

杂原子掺杂生物质碳催化丙烷直接脱氢制丙烯

甘洪宇¹, 冯燕¹, 杨德鸿¹, 田煜彬¹, 李阳¹,
邢涛², 李智^{2,3}, 赵学波¹, 代鹏程¹

(1. 中国石油大学(华东) 新能源学院, 青岛 266580; 2. 山东能源集团有限公司新能源事业部, 济宁 273500; 3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要: 碳材料以其低成本、良好的化学稳定性和热稳定性等优异特性被广泛应用于各种催化反应中。本研究利用来源广泛的天然脱脂棉为原材料, 通过原位气相掺杂的方法制备了 N 掺杂、B 掺杂、BN 共掺杂的生物质碳材料, 并将其应用在丙烷直接脱氢制丙烯反应中。研究发现, 与未掺杂的生物质碳相比, 杂原子掺杂的生物质碳均表现出更高的丙烷转化率和丙烯选择性, 而且 N、B 单独掺杂的生物质碳材料催化性能优于 BN 共掺杂的生物质碳材料, 其中 N 掺杂的生物质碳具有最优催化性能: 在 600 °C 反应温度下, 丙烷转化率达到 17.6%, 总烯烃收率达 14.8%, 且经过 12 h 的脱氢反应后, 催化剂性能无明显衰减。通过对这些碳材料的化学结构和催化性能的对比分析, 发现 N 掺杂和 B 掺杂使得碳材料表面的大量 C-O 基团转变为具有丙烷脱氢活性的 C=O 基团, 抑制反应过程中的 C-C 键断裂, 从而提高目标产物丙烯的选择性。生物质碳材料成本低廉且来源广泛, 以其作为催化剂可以极大地推动丙烷脱氢工业的发展。

关键词: 生物质碳; 杂原子掺杂; 直接脱氢; 丙烷; 丙烯

中图分类号: O643 文献标志码: A

Heteroatom-doped Biochar for Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene

GAN Hongyu¹, FENG Yan¹, YANG Dehong¹, TIAN Yubin¹, LI Yang¹, XING Tao²,
LI Zhi^{2,3}, ZHAO Xuebo¹, DAI Pengcheng¹

(1. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. New Energy Division, Shandong Energy Group Co., Ltd., Jining 273500, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Carbon materials have been widely used in various catalytic reactions due to their excellent properties, such as low cost and good chemical/thermal stability. In this study, nitrogen-doped, boron-doped, and boron-nitrogen co-doped biochars were prepared by *in-situ* gas-phase doping strategy using natural absorbent cotton as the raw materials. In the reaction of direct dehydrogenation of propane to propylene, the heteroatom-doped biochar showed higher propane conversion and propylene selectivity than the undoped biochar. It was also found that the catalytic performance of nitrogen and boron independently doped biochar was better than that of boron and nitrogen co-doped

收稿日期: 2022-02-28; 收到修改稿日期: 2022-03-26; 网络出版日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51702365); 山东省重点研发计划(2019GGX102056)

National Natural Science Foundation of China (51702365); Key Research and Development Projects in Shandong Province (2019GGX102056)

作者简介: 甘洪宇(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: hongyugan@163.com

GAN Hongyu (1998-), male, Master candidate. E-mail: hongyugan@163.com

通信作者: 代鹏程, 副教授. E-mail: dpcapple@upc.edu.cn

DAI Pengcheng, associate professor. E-mail: dpcapple@upc.edu.cn

biochar. The nitrogen-doped biochar exhibited the best catalytic performance that, at the reaction temperature of 600 °C, the propane conversion reached 17.6% and the olefins yield was 14.8%. After dehydrogenation reaction for 12 h, the catalyst's performance exhibited no apparent declination. The characterization results revealed that nitrogen doping and boron doping in biochars could transform many C–O groups on the surface of biochar into C=O groups at an advantage of propane dehydrogenation activity, which inhibits the C–C bond breaking in the reaction process and improves the selectivity of propylene. Furthermore, due to biochars rich in resources and low cost, they would promote the industrialization of direct dehydrogenation of propane.

Key words: biochar; heteroatom-doping; direct dehydrogenation; propane; propylene

丙烯是石化行业中最重要原料之一, 在国民经济中占有举足轻重的地位^[1]。在传统工艺中, 石脑油、液化气以及重油馏分的蒸汽裂解和催化裂化的副产物是丙烯的主要来源^[2]。随着市场对丙烯的需求量日益增长, 传统的丙烷生产途径已经无法满足丙烯的需求。丙烷直接脱氢制丙烯工艺, 因其高丙烯选择性, 引起了广泛关注^[2-3]。目前丙烷直接脱氢制丙烯最常用的催化剂主要是 CrO_x ^[4] 及 Pt 基^[5-6] 催化剂。然而, Cr 易造成催化剂中毒, 并对环境造成一定的危害, 而且在反应中催化剂失活较快需要反复再生, 工业操作相对麻烦。而 Pt 是贵金属, 价格昂贵, 来源受到限制, 难以满足大规模工业生产的要求^[7]。因此, 开发一种具有高性能、低成本的新型丙烷脱氢制丙烯催化剂至关重要。

碳材料以其低成本、高稳定性、高电子传导性、可调的孔结构以及丰富的表面官能团等特性, 吸引了越来越多研究者的关注, 尤其是用非金属原子如氮(N)、磷(P)、硼(B)等原子掺杂的碳材料, 可以在表面上引入缺陷位置, 破坏主体碳骨架的电中性, 并改变碳材料的表面官能团, 在环境、能源、催化等领域都表现出良好的应用潜力^[8]。事实上, 碳纳米管、有序介孔碳、纳米金刚石等碳材料已经作为多相催化剂, 在乙苯的氧化脱氢和烷烃的直接脱氢中表现出良好的性能^[9]。几种非金属杂原子掺杂的碳材料也被研究用于烷烃脱氢, 以进一步提高催化活性^[10]。例如, 袁忠勇课题组通过后处理或原位掺杂的方法制备了氮、磷掺杂的介孔碳, 与未掺杂的介孔碳相比, 在丙烷直接脱氢反应中表现出更高的丙烷转化率和丙烯选择性^[11], 并发现丙烯生成速率与醌羰基含量呈线性关系^[12]。然而, 碳纳米管、有序介孔碳等碳材料制备过程复杂, 并且需要较为昂贵的前驱物, 从而限制了其在大规模工业化领域的应用^[7]。因此, 开发更具有成本优势且制备过程简单、环保, 能够表现出优秀烷烃脱氢性能的杂原子掺杂碳材料极为重要。

生物质碳是生物质在限氧或无氧条件加热分解而获得的含碳量丰富的固态物质, 具有丰富的孔结构和表面基团, 并且制备简单、成本低且环境友好, 在污染物处理^[13]、能源存储^[14]等领域应用前景良好。目前, 生物质碳材料应用于烷烃脱氢制烯烃的研究比较少, 杂原子掺杂的生物质碳在丙烷脱氢制丙烯反应中还未见应用。本工作选取主要成分为纤维素的脱脂棉作为生物质原料, 通过原位气相掺杂的方法制备了氮掺杂、硼掺杂、硼氮共掺杂的生物质碳材料。制备的杂原子掺杂生物质碳材料在丙烷直接脱氢制丙烯反应中表现出优秀的催化活性。通过一系列的表征, 详细讨论和分析了杂原子掺杂对生物质碳在丙烷直接脱氢反应中催化活性的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

12.0 g 脱脂棉用蒸馏水洗涤后置于 60 °C 干燥箱中干燥后备用。取 3.0 g 干燥后的脱脂棉置于管式炉中, 在氨气流量为 50 mL·min⁻¹ 气氛下升温至 800 °C 热处理 3 h, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。反应结束后, 关闭加热电源, 在氨气流动下将样品冷却至室温, 即可得到氮掺杂生物质碳催化剂, 将样品标记为 N-BC。采用相同的方法制备其他样品。称取 6.0 g H_3BO_3 及 3.0 g 干燥后的脱脂棉, 在氨气气氛中升温至 800 °C 热处理 3 h, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 热解合成了硼掺杂生物质碳(B-BC)。取 3.0 g 脱脂棉, 在通入氨气及加入 6.0 g H_3BO_3 条件下制备了硼氮共掺杂生物质碳催化剂(BN-BC)。作为比较, 在氨气气氛中, 将 3.0 g 脱脂棉以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 800 °C 热处理 3 h 后得到 BC。

1.2 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, χ' pert Pro, 荷兰帕纳科公司)表征样品的晶相组成。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7500F, 日本)和透射电子显

显微镜(TEM, JEM 2100F, 日本)观察材料的表面形貌。采用 X 射线光电能谱仪(XPS, Thermofisher ESCALAB 250 Xi)分析元素的化学组成及元素价态。采用低温 N₂ 吸附仪(Quantachrome, 美国)在 77 K 下对材料的孔结构、比表面积及孔径分布进行测试。采用拉曼光谱(Raman 光谱, Thermofisher, DXR)分析碳材料表面缺陷程度。

1.3 催化剂活性评价

采用固定床微型反应器测试催化剂的脱氢性能。称取 250 mg 制备的催化剂, 置于反应管中, 两端填充石英砂以减少死体积。反应原料气为 He/C₃H₈, 体积比为 3:1, 气体总流率为 16 mL·min⁻¹, 反应压力为 0.1 MPa, 反应温度控制在 520~630 °C。采用 GC9790 II 气相色谱仪, 利用 PoraPlot-Q 毛细管柱, 用 FID 检测器检测产品中 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ 等烃类气体。

丙烷转化率计算公式^[15]:

$$X = \frac{F_{\text{propane, in}} - F_{\text{propane, out}}}{F_{\text{propane, in}}} \times 100\% \quad (1)$$

产物选择性计算公式:

$$S = \frac{F_{\text{specific product}}}{F_{\text{propane, in}} - F_{\text{propane, out}}} \times 100\% \quad (2)$$

产物收率计算公式:

$$Y = X \times S \times 100\% \quad (3)$$

1.4 催化剂稳定性评价

在气体体积空速为 3840 mL·g⁻¹·h⁻¹, 反应温度为 600 °C 的条件下进行稳定性测试, 待体系稳定后采集数据, 每间隔 30 min 采集一个数据点。

碳平衡的计算公式:

$$\text{Carbon balance} = \frac{F_{\text{specific product}} + F_{\text{propane, out}}}{F_{\text{propane, in}}} \times 100\% \quad (4)$$

通过以上参数来评估催化剂的行为, 其中 F 代表反应物或产物中的碳摩尔流速, 下标 in 和 out 表示在进口和出口的测量值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

所制备催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示, 从中可以发现, 四种样品在 $2\theta=25.4^\circ$ 和 43.9° 处均有两个宽衍射峰, 分别对应于石墨碳的(002)和(100)晶面, 具有无定形和无序的特征^[16-17]。经过掺杂的 B-BC、N-BC 及 BN-BC 的(002)衍射峰强度明显提高, 说明掺杂可以提高碳材料的石墨化程度。

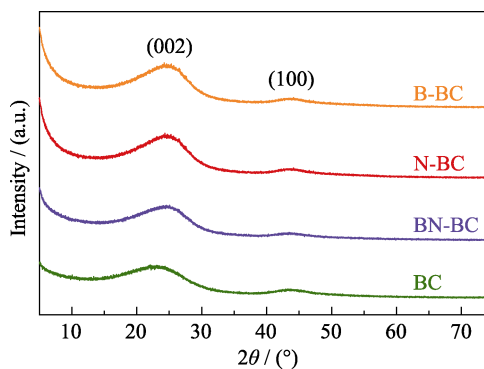


图 1 样品 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of samples B-BC, N-BC, BN-BC, and BC

采用 X 射线光电能谱对催化剂的表面化学结构进行分析, 结果如图 2 所示。在 XPS 谱图中含有 C(285.0 eV)、B(190.0 eV)、O(532.0 eV)及 N(400.0 eV)四个峰, 说明 B、N 元素已成功掺杂到碳骨架中。如图 S1(a)所示, B-BC 的 B1s 的精细图谱可以拟合得到 2 个峰, 分别对应于 B-C(190.4 eV)和 B-O(192.3 eV)^[18], 说明 B-BC 中 B 元素主要以 B-C 键形式掺杂在碳的骨架中, 还有少部分 B 元素连接着羟基等含氧官能团。而在 BNBC 的 B1s 谱图中, 除了 B-C 和 B-O 的特征峰, 还发现了明显的 B-N 键特征峰(191.3 eV), 说明部分掺杂的 B, N 原子结合在一起, 以 B-N 键的形式存在于碳材料中。在分析 N-BC 和 BN-BC 的 N 1s 谱图时, 均可拟合得到四个峰, 分别对应于吡啶型 N/B-N(398.1 eV)、吡咯型 N(399.8 eV)、石墨化 N(402.1 eV)和氧化物 N(404.6 eV)^[19]。XPS 谱图中出现 O 信号说明热处理过程仍然保留了部分纤维素中的 O 原子, 这些氧原子形成的表面活性基团是催化的主要活性位点^[3]。B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 中含氧的原子分数分别为 16.57%, 14.09%, 14.42% 和 16.24%(表 1)。

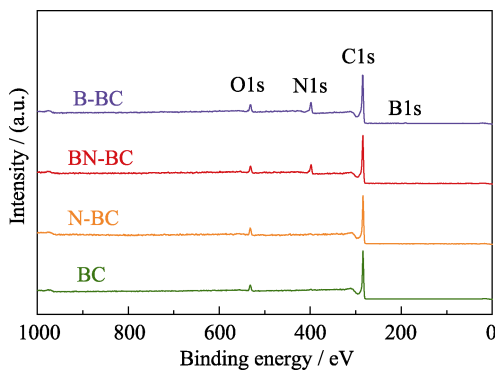


图 2 样品 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的 XPS 全谱
Fig. 2 XPS survey spectra of samples B-BC, N-BC, BN-BC, and BC

表 1 XPS 对样品 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的组成分析(原子分数)

Table 1 Component analyses of samples B-BC, N-BC, BN-BC, and BC (atom fraction)

Sample	C/%	N/%	O/%	B/%
B-BC	82.60	—	16.57	0.83
N-BC	68.38	17.20	14.42	—
BN-BC	66.13	18.65	14.09	1.13
BC	83.76	—	16.24	—

图 3 显示了 N-BC 的 SEM 和 TEM 形貌特征。从图 3(a, b)可以看出, N-BC 保留了脱脂棉纤维天然的麻花状纤维结构, 纤维直径约为 11 μm , 呈中空结构, 壁厚约为 1 μm 。从图 3(c)可以看出, N-BC 表面形成了大量的相互交错的微/介孔结构^[20], 这些微/介孔结构的存在有利于气体扩散, 加快催化脱氢反应的进行^[11]。从图 3(d)中测量 N-BC 的晶格间距为 0.34 nm, 对应于碳材料的(002)晶面, 并发现其表面晶格呈弧形结构, 为乱层石墨结构。

为了分析催化剂的孔隙结构, 图 4 显示了 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 四种催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线, 相关参数列于表 2。从图中可以看出, 四种催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线均为 I 型等温线, 说明其主要为微孔结构, 但是在 $p/p_0=0.4\sim 1.0$ 的区间内存在一个 H4 型的回滞环, 说明存在不规则的裂隙状介孔, N-BC 和 BN-BC 在 p/p_0 为 0.01~0.4 的区间内发生缓慢的二次升高, 说明存在较大的微孔和较小的介孔。未掺杂的 BC 样品具有较小的比表面积 ($497 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和较小的孔体积($0.191 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。经过 B

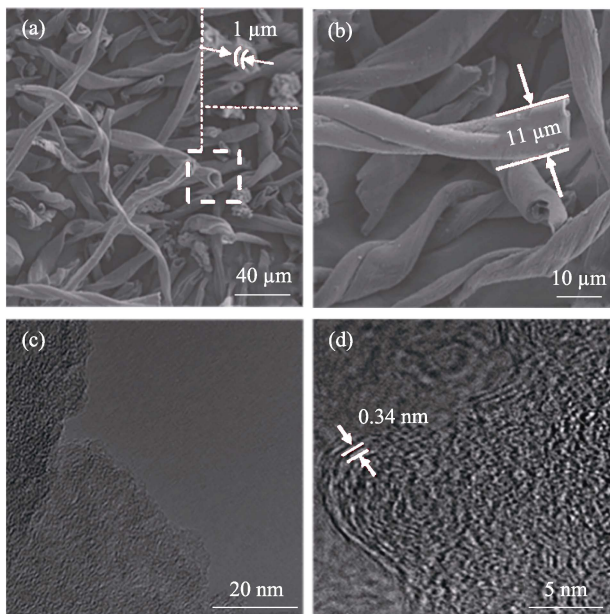


图 3 N-BC 样品的 SEM(a, b)和 TEM(c, d)照片
Fig. 3 SEM (a, b) and TEM (c, d) images of sample N-BC

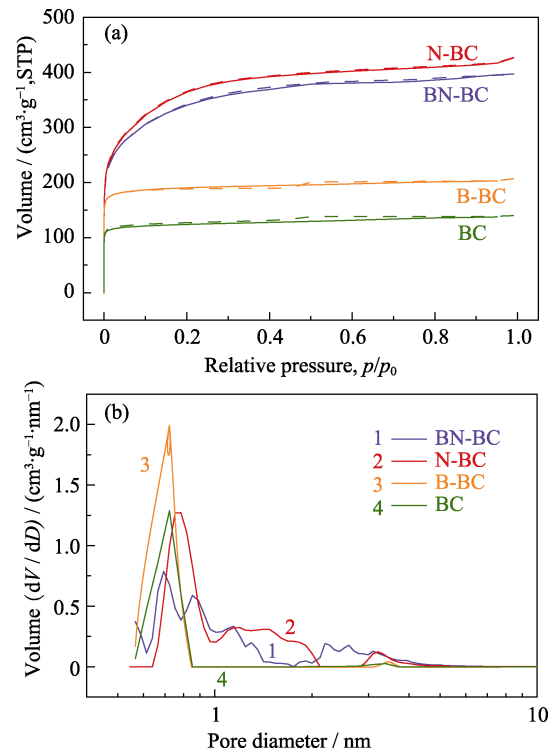


图 4 样品 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 4 N_2 absorption/desorption isotherms (a) and DFT pore size distribution (b) of samples B-BC, N-BC, BN-BC, and BC

表 2 样品的比表面积、孔体积及平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore size of the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm
N-BC	1303	0.582	0.79–2.10
BN-BC	1226	0.535	0.62–4.50
B-BC	765	0.281	0.73–3.50
BC	497	0.191	0.62–0.87

掺杂后, 样品的比表面积增大到 $765 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。N 掺杂之后, 样品的比表面积和孔体积进一步增大, N-BC 样品的比表面积达到 $1303 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积达到 $0.582 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 充分说明掺杂杂原子有助于提升生物质碳样品的比表面积和孔体积, 使其形成更为充分的孔结构。

为了研究 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的表面缺陷程度, 对四种催化剂进行了拉曼光谱分析, 结果如图 5 所示。拉曼光谱中位于 1350 和 1590 cm^{-1} 附近的两个峰, 分别对应于碳材料的 D 峰和 G 峰, 其中 D 峰代表理想石墨结构, G 峰代表了碳材料表面无序程度。通常用 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值表示碳材料表面结构的无序程度。实验发现四种催化剂的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值均大于 1, 表明四种催化剂均具有较好的表面缺陷程度。其中 N-BC 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值最大(1.225), 优于 B-BC(1.119)、

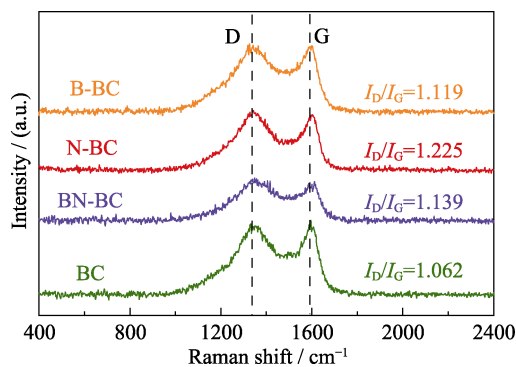


图 5 样品 B-BC、N-BC、BN-BC 及 BC 的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of samples B-BC, N-BC, BN-BC and BC

BN-BC(1.139)和 BC(1.062), 说明掺杂不同元素, 均会不同程度地提高碳材料表面缺陷程度, 而缺陷程度增大将增加活性位点, 从而促进催化活性。值得注意的是, 在 BN-BC 的 1390 cm^{-1} 处出现了 BN 衍射峰^[21], 表明 B、N 共掺杂会在碳材料晶格内形成稳定的 B-N 键。

2.2 催化剂性能评价

四种催化剂在气体体积空速(GHSV)为 $3840\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 丙烷转化率为 20%条件下的产物分布情况如图 6(a)所示。BC 的丙烯选择性仅为 48%,

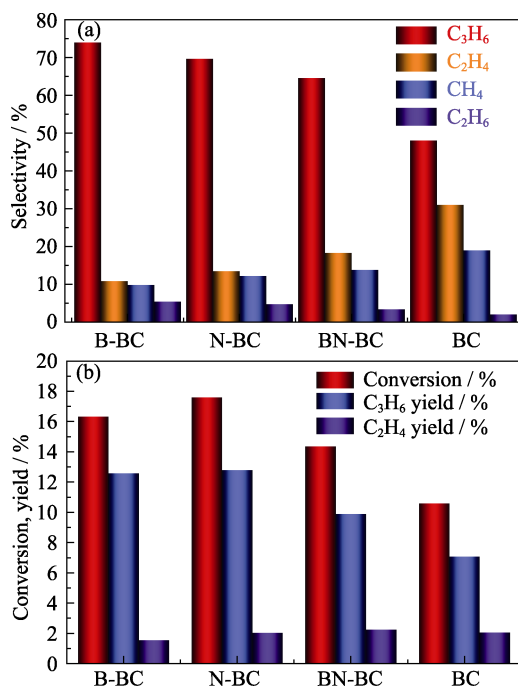


图 6 不同催化剂在相同丙烷转化率(20%)下的产物分布(a)和相同温度($600\text{ }^{\circ}\text{C}$)下丙烷转化率及烯烃收率(b)
Fig. 6 Product distribution at the same conversion (20%) (a) and conversion and olefins yield of propane (b) over different carbon catalysts at reaction temperatures of $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

The reaction conditions: 0.5 g catalyst, He-to-propane ratio=3, GHSV= $3840\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Colorful figures are available on website

而裂解产物乙烯、甲烷及乙烷的选择性高达 52%, 说明不经修饰的碳材料更倾向于催化丙烷中 C-C 键的断裂, 造成丙烷的深度裂解。然而 B-BC、N-BC 和 BN-BC 的丙烯选择性分别为 73.9%、69.6% 和 64.5%, 说明杂原子掺杂可以抑制丙烷的深度裂解, 提高目标产物丙烯的选择性。并且发现, B-BC 和 N-BC 的丙烯选择性高于 BN-BC, 这说明单独掺杂 B 原子或 N 原子, 样品均表现出较好的催化丙烷脱氢制丙烯性能。但共掺杂 B 和 N 时, B、N 原子在碳材料晶格内相互成键, 反而降低了催化活性。实验又考察了不同催化剂在相同温度下丙烷转化率及烯烃收率情况, 如图 6(b)所示。在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, N-BC 的催化性能最高, 其丙烷转化率为 17.6%, 总烯烃收率达 14.8%, 在相近反应温度下, 其烯烃收率在丙烷直接脱氢催化剂中处于领先地位(见表 S1), B-BC 催化性能其次。BN-BC 性能弱于 N-BC 和 B-BC, 其丙烷转化率为 14.4%, 总烯烃收率为 12.1%, 但仍然大幅高于未掺杂的 BC。

已有研究表明, 碳催化剂中的羰基或酮基是丙烷脱氢的活性位点^[22]。为进一步研究不同杂原子掺杂对生物质碳丙烷脱氢催化性能的影响, 采用 X 射线光电子能谱对其表面氧原子的化学结构进行了分析, 结果如图 7 所示, 检测了所有催化剂的 O1s 光谱, 并将其解吸为四种不同的化学结构, 即不饱和双键合氧(C=O)($\sim 531.1\text{ eV}$), 酯中的 O=C-O($\sim 532.7\text{ eV}$)、酸酐中的 C-OH、C-O 或 B-O($\sim 534.1\text{ eV}$)和吸附水($\sim 535.7\text{ eV}$)^[12]。可以明显地看出, 经过掺杂的生物质碳相比未掺杂的生物质碳, 其 C=O 信号所占比例明显增大, 且以掺杂 B 和 N 的提升效果最为明显, 这也与其在丙烷脱氢反应中的丙烯选择性相对应, 说明掺杂杂原子使得生物质碳上的 C=O 含量增加, 使反应更倾向于丙烷脱氢, 而不是 C-C 键断裂, 从而提升了催化性能。

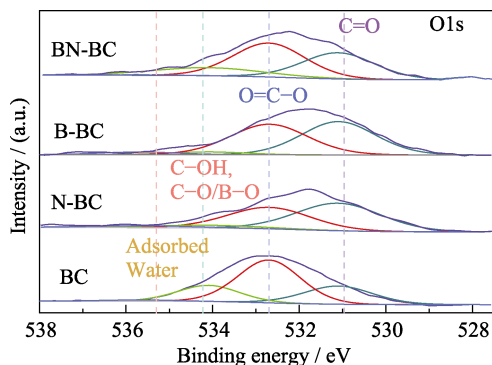


图 7 样品 BN-BC、B-BC、N-BC 及 BC 的 O1s 精细谱图
Fig. 7 High-resolution O1s XPS spectra of samples BN-BC, B-BC, N-BC, and BC

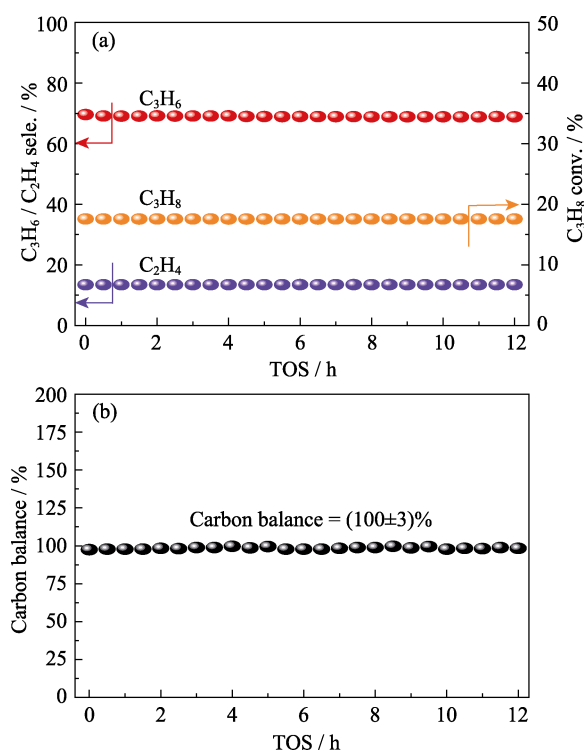


图 8 N-BC 催化丙烷脱氢稳定性测试(a)和反应 12 h 内碳平衡数据(b)

Fig. 8 Stability test (a) and carbon balance during the catalytic test (b) of N-BC for direct dehydrogenation (DDH) reaction over 12 h

GHSV = 3840 mL·g⁻¹·h⁻¹; TOS: Time on stream

在 600 °C 下, 对 N-BC 材料进行稳定性测试, 如图 8(a)所示, 发现催化剂在反应 12 h 内性能稳定, 丙烷转化率仍保持在 17.58%, 丙烯选择性为 68.8%, 总烯烃选择性高达 82.3%。在图 8(b)中, 反应 12 h 内, 碳平衡在(100±3)%内波动, 表明催化剂没有出现积碳, 也没有因为温度升高而发生催化剂分解, 表明催化剂的热稳定性良好。以上数据充分说明 N 掺杂生物质碳材料具有良好的催化低碳烷烃脱氢性能^[23]。

3 结论

研究以来源广泛的脱脂棉为原料, 通过简单的原位气相掺杂, 合成了 N 掺杂、B 掺杂和 B, N 共掺杂的生物质碳材料, 并将其用于丙烷直接脱氢反应。相比于未掺杂的生物质碳, 杂原子掺杂的生物质碳表现出更优秀的丙烷脱氢性能。其中, N 掺杂的生物质碳具有最高的催化活性, 在 600 °C 下, 丙烷转化率达到 17.6%, 丙烯选择性高达 69.6%, 并且经过 12 h 的稳定性测试, 催化性能没有出现明显衰减。研究发现掺杂杂原子使催化活性中心的羰基或醌基的含量增加, 从而提升了催化性能。本工作研发的生物

质碳材料成本低且制备简单, 为丙烷或其他烷烃直接脱氢的低成本碳催化剂的研发提供了一条新的途径。

补充材料:

本文相关材料可以登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220093>。

参考文献:

- [1] SATTLER J J H B, JAVIER R M, EDVARDO S J, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [2] CAVANI F, BALLARINI N, CERICOLA A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: how far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 2007, **127**(1): 113–131.
- [3] ZHAO Z, GE G, LI W, *et al.* Modulating the microstructure and surface chemistry of carbocatalysts for oxidative and direct dehydrogenation: a review. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37**(5): 644–670.
- [4] WECKHUYSSEN B M, SCHOONHEYDT R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, 1999, **51**(2): 223–232.
- [5] PHAM H N, SATTLER J J H B, WECKHUYSSEN B M, *et al.* Role of Sn in the regeneration of Pt/ γ -Al₂O₃ light alkane dehydrogenation catalysts. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(4): 2257–2264.
- [6] MOTAGAMWALA A H, ALMALLAHI R, WORTMAN J, *et al.* Stable and selective catalysts for propane dehydrogenation operating at thermodynamic limit. *Science*, 2021, **373**(6551): 217–222.
- [7] HU Z P, ZHANG L F, WANG Z, *et al.* Bean dregs-derived hierarchical porous carbons as metal-free catalysts for efficient dehydrogenation of propane to propylene. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, **93**(12): 3410–3417.
- [8] PARAKNOWITSCH J P, THOMAS A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(10): 2839–2855.
- [9] SHENG J, YAN B, LU W D, *et al.* Oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins on metal-free catalysts. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(2): 1438–1468.
- [10] FRANK B, ZHANG J, BLUME R, *et al.* Heteroatoms increase the selectivity in oxidative dehydrogenation reactions on nanocarbons. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(37): 6913–6917.
- [11] LIU L, DENG Q F, AGULA B, *et al.* Ordered mesoporous carbon catalyst for dehydrogenation of propane to propylene. *Chemical Communications*, 2011, **47**(29): 8334–8336.
- [12] SONG Y, LIU G, YUAN Z Y. N-, P- and B-doped mesoporous carbons for direct dehydrogenation of propane. *RSC Advances*, 2016, **6**(97): 94636–94642.
- [13] SÁNCHEZ-MONEDERO M A, SÁNCHEZ-GARCÍA M, ALBUQUERQUE J A, *et al.* Biochar reduces volatile organic compounds generated during chicken manure composting. *Bioresource Technology*, 2019, **288**: 121584.
- [14] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(6): 1751–1779.
- [15] DE JESÚS DÍAZ VELÁSQUEZ J, SUÁREZ L M C, FIGUEIREDO J L. Oxidative dehydrogenation of isobutane overactivated carbon

- catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **311**: 51–57.
- [16] LI L, ZHONG Q, KIM N D, *et al.* Nitrogen-doped carbonized cotton for highly flexible supercapacitors. *Carbon*, 2016, **105**: 260–267.
- [17] KIM N D, KIM S J, KIM G P, *et al.* NH₃-activated polyaniline for use as a high performance electrode material in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 340–346.
- [18] DAI P, XUE Y, ZHANG S, *et al.* Paper-derived flexible 3D interconnected carbon microfiber networks with controllable pore sizes for supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(43)**: 37046–37056.
- [19] CHHETRI M, MAITRA S, CHAKRABORTY H, *et al.* Superior performance of borocarbonitrides, B_xC_yN_z, as stable, low-cost metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(1)**: 95–101.
- [20] LI Y T, PI Y T, LU L M, *et al.* Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of K₂CO₃ and their supercapacitor performance. *Journal of Power Sources*, 2015, **299**: 519–528.
- [21] MACHAKA R, ERASMUS R M, DERRY T E. Formation of c-BN nanocrystals by He⁺ implantation into hBN. *Diamond and Related Materials*, 2010, **19(10)**: 1131–1134.
- [22] CHEN D, HOLMEN A, SUI Z, *et al.* Carbon mediated catalysis: a review on oxidative dehydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, **35(6)**: 824–841.
- [23] ZHAO Y, YANG L, CHEN S, *et al.* Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135(4)**: 1201–1204.
- [24] SANTHOSH KUMAR M, HAMMER N, RØNNING M, *et al.* The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study. *Journal of Catalysis*, 2009, **261(1)**: 116–128.
- [25] LI H, ZHOU S, ZHOU Y, *et al.* Effect of strontium addition to platinum catalyst for propane dehydrogenation. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2012, **14(3)**: 75–82.

补充材料:

杂原子掺杂生物质碳催化丙烷直接脱氢制丙烯

甘洪宇¹, 冯燕¹, 杨德鸿¹, 田煜彬¹, 李阳¹,
邢涛², 李智^{2,3}, 赵学波¹, 代鹏程¹

(1. 中国石油大学(华东) 新能源学院, 青岛 266580; 2. 山东能源集团有限公司新能源事业部, 济宁 273500; 3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

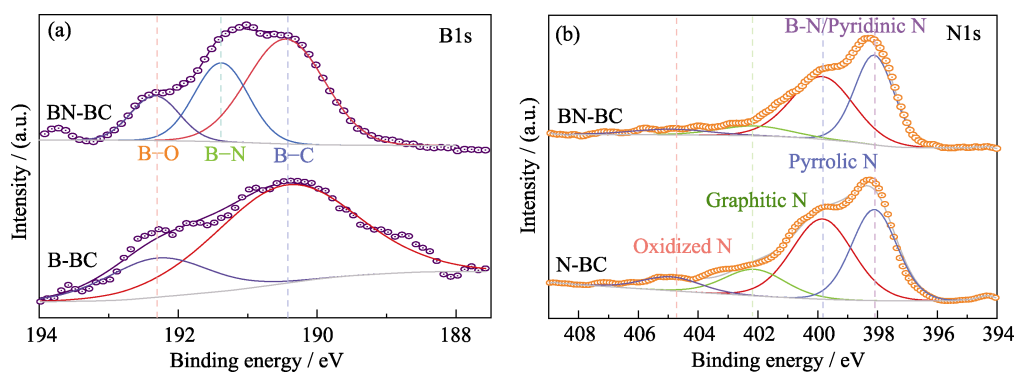


图 S1 BN-BC 和 B-BC 的 B1s 精细图谱(a), BN-BC 和 N-BC 的 N1s 精细图谱(b)

Fig.S1 High-resolution B1s XPS spectra of BN-BC and B-BC (a), N1s XPS spectra of BN-BC and N-BC (b)

表 S1 部分催化剂用于丙烷直接脱氢制丙烯的反应活性

Table S1 Catalytic performance of some catalysts for direct dehydrogenation of propane

Catalyst	$T/^\circ\text{C}$	$X\% (\text{C}_3\text{H}_8)$	$Y\% (\text{Olefins})$	Ref.
N-BC	600	17.6	14.8	This work
BN-BC	600	14.35	12.1	This work
B-BC	600	16.31	14.1	This work
BC	600	10.58	9.1	This work
$5\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$	580	18.0	14.8	[24]
$\text{PtSn}/\text{HZSM-5}$	590	22.9	11.2	[25]
CNTs	600	9.0	7.9	[11]
GC	600	6.5	6.1	[11]