

碳中和背景下甲烷高值转化路径分析

赖利娜^{1,2#}, 鲍蕴心^{3#}, 王一鸣⁴, 范杰³

- (1. 杭州电子科技大学法学院, 杭州 310018;
2. 杭州电子科技大学知识产权研究院, 杭州 310018;
3. 全省高值化学品低碳合成重点实验室, 浙江大学化学系, 杭州 310027;
4. 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 苏州 215163)

摘要 甲烷作为一种重要化工原料, 具有储量大、成本低及可再生的特点. 在当前碳中和及净零碳排放的背景下, 探索甲烷高值化学品转化的可行路径, 如转化为氢气、甲醇、烯烃、芳烃和燃料等, 是甲烷资源化利用的重要方向. 开发温和反应条件、低能耗且经济友好的高值转化路线, 以实现甲烷中碳(C)原子和氢(H)原子的高效利用一直是研究热点. 本文综合评述了近年来甲烷转化为高值化学品的研究进展, 并对热催化中不同转化路径的相关文献和专利进行了计量学分析, 在此基础上展望了甲烷转化未来面临的挑战和前景.

关键词 气候变化; 碳中和; 甲烷转化; 热催化; 高值化学品

中图分类号 O614 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250122

Analysis of High Value Methane Conversion Pathways in the Context of Carbon Neutrality

LAI Lina^{1,2#}, BAO Yunxin^{3#}, WANG Yiming^{4*}, FAN Jie^{3*}

- (1. School of Law, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;
2. Institute of Intellectual Property, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;
3. Zhejiang Key Laboratory of Low-carbon Synthesis of Value-added Chemicals,
Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
4. Patent Examination Cooperation (Jiangsu) Center of the Patent Office,
China National Intellectual Property Administration (CNIPA), Suzhou 215163, China)

Abstract As a pivotal chemical feedstock, methane is characterized by its abundant reserves, cost-effectiveness, and renewability. In the context of global carbon neutrality and net-zero emission initiatives, developing high-value conversion pathways for methane, such as hydrogen production, methanol synthesis, olefin/aromatic generation, and clean fuel manufacturing, has emerged as a strategic approach to maximize its utilization potential. Significant research efforts have been directed toward establishing energy-efficient and economically viable conversion systems to maximize the utilization efficiency of its carbon and hydrogen atoms. This review systematically examines recent advancements in methane conversion technologies for high-value chemical synthesis, and conducts a statistical analysis of relevant literature and patents on different conversion pathways based on thermal catalysis. With these

收稿日期: 2025-04-23. 网络首发日期: 2025-06-24.

联系人简介: 范杰, 男, 博士, 教授, 主要从事C₁化学多相催化方面的研究. E-mail: jfan@zju.edu.cn

王一鸣, 男, 硕士, 专利审查员, 知识产权师, 主要从事化学领域发明专利的实质审查. E-mail: 506275236@qq.com

基金项目: 国家社会科学基金后期资助项目(批准号: 24FFXB056)、浙江省教育厅科研项目(批准号: Y202455057)和国家自然科学基金(批准号: 92045301, 91845203)资助.

Supported by the National Social Science Post Foundation of China(No.24FFXB056), the Education Research Project of Zhejiang Provincial Department, China(No.Y202455057) and the National Natural Science Foundation of China(Nos.92045301, 91845203).

共同第一作者.

foundational assessments, the future challenges and prospects of methane conversion are prospected.

Keywords Climate change; Carbon neutrality; Methane conversion; Thermal catalysis; High value chemical

近年来,全球变暖等气候变化问题日益严峻,研究表明,人类活动排放的二氧化碳及其它温室气体是导致全球气温上升的主要原因,二氧化碳总排放量与全球气候响应之间存在近似线性关系,碳排放问题已成为全球共同面临的重大挑战^[1]. 联合国政府间气候变化专门委员会的统计模型分析表明,每吨二氧化碳对全球变暖的贡献大致相同^[2](图1). 因此,为了实现全球温升目标,必须将碳排放总量严格限定在特定范围,并在未来某一时刻实现全球净排放量为零. 实现净零排放并不意味着彻底禁止使用化石资源,而是要求全球温室气体的排放相较2020年减少90%,从而将全球温升限制在1.5 °C以内^[3]. 随着碳中和及净零碳排放目标的提出,可再生能源的需求迅速增长,全球能源体系正加速向低碳化、无碳化与低污染方向转型,进入第三次能源变革阶段^[4].

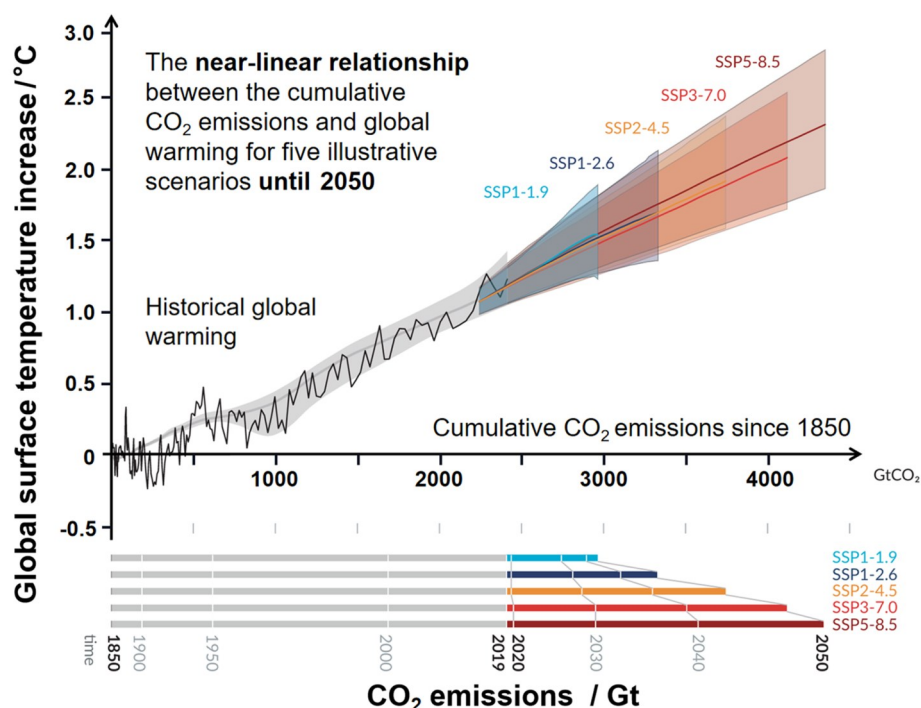


Fig. 1 Near-linear relationship between cumulative CO₂ emissions and the increase in global surface temperature^[2]

Adoped from Ref. [2]. Open access.

为了应对气候变化,国际社会先后通过多项具有法律约束力的公约,其中《联合国气候变化框架公约》、《京都议定书》和《巴黎协定》被广泛认为是当前最重要的全球性气候协议. 作为全球碳排放量较大的国家之一,中国积极响应《巴黎协定》及国际社会的气候治理倡议,将碳达峰与碳中和目标纳入国家“十四五”规划及2035年远景目标纲要,2020年9月22日,中国在第七十五届联合国大会上正式提出,将力争于2030年前实现二氧化碳排放达峰,并争取于2060年前实现碳中和.

工业过程的脱碳已成为当前工业可持续发展的重大挑战. 现阶段水泥、钢铁、合成氨及乙烯为代表的石油化工产业是二氧化碳排放的主要来源. 发展绿色碳科学、提高碳资源利用效率以及实现碳资源的有效利用,是降低二氧化碳净排放的关键路径,包括碳汇在内的脱碳手段,以及碳循环、碳捕集与封存(Carbon capture, Utilization and Storage, CCUS)等技术,将在实现碳中和的目标中发挥核心作用.

目前,受经济持续增长的驱动,传统化石能源向太阳能、风能、生物质能等新兴清洁能源的转型在短期内尚难全面实现. 因此,亟需开发兼具经济可行性与环境可持续性的能源解决方案,以提高可再生能源的利用效率,推动能源系统的低碳化与可持续发展进程^[5].

在实现碳中和目标的进程中,优化能源结构是关键环节之一. 基于全球能源市场模型对过去数十

年能源结构的统计分析及未来趋势预测结果显示,以煤碳和石油为代表的传统化石能源使用比例显著下降,可再生(非化石)能源的占比持续上升,此变化方向与《巴黎协定》所设定的目标相契合(图2)^[6].然而,在能源转型的过程中,受经济成本、环境效益及技术可行性等多重因素的制约,能源供需之间的结构性缺口在短期内仍难以完全消除.在此背景下,甲烷能源(如天然气、页岩气、沼气及可燃冰等)的开发与高效利用,对于保障能源结构平稳过渡、提升能源系统灵活性具有重要意义.

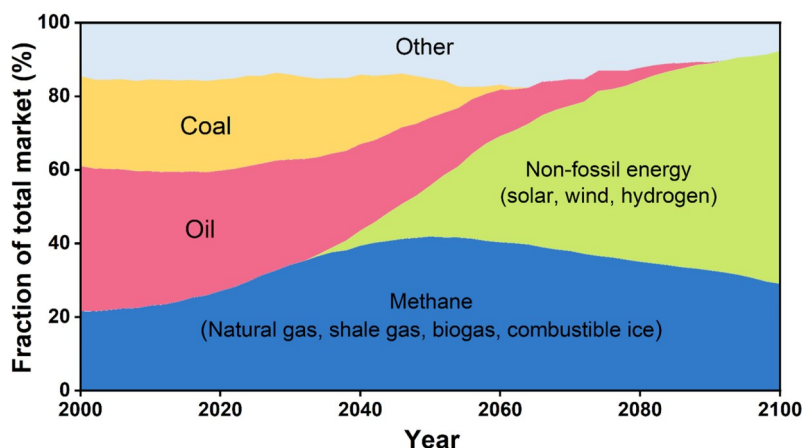


Fig. 2 Projection of the energy mix

甲烷是一种重要的碳基能源,其通过特定路径转化为高价值化学品,可显著降低传统煤基和石油基化工产品的碳排放量.与煤炭和石油相比,甲烷具有资源分布广泛、价格相对低廉、燃烧过程更为清洁等优势,近年来其消费量持续增长,展现出良好的应用前景和产业延展性.随着全球能源结构不断优化,甲烷资源在合成氨、乙烯等基础化工品生产中的战略地位日益凸显.从绿色化工发展的角度来看,石油化工向天然气化工的转型已成为当前产业升级的关键方向,构建以甲烷为原料的大宗化学品生产体系,是实现能源系统低碳化与清洁化转型的核心路径之一.

为此,本文基于现有代表性研究成果,综合分析甲烷转化为高附加值化学品的相关文献与专利进展,力求从多维视角厘清关键技术脉络,明确研究方向,为后续理论突破与工程转化提供参考依据.

1 甲烷转化面临的挑战

甲烷具有热值高、成本低、安全无毒等优点,是碳基化学品、合成氨和氢气制备的重要原料之一.与煤炭、石油等传统化石燃料相比,甲烷在燃烧过程中更为充分,主要产物为水和二氧化碳;此外,甲烷还可以通过生物发酵等再生途径获得,有助于缓解对不可再生资源的依赖,符合绿色低碳发展的战略需求.在催化转化过程中,甲烷不仅可生成甲醇、乙烯等基础化工原料,其产物也因更易储运,展现出良好的经济可行性与产业化应用前景.

尽管甲烷作为清洁能源具有广阔的应用前景,其高效转化仍面临诸多技术挑战.甲烷分子结构简单、化学性质极为稳定,其C—H键的平均解离能(ΔH)高达440 kJ/mol,通常需要输入大量的能量或较高的反应温度,将甲烷直接转化为高附加值的目标产物是化学领域的一大挑战,这项工作也被称为是21世纪催化甚至化学领域的“圣杯”反应^[7].甲烷转化的关键是中间体甲基自由基,其具有反应活性高、寿命短的特点,在高温和氧气存在下的反应难以控制.由于其氧化过程更易进行,甲基自由基倾向于形成CO_x等副产物,自由基气相偶联C₂产物收率存在理论上限.因此,C—C键可控偶联被认为是当前甲烷转化领域最具挑战性的科学问题之一,也是实现碳基能源高效利用及其工业化转化的核心技术路径之一(图3).

尽管甲烷的高效转化存在较大的热力学与动力学障碍,近几十年来,研究者仍然持续探索高效活化甲烷的新方法^[4].热催化、电催化、光催化等方法持续取得进展,旨在实现温和条件下的高选择性转化,同时缓解催化剂易失活等问题.在甲烷催化反应中,反应物的有效吸附、中间体的稳定性以及产物的及时脱附是决定催化体系整体活性与选择性的关键因素.传统热催化体系多采用金属基非均相或

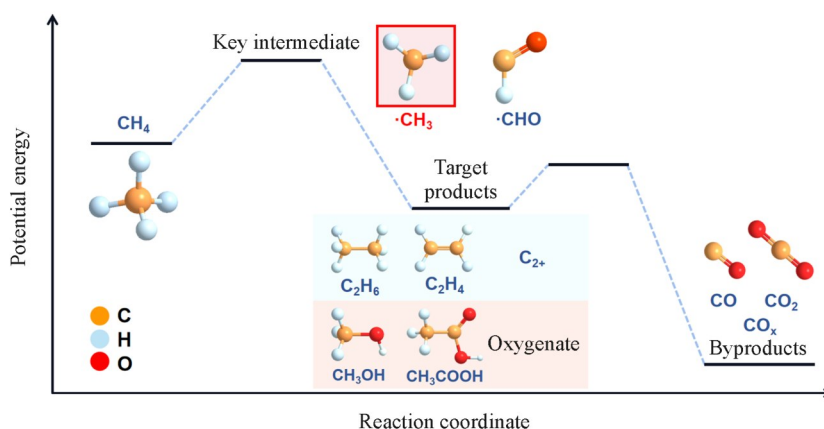


Fig. 3 Diagram of methane conversion steps

均相催化剂, 通过降低反应活化能, 实现对目标产物的选择性合成.

从原子经济性角度出发, 甲烷转化过程应尽可能保留其C与H原子, 用于制备高值化学品, 如氢气(含间接产物氨气)、甲醇、乙烯、芳烃及燃料等. 在当前化工产业绿色低碳转型背景下, 实现甲烷的高效转化与脱碳利用, 已成为基础研究与工业应用协同发展的核心方向. 受限于经济可行性, 部分技术路线尚难以实现大规模工业化应用. 因此, 开展系统的技术性能评估与经济成本预测, 综合比较不同路径的理论效率与实际可行性, 具有重要的指导意义.

2 甲烷转化技术研究概况

回顾近50年来甲烷转化领域的研究进展, 可清晰观察到该方向在学术与产业层面的显著演化趋势. 以(Methane Or CH₄ Or Natural Gas) AND convers*为关键词, 在Web of Science数据库中检索相关文献[图4(A)]; 以Methane AND conversion为关键词, 在CAS Scifinder数据库中开展文献计量分析

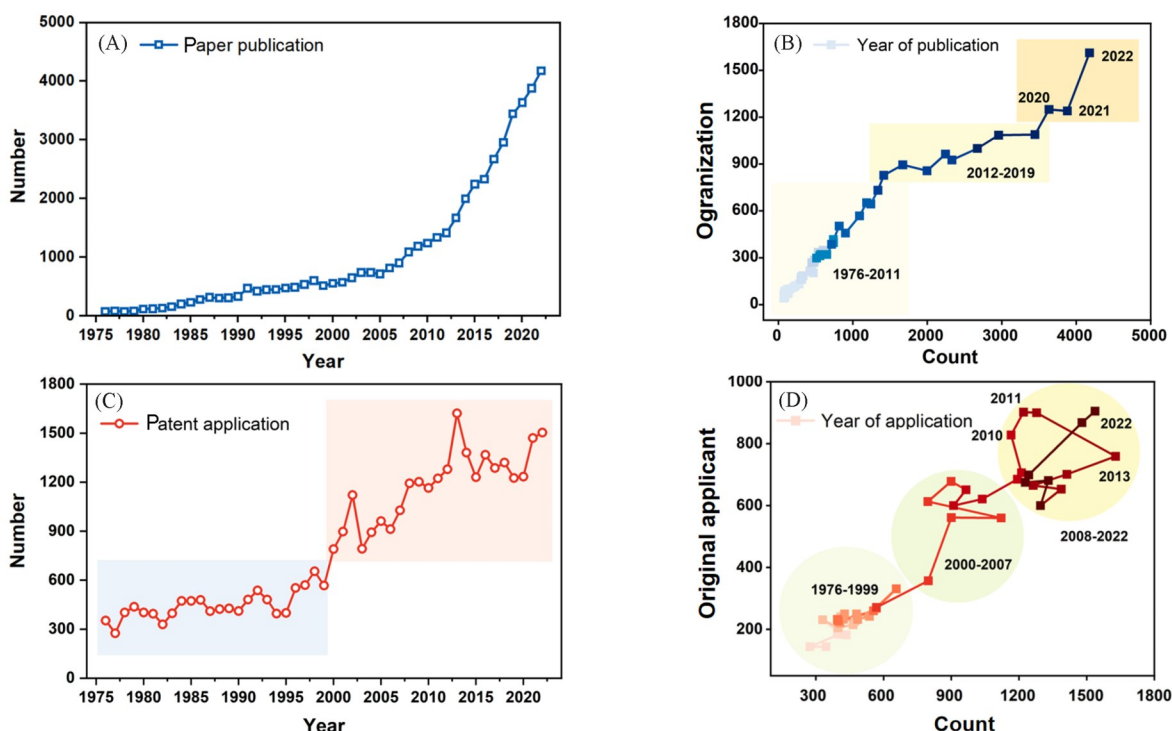


Fig. 4 SCI-indexed journal articles(A), life cycle analysis of organizations publishing papers(B), worldwide patent applications(C), life cycle analysis of global patents in the field of methane conversion in the past 50 years(D)

[图4(B)]; 并以(甲烷 5D 转化)/main 为检索式, 在 Himmpat 全球专利数据库中进行专利检索[图4(C)和(D)]. 因为专利申请公开周期的问题, 专利申请日至公开日之间存在法定的6~18个月(视专利类型而定)的滞后期, 导致近两年的部分申请数据尚未进入公开数据库, 因此本文仅讨论2022年前的专利申请情况. 文献计量结果显示, 自20世纪70年代以来, 甲烷转化研究热度持续上升, 尤其近20年间, 相关论文发表数量呈现快速增长, 反映出学术界对该方向持续增强的关注度. 具体来看, 2012年以前, 论文的发表数量与机构数量呈现同步快速增长态势, 2012~2019年间, 文章发表数量增速远大于科研机构数量增速, 2019年后, 二者再次进入高速增长阶段[图4(B)]. 与此同时, 工业界在甲烷转化技术领域的研发活动也呈现阶段性特征: 2000年前, 甲烷转化相关技术专利申请数量整体处于平稳增长态势; 2000年后, 随着全球能源格局的调整与新型资源的开发利用, 甲烷转化相关专利数量显著上升.

论文发表量与专利申请量的交叉分析结果显示, 两者增长趋势并不完全一致. 学术论文整体呈现稳定增长态势, 表明基础研究的逐步深入; 而专利申请更受到政策导向、经济周期等社会因素影响, 年度波动较为明显. 特别是在2000年以前, 专利申请数量显著高于同期论文发表数量, 说明在学术界尚未广泛关注之前, 工业界已率先对甲烷转化开展了系统性探索. 2000年前后, 受页岩气革命的影响, 甲烷转化的工业化进程出现阶段性小高峰. 进入2010年后, 基础研究迅猛发展, 学术论文数量远超同期专利申请数量, 表明甲烷转化已成为全球范围内的前沿研究热点.

值得指出的是, 甲烷转化技术的产业化发展高度依赖于全球能源结构的演变过程. 全球能源结构的每一次阶段性转型, 都直观地体现在专利申请数量中. 从历史视角分析, 20世纪70年代的石油危机以及21世纪初的页岩气革命, 是推动能源结构转型的两个关键节点. 在石油危机发生前, 石油作为主导能源, 其产量与消费量均处于快速增长阶段. 而危机爆发后, 主要能源消费国被迫加快天然气、新能源等替代能源的开发与利用, 同时大力推进节能技术与新油田勘探. 经过长期技术积累, 美国率先实现页岩气的大规模商业化开发, 显著降低了天然气价格, 进而提升了制造业竞争力, 并在全球范围内重塑了能源格局. 专利数据进一步验证了这一趋势: 自2000年以来, 甲烷转化相关专利申请数量呈现跃升态势.

如图4(C)所示, 全球范围内甲烷转化技术自2000年起进入加速发展阶段, 2008~2022年成为该领域研究最为活跃的高峰期. 结合同期论文发表数量的持续增长趋势, 可进一步判断该领域在基础研究与技术应用两个层面均具备较强的创新活力与研发动力, 预计未来专利申请数量仍将保持增长态势.

3 甲烷转化高值化学品

甲烷作为一种重要的含氢碳源, 其资源化利用主要包括对H原子的高效转化(制氢气、制氨气)和对C原子的高效转化(制甲醇、烯烃、汽油等)(图5). 根据转化路径的差异, 甲烷的催化转化可大致分为间接转化和直接转化两条路线, 以下将围绕各类化学品的不同转化方式展开分析. 通过对甲烷转化

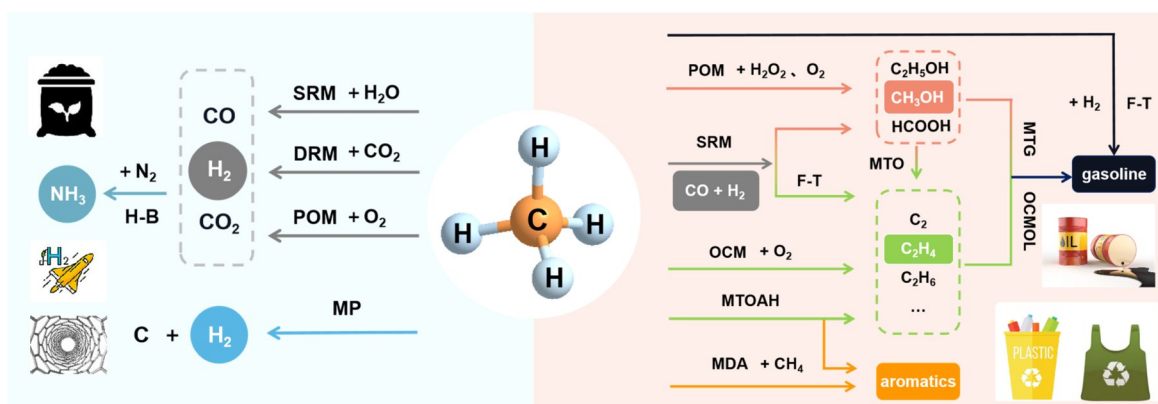


Fig. 5 Routes for the conversion of methane to high-value chemicals

领域各技术分支的统计分析可知,当前甲烷的利用主要集中于氢原子的利用,即甲烷制氢与合成氨工艺相关路线,二者在甲烷整体转化产物中约占80%(图6)。相较之下,对碳原子的利用则集中在甲烷制甲醇以及甲烷制烯烃等工艺路线。其中,甲醇主要由间接路线制得,是连接基础原料与高附加值产品的重要平台化合物。若要实现天然气化工对传统石油化工的替代升级,提升碳原子的高效利用水平将成为关键突破口。

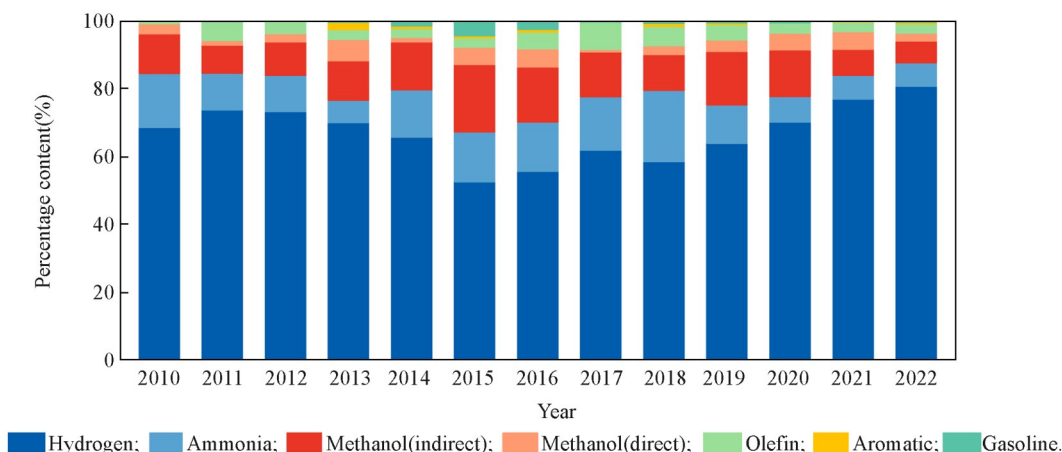


Fig. 6 Distribution of the number of patents in each technology branch in the field of methane conversion

甲醇作为重要的化工原料、储氢介质,在甲烷向高值化学品转化过程中具有战略意义。然而,现有间接转化工艺路线存在流程复杂、能耗大、生产成本高等技术瓶颈。而乙烯作为世界上产量最大的化学品之一,被誉为“石化之母”,其产量是衡量一个国家石油化工发展水平的重要指标,长期受到学术界和工业界的广泛关注。基于此,本文选取甲烷转化制氢与甲烷制烯烃两大关键领域展开系统分析。

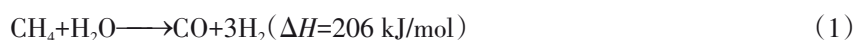
3.1 甲烷转化制氢

目前,全球超过81%的氢气产量依赖于煤碳、石油及天然气等传统化石能源,其中超过50%是来源于天然气制取。基于相对低廉的原料成本和更为成熟的工业技术,天然气制氢已经成为当前主流的制氢工艺^[8]。近年来,绿色制氢路径受到广泛关注,已开发出包括电解、热化学、生物、光催化、光电化学等多种新兴技术。其中,质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)和固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)等技术因具备较高的能量转换效率及良好的系统集成潜力,展现出广阔的应用前景。然而,受限于电解槽构造成本和可再生能源价格尚未大幅下降,当前水电解制氢在经济性方面仍难以与以甲烷为原料的热催化制氢方式竞争。

目前,以天然气为原料的工业制氢方法主要包括两类:(1)通过甲烷重整制合成气制氢;(2)催化热解制氢。

3.1.1 甲烷重整制灰氢 甲烷重整制合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)路径主要分为甲烷蒸汽重整(Steam Reforming of Methane, SRM)、干气重整(Dry Reforming of Methane, DRM)、自热重整(Autothermal Reforming Reaction of Methane, ARM)与甲烷部分氧化(Partial Oxidation of Methane, POM)。在上在述路径中,经重整得到的合成气可进一步经由费托合成、甲醇制烯烃等技术制备为氨、甲醇、甲酸、醋酸、二甲醚、碳酸二甲酯甚至汽油、柴油等终端高值化学品。

传统的天然气蒸汽重整制氢技术自1926年起被广泛工业应用,反应方程式如下:



SRM面临的问题主要是:(1)形成积碳致使催化剂迅速失活;(2)反应高吸热,能量效率低,需要具有高热稳定性的反应器材料。

目前研究人员的主要解决途径是通过掺杂其它金属或添加金属氧化物载体来修饰 Ni 基催化剂, 从而降低反应所需的温度, 并抑制反应过程中积碳的形成. Bengaard 等^[9]报道的 Au/Ni 双金属催化剂相较于纯 Ni 基催化剂表现出更强的抗积碳能力. Roh 等^[10]发现将高分散的 Ni 颗粒(尺寸小于 3 nm)负载在 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 载体上, 在 600 °C 条件下实现了高甲烷转化率, 相比传统 700 °C 以上的甲烷蒸汽重整反应条件, 其具备更佳能效.

由吸附剂改性的甲烷蒸汽重整(Sorbent-Enhanced Steam Reforming of Methane, SE-SRM)是另一种有效活化甲烷制备高纯氢的方法^[11], 将 SRM 与 WGS(水煤气变换反应)以及 CO₂ 萃取反应同时进行, 可以在较低的温度下运行, 从而抑制积碳与烧结问题. 同时降低投资与运营成本, 具有良好的工业化应用前景.

在所有的甲烷重整途径中, 干气重整有着最为经济的运行成本和环境友好的特点. 甲烷干气重整主反应也是强吸热的反应, 因此需要较高的反应温度(>640 °C), DRM 和 SRM 面临着同样的催化剂高温积碳失活问题. Wei 等^[12]报道的 0.6% Ir/CeO_{2-x} 催化剂实现了 700 °C 下 72% 的甲烷转化率以及 82% 的二氧化碳转化率.

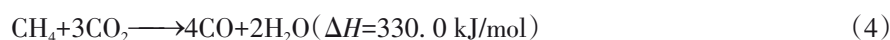


化学链甲烷干气重整技术(Cheical Looping Dry Reforming of Methane, CL-DRM)通过储氧材料的两步分离转化, 显著提升了反应的经济性, 有望在未来实现大规模商业化. 北京大学 Ma 课题组和大连理工大学 Shi 课题组^[13]首次在 CL-DRM 反应中使用碳化钼作为储氧载体, 构筑的新型 Ni-(α-MoC)/Al₂O₃ 催化剂表现出优异的合成气转化性能. Zhang 等^[14]合成了 Fe/Ce 氧载体, 实现更高的甲烷转化率、CO 选择性和较低的温度敏感性, 扩大了化学链应用的潜力.

甲烷部分氧化重整(POM)引入了纯氧以满足反应的加热要求, 并将合成气的 H₂/CO 比调节到所需值. 该过程因存在潜在的局部热点而难以控制, 导致催化剂烧结失活问题, 同时增加了安全风险与控温难度. 甲烷化学循环部分氧化(Cheical Looping Reforming Partially Oxidizes Methane, CLPOM)则提供了更可控的方式, Gong 等^[15]设计合成了一种用于 CLPOM 的 Ni 修饰 WO₃ 催化剂, 与 NiO/Al₂O₃ 相比, WO_x 物种的引入有效提高了 Ni 的分散性和抗积碳性, 改善了催化剂的热稳定性.

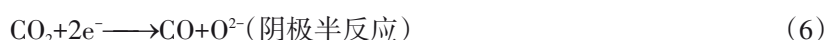
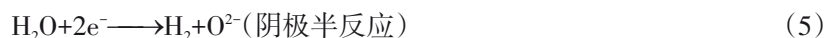
甲烷自热重整通过整合 SRM 与 POM 反应, 将甲烷、水、氧气作为主要的反应气用于制备合成气. 该方法有效降低了蒸汽重整过程中的高能耗与高成本, 还解决了甲烷催化部分氧化存在爆炸隐患的问题^[16]. Ayabe 等^[17]发现 10%(质量分数)Ni 含量的 Ni/Al₂O₃ 催化剂有较高的催化活性. 然而, Ni 基催化剂存在不可避免的烧结和积碳问题, 通常采用引入促进剂来改善性能, Cheng 等^[18]通过引入 CeO₂ 助剂显著提升了催化剂的抗烧结与抗积碳性能.

近年来, 有学者提出了“超干”CH₄重整反应, 利用干式重整过程产生的氢气参与逆水煤气变换(Reverse Water-Gas-Shift, RWGS), 以提高 CH₄ 和 CO₂ 的 CO 产量^[19]:



该反应中催化剂是由经典的重整催化剂(如 Ni/MgAl₂O₄)、固体氧载体(Fe₂O₃/MgAl₂O₄)和 CO₂ 吸附剂(如 CaO/Al₂O₃)的组合组成.

为了进一步使合成气的生产过程脱碳, 研究者提出了多重重整路径, 将废气直接用于产生可持续的合成气^[20]. 通常, 烟气中含有二氧化碳、水和氧气, 通过添加甲烷对这种组合物进行升级, 可以在单个反应器中实现 CO₂ 重整、蒸汽重整和甲烷部分氧化的协同组合. 这种协同的多重整反应也可以在电气化反应器中进行, 其中在固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)中由 CO₂/H₂O 共电解原位产生氧气:





值得一提的是,中国科学院工程热物理研究所^[21]近年来突破性地实现了400 °C温和条件下的甲烷“净零排放”制氢反应体系,实现了99%以上甲烷转化率,产物为高纯氢气与高纯CO₂,系统能耗较常规制氢方式降低20%~40%,为天然气制氢与过程脱碳的一体化耦合提供了新范式。

3.1.2 甲烷热解制蓝氢 甲烷热解(Methane Pyrolysis, MP)是制氢的另一种重要途径,近年来受到了广泛关注^[22]。通过催化热解将CH₄高温催化分解生成固体炭和H₂,既可产出不含CO和CO₂的H₂,还可获得碳纳米纤维、石墨烯等高附加值碳材料,从而降低制氢过程中的碳排放系数,因此所制得的氢气也称为蓝氢^[23]。尽管该路径具备环保优势,仍面临催化剂中毒、积碳失活、能耗较高等一系列挑战^[24,25]。甲烷热解制蓝氢与碳产物的关键障碍在于反应通常需要超过1200 °C的高温,维持高温所消耗的能源在一定程度上抵消了其环境效益。因此,开发高效抗积碳和抗中毒催化剂,并将反应温度控制在500~900 °C,是当前研究的关键方向。

甲烷热解技术的发展可追溯至20世纪30年代,当时热解工艺首次被应用于工业化热黑生产。随着碳黑产业发展,传统热黑法逐步被更为高效的炉黑法替代。近年来,澳大利亚Hazer集团开发的催化热解技术重新引发了热解法的工业化兴趣。其所获专利基于流化床反应器,采用具有催化活性的天然铁矿石(Fe₂O₃/Fe₃O₄)对天然气进行热解,制得氢气与固体碳产物。此外,基于等离子体的热分解工艺也已在炭黑生产中实现工业化应用。该技术通过电离气体提供高效、快速的热传递热解甲烷,尽管生产的高值碳产品的销售可以抵消很大一部分成本,其生产成本仍然远高于重整法制氢^[26]。目前,热分解、催化或等离子体热解及流化床催化热解等多种路径仍处于产业化初期阶段,相关工艺路径与催化材料体系有待进一步优化与提升。

在催化体系方面,甲烷热解所采用固体非均相催化剂在反应过程中易受碳沉积影响,活性位点被阻塞,导致催化剂面临结焦和失活的风险。当前研究主要聚焦于固体催化剂和熔融催化剂的性能提升,本文对常用催化剂进行了总结(表1)。在固体催化剂中,镍基催化剂因其优异的活性被广泛应用,优于钴基、铁基、钼基和碳基催化剂^[27]。部分贵金属(钴、铂、钯)在MP反应中也表现出良好的活性,但其高昂的成本限制了大规模工业推广。为了克服上述问题,研究者尝试引入低熔点金属(如Cu, Bi, Sn)及其合金(如Cu/Bi, Cu/Sn, Cu/Ni, Cu/Ga)构建熔融催化体系,以提升催化剂抗积碳性能并延长催化寿命^[28]。McFarland研究团队^[29]在1000 °C下测试了21种金属和合金的甲烷热解活性。结果表明,部分低熔点金属溶剂(In, Ga, Sn, Pb)本身具有一定的催化活性,而加入活性金属(Ni, Pt, Pd)后,催化活性显著提高。Chen研究团队^[30]在Ni-Bi液态合金体系中添加了与Ni具有强相互作用的Mo,通过调节溶剂金属Bi和活性金属Ni的相互作用,进一步增强催化性能。在800 °C下,该催化剂表现出100%的H₂选择性,H₂生产速率相比Ni-Bi合金体系的0.11 mL·g⁻¹·min⁻¹提升了37倍(4.05 mL·g⁻¹·min⁻¹)。

Table 1 Representative catalysts for methane to blue hydrogen

System	Catalyst	Temperature/°C	Reaction condition	CH ₄	H ₂	H ₂	Ref.
				Conv.(%)	Sel.(%)	Yield/(mg·g _{cat} ⁻¹ ·min ⁻¹)	
· Molten media	NiMo-Bi	800	100%CH ₄ reactant gas=4 sccm	78	100	0.25	[30]
	catalyst MnCl ₂ -KCl	1050	100%CH ₄ reactant gas=5 sccm	50	100	—	[79]
· Solid catalyst	Ni-Pd/Al ₂ O ₃	800	CH ₄ /N ₂ =3/7	90	—	—	[80]
			GHSV=24000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹				
	Ni-Fe/MgO	700	CH ₄ /N ₂ =3/2	64	—	5.2	[81]
			GHSV=24000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹				
	Fe/CeO ₂	800	100%CH ₄ GHSV=12000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	54	—	4.4	[82]
Fe/Al ₂ O ₃	700	CH ₄ /N ₂ =3/7	60	—	36	[83]	
			GHSV=42000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹				

此外,甲烷热解过程中可同步生成多种高附加值固体碳副产物,包括炭黑、碳纳米管CNTs、碳纳米管CNFs、针状焦和石墨。这些碳产品的定价可能会有很大差异,并受到碳特性和杂质的影响。其

中, 炭黑的市场需求最高, 对提升甲烷热解经济性的潜力巨大^[31].

3.1.3 甲烷制氢文献专利分析 为了全面了解甲烷制氢技术的发展现状与趋势, 进一步对甲烷制氢主要路径相关的文献与专利进行系统化检索与分析, 并探讨不同技术路线发展差异的原因. 以检索式 (Methane Or CH₄ Or Natural Gas) AND (H₂ Or hydrogen) AND (product* Or synthetic* Or prepare*) AND Reform*, 在 Web of Science 数据库中进行检索; 以 [(甲烷 Or 天然气 Or CH₄) S(合成 Or 制 Or 生产) S(氢 Or H₂) S重整] AND C01B3/02/low/ic/cpc 为检索式, 在 Himmpat 全球专利数据库中检索, 相关结果见图 7(A). 以 (Methane Or CH₄ Or Natural Gas) AND (H₂ Or hydrogen) AND (product* Or synthetic* Or prepare*) AND (pyroly* Or decompos*) 为关键词, 在 Web of Science 中检索; 以 [(甲烷 Or 天然气 Or CH₄) S(热解 Or 分解)] AND C01B3/22/low/ic/cpc 为检索式, 在 Himmpat 数据库中检索, 结果如图 7(B) 所示. 系统分析结果表明, 甲烷热解制氢与重整制氢为当前甲烷制氢研究的两大主流方向, 二者在近 20 年均呈现出高度相似的增长趋势. 统计数据显示, 相关学术论文数量持续增长, 表明其为学术界关注的热点方向. 其中, 甲烷热解因其工艺流程的潜在优势受到广泛研究, 技术水平不断取得新进展. 从专利申请趋势来看, 两类技术均呈现明显的阶段性特征, 近年来专利申请数量迅速攀升, 并在近年达到专利转化的高峰, 显示出较高的商业化应用潜力. 值得指出的是, 甲烷热解技术的突破性发展与当前全球能源结构低碳化转型高度契合, 被认为是碳达峰、碳中和目标下推动氢能发展的关键路径之一.

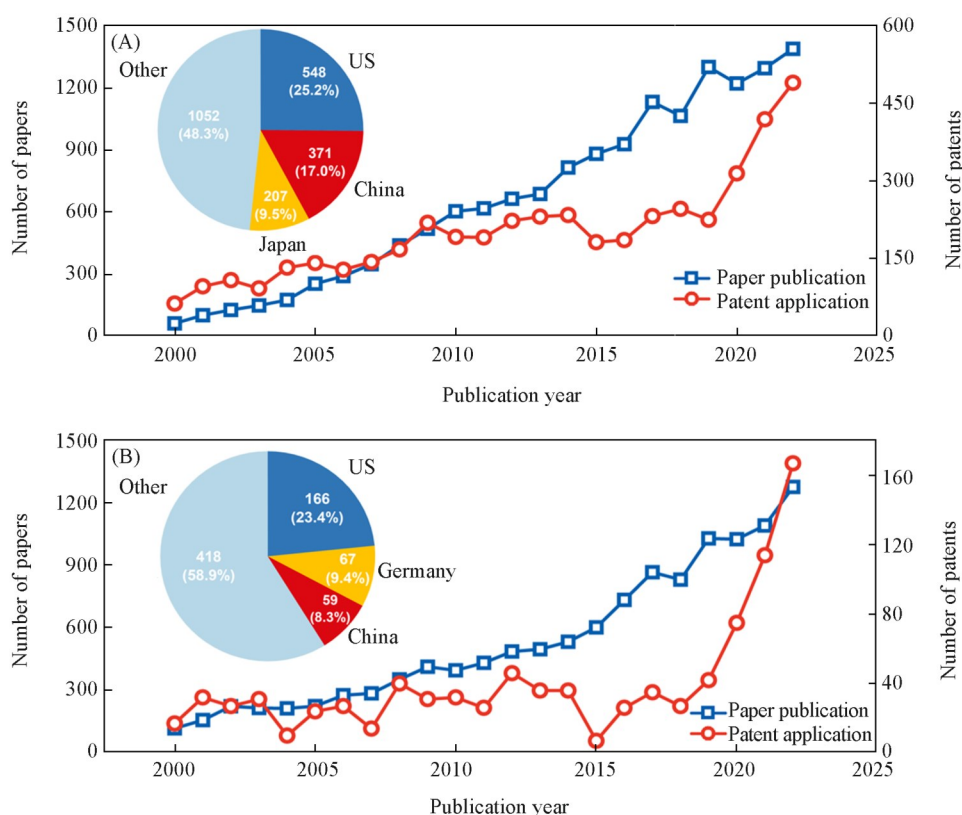


Fig. 7 Thesis publication and patent application trends in the past 20 years, comparison of the number of applicants for patent conversions(including conversions and licenses) in major filing countries around the world in the field of methane to grey hydrogen(A) and methane to blue hydrogen(B)

Inset: comparison of the number of applicants for patent conversions(including conversions and licenses) in major filing countries around the world.

自第三次能源革命以来, 各国政府大力发展绿色化学, 全球氢能产业逐步向低能耗、低排放方向演进. 专利申请国家分析显示, 美国在甲烷热解与重整两种制氢技术中均占据主导地位. 在重整制氢(间接路径)方面, 主要专利申请主体包括 Haldor Topsoe 公司(322 件)、Air Liquide(297 件)、Air

Products and Chemicals 公司(151件)等;在热解制氢(直接路径)方面,代表性企业包括BASF(75件)、Kvaerner工程有限公司(67件)以及CCP Technologies(35件)等,表明产业界在不同技术路径上呈现出显著的专利布局差异。

目前氢气的主要来源可分为3类:(1)利用化石能源制取的“灰氢”,该过程伴随大量二氧化碳排放;(2)采用碳捕集、利用与封存(Carbon Capture, Utilization and Storage, CCS)技术处理排放气体而获得的“蓝氢”;(3)利用可再生能源水电解制得的“绿氢”,实现全过程零碳排放^[32]。对比两种甲烷制氢路径,甲烷热解制蓝氢从文献到专利的数量都明显少于重整制灰氢。然而,随着碳中和及净零碳排放目标的提出,研究人员们正研究从其它更加绿色清洁的制氢方式(如水电解)来取代甲烷重整制灰氢技术,从而减少大量温室气体的排放。甲烷热解制蓝氢过程中产生的固体碳可进一步转化为高附加值碳材料,在提升经济效益的同时兼顾环境友好,受到广泛关注。但研究表明,在制氢过程中引入碳捕集环节会降低制氢工艺的效率,同时使能耗和成本增加,且热解得到的碳产物难分离,限制了热解制氢的应用^[33]。因此,尽管热解制氢有广阔的前景,但替换传统重整制氢还需要有很长的探索时期。

3.1.4 甲烷制氨 工业中常用蒸汽重整(SRM)将甲烷间接转化为氢气,再与氮气通过Haber-Bosch法合成氨。该技术的缺点是产生了大量的温室气体CO₂,且高温高压的严格操作条件导致能源消耗大^[34]。1910年,Carl Bosch在德国巴斯夫化学公司成功将其实现工业化,使该方法具备经济可行性。

随着节能减排与绿色合成氨需求的增长,减少对化石燃料制氢的依赖已成为趋势。目前研究重点包括电解水制氢、CH₄辅助固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel-Assisted Steam Electrolysis Cells, SOFEC)^[35]、生物发酵制氢,以及基于等离子体驱动的氮氧化物中间体(NO_x)生成与其电催化还原结合固氮^[36]。此外,为了简化操作设备、降低投资与污染、提高甲烷中碳的利用效率,研究人员探索了天然气和氮气直接合成氨的可能性,但目前该类研究仍停留在实验室阶段,尚不具备工业化前景。

3.2 甲烷转化制甲醇

甲醇作为基本的有机原料之一,是生产基础化学品的重要平台分子,具有高附加值和高应用价值,被广泛用作生产中间体或合成化学品的关键化合物,在化工领域中占有重要地位^[37,38]。2025年,Olah^[39]提出了甲醇经济的概念,认为甲醇可替代化石燃料,兼具能源载体与碳源双重功能,为碳中和能源体系的构建提供了理论基础^[40]。

目前,工业制甲醇主要采用间接转化法,甲烷制甲醇的工业工艺主要采用间接法,即先经蒸汽重整制备合成气(CO和H₂等),再在Cu/ZnO/Al₂O₃等金属氧化物催化剂作用下合成甲醇。该方法工艺成熟但能耗较高,工艺流程复杂,设备投资与运行成本较大^[41]。

相较而言,甲烷直接氧化制甲醇路径可显著简化工艺、降低能耗,因此长期受到学术界广泛关注^[42,43]。然而,甲醇直接氧化制甲醇在反应过程中仍面临两大核心挑战:(1)甲烷分子的C—H键化学惰性强,反应活化能高;(2)中间产物甲醇易被进一步氧化生成副产物如甲酸、CO和CO₂,导致甲醇选择性和收率受限。因此,提升甲烷的选择性活化能力并抑制甲醇的深度氧化,是该路径实现工业化的关键问题。

早在1906年,研究人员就已申请了甲烷直接催化氧化制甲醇的专利,提出在以H₂O₂为氧化剂、FeSO₄共存的体系中,甲烷可氧化生成甲醇、甲醛和甲酸等产物。后续研究表明,在含铜或含铁的沸石催化剂的作用下,甲烷可在氧气或其它氧化剂(H₂O₂, O₃, NO_x, K₂S₂O₈和H₂O)的辅助下被直接氧化生成甲醇^[43]。其中,以三氧化钼和铁化合物为代表的过渡金属氧化物催化剂研究最为广泛。Taylor等^[44]系统研究了多种载体对MoO₃催化活性的影响,发现Ga₂O₃为最佳载体,可实现22%的甲醇选择性。Otsuka和Hatano^[45]则对Fe₂(MoO₄)₃催化剂上的部分氧化进行了动力学研究,发现甲烷在吸附氧活化下可部分氧化为HCHO和CO。近年来,Hutchings课题组^[46]直接采用Au-Pd胶体纳米颗粒在H₂O₂和O₂共存条件下水相直接氧化甲烷,甲醇选择性可高达92%;Maria课题组^[47]采用等体积浸渍法制备了单原子分散的Rh/ZSM-5和Rh/TiO₂催化剂;Van Bokhoven课题组^[48]以水蒸汽作为氧化剂,采用分步操作的工艺(甲烷反应步+水汽活化步),在Cu-MOR上实现了97%的甲醇选择性;浙江大学Xiao和Wang团

队^[49]设计了一种“分子围栏(Molecular fence)”催化剂 AuPd@zeolite-R, 在低温条件下利用H₂与O₂原位生成H₂O₂, 从而实现高效且高选择性的甲烷催化氧化, 甲醇选择性可达92%.

针对甲烷直接制甲醇路径, 有效的催化剂必须在促进甲烷活化的同时抑制甲醇氧化. 目前主要的研究方向有: (1) 构筑催化剂限域活性位点并优化反应器结构, 从空间上阻断甲醇与活性氧的接触, 同时调控氧化还原动态, 实现产物快速脱附; (2) 引入等离子体活化等协同催化方案, 替代传统氧化剂以抑制二次氧化.

尽管甲烷直接氧化制甲醇的实验可行性已被广泛证实, 但该路径存在甲醇时空产率低、副产物分离与纯化成本高等问题, 尚难以实现工业化应用. 当前的专利统计数据显示, 间接法与直接法的比例约为3:1, 说明工业界仍更倾向于选择成熟稳定、经济性更优的间接法路径.

3.3 甲烷转化制烯烃

3.3.1 甲烷直接转化制烯烃 甲烷氧化偶联反应(Oxidative Coupling of Methane, OCM)是指在氧气存在条件下, 将甲烷直接转化为C₂烃(乙烯和乙烷)产物的过程, 同时伴随生成少量的丙烷, 丙烯及CO, CO₂和H₂O等副产物^[50], 该反应路径可实现甲烷向高附加值化学品的直接转化, 是天然气资源高效利用的重要研究方向之一^[51].

迄今为止, 人们已经在甲烷直接转化制烯烃的催化剂优化方面开展了大量的研究(表2). 自从Keller和Bhasin^[52]于20世纪80年代初提出OCM工艺以来, 该开创性研究受到广泛关注, 已发展出数千种不同类型的催化剂^[53]. 目前, 主要的催化剂研究体系包括碱金属或碱土金属氧化物(如Li/MgO)、稀土金属氧化物、Mn-Na₂WO₄/Support催化体系^[54]以及多种复合金属氧化物催化体系^[55]. 普遍认为OCM反应遵循多相-均相的自由基机理, 其中甲基自由基为关键中间体, 其高反应活性与短寿命特征决定了反应过程的高度复杂性且难以控制^[56].

Table 2 Representative catalysts for methane to olefins

Catalyst	Reaction condition	Temperature/°C	CH ₄	C ₂	C ₂	Ref.
			Conv.(%)	Sel.(%)	Yield(%)	
3.6Li/MgO	CH ₄ /O ₂ =2/1, GHSV=11250 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700	38	55	20.9	[84]
La ₂ Ce ₂ O ₇	CH ₄ /O ₂ =4/1, GHSV=18000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	550	30	50	15.0	[85]
Mn-Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	CH ₄ /O ₂ =4.5/1, GHSV=12000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	800	35	80	28.0	[86]
MnO _x -Na ₂ WO ₄ /A-SiO ₂	CH ₄ /O ₂ =5/1, GHSV=10000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	680	23	72	16.6	[87]
Sm ₂ O ₃	CH ₄ /O ₂ =3/1, GHSV=72000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	500	28	42	11.8	[88]
Sr-La ₂ O ₃	CH ₄ /O ₂ =3/1, GHSV=72000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	650	37	54	20.0	[89]
Mn-Na ₂ WO ₄ /LaCeZr	CH ₄ /O ₂ =3/1, GHSV=4000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700	37	55	20.8	[60]
MnTiO ₃ -Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	CH ₄ /O ₂ /N ₂ =5/1/4, GHSV=8000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700	20	70	14.0	[90]
La ₂ O ₃ -NaWSi	CH ₄ /O ₂ =3/1, GHSV=20000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	570	31	34	10.6	[91]
Mn/Na ₂ WO ₄ /LaCeZr-NaWZr/SiC	CH ₄ /O ₂ =1/1, GHSV=4000 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	700	70	50	35.0	[61]
Fe@SiO ₂	CH ₄ /N ₂ =9/1, GHSV=21400 mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹	1090	48	48	23.3	[62]

OCM反应通常需在高温条件下才能实现甲烷的有效活化, 然而高温环境亦导致产物易被深度氧化为CO_x, 严重制约了C₂产物的选择性和收率^[7,57], 同时带来较高的工艺风险和工程难度^[58].

实现OCM反应工业化亟待突破C₂收率大于30%的关键瓶颈, 其核心挑战聚焦于传统催化机制的固有局限性. 现有的“多相-均相”催化机制认为, 甲烷在催化剂表面活化生成甲基自由基, 后续偶联反应则在气相中自发进行, 极易与O₂发生热力学优先的完全氧化反应, 使得C₂选择性和收率受限.

一种可行的方案是优化甲烷活化催化剂, 实现甲烷在低温下的有效活化, 开发低温高效OCM催化体系(≤700 °C)成为该领域研究的关键^[59](图8). Wang等^[60]构建的Mn-Na₂WO₄/LaCeZr催化剂, 促进了氧气在较低反应温度下的活化, 在700 °C的无稀释气条件下C₂收率可达20%以上.

另一种解决方案是构建OCM催化新机制, 将传统气相自由基反应引导至催化剂表面发生, 建立全新的“多相限域催化”机制, 以实现甲基自由基从生成、迁移到偶联的全链条精准调控. 2021年, 浙江

大学 Fan 和 Zou 课题组^[61]提出并实验证实了“甲基自由基可控表面偶联”机制，开创性地提出了“多相-多相”反应路径，显著提升了反应的 C₂ 选择性。甲基自由基在高温临氧条件下于表面发生限域偶联，为构建低温 OCM 反应路径提供了新思路。

在技术应用方面，中国科学院兰州化学物理研究所已基于 Mn-Na₂WO₄/SiO₂ 催化剂开展了径向流动固定床反应器小试放大研究；国慕尼黑工业大学与 Unicat 联合建成 OCM 流化床反应器微型工厂，用于 Mn-Na₂WO₄/SiO₂ 催化剂的中试实验。2015 年，美国 Siluria 公司建成全球首套 OCM 工业示范装置。该装置采用绝热固定床反应器和 La₂O₃ 纳米线催化剂，成功完成 20 余次的试验，但其较低的 C₂ 收率（不足 15%）限制了其进一步产业化发展。

除甲烷氧化偶联反应路径外，近年来在非氧环境下实现甲烷直接偶联转化也取得了重要突破。

Bao 团队^[62]基于“纳米限域催化”的新理念，构建了硅化物晶格限域的单铁中心催化剂，无氧条件下成功实现甲烷一步转化为乙烯、芳烃和氢气等高值化学品（该路径被称为 MTOAH，即 Methane to Olefins, Aromatics, and Hydrogen），首次将“单中心催化”的概念引入高温催化反应中。在后续研究中，Hao 等^[63]研究了供氢试剂对 Fe 覆膜石英反应管催化 MTOAH 反应性能的强化机制。Postma 等^[64]研究了轴向温度分布对 Fe/SiO₂ 催化甲烷无氧偶联性能的影响。MTOAH 路径彻底摒弃了高耗能的合成气制备过程，明显缩短了工艺路线，反应过程中实现了二氧化碳的零排放，碳原子利用效率达到 100%。这一研究在天然气高效转化领域具有里程碑意义。尽管其在工程放大和反应器设计等方面仍面临诸多技术挑战，但一旦实现工业化突破，预计将对我国乃至全球石化产业格局产生深远影响。

3.3.2 甲烷间接转化制烯烃 甲烷间接转化制备烯烃主要包括两类路径：（1）经由合成气（Syngas）路径，进一步通过费托合成（Fischer-Tropsch Synthesis, FTS）生成低碳烯烃；（2）通过甲醇中间体，进而经由 MTO（Methanol-to-Olefins）过程制备 C₂~C₄ 轻质烯烃。该类路径技术成熟，是天然气向高附加值烯烃化学品转化的重要实现方式之一。

1925 年，德国化学家 Franz Fischer 和 Hans Tropsch 发明了费托合成方法，可将合成气转化为多种碳氢化合物，其中包括乙烯、丙烯和环氧丁烷等低碳烯烃。这些烯烃广泛应用于塑料、溶剂、颜料和医药等基础化工品的合成^[65]。目前，FTS 仍是合成气直接转化为轻质烯烃的唯一可行工业路径。然而，由于 FTS 反应具有链增长几率分布特性，导致产物碳数分布广泛，难以实现特定目标产物（如汽油 C₅~C₁₁、喷气燃料 C₈~C₁₆ 或柴油 C₁₀~C₂₀）碳数范围的精准调控，从而严重制约了低碳烯烃选择性的提升^[66]。

在过去 50 余年中，研究人员围绕 FTS 路径开展了大量催化剂体系优化研究，测试了包括铁、钴、钌等多种金属催化剂^[67]。然而，该工艺仍面临甲烷副产率偏高、烯烃选择性不足以及催化剂积碳失活等关键挑战^[68,69]，影响了其大规模工业应用的经济性与可持续性。

相比之下，甲醇制烯烃（Methanol To Olefin, MTO）是 C₁ 化学中一项重要的转化路径。自 1977 年美孚公司首次提出 MTO 反应以来^[70]，全球多个研究机构和企业持续推动其技术发展^[71]。中国科学院大连化学物理研究所（DICP）^[72]开发的 MTO 技术于 2010 年成功实现工业化，建成并投产了全球首座煤制烯烃示范工厂。为了进一步提升催化剂的性能，研究者报道了一种新型杂原子硅铝磷酸盐（SAPO）沸石 SAPO-34-Ta^[73]，该材料可优化商业 SAPO-34 催化剂中活性位点的分布，表现出良好的热稳定性和规模化合成潜力，显示出其在工业化过程中的巨大应用前景。

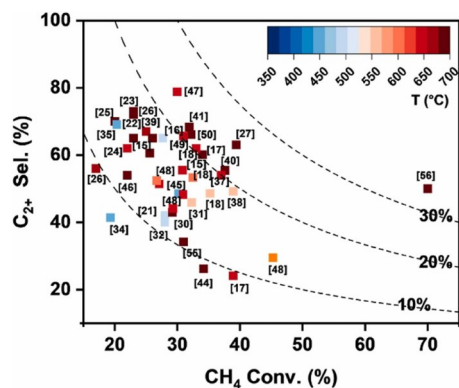


Fig. 8 CH₄ conversion/C₂₊ selectivity/yield and operating temperatures of the low-temperature oxidative coupling of methane catalysts reported in literature^[59]

Adoped from Ref. [59]. Open access.

尽管甲烷经FTS与MTO等间接路径可实现烯烃高效生产,但此类路径通常需用氧气或含氧组分参与甲烷活化,不可避免地产生大量CO₂副产物.一方面造成额外碳排放负担,另一方面显著降低碳原子利用效率,通常总碳利用率不足50%.因此,在当前“双碳”背景下,如何降低碳排放、提升碳转化率与能源效率,仍是该类间接路径未来发展的关键研究方向.

针对该问题, Fan和Javier教授团队^[74]提出了一种由C₁分子合成氯乙烯(C₂H₃Cl)的新路径,即氯甲烷氧化偶联制反应.该反应在650~750 °C的中温区间即可进行,显著低于传统热解制氯乙烯的操作温度,该工艺中氯甲烷转化率为10%~65%,氯乙烯选择性高达60%~75%.氯甲烷可通过甲烷的氧氯化反应路径获得,从而为甲烷间接转化制氯乙烯提供了一条具有潜力的新途径.

3.3.3 甲烷光催化电催化制烯烃 除了传统热催化路径外,近年来电催化与光催化技术在甲烷转化研究中也受到广泛关注.该类方法可在相对温和的反应条件下激发甲烷分子,有效避免高温条件下产物的进一步氧化,从而提升反应的选择性与过程稳定性^[75]. Vayenas等^[76]提出了电化学甲烷氧化偶联路径,通过构建电化学反应体系,实现了较高的乙烯选择性与产率.在后续发展中,固体氧化物燃料电池被用于甲烷转化过程中:甲烷在涂覆有催化剂材料的阳极上吸附并扩散至电解质界面,与由阴极通入氧气或空气生成的O²⁻发生反应,实现高效电催化转化^[77].与此同时,光催化甲烷无氧偶联(Nonoxidative coupling of methane, NOCM)技术也取得重要进展.中国科学技术大学Xiong和Long研究团队^[78]发展了一系列光/光电催化方法,实现了甲烷高选择性转化制乙烷、乙烯和乙二醇.

3.3.4 甲烷制烯烃文献专利分析 全面评估甲烷制烯烃技术的发展态势,对近年来该领域相关科研论文与专利申请数量进行了系统梳理与趋势分析.具体而言,以关键词组(Methane Or CH₄ Or Natural Gas) AND (product* Or synthetic* Or prepare*) AND Reform*在Web of Science数据库中进行文献检索;以{(甲烷Or天然气OrCH₄) 5W(合成Or制Or生产) 5W烯} AND(热2W催化) Or OCM Or氧化偶联 Or氧化偶连 Or氧化偶连 Or氧化偶联 Or MTOAH Or[(无氧Or脱氧) 5W(合成Or制Or生产) 5W乙烯]} Or {(甲烷Or天然气OrCH₄) 5W(合成Or制Or生产) 5W烯} AND[(热2W催化) Or(合成气L(费托OrFT Or FTS or "F-T")) Or[(甲醇OrCH₃OH) 5W(合成Or制Or生产) 5W烯} Or MTO]} Or {(甲烷Or天然气OrCH₄) 5W(合成Or制Or生产) 5W烯} AND[(电2W催化) Or(光2W催化) Or燃料电池 Or(电5D氧化5D(偶联Or偶连Or偶连Or偶联))] Or[光5D无氧5D(偶联Or偶连Or偶连Or偶联)] Or OCM}在Himmpat全球专利数据库中进行专利检索.

如图9所示,甲烷转化制备轻质烯烃的研究热度持续攀升,尤其在过去20年间,随着对甲烷活化机理与催化体系认知的不断深入,相关文献数量呈现稳步增长趋势,反映出学术界对此研究方向的持续关注与不断推进.在产业化层面,受全球能源结构调整与绿色低碳发展趋势的推动.如图9所示,

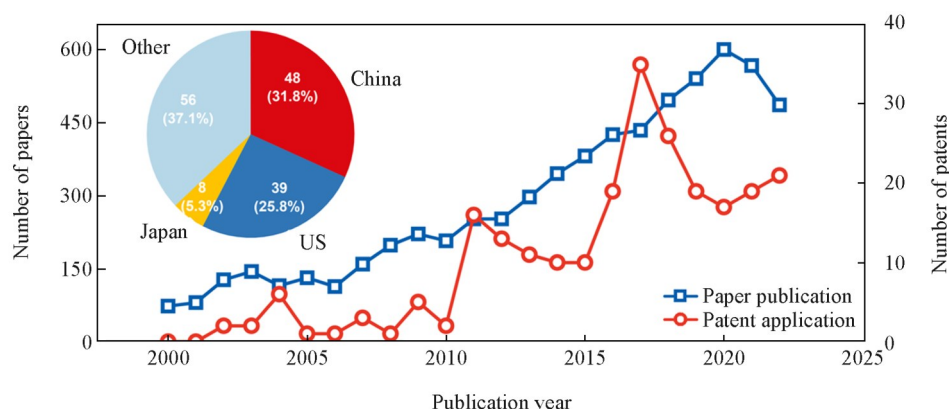


Fig. 9 Thesis publication and patent application trends in methane to Olefin in the past 20 years and comparison of the number of applicants for patent conversions (including conversions and licenses) in major filing countries around the world

Inset: comparison of the number of applicants for patent conversions (including conversions and licenses) in major filing countries around the world

2011年与2017年分别出现两个显著的专利申请高峰,表明甲烷制烯烃技术正在逐步从实验室研究迈向工程化应用. 专利申请主体主要包括: 中国石油化工股份有限公司(46件)、中国石化北京化工研究院(35件)、Siluria Technologies公司(26件)以及中国科学院大连化学物理研究所(16件)等, 显示出中美两国在该技术方向的主导地位.

3.4 甲烷转化制汽油

尽管全球石油消费增速趋缓, 预测显示, 未来汽油作为交通运输领域的核心燃料, 其需求仍将保持稳定增长. 在我国“富煤、少油、缺气”的资源格局下, 煤制油相关技术的发展间接推动了甲醇制汽油(Methanol to Gasoline, MTG)工艺的研究与产业化进程. MTG工艺最早由美国Mobil公司于1978年开发^[92], 利用沸石催化剂将甲醇高效转化为碳氢化合物, 构建了从煤、天然气或生物质资源制备汽油的路径, 并在此基础上不断研发出具有高活性、高选择性的催化剂^[93]. 除了甲醇路径外, 在Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)工艺中, 通过天然气生产合成气后经历两个连续的催化步骤得到产物: (1) 通过费托合成生产高分子量蜡; (2) 高达85%的蜡经加氢裂化为中间馏分(汽油和煤油)^[94].

此外, 虽然OCM尚未在工业上应用, 但欧盟综合项目OCMOL-Oxidative coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids(OCMOL)提出了一种将甲烷氧化偶联与低聚反应耦合的新型工艺路径. 该项目由Guy B Marin团队研究牵头, 致力于解决催化反应与化学工程中的多个关键问题, 如甲烷氧化偶联、乙烯低聚成液体、膜/PSA分离、甲烷干重整、氧合物合成及其液化等环节的耦合与优化^[95]. 该工艺方案在经济性与技术先进性方面均具有潜在优势, 代表了一种具有应用前景的创新化工路线.

3.5 甲烷转化制芳烃

甲烷脱氢芳构化(Methane Dehydro-Aromatization, MDA)是一种在无氧条件下将甲烷直接转化为芳香烃和氢气的反应路径, 具有碳原子利用率高、产物附加值高等优势. 1993年, 中国科学院大连化学物理研究所Wang等^[96]首次报道了在非氧化条件下, 利用负载金属的沸石催化剂实现甲烷的直接芳构化转化. 当前, MDA反应的研究重点在于解决CH₄转化率低和积炭导致催化剂失活问题^[97]. 尽管已筛选了数百种催化剂体系, 研究仍主要聚焦于Mo/ZSM-5体系^[98], 相关催化性能的进一步提升仍是目前研究的重要方向.

MDA反应作为甲烷直接催化转化的重要路径之一, 与MTOAH(Methane to Olefins, Aromatics, and Hydrogen)过程一起为当前国际上甲烷无氧催化转化研究的前沿热点.

3.6 甲烷转化制乙醇

在甲烷资源高值化利用的研究中, 如何绕过传统合成气中间体路径, 实现甲烷向含氧化合物的直接高效转化, 是当前催化化学领域的关键科学问题之一. 乙醇作为重要的液体燃料与平台化合物, 可直接与汽油混合使用, 也可作为多种有机化学品的前驱体, 其绿色合成对于构建可持续能源体系和实现碳减排目标具有重要意义^[99]. 热催化工艺可以从甲烷中获得最高的乙醇产量, 而压电催化、光催化和电催化工艺因其低温、环境友好等特点而受到广泛关注, 被认为是未来具有潜力的大规模甲烷直接转化制乙醇的路径之一.

近日, 清华大学唐军旺等^[100]开发了一种新型分子结光催化剂, 能够将甲烷高效氧化为乙醇. 该催化剂的双位点特性将C—C偶联形成乙烷中间体的过程与生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的位点分离开来, 从而避免了过度氧化.

4 总结与展望

随着全球气候变化形势日益严峻以及“碳达峰”“碳中和”目标的相继提出, 能源结构加速向绿色、低碳、可持续方向转型. 在能源产业体系尚未完全完成迭代更新、相关新型工艺尚未实现全面工业化的背景下, 实现甲烷的高效利用与资源化转化显得尤为关键.

本文总结了当前甲烷转化为高值化学品的主要技术路径, 涵盖制氢、制烯烃、制芳烃、制甲醇、制

汽油与制乙醇等多类目标产物,并从反应类型、催化体系、产业化进展与技术瓶颈等方面进行了全面分析.该领域普遍面临以下挑战:(1)环境友好性与经济可行性之间的矛盾;(2)高温条件对催化剂稳定性与寿命的制约;(3)反应路径与机理认知仍存在较大不足.构建高选择性、高稳定性、低碳排放的催化体系,将甲烷转化为高附加值化学品(如氢气、烯烃、芳烃、醇类等)或清洁能源载体,不仅有助于提升甲烷的资源利用效率,还为实现净零碳排放目标提供了重要支撑路径.在工业二氧化碳排放源中,合成氨与乙烯的生产占比显著,两者均与甲烷资源的高值转化密切相关.其中,甲烷热解制“蓝氢”技术因其低碳排放与固体碳资源化潜力,正在成为实现氢能产业化的核心技术路线之一;而甲烷制烯烃则是天然气化工替代石油基路线、实现碳原子高效利用的关键技术方向.

对比甲烷制氢(蓝氢与灰氢)领域的专利数据可见,美国在氢能领域工业化应用方面保持领先,而在甲烷制烯烃方向,中国与美国则形成了并驾齐驱的格局.中国在甲烷制烯烃方向的专利申请数量占全球总量的比例显著,这一趋势与中国传统煤基烯烃产业基础密切相关.相较之下,美国传统以石油资源为基础,近年来在应对碳中和与绿色能源转型的背景下,同样加快了甲烷资源替代化石燃料的技术研发.

当前阶段,甲烷制氢相关技术在热催化路径下已具备较高成熟度,并逐步向电催化、热电协同等方向拓展,展现出良好的发展潜力.相比之下,甲烷直接转化制烯烃技术尚缺乏经济性与工艺集成性兼具的工业化路线,仍需学术界与产业界协同攻关.MTOAH,MDA等反应的催化工艺仍处于起步阶段.传统OCM反应的“多相-均相”反应机理带来的动力学 C_2 收率上限是制约其经济性的关键因素,尽管其工业化中试已有探索.因此,深入解析并创新反应机理将是推动该类技术工业化的关键.

展望未来,甲烷转化相关技术的发展应坚持以下原则:(1)保障原料来源的可持续性,降低对化石资源的依赖;(2)提升产物的环境友好性,减少温室气体排放;(3)优化反应条件,降低能耗与工业成本;(4)推动关键反应从实验室向产业化迈进,真正实现从基础研究到工程应用的跨越.随着催化材料设计、反应系统构建及过程工程技术的持续进步,以及碳中和目标的逐步推进,甲烷作为低碳碳源在替代煤炭与石油资源方面的潜力不断被发掘.甲烷的高效转化有望在未来氢能和绿色化工体系中发挥更为核心的作用.

参 考 文 献

- [1] Seneviratne S. I., Donat M. G., Pitman A. J., Knutti R., Wilby R. L., *Nature*, **2016**, 529(7587), 477—483
- [2] Masson-Delmotte V., Zhai P., Pirani A., Connors S. L., Péan C., Berger S., Caud N., Chen Y., Goldfarb L., Gomis M., Huang M., Leitzell K., Lonnoy E., Matthews J., Maycock T., Waterfield T., Yeleksi O., Yu R., Zhou B., *The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2021: Summary for Policymakers*, Cambridge University Press, **2021**, 3—32
- [3] Climate Action Tracker, *Glasgow's 2030 Credibility Gap: Net Zero's Lip vice to Climate Action*, **2023**
- [4] Nesterenko N., Medeiros-Costa I. C., Clatworthy E. B., Cruchade H., Konnov S. V., Dath J. P., Gilson J. P., Mintova S., *Natl. Sci. Rev.*, **2023**, 10(9), 50—65
- [5] He M. Y., Sun Y. H., Han B. X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(15), e202112835
- [6] Aguilera R. F., Aguilera R., *Miner. Econ.*, **2020**, 33(1/2), 73—80
- [7] Horn R., Schloegl R., *Catal. Lett.*, **2015**, 145(1), 23—39
- [8] Ji M. D., Wang J. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46(78), 38612—38635
- [9] Bengaard H. S., Norskov J. K., Sehested J., Clausen B. S., Nielsen L. P., Molenbroek A. M., Rostrup-Nielsen J. R., *J. Catal.*, **2002**, 209(2), 365—384
- [10] Roh H. S., Eum I. H., Jeong D. W., *Renew. Energy*, **2012**, 42, 212—216
- [11] Balasubramanian B., Ortiz A. L., Kaytakoglu S., Harrison D. P., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54(15/16), 3543—3552
- [12] Wang H., Cui G. Q., Lu H., Li Z. Y., Wang L., Meng H., Li J., Yan H., Yang Y. S., Wei M., *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 3765
- [13] Zhang X., Xu Y., Liu Y., Niu L., Diao Y., Gao Z., Chen B., Xie J., Bi M., Wang M., Xiao D., Ma D., Shi C., *Chem.*, **2023**, 9(1), 102—116
- [14] Zhang J., Yang T., Rao Q., Gai Z., Li P., Shen Y., Liu M., Pan Y., Jin H., *Fuel*, **2024**, 366, 131344
- [15] Chen S., Zeng L., Tian H., Li X., Gong J., *ACS Catal.*, **2017**, 7(5), 3548—3559
- [16] Ingham A., *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2017**, 61(4), 297—307
- [17] Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 241(1/2), 261—269
- [18] Cheng Z. X., Wu Q. L., Li J. L., Zhu Q. M., *Catal. Today*, **1996**, 30(1—3), 147—155

- [19] Buelens L. C., Galvita V. V., Poelman H., Detavernier C., Marin G. B., *Science*, **2016**, 354(6311), 449—452
- [20] Minutillo M., Perna A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35(13), 7012—7020
- [21] Ling Y., Wang H., Liu M., Wang B., Li S., Zhu X., Shi Y., Xia H., Guo K., Hao Y., Jin H., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(5), 1861—1871
- [22] Patlolla S. R., Katsu K., Sharafian A., Wei K. V., Herrera O. E., Mérida W., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2023**, 181, 113323
- [23] Moghaddam A. L., Hejazi S., Fattahi M., Kibria M. G., Thomson M. J., Aleisa R., Khan M. A., *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(6), 2747—2790
- [24] Shokrollahi M., Teymouri N., Ashrafi O., Navarri P., Khojasteh-Salkuyeh Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, 66, 337—353
- [25] Chan Y., Chan Z. P., Lock S. S. M., Yiin C. L., Foong S. T., Wong M. K., Ishak M. A., Quek V. C., Ge S., Lam S. S. L., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(8), 109329
- [26] Chen G., Tu X., Homm G., Weidenkaff A., *Nat. Rev. Mater.*, **2022**, 7(5), 333—334
- [27] Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(32), 11855—11881
- [28] Scheiblehner D., Neuschitzer D., Wibner S., Sprung A., Antrekowitsch H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, 48(16), 6233—6243
- [29] Upham D. C., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z. R., Gordon M. J., Metiu H., McFarland E. W., *Science*, **2017**, 358(6365), 917—920
- [30] Chen L. N., Song Z. G., Zhang S. C., Chang C. K., Chuang Y. C., Peng X. X., Dun C., Urban J. J., Guo J. H., Chen J. L., Prendergast D., Salmeron M., Somorjai G. A., Su J., *Science*, **2023**, 381(6660), 857—861
- [31] Pangestu M. R. G., Malaibari Z., Muhammad A., Al-Rowaili F. N., Zahid U., *Energ. Fuel*, **2024**, 38(15), 13514—13538
- [32] Ahn S. Y., Kim K. J., Kim B. J., Hong G. R., Jang W. J., Bae J. W., Park Y. K., Jeon B. H., Roh H. S., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2023**, 186, 113635
- [33] Salkuyeh Y. K., Saville B. A., MacLean H. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42(30), 18894—18909
- [34] Ghavam S., Vahdati M., Wilson I. A. G., Styring P., *Front. Energy Res.*, **2021**, 9, 580808
- [35] Luo Y., Shi Y. X., Li W. Y., Ni M., Cai N. S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39(20), 10359—10373
- [36] Sun J., Alam D., Daiyan R., Masood H., Zhang T. Q., Zhou R. W., Cullen P. J., Lovell E. C., Jalili A., Amal R., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(2), 865—872
- [37] Yang L. C., Ge X. M., Wan C. X., Yu F., Li Y. B., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 40, 1133—1152
- [38] Bozzano G., Manenti F., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2016**, 56, 71—105
- [39] Olah G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(18), 2636—2639
- [40] Filosa C., Gong X., Bavykina A., Chowdhury A. D., Gallo J. M. R., Gascon J., *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56(23), 3492—3503
- [41] Dummer N. F., Willock D. J., He Q., Howard M. J., Lewis R. J., Qi G. D., Taylor S. H., Xu J., Bethell D., Kiely C. J., Hutchings G. J., *Chem. Rev.*, **2023**, 123(9), 6359—6411
- [42] Zakaria Z., Kamarudin S. K., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, 65, 250—261
- [43] Ravi M., Ranocchiaro M., van Bokhoven J. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(52), 16464—16483
- [44] Taylor S. H., Hargreaves J. S. J., Hutchings G. J., Joyner R. W., Lembacher C. W., *Catal. Today*, **1998**, 42(3), 217—224
- [45] Otsuka K., Hatano M., *J. Catal.*, **1987**, 108(1), 252—255
- [46] Shan J. J., Li M. W., Allard L. F., Lee S. S., Maria F. S., *Nature*, **2017**, 551(7682), 605—608
- [47] Agarwal N., Freakley S. J., McVicker R. U., Althahban S. M., Dimitratos N., He Q., Morgan D. J., Jenkins R. L., Willock D. J., Taylor S. H., Kiely C. J., Hutchings G. J., *Science*, **2017**, 358(6360), 223—226
- [48] Sushkevich V. L., Palagin D., Ranocchiaro M., van Bokhoven J. A., *Science*, **2017**, 356(6337), 523—527
- [49] Jin Z., Wang L., Zuidema E., Mondal K., Zhang M., Zhang J., Wang C., Meng X., Yang H., Mesters C., Xiao F. S., *Science*, **2020**, 367(6474), 193—197
- [50] Schwach P., Pan X. L., Bao X. H., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(13), 8497—8520
- [51] Gambo Y., Jalil A. A., Triwahyono S., Abdulrasheed A. A., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 59, 218—229
- [52] Keller G. E., Bhasin M. M., *J. Catal.*, **1982**, 73(1), 9—19
- [53] Kondratenko E. V., Schlueter M., Baerns M., Linke D., Holena M., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5(3), 1668—1677
- [54] Li S. B., *Chin. J. Chem.*, **2001**, 19(1), 16—21
- [55] Zavyalova U., Holena M., Schloegl R., Baerns M., *ChemCatChem*, **2011**, 3(12), 1935—1947
- [56] Labinger J. A., Ott K. C., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(11), 2682—2684
- [57] Tang P., Zhu Q., Wu Z., Ma D., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(8), 2580—2591
- [58] Ortiz-Bravo C. A., Chagas C. A., Tomiolo F. S., *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2021**, 96, 104254
- [59] Hu J. B., Zhao Y. L., Liu F. W., Chen X. T., Xiao L. P., Zou S. H., Fan J., *Mater. Today Sustainability*, **2025**, 29, 101053
- [60] Wang J., Liu F., Wu J., Zou S., Fan J., *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13(8), 2493—2499
- [61] Zou S., Wang J., Liu J., Zhou Q., Pan Y., Yuan W., Hu J., Wang Y., Yang J., Wang Y., Liu J., Ma L., Du Y., Yang B., Fan J., *ChemRxiv*, **2024**, doi: 10.26434/chemrxiv-2024-rmvt4
- [62] Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D., Wei M., Tan D., Si R., Zhang S., Li J., Sun L., Tang Z., Pan X., Bao X., *Science*, **2014**, 344(6184), 616—619

- [63] Hao J., Schwach P., Fang G., Guo X., Zhang H., Shen H., Huang X., Eggart D., Pan X., Bao X., *ACS Catal.*, **2019**, 9(10), 9045—9050
- [64] Postma R. S., Lefferts L., *ChemCatChem*, **2021**, 13(4), 1157—1160
- [65] Li J., He Y., Tan L., Zhang P., Peng X., Oruganti A., Yang G., Abe H., Wang Y., Tsubaki N., *Nat. Catal.*, **2018**, 1(10), 787—793
- [66] Friedel R. A., Anderson R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72(3), 1212—1215
- [67] Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhou C., Subramanian V., Zhang Q., Wang Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(12), 3193—3228
- [68] Galvis H. M. T., de Jong K. P., *ACS Catal.*, **2013**, 3(9), 2130—2149
- [69] Chen X. Q., Deng D. H., Pan X. L., Hu Y. F., Bao X. H., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(1), 217—220
- [70] Chang C. D., Silvestri A. J., *J. Catal.*, **1977**, 47(2), 249—259
- [71] Xu S., Zhi Y., Han J., Zhang W., Wu X., Sun T., Wei Y., Liu Z., *Adv. Catal.*, **2017**, 61, 37—122
- [72] Liu Z., Liang J., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4(1), 80—84
- [73] Zhu Z., Fan M., He M., An B., Chen Y., Xu S., Zhou T., Sheveleva A. M., Kippax-Jones M., Shan L., Cheng Y., Cavaye H., Armstrong J., Rudié S., Parker S. F., Thornley W., Tillotson E., Lindley M., Tian S., Lee S., Fu S., Frogley M. D., Tuna F., Melnes E., Haigh S., Yang S., *Sci. Bull.*, **2025**, 70(5), 694—703
- [74] Wang Y., Zou S., Nabera A., Chen X., Pan Y., Wei K., Bao Y., Hu J., Zhao Y., Liu C., Liu J., Wang Y., Ren Y., Gonzalo G., Javier P., Fan J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(9), 7757—7764
- [75] Xie S., Lin S., Zhang Q., Tian Z., Wang Y., *J. Energy Chem.*, **2018**, 27(6), 1629—1636
- [76] Yentekakis I. V., Jiang Y., Makri M., Vayenas C. G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 107, 307—312
- [77] Liu K., Zhao J., Zhu D., Meng F., Kong F., Tang Y., *Catal. Commun.*, **2017**, 96, 23—27
- [78] Jiang W., Low J., Mao K., Duan D., Chen S., Liu W., Pao C. W., Ma J., Sang S., Shu C., Zhan X., Qi Z., Zhang H., Liu Z., Wu X., Long R., Song L., Xiong Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(1), 269—278
- [79] Kang D., Rahimi N., Gordon M. J., Metiu H., McFarland E. W., *Appl. Catal. B*, **2019**, 254, 659—666
- [80] Bayat N., Rezaei M., Meshkani F., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41(12), 5494—5503
- [81] Al-Fatesh A., Barama S., Ibrahim A., Barama A., Khan W., Fakeeha A., *Chem. Eng. Commun.*, **2017**, 204(7), 739—749
- [82] Pudukudy M., Yaakob Z., Jia Q., Takriff M. S., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 467, 236—248
- [83] Wang I. W., Kutterer D. A., Gao B., Tian H., Hu J., *Energ. Fuel.*, **2019**, 33(1), 197—205
- [84] Pal R. S., Rana S., Sadhu S., Khan T. S., Poddar M. K., Singha R. K., Sarkar S., Sharma R., Bal R., *Energy Adv.*, **2023**, 2(1), 180—197
- [85] Zhang Y., Xu J., Xu X., Xi R., Liu Y., Fang X., Wang X., *Catal. Today*, **2020**, 355, 518—528
- [86] Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I. E., *ACS Catal.*, **2019**, 9(7), 5912—5928
- [87] Si J., Zhao G., Sun W., Liu J., Guan C., Yang Y., Shi X. R., Lu Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(18), e202117201
- [88] Dedov A. G., Loktev A. S., Moiseev I. I., Aboukais A., Lamonié J. F., Filimonov I. N., *Appl. Catal. A*, **2003**, 245(2), 209—220
- [89] Song J., Sun Y., Ba R., Huang S., Zhao Y., Zhang J., Sun Y., Zhu Y., *Nanoscale*, **2015**, 7(6), 2260—2264
- [90] Wang P., Zhao G., Liu Y., Lu Y., *Appl. Catal. A*, **2017**, 544, 77—83
- [91] Zou S., Li Z., Zhou Q., Pan Y., Yuan W., He L., Wang S., Wen W., Liu J., Wang Y., *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42(7), 1117—1125
- [92] Silvestri A. J., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 181(MAR), 41—INDE
- [93] Liu S., He J., Lu D., Sun J., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2020**, 154, 182—191
- [94] v.d. Burgt M. J., van Leeuwen C. J., del'Amico J. J., Sie S. T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 36, 473—482
- [95] Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids. <https://cordis.europa.eu/project/id/228953/reporting>
- [96] Wang L. S., Tao L. X., Xie M. S., Xu G. F., Huang J. S., Xu Y. D., *Catal. Lett.*, **1993**, 21(1/2), 35—41
- [97] Huang X., Jiao X., Wang X., Zhao N., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2022**, 50(1), 44—53
- [98] Spivey J. J., Hutchings G., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(3), 792—803
- [99] Ali S. S., Shoeb M. A., Ansari K. B., Mesfer M. K., Danish M., Ansari M. Y., *Energ. Fuel*, **2023**, 37(22), 17113—17133
- [100] Xie J., Fu C., Quesne M. G., Guo J., Wang C., Xiong L., Windle C. D., Gadipelli S., Guo Z. X., Huang W., *Nature*, **2025**, 639, 368—374

(Ed.: F, K, S)