

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20210721

纤维状 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂的制备及其丙烷氧化脱氢性能

丁鼎, 陆文多, 侯璐, 陆安慧

(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, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过静电纺丝法制备了一种高温焙烧后具有纤维状结构的磷酸硼/二氧化硅 ($\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$) 催化剂, 并考察了 BPO_4 负载量和焙烧温度对该催化剂的结构和催化丙烷氧化脱氢性能的影响。研究发现焙烧过程使纤维直径减小。随着 BPO_4 负载量的增加, 丙烷氧化脱氢活性增高。当 BPO_4 负载量为 7% (质量分数), 焙烧温度为 600°C 时, $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂具有最佳的催化性能; 在反应温度为 480°C 下, 丙烷转化率和丙烯产率分别达到 17.0% 和 13.0%, 且催化剂稳定性良好。当焙烧温度较低时 (550°C), 催化剂中的有机物分子未被除尽, 导致烯烃的选择性偏低; 当焙烧温度较高时 (700°C), SiO_2 结构收缩紧密, 抑制了活性相的暴露。由于纤维结构可暴露更多活性位点, 该催化剂较相同条件下粉末状 BPO_4 催化剂有着更高的催化活性。

关键词: 烷烃; 氧化脱氢; 纤维; 纳米结构; 静电纺丝; 催化剂; 磷酸硼

中图分类号: TQ 343

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2021) 11-5590-08

Preparation of fibrous $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane

DING Ding, LU Wenduo, HOU Lu, LU Anhui

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

Abstract: A boron phosphate/silica oxide ($\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$) catalyst with fibrous structure after calcination was prepared by electrospinning. The effects of BPO_4 loadings and calcination temperatures of the catalysts on the structure and catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) were investigated. Studies have found that the calcination process reduces the fiber diameter. With the increase of BPO_4 loading, the activity of propane oxidative dehydrogenation increased. The $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst calcined at 600°C with BPO_4 loading of 7%(mass) showed the best catalytic performance for ODHP. The conversion rate of propane and the yield of propylene for the catalyst at the reaction temperature of 480°C reached 17.0% and 13.0%, respectively. Meanwhile, the stability test indicated that the catalyst was stable during the reaction. The results showed that when the calcination temperature was low (550°C), the organic molecules in the catalysts were not completely removed, resulting in low olefin selectivity. However, the SiO_2 structure shrank tightly and inhibited the exposure of the active phase with the high calcination temperature (700°C). The catalytic activity of the nanofibrous catalyst was much higher than the conventional bulk BPO_4 catalyst at the same conditions, demonstrating that the structure could expose more active

收稿日期: 2021-05-27 修回日期: 2021-09-10

通信作者: 陆安慧(1972—),男,博士,教授,anhuilu@dlut.edu.cn

第一作者: 丁鼎(1996—),男,硕士研究生,daleding@126.com

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21733002);国家重点研发计划项目(2018YFA0209404)

引用本文: 丁鼎, 陆文多, 侯璐, 陆安慧. 纤维状 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂的制备及其丙烷氧化脱氢性能[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5590–5597

Citation: DING Ding, LU Wenduo, HOU Lu, LU Anhui. Preparation of fibrous $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane[J]. CIESC Journal, 2021, 72(11): 5590–5597

sites.

Key words: alkanes; oxidative dehydrogenation; fiber; nano-structure; electrospinning; catalyst; boron phosphate

引 言

丙烯作为石油化工产业中最重要的轻质烯烃之一,是生产其他化学品如含氧化合物、聚合物和重要化学中间体的重要原料^[1-2]。目前,丙烯主要是由原油、石脑油蒸汽裂解或催化裂化生产,但这些工艺路线存在着能耗高、CO₂排放量等问题^[3-6]。随着页岩气等天然气资源的不断开采,丙烷脱氢制丙烯作为一种更经济、环保的生产途径受到了广泛关注^[7]。其中与商业化丙烷直接脱氢途径相比,丙烷氧化脱氢(ODHP)不受热力学平衡的限制,催化剂不易积炭,被认为是一种前景广阔的替代方法^[2]。在过去的四十年中,科研人员对于ODHP中的金属氧化物催化剂进行了大量的研究,但仍面临着过度氧化导致丙烯选择性较低等挑战^[8]。近年来,科研人员发现六方氮化硼(*h*-BN)在ODHP中显示出优良的活性和选择性^[9]。这引发了人们对硼基催化剂的研究热潮,并对ODHP反应过程中硼基催化剂的活性组分和反应机理进行了大量研究^[10-12]。在本课题组前期的工作中^[13],通过实验和理论计算提出在硼基催化剂边缘和缺陷处的B—OH是烷烃氧化脱氢的活性位点。随后这一结论也相继被其他课题组证实^[14-15]。磷酸硼(BPO₄)作为一种富含硼氧结构的硼基催化剂具有优良的热稳定和抗氧化特性,被视为ODHP中具有应用潜力的硼基催化剂之一^[16]。然而,常规体相的硼基催化剂虽然可以活化烷烃,但由于暴露的B—OH基团数量较少,催化剂的反应活性还有待提高^[2,5]。因此,设计制备具有丰富且分散均匀的活性位点的催化剂至关重要。

一维纳米材料有利于物质的传递,容易暴露活性位点,在催化领域备受关注^[17-18]。静电纺丝法是一种有效制备一维纳米材料的方法^[19-23]。通常,由静电纺丝法制备的纳米催化剂中,载体对掺杂物具有一定的限域作用,而且焙烧过程中二者可以形成更强的化学键,因此掺杂物与载体之间存在着较强的相互作用,使得催化剂显示出更好的活性和稳定性^[24-26]。通过改变静电纺丝过程中的制备条件和掺杂物的种类,可以有效调节纳米纤维的化学和物理性质^[23]。然而,单独以BPO₄为原料制备纳米纤维,高温焙烧会破坏纤维材料的一维连续结构,因此需

要引入耐高温焙烧的载体材料。二氧化硅(SiO₂)作为常见的载体有着良好的热稳定性^[27-28],其中丰富的一OH基团还可以促进硼物种的锚定和分散^[29-34]。

基于上述考虑,本工作通过静电纺丝法制备了不同BPO₄负载量的纳米纤维,并通过焙烧获得了具有纤维状结构的磷酸硼/二氧化硅(BPO₄/SiO₂)催化剂。通过SEM、FTIR、XRD表征分析和ODHP反应性能测试,考察并比较了焙烧温度、BPO₄负载量对该催化剂的形貌、组成和催化性能的影响,并探究了纤维状与粉末状催化剂之间催化性能的差异,以期构筑新型硼基催化剂提供新的制备方法。

1 实验药品与催化剂制备

1.1 试剂与药品

硼酸(H₃BO₃) (国药化学试剂有限公司)、磷酸(H₃PO₄) (国药化学试剂有限公司)、正硅酸四乙酯(TEOS) (国药化学试剂有限公司)、聚乙烯醇-1788(PVA) (上海阿拉丁生化科技有限公司)、草酸二水合物(H₂C₂O₄·2H₂O) (上海阿拉丁生化科技有限公司)直接用于实验,未进一步加工纯化。

1.2 球磨BPO₄的制备

将2.3 g H₃BO₃和1.2 g H₃PO₄溶解于30 ml去离子水中,搅拌15 min后,旋转蒸发除去溶剂。将干燥后收集的粉末在550℃空气中焙烧5 h,得到原始BPO₄。称取4 g原始BPO₄并放于行星球磨机(Pulverisette 7 plus, Fritsch)中球磨15 min。将球磨后的样品用热水洗涤多次,确保除去BPO₄表面可能残留的氧化硼,随后进行抽滤和干燥。将干燥后的样品配成水溶液,在3000 r/min下离心分离,取上清液并用孔径为200 nm的过滤膜进行真空抽滤。将干燥后的滤饼研磨得到球磨BPO₄。

1.3 BPO₄/SiO₂纤维状催化剂的制备

向4 g TEOS和0.029 g草酸二水合物中加入4 g去离子水,室温下搅拌4 h形成透明溶液,然后向其加入一定质量的球磨BPO₄,以TEOS换算后SiO₂质量为基准,BPO₄的质量分数分别为SiO₂质量的1%、3%、5%、7% (实验发现,当球磨BPO₄的质量分数超过7%后,纤维的可纺性下降)。超声使其均匀分散后在室温下搅拌4 h。另取0.72 g的PVA,向其中加

入6.5 g去离子水,60℃水浴下搅拌4 h,室温下搅拌4 h。随后将含有 BPO_4 的TEOS溶液加入PVA水溶液中,室温下搅拌3 h。将所得到的混合物在室温下静置15 h,得到最终的纺丝液。用注射器取10 ml的纺丝液,并以1 ml/h的速率从针管中流出。选用铝箔平板接收,平板与针头的距离为16 cm,纺丝电压为17 kV,环境温度为30℃,湿度为10%。将收集到的纺丝纤维分别以4℃/min从室温升至550、600、700℃,停留2 h。作为对比,按照同样方法制备不含 BPO_4 的 SiO_2 纤维样品。

1.4 表征

利用日立SU8220场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征。利用PANalytical X'Pert3粉末衍射仪获得X射线粉末衍射(XRD)谱图。利用Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪获得傅里叶红外(FT IR)光谱。

1.5 丙烷氧化脱氢反应(ODHP)活性测试

取纤维状催化剂装入石英管中,上下两端通过石英棉进行固定,使得催化剂的床层高度为2 mm。催化剂在535℃反应气氛下(C_3H_8 : 2 ml/min; O_2 : 3 ml/min; N_2 : 7 ml/min)预活化3 h。反应物和产物用在线气相色谱仪(Techcomp, GC 7900)进行分析。反应物和产物使用GDX-102和5 A分子筛柱分离,并由热导检测器(TCD)检测分析 O_2 、 N_2 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 。转化率和产物选择性采用之前工作^[16]中提出的方法计算。转化率为转换的碳含量(mol)与原料气中存在的碳含量(mol)之比。选择性为产物中的碳含量(mol)与反应的碳含量(mol)之比。通过比较出口气流中碳含量(mol)和进气中碳

含量(mol)来检查碳平衡。在实验的评价条件下,碳平衡为100%±5%。

2 结果与讨论

2.1 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的制备与结构表征

纺丝液的制备是静电纺丝法制备纳米纤维的关键。掺杂物的分散状态会直接影响纺丝液的均匀分散程度。相比于体相的 BPO_4 ,球磨可使 BPO_4 的边缘和缺陷处的羟基官能团增多^[35],这些羟基官能团将会有助于 BPO_4 更均匀地分散到纺丝液中^[36]。从图1(a)中可以看出,将球磨后的 BPO_4 与TEOS水溶液均匀混合后,再与PVA水溶液混合,可以获得乳白色的均匀纺丝液。通过注射泵以1.0 ml/h的速率将制备的纺丝液从针头喷出,在电场力的作用下,富含电荷的纺丝液突破其表面张力形成泰勒锥。在泰勒锥形成的过程中,溶剂瞬间蒸发,剩余的物质在对面的铝箔板上被收集[图1(b)]。撕取铝箔板上的样品,宏观上呈薄膜状[图1(c)]。通过SEM表征,发现纺丝薄膜内部呈现交错排列的纤维,且纤维间独立存在,无交联黏结[图1(d)]。

收集的纺丝薄膜经高温焙烧可以得到 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂。从图2可以看到焙烧前的样品和经600℃焙烧后的催化剂都呈现纤维状结构。从纤维的直径分布图发现,焙烧过程使得 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的平均直径从347 nm减小到202 nm。这是由于静电纺丝过程中助纺剂PVA在高温下分解以及二氧化硅前体经过焙烧脱水缩聚而导致的收缩^[17]。

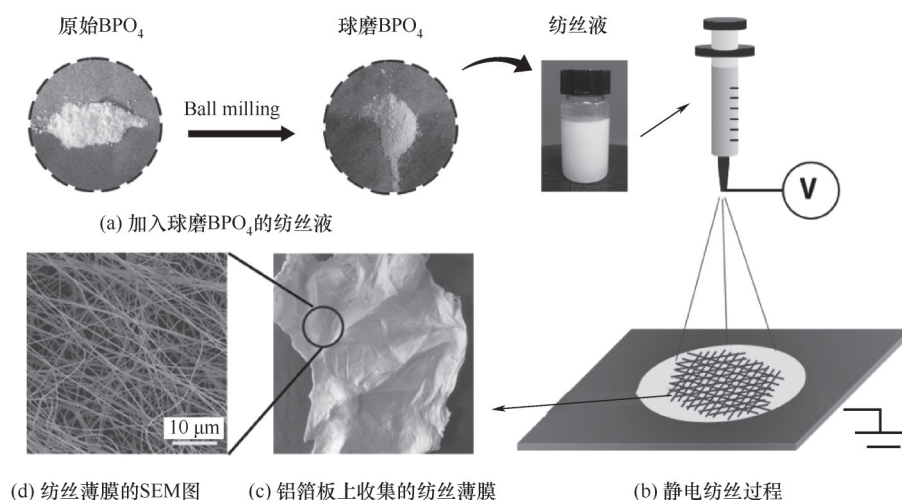


图1 纺丝薄膜的制备过程

Fig.1 The preparation process of spinning film

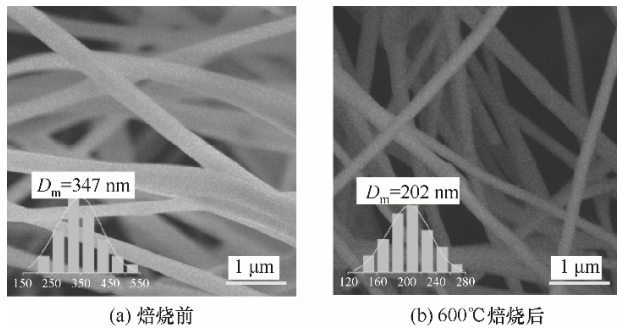


图2 BPO₄(7%)/SiO₂纤维状催化剂的SEM (包括纤维直径分布)照片

Fig.2 SEM images of BPO₄(7%)/SiO₂ nanofibrous catalyst (inset are fiber diameter distributions)

不同的焙烧温度会影响催化剂的表面化学结构,进而改变催化剂催化活性。在此,以3% BPO₄含量的纤维为研究对象。图3是焙烧前和不同焙烧温度的BPO₄(3%)/SiO₂纤维状催化剂的FT IR谱图。从图3中可以看出,未焙烧的样品在958 cm⁻¹处有明显的Si—OH弯曲振动峰^[37],经过焙烧后该吸收峰均消失。同时,还可以发现四个样品都在1350 cm⁻¹和866 cm⁻¹处有较明显的特征峰,可归属为BO₃和PO₄物种的振动峰^[38]。值得注意的是,在1620 cm⁻¹和1123 cm⁻¹附近,不同的焙烧温度下催化剂分别产生了蓝移和红移的现象。其中1620 cm⁻¹附近是P—O键的伸缩振动^[16]。随着焙烧温度的升高,P—O键所需振动的能量变低,P—O键能减弱^[39]。1081 cm⁻¹和1123 cm⁻¹附近的双肩峰为Si—O键的伸缩振动峰^[37]。随着焙烧温度的升高,Si—O键所需振动的能量变高,Si—O键能增强,SiO₂结构更加稳定。

活性组分的负载量同样是影响催化剂反应活

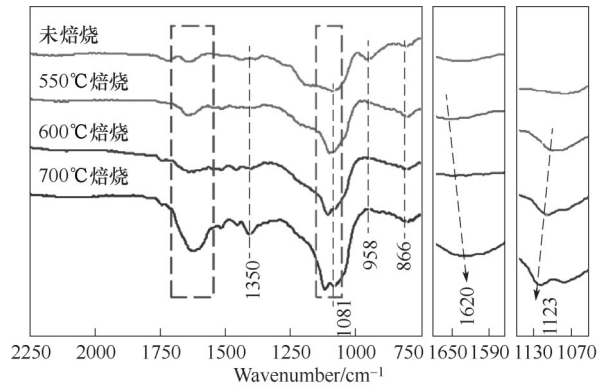


图3 未焙烧和不同焙烧温度的BPO₄(3%)/SiO₂纤维状催化剂的FT IR谱图

Fig.3 FT IR spectra of BPO₄(3%)/SiO₂ nanofibrous catalysts before calcined and at different calcination temperatures

性的一个重要因素。考虑到BPO₄的加入量过大会导致纤维可纺性的下降,在此,主要考察了BPO₄含量低于7%以及不含BPO₄的纤维状催化剂。图4是BPO₄负载量为0~7%的BPO₄/SiO₂纤维状催化剂的FT IR和XRD谱图。从FT IR谱图中可以发现,3415 cm⁻¹处可归于B—OH^[40]或Si—OH^[41]的特征吸收峰。与不同焙烧温度下的BPO₄(3%)/SiO₂纤维状催化剂的FT IR谱图类似,1642、1350、1250、866 cm⁻¹处分别归属于P—O化学键的伸缩振动、BO₃基团整体的骨架振动峰、B—O的伸缩振动峰和PO₄基团整体的骨架振动峰^[16]。这间接证实了催化剂中BPO₄的存在。同时在负载量较高时(5%、7%)还发现Si—O—B(940 cm⁻¹)的弯曲振动峰^[26]。从XRD谱图中可以看到当BPO₄负载量逐渐上升到5%和7%时,BPO₄/SiO₂纤维状催化剂中出现明显的BPO₄(101)和(112)晶面衍射峰^[34],这可能与BPO₄的结晶度随负

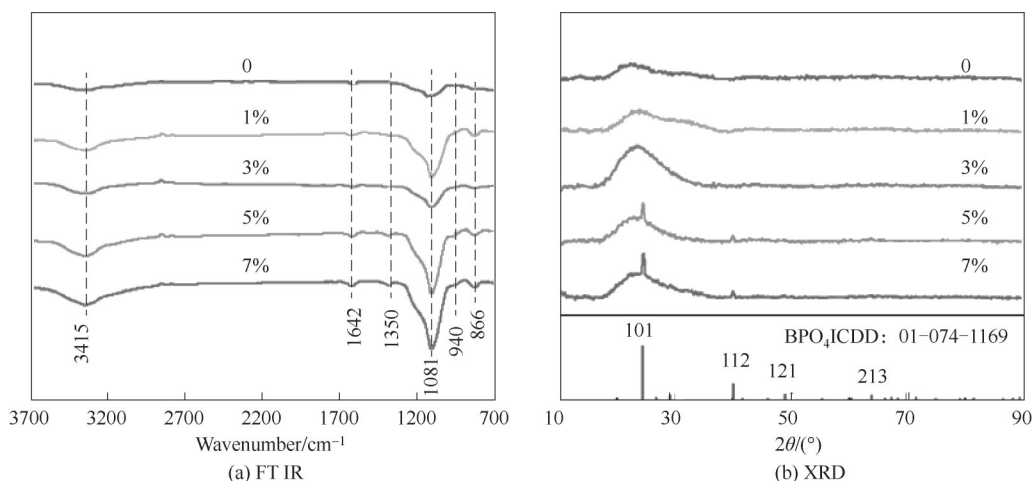


图4 不同BPO₄负载量的BPO₄/SiO₂纤维状催化剂的FT IR和XRD谱图

Fig.4 FT IR spectra and XRD patterns of BPO₄/SiO₂ nanofibrous catalysts with different BPO₄ loadings

载量的提高而增大有关。

2.2 ODHP 性能评价

图5是不同焙烧温度对 $BPO_4(3\%)/SiO_2$ 纤维状催化剂在ODHP中反应性能的影响。其中600℃焙烧后的催化剂反应活性优于550℃和700℃焙烧后的催化剂。当反应温度为490℃时,600℃焙烧后的催化剂丙烷转化率达到12.4%,丙烯的选择性达到80.0%。而550℃和700℃焙烧后的催化剂在丙烯选择性相近的情况下,丙烷的转化率分别只有2.6%和10.2%。值得指出的是,催化剂的焙烧温度为550℃时,反应温度为490℃时, CO_2 的选择性高达17.0%,且反应过程中的碳平衡接近100%。这是由于较低

的焙烧温度使得静电纺丝过程中助纺剂未完全烧尽。而当焙烧温度较高,如达到700℃时,结合FTIR结果的分析, SiO_2 结构更加密实,从而限制反应气与活性位点的接触,进而导致催化剂反应活性下降^[6]。根据以上实验结果,选定焙烧温度为600℃来制备后续催化剂。

图6是 BPO_4 负载量对纤维状催化剂反应性能的影响。可以看出在这些 BPO_4/SiO_2 纤维状催化剂上,丙烷转化率随反应温度变化的趋势基本相同;在相同反应温度下随着 BPO_4 负载量的增加,丙烷的转化率也随之增加。其中,在反应温度为490℃时, $BPO_4(7\%)/SiO_2$ 纤维状催化剂的丙烷转化率达到

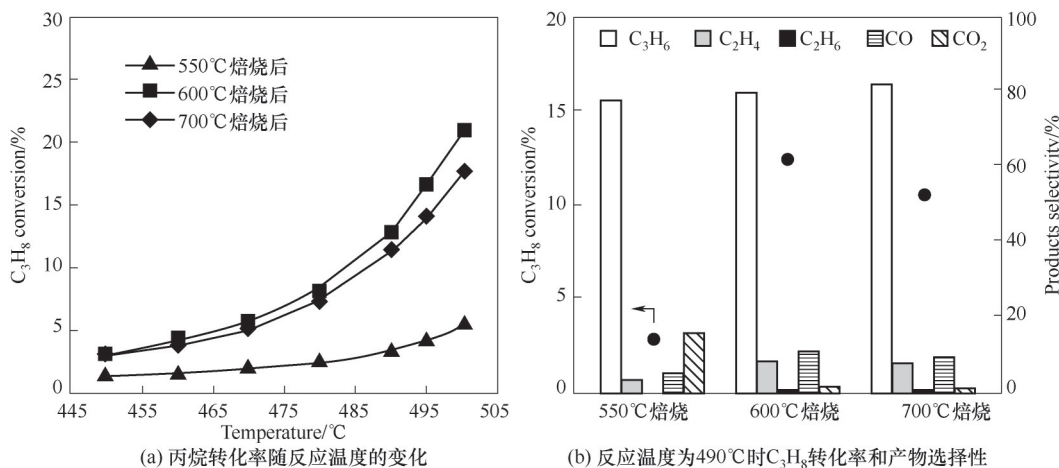


图5 经过不同温度焙烧的 $BPO_4(3\%)/SiO_2$ 的催化性能 (反应条件: 16.7%(体积分数) C_3H_8 , 25.0%(体积分数) O_2 , 58.3%(体积分数) N_2 ; $V_{总流量} = 12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.5 Catalytic performance of $BPO_4(3\%)/SiO_2$ nanofibrous catalysts calcined at different temperatures (reaction conditions: 16.7%(vol) C_3H_8 , 25.0%(vol) O_2 , 58.3%(vol) N_2 ; total flow rate $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

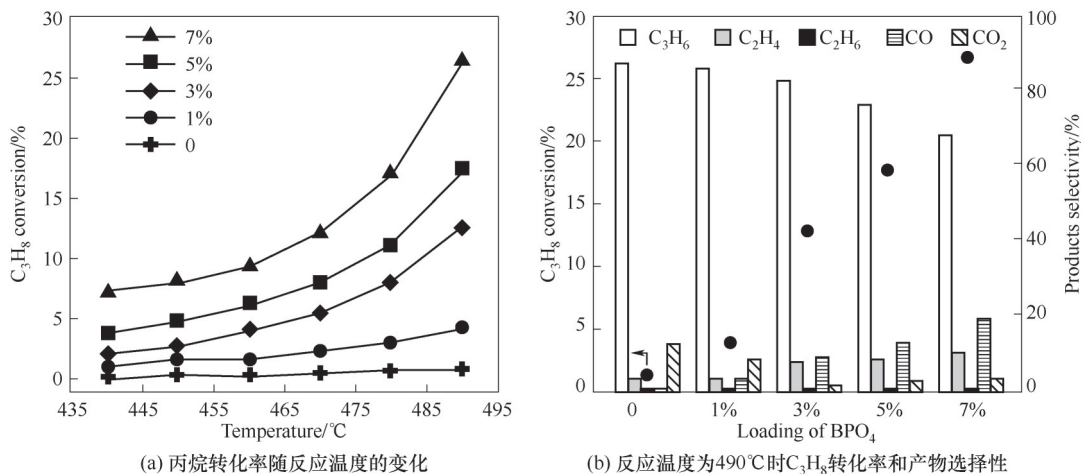


图6 不同 BPO_4 负载量的 BPO_4/SiO_2 纤维状催化剂的催化性能 (反应条件: 16.7%(体积分数) C_3H_8 , 25.0%(体积分数) O_2 , 58.3%(体积分数) N_2 ; $V_{总流量} = 12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.6 Catalytic performance of BPO_4/SiO_2 nanofibrous catalysts with different BPO_4 loadings (reaction conditions: 16.7%(vol) C_3H_8 , 25.0%(vol) O_2 , 58.3%(vol) N_2 ; total flow rate $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

26.8%。而不含 BPO_4 的 SiO_2 纤维状催化剂的丙烷转化率只有0.8%。同时在产物的选择性方面,含 BPO_4 催化剂上的双烯(丙烯+乙烯)选择性均超过90%,而不含 BPO_4 的 SiO_2 催化剂产物分布较为单一,只有丙烯和一氧化碳的产生。结合课题组前期报道的研究工作^[42]可知,催化剂中的 BPO_4 是ODHP中的有效活性组分。

为了探究 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂结构的作用,采用球磨的粉末状 BPO_4 作为催化剂做了对照实验。球磨的 BPO_4 用石英砂进行稀释,以保证总床层高度和 BPO_4 用量与 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂中 BPO_4 含量一致。图7是两种催化剂丙烷转化率和丙烯产率随反应温度变化的对比情况。可以发现在相同的反应条件下, $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂比 BPO_4 粉末状催化剂活性更高。例如,在反应温度为 480°C 时, $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的丙烷转化率达到17.0%,丙烯产率为13.0%;而 BPO_4 粉末状催化剂的丙烷转化率和丙烯产率分别仅为14.5%和12.4%。从以上实验结果发现 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂比 BPO_4 粉末状催化剂有更优异的催化性能。这可能是因为纤维状结构的催化剂上有更多暴露的活性位点^[23]。

实验中通过 480°C 的持续反应活性测试评估了 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的稳定性,结果如图8所示。在500 min内,丙烷的转化率稳定在约14.8%,丙烯和乙烯的选择性分别稳定在约79.1%和约7.7%。反应结束后, $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的质量保持不变。根据以上稳定性测试结果,可以说明 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂具有较好的稳定性,根据图4红外表征的数据可以推断这是由于焙烧过程中硅羟基与

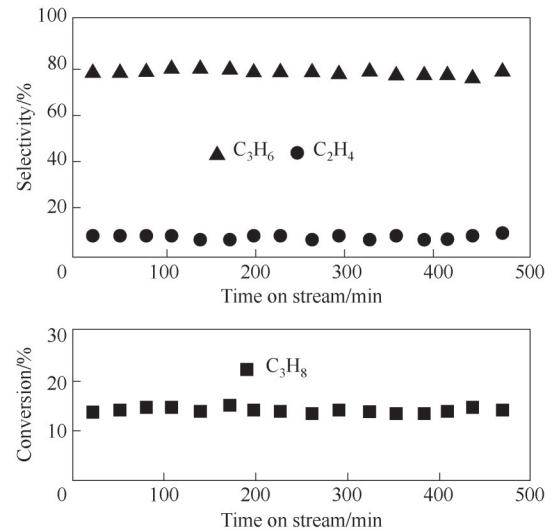


图8 480°C 下 $\text{BPO}_4(7\%)/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂的稳定性测试(反应条件:反应气,16.7% C_3H_8 , 25.0% O_2 , 58.3% N_2 ; $V_{\text{总流量}} = 12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.8 Catalytic stability tests over $\text{BPO}_4(7\%)/\text{SiO}_2$ nanofibrous catalyst at 480°C (reaction conditions: gas feed, 16.7% C_3H_8 , 25.0% O_2 , 58.3% N_2 ; total flow rate $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

硼羟基缩合形成硅氧硼键,从而使 BPO_4 锚定在二氧化硅载体中^[26,43]。

3 结论

采用静电纺丝法制备出高温焙烧后具有纤维状结构的 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂,并研究了该催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的应用,为更好地提高硼基催化剂的催化性能提供了一种催化剂制备策略。通过FT IR和XRD表征证实了催化剂中 BPO_4 的存在,并通过SEM表征观察到 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂的一维

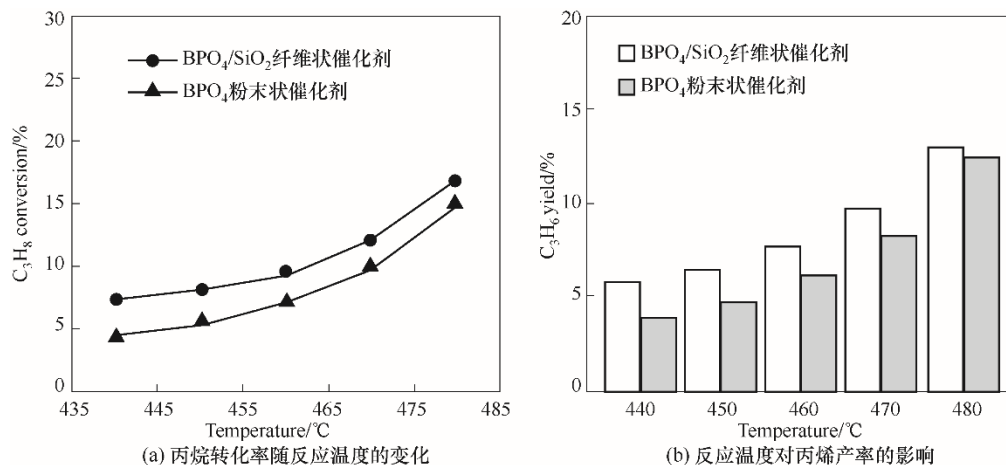


图7 $\text{BPO}_4(7\%)/\text{SiO}_2$ 纤维状和 BPO_4 体相催化剂性能比较(反应条件:16.7% C_3H_8 , 25.0% O_2 , 58.3% N_2 ; $V_{\text{总流量}} = 12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.7 Comparison of the catalytic property of $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ nanofibrous catalyst and the bulk BPO_4 catalyst (reaction conditions: 16.7% C_3H_8 , 25.0% O_2 , 58.3% N_2 ; total flow rate $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)

纤维结构。考察了不同的焙烧温度和 BPO_4 负载量下催化剂的ODHP性能,发现当 BPO_4 负载量为7%时,600℃焙烧后的催化剂表现出了最佳的催化活性,480℃下反应500 min,丙烷转化率约为14.8%,丙烯和乙烯的选择性分别达到约79.1%和约7.7%。此外,通过对 $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ 纤维状催化剂与相同 BPO_4 用量的粉末状 BPO_4 催化剂进行对比,发现纤维状催化剂具有更佳的催化活性,这源于一维结构催化剂具有较好的暴露活性位点的能力。

参考文献

- [1] Sattler J J, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [2] Sheng J, Yan B, Lu W D, et al. Oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins on metal-free catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(2): 1438–1468.
- [3] 戴伟, 罗晴, 王定博. 烯烃转化生产丙烯的研究进展[J]. *石油化工*, 2008, **37**(5): 425–433.
Dai W, Luo Q, Wang D B. Review of propylene production through olefins conversion[J]. *Petrochemical Technology*, 2008, **37**(5): 425–433.
- [4] 林少波, 单玉领, 隋志军, 等. 氧对丙烷脱氢反应体系影响的热力学分析[J]. *化工进展*, 2015, **34**(4): 970–975, 1006.
Lin S B, Shan Y L, Sui Z J, et al. Thermodynamic analysis of effects of oxygen addition on dehydrogenation of propane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, **34**(4): 970–975, 1006.
- [5] Shi L, Wang Y, Yan B, et al. Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2018, **54**(78): 10936–10946.
- [6] 张海娟, 高杰, 张浩楠, 等. 低碳烷烃深加工制烯烃技术的研究进展[J]. *石油化工*, 2016, **45**(12): 1411–1419.
Zhang H J, Gao J, Zhang H N, et al. Progresses in processes and catalysts for dehydrogenation of light paraffins to olefins[J]. *Petrochemical Technology*, 2016, **45**(12): 1411–1419.
- [7] Cavani F, Ballarini N, Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: how far from commercial implementation? [J]. *Catalysis Today*, 2007, **127**(1/2/3/4): 113–131.
- [8] De León M A, De Los Santos C, Latrónica L, et al. High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr–Al pillared clay[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **241**: 336–343.
- [9] Grant J T, Carrero C A, Goettl F, et al. Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts[J]. *Science*, 2016, **354**(6319): 1570–1573.
- [10] Tian J S, Tan J Q, Xu M L, et al. Propane oxidative dehydrogenation over highly selective hexagonal boron nitride catalysts: the role of oxidative coupling of methyl[J]. *Science Advances*, 2019, **5**(3): eaav8063.
- [11] Zhang X Y, You R, Wei Z Y, et al. Radical chemistry and reaction mechanisms of propane oxidative dehydrogenation over hexagonal boron nitride catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(21): 8042–8046.
- [12] Venegas J M, Zhang Z S, Agbi T O, et al. Why boron nitride is such a selective catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(38): 16527–16535.
- [13] Shi L, Yan B, Shao D, et al. Selective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a hydroxylated boron nitride catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, **38**(2): 389–395.
- [14] Zhou Y L, Lin J, Li L, et al. Enhanced performance of boron nitride catalysts with induction period for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, **365**: 14–23.
- [15] Si C W, Lian Z, Olanrele S O, et al. Revealing the origin of the reactivity of metal-free boron nitride catalysts in oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **519**: 146241.
- [16] Lu W D, Gao X Q, Wang Q G, et al. Ordered macroporous boron phosphate crystals as metal-free catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41**(12): 1837–1845.
- [17] Xue J J, Wu T, Dai Y Q, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(8): 5298–5415.
- [18] Dai Y Q, Liu W Y, Formo E, et al. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**(3): 326–338.
- [19] Yang G, Li X L, He Y, et al. From nano to micro to macro: Electrospun hierarchically structured polymeric fibers for biomedical applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, **81**: 80–113.
- [20] 丁春立, 林帝出, 王德武, 等. 电纺及疏水改性制备CA/SiNPs–FAS超疏水复合膜及膜蒸馏脱盐研究[J]. *化工学报*, 2018, **69**(4): 1774–1782.
Ding C L, Lin D C, Wang D W, et al. Preparation of superhydrophobic CA/SiNPs–FAS electrospun nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(4): 1774–1782.
- [21] 何璐铭, 辛忠, 高文莉, 等. 静电纺丝法制备高活性多孔Ni/SiO₂甲烷化催化剂[J]. *化工学报*, 2020, **71**(11): 5007–5015.
He L M, Xin Z, Gao W L, et al. Highly efficient porous Ni/SiO₂ catalysts prepared by electrospinning method for CO methanation [J]. *CIESC Journal*, 2020, **71**(11): 5007–5015.
- [22] Liu G, Zhang T D, Feng Y, et al. Sandwich-structured polymers with electrospun boron nitrides layers as high-temperature energy storage dielectrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**: 124443.
- [23] Li S, Cui Z M, Li D M, et al. Hierarchically structured electrospinning nanofibers for catalysis and energy storage[J]. *Composites Communications*, 2019, **13**: 1–11.
- [24] Kang H G, Zhu Y H, Yang X L, et al. A novel catalyst based on electrospun silver-doped silica fibers with ribbon morphology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **341**(2): 303–310.
- [25] Zhu Y F, Ikoma T, Hanagata N, et al. Rattle-type Fe₃O₄@SiO₂ hollow mesoporous spheres as carriers for drug delivery[J]. *Small*, 2010, **6**(3): 471–478.

- [26] Yan B, Lu W D, Sheng J, et al. Electrospinning synthesis of porous boron-doped silica nanofibers for oxidative dehydrogenation of light alkanes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, **42**(10): 1782–1789.
- [27] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, et al. Atomic structure of graphene on SiO₂[J]. Nano Letters, 2007, **7**(6): 1643–1648.
- [28] Li X, Zhi C Y, Hanagata N, et al. Boron nitride nanotubes functionalized with mesoporous silica for intracellular delivery of chemotherapy drugs[J]. Chemical Communications, 2013, **49**(66): 7337–7339.
- [29] Feng S N, Zhang H J, Xu S, et al. Folate-conjugated, mesoporous silica functionalized boron nitride nanospheres for targeted delivery of doxorubicin[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, **96**: 552–560.
- [30] Lu W D, Wang D Q, Zhao Z C, et al. Supported boron oxide catalysts for selective and low-temperature oxidative dehydrogenation of propane[J]. ACS Catalysis, 2019, **9**(9): 8263–8270.
- [31] Wang Y, Li W C, Zhou Y X, et al. Boron nitride wash-coated cordierite monolithic catalyst showing high selectivity and productivity for oxidative dehydrogenation of propane[J]. Catalysis Today, 2020, **339**: 62–66.
- [32] Zhou Y X, Wang Y, Lu W D, et al. A high propylene productivity over B₂O₃/SiO₂@honeycomb cordierite catalyst for oxidative dehydrogenation of propane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, **28**(11): 2778–2784.
- [33] Sun G X, Bi J Q, Wang W L, et al. Enhancing mechanical properties of fused silica composites by introducing well-dispersed boron nitride nanosheets[J]. Ceramics International, 2018, **44**(5): 5002–5009.
- [34] Li D, Zhang C R, Li B, et al. Preparation and mechanical properties of unidirectional boron nitride fibre reinforced silica matrix composites[J]. Materials & Design, 2012, **34**: 401–405.
- [35] Namba S, Takagaki A, Jimura K, et al. Effects of ball-milling treatment on physicochemical properties and solid base activity of hexagonal boron nitrides[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, **9**(2): 302–309.
- [36] Lee D, Lee B, Park K H, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling[J]. Nano Letters, 2015, **15**(2): 1238–1244.
- [37] Chang M J, Cui W N, Liu J. Facile preparation of porous inorganic SiO₂ nanofibrous membrane by electrospinning method[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, **2017**: 1–8.
- [38] Otomo R, Yamaguchi C, Iwaisako D, et al. Selective dehydration of 1, 2-propanediol to propanal over boron phosphate catalyst in the presence of steam[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(3): 3027–3033.
- [39] Wu Y J, Xu Y Z, Wang D J, et al. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, **91**(5): 2869–2875.
- [40] Wu F, He L, Li W C, et al. Highly dispersed boron-nitride/CuO_x-supported Au nanoparticles for catalytic CO oxidation at low temperatures[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, **42**(3): 388–395.
- [41] Qiu B, Jiang F, Lu W D, et al. Oxidative dehydrogenation of propane using layered borosilicate zeolite as the active and selective catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2020, **385**: 176–182.
- [42] Shi L, Wang D Q, Song W, et al. Edge-hydroxylated boron nitride for oxidative dehydrogenation of propane to propylene[J]. ChemCatChem, 2017, **9**(10): 1720.
- [43] Belgamwar R, Rankin A G M, Maity A, et al. Boron nitride and oxide supported on dendritic fibrous nanosilica for catalytic oxidative dehydrogenation of propane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(43): 16124–16135.