低碳烷烃氧化脱氢制烯烃非金属催化体系研究进展

闫冰¹, 盛健¹, 邱彬¹, 王东琪², 陆安慧^{1*}

1. 大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁省低碳资源高值化利用重点实验室, 大连 116024

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: anhuilu@dlut.edu.cn

收稿日期: 2020-01-23; 接受日期: 2020-03-09; 网络版发表日期: 2020-03-27

国家自然科学基金重点项目(编号: 21733002); 长江学者奖励计划(编号: T2015036)资助项目

摘要 低碳烯烃是化学工业的重要原料, 通过脱氢反应将低碳烷烃转化为同碳数的烯烃是烷烃高值化利用和烯烃原料多元化的重要途径。烷烃氧化脱氢制烯烃的反应具有不受反应平衡限制、无积炭、反应温度低等优点, 一直是研究的热点。传统的金属氧化物具有较好的催化剂活性, 但容易造成烯烃的过度氧化而导致烯烃选择性低。硼基催化剂作为一种新型非金属催化剂, 表现出显著不同于金属氧化物催化剂的反应特性。六方氮化硼(h-BN)被首次报道在丙烷氧化脱氢反应展现高活性, 随后系列硼化物(SiB₆、CB₄等)以及负载型硼基催化剂相继被报道。硼催化剂显现出高的催化活性和优异的烯烃选择性, 产物中几乎没有完全氧化产物CO₂生成, 这为选择性断裂C-H键开辟了新路径。大量的谱学以及动力学研究表明催化剂表面BO_x物种为催化剂的活性位点。这种打破传统认知的非金属催化剂的催化作用在国际上已经形成一个新的研究热点。此外, 非金属炭基催化剂在烷烃氧化脱氢反应中也表现出一定的活性, 碳纳米管、碳纳米纤维以及纳米金刚石等炭基催化剂均被用于氧化脱氢反应。炭基催化剂中的羰基/酮基被认为是催化活性位; 催化剂表面的羧酸、酸酐、内酯等官能团易引起选择性的下降, 通过杂原子(B、P、N)掺杂可调节催化剂表面的亲电物种, 改善烯烃的选择性。本文主要综述了近年来非金属催化低碳烷烃氧化脱氢所涉及的催化剂体系、反应机理等研究进展, 最后展望了不同催化剂体系应用于烷烃氧化脱氢反应的未来发展。

关键词 低碳烷烃, 烯烃, 氧化脱氢, 非金属, 硼催化剂, 炭催化剂

1 引言

低碳烯烃, 如乙烯、丙烯、丁二烯等作为工业的重要原料, 广泛应用于橡胶、高分子、农药、医药、精细化工等重要领域^[1,2]。随着市场经济的发展, 下游

产品需求量迅速增长, 但烯烃产能增长落后于下游产业的需求增长, 预计到2023年, 特别是乙烯和丙烯的需求量均超过50 Mt, 但自给率仍不足80%, 产量和需求量之间存在巨大缺口。在工业生产中, 低碳烯烃主要来源于石脑油的蒸汽裂解, 反应温度约800 °C, 能耗高,

引用格式: Yan B, Sheng J, Qiu B, Wang D, Lu A H. Progress in the oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins on metal-free catalysts. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 832–846, doi: 10.1360/SSC-2020-0014

反应产物分布较宽, 需要复杂的分离工艺^[3,4]. 其次, 蒸汽裂解产物以乙烯为主, C₃-C₄烯烃产能不足, 难以满足应用需求. 另一方面, 我国天然气、石油裂解气、煤层气、生物质分解气等资源丰富, 比如, 2018年国内天然气产量约为1603亿立方米, 且此类资源中含有大量的低碳烷烃资源(1%~15%). 但是这部分中的低碳烷烃基本作为低价值燃料使用. 如果能够将这些低碳烷烃催化脱氢高效转化为低碳烯烃, 不仅可以解决我国低碳烯烃原料对石油资源依赖性强的问题, 同时也可推动低碳烷烃的高值化利用.

低碳烷烃脱氢包括直接脱氢(Dehydrogenation, DH)和氧化脱氢(Oxidative dehydrogenation, ODH)两条反应路径. 直接脱氢反应是分子数增加的强吸热反应, 从热力学角度, 该反应需要在高温、低压下进行, 转化率受热力学平衡限制. 常用的催化剂主要包括铬(Cr)基和铂(Pt)基催化剂, 其中Cr基催化剂价格低廉, 有较强的抗中毒能力, 但生物毒性大且在反应过程中Cr基催化剂会逐渐和载体形成尖晶石结构, 造成催化剂的不可逆失活. Pt基催化剂具有独特的活化烷烃C-H键的能力, 反应活性高, 但价格昂贵, 在催化剂循环再生过程中Pt容易团聚, 同样会造成催化剂不可逆的失活. 另外, 不论是Cr基还是Pt基催化剂, 都存在高温下C-C键断裂引发的裂解反应及烯烃产物的深度脱氢反应等问题, 导致烯烃选择性降低, 催化剂积炭严重^[1]. 通过添加助剂, 调变载体结构可改善催化剂的抗烧结和积炭能力^[5], 但是仍无法避免催化剂积炭失活.

氧化脱氢反应具有不受反应热力学平衡限制、无积炭、反应速率快和反应温度低等优点, 备受科研界的关注^[6]. 在烷烃氧化脱氢反应中, 传统的金属氧化物催化剂, 通过表面晶格氧能够有效活化烷烃C-H键, 表现出较好的催化活性, 但是催化剂本身也具备活化烯烃C-H键的能力, 导致其进一步发生脱氢及插氧反应, 削弱产物分子中C-C键的强度, 并造成烷烃分子中C-C键逐级断裂, 如丙烷分子中先断裂成C₁和C₂产物, 再断成三个C₁产物, 最后经氧化成CO₂, 造成在高转化率下目标产物选择性差、深度氧化等问题.

非金属催化剂具有相对温和的给予或接受电子的性质, 具有不同于金属氧化物催化剂的催化特性. 非金属的纳米炭基催化剂在低碳烷烃氧化脱氢反应中表现出相当的催化活性. 一般认为炭基催化剂表面的含氧官能团(羧/酮基)可作为活性位点, 参与烷烃活化和氧

化烷烃脱氢反应^[7]. 但由于炭基催化剂表面同时也存在羧酸、酸酐、内酯等官能团, 易生成亲电氧物种, 导致烷烃的燃烧或烯烃的深度氧化而生成大量CO_x. 因此, 通过抑制亲电氧物种的生成, 有利于提高烯烃选择性. 近年, Hermans课题组和我们课题组各自独立报道了非金属催化剂六方氮化硼(*h*-BN)能够高效催化丙烷氧化脱氢反应, 并表现出显著不同于金属氧化物的反应特性. 催化剂显现出高的催化活性和优异的烯烃选择性, 产物中几乎没有完全氧化产物CO₂生成, 为选择性断裂C-H键开辟了新路径^[8,9]. 随后, 其它含硼非金属材料以及负载型硼基催化剂也被相继开发出来, 并应用于低碳烷烃氧化脱氢反应中. 这种打破传统认知的非金属催化剂的催化活性作用在国际上已经形成一个新的研究热点. 本文主综述了近年来非金属催化低碳烷烃氧化脱氢制烯烃所涉及的催化剂体系、反应机理等研究进展, 所述反应中氧化剂均为氧分子, 催化剂体系主要包括硼基和炭基催化剂, 最后对不同催化剂体系的未来发展做出了展望.

2 催化体系研究进展

2.1 硼基催化体系

2.1.1 六方氮化硼(*h*-BN)催化剂的发现

h-BN作为惰性的非金属材料具有抗氧化性、高导热性、低密度、绝缘和低摩擦系数等特点而被广泛的应用于储氢、电子器件和耐磨材料等领域^[10]. 在多相催化剂领域, *h*-BN一直被认为是化学惰性的载体^[11], 未有作为催化活性组分的相关报道. 近年来, 研究发现*h*-BN可以催化丙烷氧化脱氢反应^[8,9].

Hermans等^[8]发现商业*h*-BN和氮化硼纳米管(BNNTs)可以催化丙烷氧化脱氢制丙烯. 对于商业*h*-BN, 在丙烷转化率为14%时, 丙烯的选择性达到79%, 同时有12%的乙烯生成, 而CO_x的选择性只有9%, 远低于传统VO_x/SiO₂催化剂(图1(A))并且在32 h内表现出良好的稳定性. BNNTs催化剂表现出和商业*h*-BN类似的产物分布, 但丙烷的反应速率比商业*h*-BN高出一个数量级.

我们在对*h*-BN催化作用理解的基础上制备了边缘羟基化的氮化硼(BNOH), 可以更加高效催化丙烷氧化脱氢反应, 并且深度氧化产物CO₂的选择性极低. 例如, 当丙烷转化率为20.6%时, 丙烯选择性高达80%, 总

图1 (A, B) *h*-BN、BNNTs与其它催化剂丙烷氧化脱氢反应性能比较. (C) 在*h*-BN的扶手椅型边可能的丙烷脱氢机理^[8] (网络版彩图)

Figure 1 (A, B) Comparisons of product selectivity over *h*-BN, BNNTs and previously reported representative catalysts. (C) Proposed radical rebound mechanism for hydrogen atom abstraction from propane to the O-terminated armchair BN edge site^[8] (color online).

烯烃选择性(丙烯+乙烯)超过90%, 而 CO_2 选择性则为0.5%. 催化剂在维持高选择性的同时, 丙烯的产率高达 $7.7 g_{C_3H_6} g_{cat}^{-1} h^{-1}$, 在300 h的稳定性测试中表现出优异的催化稳定性(图2(A)).

BNOH催化剂^[12]在乙烷氧化脱氢反应也表现出优异的活性和选择性, 在乙烷转化率为~40%时, 乙烯选择性仍高达90%, 且催化剂可以在590 °C条件下保持200 h稳定性. 通过调节反应条件, 催化剂可以在保持90%以上乙烯选择性的同时, 乙烯的产率达到 $9.1 g_{C_2H_4} g_{cat}^{-1} h^{-1}$. Su等^[13]制备了高比表面氮化硼纳米片(BN nanosheets)应用于乙烷氧化脱氢反应中, 得到了优于商业*h*-BN的活性和选择性. Eswaramoorthy等^[14]也报道高比表面的*h*-BN可以提高丙烷氧化脱氢反应的性能, 在丙烷的转化率为52%时, 丙烯和乙烯的选择性分别为53%和18%. 但催化剂只能维持5 h的稳定性, 随后出现失活, 通过加入氨气则可以再生催化剂活性, 并通过氨气共进料可以实现100 h的催化剂稳定性.

Hermans等^[15]报道*h*-BN可以催化正丁烷和异丁烷氧化脱氢反应, 相比于传统金属氧化物催化剂, *h*-BN催化丁烷氧化脱氢产物中, 除目标烯烃外, 产物更多的是乙烯和丙烯而非 CO_x .

鉴于烷烃氧化脱氢属于强放热反应, 为了提高传质和传热效应, 我们采用化学沉积方法将氮化硼涂敷在堇青石蜂窝陶瓷上制备了整体式催化剂, 并用于丙烷氧化脱氢反应^[16]. 催化剂可以在高达576000 mL/g_{BN}的重时空速(WHSV)条件下催化丙烷氧化脱氢反应, 在535 °C丙烷转化率为16.8%时, 丙烯的选择性达到82.1%, 而 CO 的选择性只有3.7%, 且未检测到深度氧化产物 CO_2 (图3(A)). 此外, *h*-BN具有优异的导热系数($33 W K^{-1} m^{-1}$), 有利于烷烃氧化脱氢反应中高反应热的移除. Tian等^[17]基于计算流体动力学(CFD)计算, 揭示了*h*-BN和 $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在固定床反应器(直径6 mm的微反应器)的传热和温度分布, 并给出了可视化的温度分布. 结果表明在相近的丙烷转化率(~25%)

图 2 (A) BNOH 催化剂在丙烷氧化脱氢反应中丙烷转化率、产物选择性和稳定性. (B) BNOH 催化剂结构表征: (a, b) 球差校正透射电镜图; (c) B 1s, N 1s 和 O 1s XPS 光谱. (d) ^{11}B MQ MAS NMR 和 1H MAS NMR 光谱^[9] (网络版彩图)

Figure 2 (A) Propane conversion and product selectivity and long-term stability test over the BNOH catalyst. (B) Structural characterization of the BNOH catalyst. (a) Aberration-corrected TEM images. (c) B 1s, N 1s and O 1s X-ray photoelectron spectra. (d) ^{11}B MQ MAS NMR and 1H MAS NMR (inset) spectra^[9] (color online).

图 3 (A) 空速和反应温度对 $h-BN$ /堇青石催化丙烷转化率和产物选择性的影响^[16], (B) $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ 和 $h-BN-C$ 催化剂在相同空速、不同管径下的温度梯度^[17] (网络版彩图)

Figure 3 (A) Effect of space velocities and reaction temperatures on the propane conversion and product selectivity over the $h-BN$ /cordierite catalysts^[16]. (B) The temperature gradients of $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ and $h-BN-C$ catalyst beds with different tube diameters at the same GHSV^[17] (color online).

下, 对于 $h-BN$ 催化剂, 床层温升低于 $1^\circ C$, 远低于 $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的床层温升为 $8^\circ C$. 当反应器直径增加到 60 mm, 氮化硼催化剂的床层温升仅为 $1.5^\circ C$, 远低于 $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的 $47^\circ C$ (图 3(B)). $h-BN$ 催化剂床层温度控制的显著改善, 有利于降低 CO_x 的产生, 同时提高了烯烃的选择性. Hermans 等^[18] 也研究了 $h-BN$ 催化

剂上不同反应参数对催化丙烷氧化脱氢的影响, 分析评估了质量和热传输对催化活性的影响. 这些研究结果均为 $h-BN$ 催化剂在烯烃生产中的潜在工业应用提供了重要参考信息. 为了方便比较, 我们在表 1 中列出了硼基催化剂的种类及其催化性能. 从表 1 中可以看出, BNOH 和单质硼催化剂的烯烃产率远高于其它硼

表 1 不同硼基催化剂催化性能

Table 1 Summary of the catalytic performance over boron-based catalysts

Alkanes	Catalysts	Temp. (°C)	Con. (%)	Selectivity [%]					Productivity ($\text{g}_{\text{olefin}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Ref.
				C_4^-	C_3^-	C_2^-	CO	CO_2		
Ethane	Hydroxylated BN	590	30.0	—	—	90.0	9.8	0.2	9.10	[12]
	BN nanosheet	540	26.0	—	—	86.0	13.0	—	0.17	[13]
	Activated BN	590	44.0	—	—	68.0	—	—	0.11	[19]
	Ball-milled <i>h</i> -BN	550	8.2	—	—	92.0	—	—	0.11	[20]
	SiB_6	575	28.2	—	—	95.8	4.2	—	1.74	[21]
Propane	<i>h</i> -BN	490	14	—	79.0	9.0	—	—	0.50	[8]
	BNNTs	490	16.5	—	72.0	—	—	—	3.70	
	SiB_6	535	19.2	—	82.2	12.2	5.2	—	1.49	[21]
	Hydroxylated BN	530	20.6	—	80.6	10.7	7.9	0.5	7.74	[9]
	High surface area Boron nitride	525	24	—	69.0	—	—	—	0.04	[14]
	Elemental B	490	16.4	—	77.9	10.0	6.6	3.6	11	[22]
	B_4C	500	7.0	—	84.2	9.3	3.4	0.7	0.60	
	Ti_2B	500	5.8	—	85.4	9.1	2.1	0.4	0.50	
	NiB	500	6.1	—	85.4	9.3	2.2	0.3	0.40	
	$\text{Co}_2\text{B}/\text{Co}_3\text{B}$	500	3.2	—	87.9	7.9	1.5	0.2	0.18	
	HfB_2	500	4.2	—	87.5	7.6	2.0	0.2	0.18	
	WB	500	2.5	—	87.9	7.3	1.7	0.5	0.13	
	<i>h</i> -BN/cordierite	535	17.0	—	82.1	14.2	3.7	—	18.6	[16]
	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$	450	14.8	—	73.3	14.1	10.8	1.8	1.0	[23]
<i>n</i> -Butane	<i>h</i> -BN	460	7.2	76.2	10.7	7.0	4.2	—	—	[15]
Isobutane	<i>h</i> -BN	460	6.2	75.4	18.4	—	4.4	—	—	[21]
	SiB_6	490	6.0	77.1	19.2	—	1.0	—	0.57	

基催化剂, 主要源于这两种催化剂表面含有相对丰富的活性位。此外, 通过比较不同硼基催化剂(B_4C 、 Ti_2B 、 NiB 、 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Co}_3\text{B}$ 和 HfB_2 等), 在相同反应条件下转化率相近时, 其产物分布类似。然而, 在不同反应条件下, 硼基催化剂的催化性能差异明显。例如, 前期的研究工作显示烯烃选择性随烷烃分压增加而降低, 随氧分压增加而增加。

2.1.2 氮化硼活性起源分析

为了明晰氮化硼活性的起源, 科研工作者做了大量的研究工作。Hermans等^[8]通过研究丙烷在*h*-BN上的反应速率和产物分压的关系, 认为氧气在催化剂表面活化, 反应速率对丙烷分压为2级依赖。结合红外和理论计算, 提出*h*-BN扶手椅型边的氧终端位点(>B—O

—O—N<)是催化活性位(图1(C)), >B—O—O—N<物种可以活化丙烷的第二个氢原子, 同时断开O—O键生成硼羟基和氮氧自由基。

我们通过对催化剂、反应过程以及动力学的系统研究, 借助球差校正透射电镜 (ACTEM), *K*-edge EELS, XPS, FT-IR, MAS NMR等表征手段, 详细阐述了催化剂的活性位以及反应机理^[9,12]。结构表征证明活化后*h*-BN的zig-zag边同时存在B—O—B和B—OH官能团(图2(B))。原位红外光谱分析表明在反应过程中B—OH官能团强度降低, 表明B—OH官能团可能参与了反应(图4A)。通过H/D和¹⁸O₂同位素标记实验进一步证明B—OH官能团中的H原子和O原子参与了反应循环(图4(B, C))。动力学分析表明O₂的反应级数接近0.5级^[24,25], 表明分子氧在催化剂上发生解离吸附。¹⁸O同

图 4 (A) BNOH 催化剂在不同气氛时 B—OH 振动的 FTIR 谱图^[9]; (B) 在氘代 BNOH(D) 催化剂上脉冲 C₃H₈ 和 O₂ 后产物的质谱信号^[9]; (C) 在 BNOH 催化剂上脉冲 C₃H₈ 和 ¹⁸O₂ 后产物的质谱信号^[9]; (D) BNOH 催化剂上可能的丙烷氧化脱氢反应历程^[24] (网络版彩图)

Figure 4 (A) FTIR spectra of the B—OH vibration over the BNOH catalyst under C₃H₈, C₃H₈/O₂/He, and H₂O/He atmospheres [9]. (B) Mass spectra of C₃H₆, H₂O, HDO, and D₂O species upon pulsing C₃H₈ and O₂ onto the deuterated BNOH(D) catalyst [9]. (C) Mass spectra of C₃H₆, H₂¹⁶O and H₂¹⁸O species during pulsing C₃H₈ and ¹⁸O₂ onto the BNOH catalyst [9]. (D) The proposed redox reaction cycle in the oxidative dehydrogenation of propane over the BNOH catalyst [24] (color online).

位素标记实验发现分子氧和催化剂中的 B—OH 官能团存在氧原子交换。这些结果表明催化剂表面的 B—OH 官能团可能首先被分子氧氧化, 进而引发烷烃的氧化脱氢反应。在丙烷氧化脱氢反应过程中, 丙烷的反应级数为 2 级, DFT 计算结果表明丙烷活化的过渡态的能量高于氧气活化的过渡态能量, 且同位素实验表明在反应中 $k_{C-H}/k_{C-D}=2.1$, 因此在反应过程中丙烷的活化为决速步骤, 且 C—H 键的活化为烷烃活化的决速步骤^[9,24,25]。基于以上分析, 提出了可能的反应循环路径: 催化剂边缘的 B—OH 官能团首先被 O₂ 氧化形成 B—O—O—B 中间物种, 然后 B—O—O—B 物种进一步从丙烷分子中脱除 H 原子, 生成丙烯和水, 最后催化剂在水的帮助下重新形成 B—OH 官能团(图 4(D))^[24,25]。

随后的一些研究进一步丰富了人们对机理的认知。Li 等^[26]通过理论计算证明 O₂ 在 *h*-BN 边缘更趋向于解离吸附, 且在 zig-zag 边具有更高的丙烷氧化脱氢活性, 这一结果为我们上述观点提供了理论证据。另外, Su 等^[13]通过原位红外和 ¹⁸O₂ 同位素标记实验表明在反应过程中催化剂边缘有 B—O 结构生成, 且 O₂ 只在乙烷存在的条件下发生解离活化。最后结合动力学分析提出了两种可能的反应路径: 在低温条件下 ($X_{C_2H_6} <$

10%), 乙烷促进催化剂生成 B—OH 活性位, 进而乙烷在吸附 O₂ 的协助下于催化剂表面发生直接脱氢反应, 生成乙烯和氢气; 在高温条件下, 乙烷促进催化剂表面吸附的 O₂ 活化并生成 B—O(H) 位点, 最终在 B—O 位点上完成脱氢反应循环。

2.1.3 硼基催化剂的拓展研究

基于对边缘羟基化的氮化硼催化剂的研究, 我们认为催化剂中的 B—O—B 和 B—OH 对催化活性起主要作用。为了对比研究并开发新的非金属催化剂, 我们选择耐高温氧化, 表面具有丰富的硼位点且不含有氮原子的硼化硅材料 (SiB₆) 作为烷烃氧化脱氢的催化剂^[21]。结果表明, 当乙烷, 丙烷, 异丁烷的转化率分别达到 28.2%, 19.1%, 6.0% 时, 烯烃的选择性分别为 95.8%, 94.4% 和 96.4%, 烯烃选择性高于 *h*-BN 催化剂, 并在 100 h 内保持反应活性稳定。这表明催化剂优异的烷烃脱氢选择性源于存在的硼物种。XPS 和原位 XRD 等表征进一步揭示了催化剂表面结构的变化, 发现反应过程中催化剂表面逐渐形成 “BO” 物种并趋于稳定。这种变化趋势与催化剂活性变化规律一致, 表明生成的 “BO” 物种与催化活性相关。原位红外结合在线质谱分

析(图5)以及H/D同位素标记实验证实催化剂表面B-O和B-OH(D)基团在反应过程存在转化且H(D)原子参与反应循环. 最后结合动力学分析, 提出在原位生成水分子的协同作用下催化剂表面动态生成的B-OH是催化的活性位.

此外, 我们发现在 h -BN催化剂丙烷氧化脱氢反应过程中存在诱导期, 在反应初始阶段催化剂活性随着反应时间的延长而增加, 并逐渐稳定^[24]. 在研究 SiB_6 催化剂时进一步发现, 丙烷和氧气并存时比只有氧气存在可以更有效的活化催化剂表面, 生成“BO”物种. Zhou等^[19]在研究商业 h -BN催化乙烷氧化脱氢反应过程中也发现类似现象, 经过氧化脱氢反应第一次循环测试或反应物的共同处理后, 可提高 h -BN的催化性能. Zhou等人通过红外、 O_2 吸附微量热测试以及产物的瞬态分析等表征表明催化剂在经过在诱导期后, h -BN上生成了B-OH官能团, 且乙烷的活性和B-OH的数量存在线性关系. 因此, 作者认为B-OH官能团可以促进 O_2 的吸附转变成B-O物种, 在氧的协同作用下进一步与乙烷反应. 该研究结果与我们在烷烃氧化脱氢反应中关于 h -BN的催化起源观点一致. 基于上述烷烃氧化脱氢反应机理研究, 我们可以推断当烷烃和氧同时存在时, 烷烃可以促进分子氧解离生成氧自由基, 进而可以更好地活化催化剂生成B-O或B-OH物种; 另外, 反应过程中生成的水分子同样可以促进催化剂表面氧化反应的发生, 动态形成B-O或B-OH物种.

Hermans等^[22]将碳化硼(B_4C), 钛化硼(TiB_2), 镍化硼(NiB), 钴化硼($\text{Co}_2\text{B}/\text{Co}_3\text{B}$)和单质硼等含硼物质用于丙烷氧化脱氢反应中, 并得到了和 h -BN类似的产物

分布. 因此, Hermans等认为在丙烷氧化脱氢反应过程中得到高的烯烃收率, 硼元素必不可少, 且认为稳定在硼基催化剂表面生成的一层 BO_x 为催化剂的活性位. 这一结论推翻了他们之前提出的 h -BN扶手椅型边的氧终端位点($>\text{B}-\text{O}-\text{O}-\text{N}<$)是催化活性位的观点. 随后通过XPS、软X射线吸收谱(XAS)和NMR等表征分析反应前后 h -BN结构变化, 进一步确定催化剂表面生成由三个不同数目的羟基和桥接氧化基团的配位硼位点($\text{B}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$, $x=1-3$)为催化反应的活性位^[27-28].

尽管氮化硼和其它含硼催化剂在选择性生产烯烃方面展现了优异的性能, 但均需要相对较高的反应温度($\sim 530^\circ\text{C}$), 且对硼系催化剂活性位点仍需进一步深入研究. 为深入理解硼基催化剂的活性本质, 立足机理导向的催化材料设计合成, 我们课题组在前期研究的基础上, 设计合成了介孔氧化硅负载的氧化硼催化剂(BOS)^[23], 在 405°C 即可呈现出催化活性(图6(A)). 升温至 450°C 时, 丙烷转化率达14.8%, 丙烯选择性73.3%, 烯烃(丙烯+乙烯)选择性达87.4%, 与氮化硼和硼化硅催化剂相比反应温度更低, 并在30 h内丙烷转化率及烯烃选择性保持稳定, 实现了丙烷低温高选择性氧化脱氢制丙烯. 基于 ^{11}B MAS NMR表征解析, 确认了催化剂中硼物种类型, 即三配位的硼环及羟基化链状硼物种为反应的活性位点. DFT计算表明在反应过程中水分子断开B-O-B键, 产生更多的 $>\text{B}-\text{OH}$ 基团, $>\text{B}-\text{OH}$ 在分子氧的作用下脱氢, 形成对烷烃脱氢活性更强的硼氧自由基($>\text{B}-\text{O}^\bullet$), 硼氧自由基($>\text{B}-\text{O}^\bullet$)快速活化烷烃最终得到产物烯烃. 在烷烃氧化脱氢的反应过程中可能形成烷氧自由基, 其易与硼位点结合

图5 (A) 原位DRIFT谱图及(B) C_3H_8 (蓝线)和 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ (红线)气氛下 C_3H_6 的质谱信号^[21] (网络版彩图)

Figure 5 (A) *In situ* DRIFT difference spectra and (B) mass spectra of C_3H_6 species under C_3H_8 (blue line) and $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ (red line) atmospheres ^[21] (color online).

图 6 (A) 反应温度对 $B_2O_3/SBA-15(BOS)$ 催化剂丙烷转化率的影响; (B) BOS催化丙烷氧化脱氢可能的反应路径^[23] (网络版彩图)

Figure 6 (A) Influence of temperature on the propane conversion over $B_2O_3/SBA-15(BOS)$ catalysts. (B) Most probable pathway and the free energy profile proposed by DFT calculations over BOS ^[23] (color online).

形成稳定的B—OR键(图6(B)). 硼位点的高亲氧性缩短了游离烷氧自由基的寿命, 抑制了深度氧化. 这些研究工作表明, 通过合理构建硼氧体系, 揭示了硼基催化剂的活性中心, 并初步解释了硼基催化剂高烯烃选择性的原因, 可为后续高性能硼基催化剂的合成提供了科学依据.

随着硼基催化剂在烷烃氧化脱氢的快速发展, 其应用方向也逐渐拓展, 如^[29]将 $h-BN$ 催化剂用于甲烷氧化转化中, 在甲烷转化率为~20%时, 检测到 C_2H_4 (10%)、 C_2H_6 (10%)、 CO (76%)、 H_2 (13%, H_2 选择性指产物中氢气占反应的氢原子比例)和 CO_2 (4%)产物. Wang等^[30]将碳掺杂的氮化硼材料(BCN)用于乙苯氧化脱氢反应, 显示出高的催化活性. 另外, $h-BN$ 还被用于烯烃加氢^[31]、乙炔氢氯化^[32]、氧化脱硫^[33]和二苯并噻吩氧化^[34]等反应中.

2.2 炭基催化剂

2.2.1 炭基催化剂种类

早在20世纪60年代, 炭基材料就作为催化材料用于氧化脱氢反应. 炭材料作为非金属催化剂催化低碳烷烃氧化脱氢也引起了广泛的关注. Velasquez和Kozłowski等^[35,36]采用氧化处理修饰活性炭表面形成羰/醌基基团, 可作为活性位催化异丁烷氧化脱氢.

活性炭属于无定型炭, 其石墨化度低, 含有大量的微孔, 在高温和氧化氛围中存在自燃烧的风险, 而石墨化度高的纳米炭材料可作为较稳定的氧化脱氢催化剂. Schlögl课题组^[37,38]首次报道多种非金属的纳米炭材料(炭纳米纤维(CNFs)、洋葱炭(OLCs))可以有效催

化乙苯氧化脱氢制苯乙烯. 随后, Dai等^[39]使用CNFs催化丙烷氧化脱氢(ODHP), 展现出较好的催化性能. 然而, CNFs在苛刻的氧化条件下仍会发生氧化刻蚀. 通过在CNFs上负载磷氧化物后, 可有效避免CNFs的氧化刻蚀, 展现出稳定的催化性能, 可获得17%的丙烯收率, 显著抑制了丙烷的深度氧化. CNFs表面的羰基被认为是丙烷氧化脱氢的活性位. Su等^[40]首次使用碳纳米管(CNTs)催化正丁烷氧化脱氢制丁烯和丁二烯, 通过磷修饰显著提高了 C_4 烯烃的选择性, 并且维持100 h稳定性.

迄今为止, 多种纳米炭材料包括纳米金刚石(ND)^[41–44]、石墨化炭(GC)^[45–49]以及其它炭材料^[50–52]被用作烷烃氧化脱氢反应的研究. 这些研究不但拓展了烷烃氧化脱氢的催化体系, 也丰富了非金属炭催化知识. 表2列出了一些炭基催化剂的种类与其催化性能. 以丙烷为例, 文献报道的炭基催化剂主要为高结晶度的CNTs、CNFs, 通常在较低的反应温度(~400 °C)和转化率(<5%)下表现出较高的丙烯选择性(40~60%). 通过修饰适量的B或P氧化物, 能有效提高催化剂的抗氧化能力, 可在较高的温度(~500 °C)下维持较高的转化率(~20%)和丙烯选择性(~40%). 尽管如此, 不同炭基催化剂的烯烃时空收率通常都远小于 $1 \text{ g}_{\text{olefin}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 离实际应用仍有一差距.

2.2.2 活性位识别与反应机理确认

炭材料表面存在多种基团、缺陷、边缘位点等, 复杂的组成及结构, 难以关联炭催化剂的构效关系. 早期研究发现金属氧化物表面形成的含氧碳物种是乙苯

表 2 不同炭基催化剂催化性能

Table 2 Summary of the catalytic performance over carbon-based catalysts

Alkanes	Catalysts	Temp. (°C)	Con. (%)	Selectivity (%)					Productivity ($\text{g}_{\text{olefin}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Ref.
				$\text{C}_4^=$	$\text{C}_3^=$	$\text{C}_2^=$	CO	CO_2		
Ethane	oCNTs	450	6.2	—	—	40.0	—	—	—	[53]
	B-oCNTs	450	6.1	—	—	52.5	—	—	—	
Propane	CNFs	400	5.3	—	42.6	—	57.4	—	0.03	[39]
	P ₂ O ₅ /CNFs	500	42.1	—	39.6	—	11.0	49.0	0.20	
	oCNTs	400	4.6	—	19.0	—	—	—	0.003	[54]
	B ₂ O ₃ -oCNTs	400	4.6	—	70.0	—	—	—	0.003	
	oCNTs	400	1.7	—	42.0	—	—	—	0.06	[55]
	oCNTs-annealed	400	1.8	—	32.0	—	—	—	0.04	
	CMK-3 carbon	500	26.6	—	55.2	1.4	36.8	—	0.17 (initial)	[50]
	N-doped CNTs	400	9.0	—	40.0	—	—	—	0.05	[56]
	CNFs	400	5.0	—	48.0	—	—	—	0.28	[57]
	B-CNFs	400	0.6	—	83.0	—	—	—	0.16	
	P-CNFs	400	5.8	—	58.0	—	—	—	0.40	[43]
	P-annealed ND	500	23.0	—	45.0	—	—	—	—	
	B-annealed ND	450	1.8	—	65.0	2.0	12.0	9.0	0.01	[44]
	rGO-ND	400	2.6	—	68.0	—	—	—	0.30	[42]
	O ₂ -annealed CNTs	400	8.2	—	59.0	—	—	—	0.08	[58]
	Mesoporous B _x CN	350	6.7	—	89.4	—	—	—	0.05	[59]
<i>n</i> -Butane	Coal	500	25.0	40.0	—	—	—	—	—	[60]
	P-oCNTs	450	17.0	53.0	—	—	27.5	19.5	0.02	[40]
	Ultra-dispersed diamonds	500	11.0	57.0	—	—	15.0	28.0	0.014	[41]
	oCNTs-annealed	450	20.0	50.8	—	—	—	—	0.004	[61]
	oCNTs-LiAlH ₄	450	29.7	41.7	—	—	—	—	0.004	
	oCNTs-Grignard reagent	450	17.0	59.0	—	—	—	—	0.004	[62]
Isobutane	AC-annealed-1500	450	32.0	42.0	—	—	—	—	0.06	[63]
	AC-nitrous oxide	375	13.0	55.0	—	—	—	—	0.21	[35]
	Graphitized carbon	400	2.5	62.0	—	—	—	—	0.02	[45]
	Graphitized carbon	400	3.2	85.0	—	—	—	—	0.017	[46]
	P-graphitic carbons	400	2.5	86.0	—	—	—	—	0.01	[47]

氧化脱氢的活性起源^[64,65]。使用含氧聚合物模型也证实含氧官能团,尤其是羰基基团在乙苯氧化脱氢中发挥了重要的作用^[66]。Figueiredo等^[67]采用热处理和化学处理的方法,选择性地去除活性炭表面的含氧官能团,证实表面羰/酮基的数量与乙苯氧化脱氢反应活性呈线性关系(图7(A)),进一步确认了羰/酮基的重要作用。XPS表征结果证实反应后CNFs和OLCs的表面呈

现碱性的羰基基团^[37,38]。近环境XPS (near-ambient XPS)监测不同反应气氛下, CNTs催化剂表面的含氧基团的变化情况^[40],发现当关闭O₂时,检测不到正丁烷的脱氢产物, $I_{\text{C-O}}/I_{\text{C=O}}$ 的比例大幅增加,进一步证实羰基是反应活性位的重要组成部分(图7(B))。

大多数研究认为羰/酮基是炭催化烷烃氧化脱氢的反应活性位^[69~73],但也有学者持不同观点。Liang和

图 7 (A) 乙苯氧化脱氢活性与羰/醌基含量的关系^[67]; (B) P-oCNTs表面O 1s的近环境XPS表征^[40]; (C) 异丁烷在锯齿型边双羰基(上)和扶手椅型边醌基(下)的反应路径计算^[49]; (D) 乙苯转化率与滴定剂消耗量间关系^[68] (网络版彩图)

Figure 7 (A) Relation between the activity in the ODH of ethylbenzene and the amounts of carbonyl/quinone groups^[67]. (B) *In situ* O 1s X-ray photoelectron spectra of working catalysts^[40]. (C) Calculated reaction pathways for the ODH of isobutane on dicarbonyls at zigzag edges (upper) and quinones (lower) at armchair edges^[49]. (D) EB conversion (■) and titrant uptake (▲) as a function of time on stream during the steady-state activity measurement and the *in situ* titration process^[68] (color online).

Schwartz等^[45,46]使用石墨化介孔炭研究异丁烷氧化脱氢时发现, 炭表面的醌基数量与异丁烷间没有明显的线性关系, 认为炭的边缘位、缺陷位可能与反应活性相关. 随后, DFT计算表明炭材料暴露的边缘位是必要的, 锯齿型边的双羰基和扶手椅型边的醌基可能贡献反应活性^[48,49](图7(C)).

事实上炭材料的边缘位、缺陷以及某些表面含氧官能团, 如羟基、羧酸、酸酐基团在含氧或者高温等条件下可转化成羰基^[74,75]. 这就造成反应工况下活性位的数量难以确定, 无法得到准确的反应TOF值. Qi等^[68,74]提出一种化学滴定的方法, 利用极性相近的苯肼(PH)替代乙苯分子, 选择性地钝化炭催化剂表面羰/醌基官能团. 随着滴定剂分子的加入, 催化活性逐渐降低, 进一步证实了羰/醌基是反应活性位(图7(D)). 通过滴定剂的量确定实际参与反应的活性位数量, 从而得

出本征反应活性相关参数. 采用这种方法测定不同炭材料, 发现氧化石墨烯(GO)、CNTs、OLCs的本征催化活性相同, 具有相同的活性位. 此外, 以只含羰基的聚合物来模拟炭催化剂, 也为羰基活性位的鉴别提供了间接证据^[69,76].

作为实验的补充, 理论计算也能给出炭催化烷烃氧化脱氢的反应路径. 例如, Cao等^[77]使用第一性原理研究ODHP反应, 发现GO表面的环氧基是活化丙烷C-H键的活性位. Su等^[78]对比了在不同含氧官能团上断裂丙烷分子第一个C-H键的能垒, 如单酮基(1.07 eV)、二酮基(1.49 eV)、醌基(1.21 eV), 发现纳米炭材料表面的单酮基也可以作为活性位活化丙烷.

基于对活性位的认识, 科研人员提出了相应的反应机理. 与炭催化乙苯氧化脱氢相似, 烷烃的C-H键通过羰基(C=O)活化脱氢生成烯烃, 还原态的活性位

羟基(C-OH)再由氧化物氧化成羰基,同时生成水,完成反应循环。Qi等^[79]总结了炭催化动力学和原位实验设计相关的研究进展,类比V₂O₅催化剂,给出了一种炭催化烷烃氧化脱氢可能的反应机理。需要指出的是,炭催化剂上氧分子的活化仍然存在争议,氧分子直接氧化或解离活化还没有定论,需要开发高灵敏度的原位表征技术跟踪反应中间物种来解决这一难题。

炭基和硼基催化剂做为非金属催化剂,具有相似之处。例如,两类催化剂的活性位均为催化剂表面的含氧官能团,且活性位在反应过程中均发生氧化还原过程。但是两类催化剂的活性差异巨大,硼基催化剂在反应速率以及烯烃选择性方面均普遍高于炭基催化剂,这是因为二者结构以及反应机理不同导致。在炭基催化剂中,催化剂表面除了含有羰/醌基等活性位外,往往含有羧酸、酸酐、内酯等副反应位点,导致烯烃选择性降低。在反应机理方面,催化剂对反应物活化方式有明显区别。例如,炭基催化剂在无氧环境下仍可以和烷烃发生催化反应,而硼基催化剂则必须在有氧环境下才能进行。当然,无论是硼基还是炭基催化剂,催化过程尚不完全清晰,需进一步探究。

2.2.3 烯烃选择性调控

在烷烃氧化脱氢反应中,纳米炭材料表面的氧化物种可以分成亲电氧(超氧(O₂⁻·)、过氧(O₂²⁻·))和亲核氧(O²⁻)物种^[40]。缺电子的亲电氧物种,如羧酸、酸酐、内酯等,更倾向于攻击富电子的烯烃的C=C键,导致烯烃产物骨架的断裂,深度氧化,降低烯烃选择性。相反,富电子的亲核氧物种,如羰/醌基,可以作为氧化脱氢的活性位。因此,限制亲电氧物种的产生,增加或维持亲核氧物种,有利于提高烯烃选择性。

杂原子(B、N、P)掺杂或修饰常用来调制纳米炭材料的电子密度、酸碱性和表面官能团等。Frank等^[54]发现B₂O₃修饰的CNTs (B₂O₃-oCNTs)能显著提高丙烯的选择性。进一步¹⁸O₂同位素标记实验发现,B₂O₃-oCNTs催化剂上未出现¹⁶O¹⁸O信号,而未修饰的oCNTs上能监测到¹⁶O¹⁸O信号,表明B₂O₃的引入抑制了O₂的解离,可能是B₂O₃覆盖了燃烧反应的活性位点,提高乙烯选择性(图8(A))。Chen等^[56]研究N掺杂CNTs丙烷氧化脱氢时发现石墨化氮物种的重要作用,这种氮物种能够加速氧的活化,降低反应活化能,从而提高催化性能(图8(B))。理论计算表明,石墨化N和B掺

杂降低了断裂乙烷第一个C-H键的能垒,解释了这种促进作用的来源。Sun等^[43]发现磷酸盐可与纳米金刚石(ND)表面的羟基反应,可以选择性地覆盖缺陷位,抑制亲电氧物种的产生,进而提高丙烯的选择性(图8(C))。需要强调的是,无论N掺杂或是B、P修饰,都可调变烯烃的选择性,其氧化脱氢的活性中心仍是纳米炭材料表面的羰/醌基。

Su等^[80]发现在乙苯氧化脱氢过程中,sp³杂化的超分散金刚石(UDD)表面形成了sp²的碳层,反应产物由初始的苯转变成苯乙烯,表明sp³碳可能导致C-C键的断裂,而sp²碳会选择断裂C-H键。Liu等^[41]在UDD催化正丁烷氧化脱氢过程中也发现了类似的相转变,金刚石表面形成了具有富勒烯壳层的壳核结构。这种高曲率的壳层可能有利于生成选择性的表面醌基,而抑制非选择性亲电氧物种生成,提高烯烃选择性。Li等^[61,62]采用碘量滴定法定量纳米炭材料表面亲电氧含量,证实了oCNTs表面亲电氧含量与过度氧化反应速率间呈线性关系。通过惰性气氛退火、还原试剂(LiAlH₄、格氏试剂等)还原,可有效减少oCNTs表面的亲电氧物种,进而提高丁烯选择性。

3 总结与展望

相对于低碳烷烃直接脱氢工艺,氧化脱氢工艺具有不受热力学平衡限制、无积炭和反应速率快等优点。但氧化脱氢工艺最主要的问题仍是如何抑制烯烃的过度氧化,提升烯烃的选择性和收率。新兴的非金属硼基催化剂,具有高的活性和烯烃选择性以及低的CO₂选择性,不仅开辟了非金属催化剂选择性断裂烷烃C-H键的新的研究方向,而且丰富了对ODH反应过程的认识,引起了广泛关注。目前在新型硼基氧化脱氢催化剂的开发、活性起源的探索、反应机理的认知等方面取得了重要进展,但对反应机理的确认和催化过程调控方面仍需深入研究。例如,反应条件下反应中间体的捕捉,活性中心的几何特性和电子特性详细的描述,以及B-OH/B-O等官能团在反应过程中的动态变化,亟需发展高时间分辨的谱学表征和原位电镜观测技术,结合反应动力学和理论计算,更清晰准确地描述反应机理。另外,在反应过程中存在烷烃C-C键的裂解反应,降低了目标烯烃选择性。因此,在明晰硼基催化剂反应机理的基础上,调控催化剂结构,开发相

图 8 (A) (a) oCNTs和(b) 5B-oCNTs催化剂氧交换信号^[54]; (B) (a) N掺杂CNTs反应后催化剂的结构参数和反应速率*R*; (b) 反应级数、反应速率*R*和活化能*E_a*与石墨化氮含量间的关系^[56]; (C) (a) 产物选择性和(b)含氧官能团组成与AND上P₂O₅负载量的关系^[43] (网络版彩图)

Figure 8 (A) Oxygen exchanges on (a) oCNTs, and (b) 5B-oCNTs, after the gas atmosphere were switched from 2% $^{16}\text{O}_2/\text{Ne}$ to 2% $^{18}\text{O}_2/2\% \text{ Ar}/96\% \text{ Ne}$ [54]. (B) (a) Structural parameters and *R* of used catalysts; (b) reaction orders, *R* and *E_a* as a function of graphitic N contents [56]. (C) (a) Propylene and CO_x selectivity as a function of P₂O₅ loading; (b) Variations in the amounts of different oxygen-containing groups [43] (color online).

应的工艺包, 进一步提高烯烃选择性, 并推进催化剂生产和反应工艺的放大, 实现硼基催化剂在低碳烷烃氧化脱氢制烯烃的工业化应用是今后的主要研究方向。尽管氧化脱氢存在理论上的优势, 但目前单程转化率和烯烃选择性仍需进一步提高, 要实现工业化, 还任重而道远。

与金属氧化物催化剂相比, 非金属纳米炭催化剂

显示出了相当的氧化脱氢催化性能。炭催化剂表面的羰/醌基在活化烷烃分子上起到重要作用, 但对氧分子的活化仍缺乏清晰的认识, 亟需发展复杂工况条件下的原位表征技术。通过杂原子(B、P、N)掺杂等手段调变催化剂表面的亲电氧物种或促进氧活化, 提高了烯烃的选择性, 但是提升催化剂的产率和在氧氛围下的稳定性仍是亟待解决的关键问题。

参考文献

- Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. *Chem Rev*, 2014, 114: 10613–10653
- Cavani F, Ballarín N, Cericola A. *Catal Today*, 2007, 127: 113–131

- 3 Zha S, Sun G, Wu T, Zhao J, Zhao ZJ, Gong J. *Chem Sci*, 2018, 9: 3925–3931
- 4 Zhao ZJ, Wu T, Xiong C, Sun G, Mu R, Zeng L, Gong J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6791–6795
- 5 Shi L, Deng GM, Li WC, Miao S, Wang QN, Zhang WP, Lu AH. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13994–13998
- 6 Gärtner CA, van Veen AC, Lercher JA. *ChemCatChem*, 2013, 5: 3196–3217
- 7 Chen D, Holmen A, Sui Z, Zhou X. *Chin J Catal*, 2014, 35: 824–841
- 8 Grant JT, Carrero CA, Goeltl F, Venegas J, Mueller P, Burt SP, Specht SE, McDermott WP, Chieregato A, Hermans I. *Science*, 2016, 354: 1570–1573
- 9 Shi L, Wang D, Song W, Shao D, Zhang WP, Lu AH. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1788–1793
- 10 Weng Q, Wang X, Wang X, Bando Y, Golberg D. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3989–4012
- 11 Wang Y, Shi L, Lu W, Sun Q, Wang Z, Zhi C, Lu AH. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1363–1367
- 12 Shi L, Yan B, Shao D, Jiang F, Wang D, Lu AH. *Chin J Catal*, 2017, 38: 389–395
- 13 Huang R, Zhang B, Wang J, Wu KH, Shi W, Zhang Y, Liu Y, Zheng A, Schlögl R, Su DS. *ChemCatChem*, 2017, 9: 3293–3297
- 14 Chaturbedy P, Ahamed M, Eswaramoorthy M. *ACS Omega*, 2018, 3: 369–374
- 15 Venegas JM, Grant JT, McDermott WP, Burt SP, Micka J, Carrero CA, Hermans I. *ChemCatChem*, 2017, 9: 2118–2127
- 16 Wang Y, Li WC, Zhou YX, Lu R, Lu AH. *Catal Today*, 2020, 339: 62–66
- 17 Tian J, Lin J, Xu M, Wan S, Lin J, Wang Y. *Chem Eng Sci*, 2018, 186: 142–151
- 18 Venegas JM, Hermans I. *Org Process Res Dev*, 2018, 22: 1644–1652
- 19 Zhou Y, Lin J, Li L, Pan X, Sun X, Wang X. *J Catal*, 2018, 365: 14–23
- 20 Honda Y, Takagaki A, Kikuchi R, Oyama ST. *Chem Lett*, 2018, 47: 1090–1093
- 21 Yan B, Li WC, Lu AH. *J Catal*, 2019, 369: 296–301
- 22 Grant JT, McDermott WP, Venegas JM, Burt SP, Micka J, Phivilay SP, Carrero CA, Hermans I. *ChemCatChem*, 2017, 9: 3623–3626
- 23 Lu WD, Wang D, Zhao Z, Song W, Li WC, Lu AH. *ACS Catal*, 2019, 9: 8263–8270
- 24 Shi L, Wang D, Lu AH. *Chin J Catal*, 2018, 39: 908–913
- 25 Shi L, Wang Y, Yan B, Song W, Shao D, Lu AH. *Chem Commun*, 2018, 54: 10936–10946
- 26 Li H, Zhang J, Wu P, Xun S, Jiang W, Zhang M, Zhu W, Li H. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 2256–2266
- 27 Love AM, Thomas B, Specht SE, Hanrahan MP, Venegas JM, Burt SP, Grant JT, Cendejas MC, McDermott WP, Rossini AJ, Hermans I. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 182–190
- 28 Venegas JM, McDermott WP, Hermans I. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2556–2564
- 29 Wang Y, Zhao L, Shi L, Sheng J, Zhang W, Cao XM, Hu P, Lu AH. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2051–2055
- 30 Guo F, Yang P, Pan Z, Cao XN, Xie Z, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8231–8235
- 31 Nash DJ, Restrepo DT, Parra NS, Giesler KE, Penabade RA, Aminpour M, Le D, Li Z, Farha OK, Harper JK, Rahman TS, Blair RG. *ACS Omega*, 2016, 1: 1343–1354
- 32 Li P, Li H, Pan X, Tie K, Cui T, Ding M, Bao X. *ACS Catal*, 2017, 7: 8572–8577
- 33 Wu Y, Wu P, Chao Y, He J, Li H, Lu L, Jiang W, Zhang B, Li H, Zhu W. *Nanotechnology*, 2018, 29: 025604
- 34 Torii S, Jimura K, Hayashi S, Kikuchi R, Takagaki A. *J Catal*, 2017, 355: 176–184
- 35 de Jesús Díaz Velázquez J, Suárez LMC, Figueiredo JL. *Appl Catal A-General*, 2006, 311: 51–57
- 36 Gniot I, Kirszenstejn P, Kozłowski M. *Appl Catal A-General*, 2009, 362: 67–74
- 37 Mestl G, Maksimova NI, Keller N, Roddatis VV, Schlögl R. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2066–2068
- 38 Keller N, Maksimova NI, Roddatis VV, Schur M, Mestl G, Butenko YV, Kuznetsov VL, Schlögl R. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1885–1888
- 39 Sui Z, Zhou J, Dai Y, Yuan W. *Catal Today*, 2005, 106: 90–94
- 40 Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A, Schlögl R, Su DS. *Science*, 2008, 322: 73–77
- 41 Liu X, Frank B, Zhang W, Cotter TP, Schlögl R, Su DS. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3318–3322
- 42 Roldán L, Benito AM, García-Bordejé E. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24379–24388
- 43 Sun X, Ding Y, Zhang B, Huang R, Chen D, Su DS. *ACS Catal*, 2015, 5: 2436–2444
- 44 Sun X, Ding Y, Zhang B, Huang R, Su DS. *Chem Commun*, 2015, 51: 9145–9148
- 45 Liang C, Xie H, Schwartz V, Howe J, Dai S, Overbury SH. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7735–7741

- 46 Xie H, Wu Z, Overbury SH, Liang C, Schwartz V. *J Catal*, 2009, 267: 158–166
- 47 Schwartz V, Xie H, Meyer Iii HM, Overbury SH, Liang C. *Carbon*, 2011, 49: 659–668
- 48 Schwartz V, Fu W, Tsai YT, Meyer Iii HM, Rondinone AJ, Chen J, Wu Z, Overbury SH, Liang C. *ChemSusChem*, 2013, 6: 840–846
- 49 Dathar GKP, Tsai YT, Gierszal K, Xu Y, Liang C, Rondinone AJ, Overbury SH, Schwartz V. *ChemSusChem*, 2014, 7: 483–491
- 50 Michorczyk P, Kuśtrowski P, Niebrzydowska P, Wach A. *Appl Catal A-General*, 2012, 445–446: 321–328
- 51 Pelech I, Soares OSGP, Pereira MFR, Figueiredo JL. *Catal Today*, 2015, 249: 176–183
- 52 Kwon HC, Yook S, Choi S, Choi M. *ACS Catal*, 2017, 7: 5257–5267
- 53 Frank B, Morassutto M, Schomäcker R, Schlögl R, Su D. *ChemCatChem*, 2010, 2: 644–648
- 54 Frank B, Zhang J, Blume R, Schlögl R, Su DS. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6913–6917
- 55 Rinaldi A, Zhang J, Frank B, Su DS, Abd Hamid SB, Schlögl R. *ChemSusChem*, 2010, 3: 254–260
- 56 Chen C, Zhang J, Zhang B, Yu C, Peng F, Su D. *Chem Commun*, 2013, 49: 8151–8153
- 57 Marco Y, Roldán L, Muñoz E, García-Bordejé E. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2496–2504
- 58 Huang R, Xu J, Wang J, Sun X, Qi W, Liang C, Su DS. *Carbon*, 2016, 96: 631–640
- 59 Goyal R, Sarkar B, Bag A, Lefebvre F, Sameer S, Pendem C, Bordoloi A. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18559–18569
- 60 Maldonado-Hódar FJ, Madeira LM, Portela MF. *Appl Catal A-General*, 1999, 178: 49–60
- 61 Li J, Yu P, Xie J, Liu J, Wang Z, Wu C, Rong J, Liu H, Su D. *ACS Catal*, 2017, 7: 7305–7311
- 62 Li J, Yu P, Xie J, Zhang Y, Liu H, Su D, Rong J. *J Catal*, 2018, 360: 51–56
- 63 Zhang Y, Diao J, Rong J, Zhang J, Xie J, Huang F, Jia Z, Liu H, Su DS. *ChemSusChem*, 2018, 11: 536–541
- 64 Cadus LE, Gorris OF, Rivarola JB. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29: 1143–1146
- 65 Vrieland GE, Menon PG. *Appl Catal*, 1991, 77: 1–8
- 66 Iwasawa Y. *J Catal*, 1973, 31: 444–449
- 67 Pereira MFR, Órfão JJM, Figueiredo JL. *Appl Catal A-General*, 1999, 184: 153–160
- 68 Qi W, Liu W, Guo X, Schlögl R, Su D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13682–13685
- 69 Zhang J, Wang X, Su Q, Zhi L, Thomas A, Feng X, Su DS, Schlögl R, Mullen K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11296–11297
- 70 Liu L, Deng QF, Agula B, Zhao X, Ren TZ, Yuan ZY. *Chem Commun*, 2011, 47: 8334–8336
- 71 Liu L, Deng QF, Liu YP, Ren TZ, Yuan ZY. *Catal Commun*, 2011, 16: 81–85
- 72 Schlögl R. *Adv Catal*, 2013, 56: 103–185
- 73 Zhao Z, Dai Y, Lin J, Wang G. *Chem Mater*, 2014, 26: 3151–3161
- 74 Qi W, Liu W, Zhang B, Gu X, Guo X, Su D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14224–14228
- 75 Qi W, Su D. *ACS Catal*, 2014, 4: 3212–3218
- 76 Guo X, Qi W, Liu W, Yan P, Li F, Liang C, Su D. *ACS Catal*, 2017, 7: 1424–1427
- 77 Tang S, Cao Z. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 16558–16565
- 78 Sun XY, Li B, Su D. *Chem Commun*, 2014, 50: 11016–11019
- 79 Qi W, Yan P, Su DS. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 640–648
- 80 Su D, Maksimova NI, Mestl G, Kuznetsov VL, Keller V, Schlögl R, Keller N. *Carbon*, 2007, 45: 2145–2151

Progress in the oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins on metal-free catalysts

Bing Yan¹, Jian Sheng¹, Bin Qiu¹, Dongqi Wang², An-Hui Lu^{*1}

¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Key Laboratory for Catalytic Conversion Carbon Resources, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

² Center for Multi-Disciplinary Research, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (e-mail: anhuihu@dlut.edu.cn)

Abstract: Light alkenes are the key building blocks in chemical industry. Dehydrogenation of light alkanes to light olefins offers an important route for the value-added utilization of alkanes and the diversification in olefin supplies. Featured with the free coking and no thermodynamic restriction, oxidative dehydrogenation of alkanes to olefins has attracted much attention. The early reported metal oxide catalysts usually have good activities, but tend to deeply oxidize olefins to CO₂, leading to poor yield of olefin products. Later on, metal-free catalysts start to catch the eye. As a new established catalytic system, metal-free boron-based catalysts show distinctive reaction characteristics of the high selectivity of olefins and the inhibition of deep oxidation reactions, as compared to metal-based catalysts. Hexagonal boron nitride (*h*-BN) was first proved to be a highly active catalyst in the oxidative dehydrogenation reaction. Afterwards, some borides (e.g., SiB₆, CB₄) and supported boron catalysts have also been reported. The boron-based catalysts exhibit high activities and selectivities to olefins with negligible formations of CO₂, which provides a new sight in the selective cleavage of C–H bonds. In the combination of spectroscopic and kinetic analysis, the BO_x species on the catalyst surface was determined as the active sites. The unique catalysis of boron-based catalysts updates the traditional perception on the alkane activation and has becoming a new hotspot worldwide. Besides, other metal-free catalysts, nanostructured carbon-based materials including carbon nanotubes, carbon nanofibers and nano-diamonds have also been shown a great potential in the dehydrogenation of light alkanes. The carbonyl/quinone groups are verified to be the active sites for dehydrogenation of light alkanes; the carboxyl, carboxylic anhydride and lactone groups could act as deep oxidative sites and cause the reduction of olefin selectivity. Moreover, doping of heteroatoms (B, P and N) into carbon matrix is effective for the improvement of olefin selectivity. This review timely highlights the recent developments of metal-free catalysts in the oxidative dehydrogenation of light alkanes, particularly focusing on the newly established boron-based catalytic system. At the end, we propose the perspective research directions of the dehydrogenation of light alkanes.

Keywords: light alkanes, olefins, oxidative dehydrogenation, metal-free, boron-based catalyst, carbon-based catalyst

doi: [10.1360/SSC-2020-0014](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0014)