对MEA脱水反应结果影响图

Fig. 1 Effect of calcination temperature (T_c) of Si/Ba/Cs/P mixed oxide catalysts on MEA conversion and EI selectivity

(Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0)

- ◆-MEA conversion, ■-EI selectivity,
- ▲-1-aziridineethanol selectivity,
- △-piperazine and alkylpiperazine selectivity,
- ×-pyrazine and alkylpyrazine selectivity,
- triethylenediamine selectivity,
- other products selectivity

合氧化物催化剂物理化学性能进行了表征。

在磷酸盐催化剂中有3种磷酸盐物相(偏磷酸盐、正磷酸盐及焦磷酸盐),这3种磷酸盐物相的含量与催化剂的催化性能密切相关^[17,18]。Si-Ba-Cs-P复合氧化物催化剂在不同焙烧温度下的XRD结果如图2所示。从图中可以明显看出不同焙烧温度对催化剂中磷酸盐晶相的影响。由XRD谱图可以确定这些磷酸盐晶相主要有:Cs₄Ba(PO₃)₆、CsBa₂(PO₃)₅、Ba₂P₂O₇及 α -Cs₄P₂O₇晶相。

当催化剂在550℃焙烧时,XRD谱图显示基本为无定形相,同时有少量Cs₄Ba(PO₃)₆及CsBa₂(PO₃)₅晶相存在;当在700℃焙烧时,出现低方石英晶相;当焙烧温度由550℃升至700℃时,Cs₄Ba(PO₃)₆晶相衍射峰强度明显增加;随着焙烧温度从700℃升至900℃,低方石英晶相峰变尖且强度增加,这是由于低方石英晶粒随焙烧温度增加而长大造成;当焙烧温度由700℃升至800℃时, α -Cs₄P₂O₇晶相峰强度逐渐增加,Cs₄Ba(PO₃)₆及CsBa₂(PO₃)₅晶相衍射峰强度明显下降,Ba₂P₂O₇晶相

出现; 而由 800 ℃ 升至 900 ℃ 时, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及 $\text{CsBa}_2(\text{PO}_3)_5$ 晶相消失, $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ 晶相衍射峰强

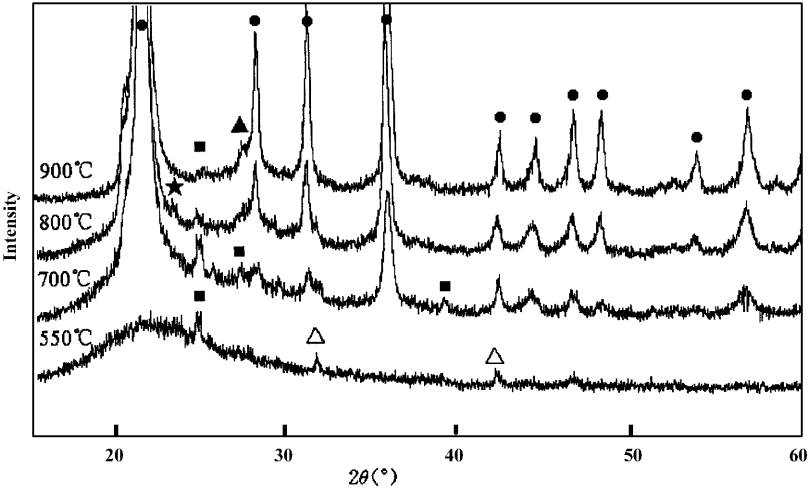


图 2 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在不同温度下焙烧后 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the physical mixed catalysts (Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0) calcined at different temperatures
● Cristobalite low SiO_2 ; ▲ $\alpha\text{-Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$; ■ $\text{CsBa}_2(\text{PO}_3)_5$; △ $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$; ★ $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$

度极弱, $\alpha\text{-Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 晶相峰强度有所增加.

XRD 谱图结果表明, Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在 550 ℃ 至 900 ℃ 焙烧时会发生明显的磷酸盐相转变. 当在高于 550 ℃ 焙烧后, 一些偏磷酸盐 ($\text{CsBa}_2(\text{PO}_3)_5$ 及 $\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$) 晶相出现, 更高温度的焙烧处理加速了从偏磷酸盐到焦磷酸盐的相变, 特别是当在 700 ℃ 至 800 ℃ 焙烧时一些偏磷酸盐 ($\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ 及 $\text{CsBa}_2(\text{PO}_3)_5$) 晶相会转变为焦

磷酸盐 ($\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 晶相. 当 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在 900 ℃ 焙烧时, 主要晶相为焦磷酸盐 ($\alpha\text{-Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 晶相, 但仍有很少量偏磷酸盐 ($\text{Cs}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$) 晶相存在, Masui 等人^[19]在对磷酸铯样品焙烧的研究中也发现了相似结论.

在不同温度下焙烧的 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂的 BET 比表面积、总孔容及平均孔径结果如表 1 所示. 比表面随焙烧温度增加而下降, 特别是当

表 1 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在不同温度下焙烧 (Tc) 后 BET 比表面积、总孔容及平均孔径

Table 1 BET Surface area, Total pore volume, Average pore diameter of Si-Ba-Cs-P catalysts calcinated at different temperature (Tc) (Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0)

Sample	Tc (℃)	Time (h)	BET Surface area (m^2/g)	Total pore volume (mL/g)	Average pore diameter (nm)
T-1	550	4	85.62	0.395	18.464
T-2	700	4	18.33	0.027	5.856
T-3	750	4	14.76	0.021	5.570
T-4	800	4	10.78	0.016	5.750
T-5	850	4	9.55	0.014	5.720
T-6	900	4	8.16	0.011	5.633

焙烧温度从 550 ℃ 升至 700 ℃ 时, 比表面迅速从 85.62 下降至 18.33 m^2/g , 同时, 平均孔径也从 18.464 nm 下降至 5.856 nm, 总孔容由 0.395 下降至 0.027 mL/g . 由图 2 的 XRD 结果, 当催化剂从 550 ℃ 升至 900 ℃ 焙烧时是从无定形变至晶态, 上述物理特性的变化很可能是由于在不同温度下焙烧

产生的磷酸盐晶相在催化剂孔内表面上的变化所导致, 由 XRD(图 2)结果的分析也可证实此推测. 研究显示在更高温度下焙烧导致了严重的比表面损失及催化剂结构的变化^[20, 21]. 当焙烧温度从 700 ℃ 增至 900 ℃ 时, 比表面从 18.33 m^2/g 略降至 8.16 m^2/g , 总孔容从 0.027 mL/g 降至 0.011 mL/g , 但

平均孔径几乎保持不变,这可能是由于磷酸盐晶相转变趋缓及晶粒增长速度变慢所致.

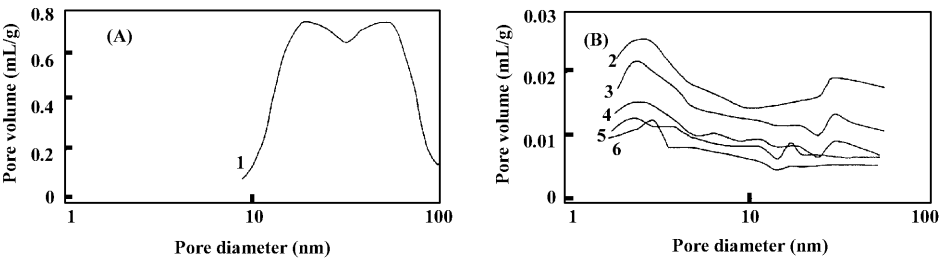


图 3 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在不同温度下焙烧后的 BJH 介孔孔径分布图

Fig. 3 BJH mesopore size distributions, obtained from nitrogen adsorption isotherms for Si-Ba-Cs-P catalysts calcinated at different temperatures (Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0) 1-550 °C, 2-700 °C, 3-750 °C, 4-800 °C, 5-850 °C, 6-900 °C

要归因于晶粒的增长和磷酸盐相变. 将孔径变化与 MEA 脱水反应结果(图 1)相关联. 当催化剂在 550 °C 焙烧时,主要孔径超过 10 nm,反应主要产品为哌嗪、吡嗪及其他的分子间缩合产品(MEA 转化率 100%,EI 选择性不到 50%);当焙烧温度高于 700 °C 时,孔径主要分布在 1.7 nm 和 4 nm 间,孔容随焙烧温度增加而下降,MEA 转化率轻微下降,反应

如图 3 所示,随焙烧温度的增加,特定孔径处的孔容呈下降趋势. 孔径随焙烧温度增加的变化主

主产品 EI 选择性大于 66%,而其他分子间脱水副产品的选择性却明显降低. 以上分析表明,催化剂中微孔的存在可能会促进 EI 选择性的提高,因为合适的微孔可以限制更大分子的生成(如哌嗪、吡嗪及其他分子间缩合产品).

表 2 为 NH₃-TPD 表征的不同焙烧温度下 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂酸量及酸强度变化. 弱、中

表 2 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在不同温度下焙烧 (Tc) 后的 NH₃-TPD 酸性数据表

Table 2 NH₃-TPD data of catalysts prepared by physical mixing method calcinations under different temperature (Tc) (Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0)

Sample	Tc (°C)	Time (h)	150 ~ 250 °C acid amount	250 ~ 400 °C acid amount	400 ~ 500 °C acid amount	Total acid amount	
			(mL/g)	(mL/g)	(mL/g)	(mL/g)	(mmol/g)
T-1	550	4	0.747	0.756	0.286	1.798	0.080
T-2	700	4	0.449	0.432	0.160	1.041	0.046
T-3	750	4	0.192	0.236	0.078	0.506	0.023
T-4	800	4	0.277	0.337	0.168	0.782	0.035
T-5	850	4	0.311	0.289	0.184	0.784	0.035
T-6	900	4	0.254	0.266	0.158	0.678	0.030

及强酸位分别由 150 ~ 250、250 ~ 400 及 400 ~ 450 °C 的脱附的吸附氨分子数量来确定. 由于在 NH₃-TPD 结果中仅有 150 ~ 250 °C 的脱附峰出现,故 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂为弱酸催化剂,这从 Hammett 指示剂表征结果中得到了证实,本文中提及的 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂 H₀值均在 4.1 ~ 8.3 之间. 当催化剂焙烧温度从 550 °C 增至 750 °C 时,弱、中、强酸量均明显下降,在 750 °C 酸量达到最低值,然后在 750 °C 增至 800 °C 时略有增加,在 800 °C 至 850 °C 时几乎不变,在 850 °C 至 900 °C 时又略有下降.

每单位比表面上的总酸量(由脱附氨分子的数量计算得到)随焙烧温度的增加而增加(图 4). 在

750 °C 时曲线中存在一个波谷. 每单位比表面上的总酸量变化可能由于随焙烧温度增加, Cs₄ Ba (PO₃)₆ 晶相渐渐减少所致. 波谷的出现,可能由于当 750 °C 焙烧时,催化剂中 Cs₄ Ba (PO₃)₆ 晶相含量更高. 将每单位比表面上的总酸量变化与 MEA 脱水反应结果相关联,并未有明显关系.

综上所述. 将 XRD、TPD 及 BET 结果相结合讨论可以得到相变与酸性变化的关系. 当催化剂焙烧温度在 550 °C 至 900 °C 变化时,比表面的下降归因于晶粒的增长和磷酸盐相变. 最低酸量的产生是由于催化剂中含有较多的 Cs₄ Ba (PO₃)₆ 晶相. 随后酸量的轻微增加是因为焦磷酸钡 (Ba₂P₂O₇) 晶相的出现,接着部分焦磷酸钡转化为正磷酸盐导致了酸量

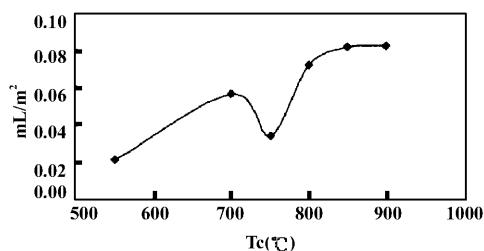


图4 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂每单位比表面上的总酸量(由脱附氨分子的数量计算得到)随焙烧温度(T_c)变化图

Fig.4 The relationship between the amount of ammonia per unit surface area of a Si-Ba-Cs-P catalyst and its calcination temperatures (T_c)
(Si/Ba/Cs/P = 50/0.3/0.9/1.0)

的略下降。此结果与偏、正、焦磷酸盐的酸性强弱顺序一致。由 XRD 结果与反应结果进行比较分析,可以看出在 MEA 分子内脱水反应中,随催化剂焙烧温度的升高,当 $Ba_2P_2O_7$ 晶相出现后 1-氮丙啶基乙醇选择性明显提高很多;当 $Ba_2P_2O_7$ 消失后 1-氮丙啶基乙醇选择性也有明显下降,这说明 $Ba_2P_2O_7$ 晶相的出现使 1-氮丙啶基乙醇的选择性有所提高;当 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂在 800 ~ 900 °C 焙烧后,主要晶相是 α - $Cs_4P_2O_7$ 相,此时 MEA 转化率在 80% 以上, EI 选择性也在 76% 以上, MEA 分子内脱水反应活性很高。

3 结 论

当 Si-Ba-Cs-P 复合氧化物催化剂焙烧温度在 550 °C 至 900 °C 变化时,产生了不同的单乙醇胺分子内脱水反应结果。随焙烧温度增加,乙烯亚胺选择性增加及单乙醇胺转化率下降,这主要是由于在不同焙烧温度下会产生不同的活性组分物相。当在 550 °C 焙烧时,主要晶相为 $CsBa_2(PO_3)_5$ 及 $Cs_4Ba(PO_3)_6$; 在 700 °C 至 800 °C 焙烧时一些 $Cs_4Ba(PO_3)_6$ 晶相会转变为 $Ba_2P_2O_7$ 晶相;当在 900 °C 焙烧时, $Ba_2P_2O_7$ 晶相消失,主要晶相为 α - $Cs_4P_2O_7$ 及少量 $Cs_4Ba(PO_3)_6$ 晶相。由于随焙烧温度增加晶相转变及晶粒增长造成了催化剂孔径的下降,且合适大小微孔的存在可以限制更大分子副产(如哌嗪、吡嗪及其他分子间缩合产品)的生成,故随焙烧温度增加乙烯亚胺选择性会得以提高,当焙烧温度为 800 ~ 900 °C 时,可在保证较高单乙醇胺转化率(大于 80%)的前提下,得到较高的乙烯亚胺选择性

(大于 76%)。

参考文献:

- [1] Tanabe K, H Iderich W F. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1999, **181**: 399 ~ 434
- [2] Iglesia E, Barton D G, Biscardi J A, *et al. Catal. Today* [J], 1997, **30**: 339 ~ 360
- [3] Miller G R, Ham G E, Cobb J E, *et al. U. S. Patent* 3336294 [P], 1967
- [4] Goldstein A, "Alkylidenimine Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (vol 1), [M] Wiley-Interscience, New York, 1964. 734
- [5] Zhao Yue-chang(赵月昌), Liang Xue-zheng(梁学正), Gao Shan(高珊), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 315 ~ 318
- [6] Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李臻), Chen Jing(陈静), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
- [7] Xu Zhao-hui(许招会), Liao Wei-li(廖维林), Wang Sheng(王牲), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(1): 39 ~ 43
- [8] Zhang Sheng-jun(张生军), Zhao Gong-da(赵公大), Gao Shuang(高珊), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 500 ~ 502
- [9] Zhu Zhi-rong(朱志荣), Xie Zai-ku(谢在库), Chen Qing-ling(陈庆龄), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(1): 79 ~ 81
- [10] Childress D L, Hayes W V. U. S. Patent 4301036 [P], 1981
- [11] Hayes W V, Childress D L. U. S. Patent 4289656 [P], 1981
- [12] Ramirez E G. U. S. Patent 4337175 [P], 1982
- [13] Ramirez E G. U. S. Patent 4477591 [P], 1984
- [14] Tsuneki H. *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2001, **221**: 209 ~ 217
- [15] Tanabe K. *J. Chin. Chem. Soc.* [J], 1998, **45**: 597 ~ 602
- [16] Walling C. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1950, **72**: 1 164 ~ 1 168
- [17] Tanabe K, Misono M, Ono Y, *et al. New Solid Acids and Bases.* [M] Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 1989
- [18] Onoda H, Takenaka A, Kojima K, *et al. Mater. Chem. Phys.* [J], 2003, **82**: 194 ~ 198
- [19] Masui T, Hirai H, Imanaka N, *et al. Phys. Stat. Sol. (a)* [J], 2003, **198**: 364 ~ 368
- [20] Yamaguchi T. *Catal. Today* [J], 1994, **20**: 199 ~ 127

[21] Aramend a M A, Bor u V, Jim nez C, *et al.* *J. Catal.*

[J], 1999, **183**: 240 ~ 250

Influence of Calcination Temperature on Structure, Composition and Catalytic Performance of Si-Ba-Cs-P Complex Oxide Catalyst

SUN Yan-hui^{1, 2}, YAN Hai-sheng², LIU Dong-xue², ZHAO De-feng¹

(1. *State Key Laboratory of Fine Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;*

2. *Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang, 110021, China*)

Abstract: Monoethanolamine (MEA) intramolecular dehydration catalyzed by Si-Ba-Cs-P complex oxide catalysts is easily influenced by conditions at the time of catalyst calcination. The catalysts were characterized using X-ray powder diffraction (XRD), fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), and temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) techniques. When catalyst was calcinated at 550 °C, the high MEA intermolecular dehydration activity was achieved, but ethylenimine (EI) selectivity was low. The active sites on catalyst were mainly CsBa₂(PO₃)₅ phase and Cs₄Ba(PO₃)₆ phase and pore size was distributed mainly between 10 nm and 75 nm. When catalyst was calcinated at 800 ~ 900 °C, both high MEA intramolecular dehydration activity and high EI selectivity could be obtained. The active sites on these weak acidity catalysts were mainly α-Cs₄P₂O₇ phase and pore size was distributed mainly between 1.7 nm and 4 nm. There is not an obvious relationship between acid amount and MEA intramolecular dehydration activity, but EI selectivity increases with decreasing pore size. The various acidities and pore structures are influenced by phase changes of active sites at different calcination temperatures and result in different reaction activity of MEA dehydration.

Key words: Monoethanolamine; Ethylenimine; Complex oxide catalyst; Calcination; Phosphate