

“双碳”目标背景下甲烷的催化转化

刘雨同, 景学敏*

廊坊师范学院化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000

摘要: 甲烷是一种储量丰富的能源资源, 在“碳达峰、碳中和”目标背景下, 甲烷的催化转化是我国实现能源转型和碳减排的关键。本文对甲烷催化转化的研究背景、转化途径和反应机理、面临的挑战进行了综述分析; 文中重点详细阐述了甲烷转化所涉及的四种方法: 热化学转化法、光化学转化法、电化学转化法以及生物转化法, 并对四种方法制得化学品的具体情况进行了详细的分析, 对未来甲烷催化转化的发展方向进行了展望, 旨在为我国实现甲烷的高效利用和碳减排提供理论和技术参考。

关键词: 温室气体; 双碳; 甲烷; 催化转化

中图分类号: G64; O6

Research Progress on the Catalytic Conversion of Methane in the Context of the “Dual Carbon” Goals

Yutong Liu, Xuemin Jing*

Department of Chemistry and Material Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, Hebei Province, China.

Abstract: Methane is an abundant energy resource, and its catalytic conversion plays a crucial role in China's energy transition and carbon emission reduction efforts under the “carbon peak and carbon neutrality” goals. This paper reviews and analyzes the research background, transformation pathways, reaction mechanisms, and challenges associated with methane catalytic conversion. It focuses on four primary methods of methane conversion: thermochemical conversion, photochemical conversion, electrochemical conversion, and bioconversion. The chemicals produced through each of these methods are examined in detail, and the paper also looks ahead to the future development directions of methane catalytic conversion. The aim is to provide theoretical and technical insights for the efficient utilization of methane and the reduction of carbon emissions in China.

Key Words: Greenhouse gas; Double carbon; Methane; Catalytic conversion

随着全球对气候变化问题的日益关注, “双碳”目标(碳达峰、碳中和)已成为各国发展战略的重要导向。在众多温室气体中, 甲烷的温室效应不容忽视。甲烷作为一种高热值且储量丰富的清洁能源, 相较于煤炭、石油、油页岩、沥青等化石燃料, 其燃烧产物仅为水和CO₂, 因此更为环保, 从而引起广泛关注^[1]。同时作为一种天然丰富的化合物, 甲烷又是合成甲醇和乙酸等增值化学品的优选原料, 它们在许多重要化学品和材料必不可少的前驱体^[2,3]。因而在“双碳”目标的大背景下, 甲烷高效催化转化已成为温室气体领域的研究热点, 对促进能源结构优化, 提高能源利用效率, 实现

收稿: 2024-12-02; 录用: 2025-02-08; 网络发表: 2025-02-17

*通讯作者, Email:jingxm1982@126.com

基金资助: 中央引导地方科技发展资金项目(236Z4303G); 河北省高等学校科学技术研究重点培育专项项目(JZX2023008); 廊坊师范学院博士科研启动项目(XBQ202046)

经济社会高质量发展有重要意义。

1 甲烷转化的概述

1.1 甲烷转化的研究背景

19世纪80年代, Keller和Bhasin^[4]提出甲烷在氧气气氛下可以转化为C²⁺烃类,即甲烷氧化偶联工艺生产乙烯和其他原料化学品。至21世纪初,随着时代的进步,传统的热催化转化技术逐渐发展,但仍面临高温、高能耗和低选择性等问题。

科研人员采用以下几种方法解决这些问题:(1) 开发新型催化剂,使甲烷可以在室温甚至低温条件下进行转化。(2) 发展光催化技术,利用半导体光催化剂实现温和条件下的催化转化,避免高能耗问题。(3) 利用单原子配位负载方法和协同催化位点策略提高选择性。(4) 利用先进的实验技术和理论计算方法研究甲烷转化的反应机理,为催化剂的设计和反应工艺的优化提供理论指导。以上几种方法都与催化剂密切相关,可见开发具有更高活性、选择性和稳定性的催化剂是甲烷转化技术发展的关键。

现阶段研究人员致力于利用催化转化技术将甲烷转化为高附加值的化学品和燃料,包括通过光催化转化、电催化转化和生物转化等方法^[5]。不同催化方法对催化剂要求不同:(1) 在电催化过程中要求催化剂具有长期的化学和物理稳定性、抗腐蚀、不易失活和良好的电子传导性;(2) 光催化要求催化剂具有尽量宽光波范围且在光照下保持结构和性能的稳定;(3) 生物催化要求催化剂具有高度的底物特异性,在温和的温度和pH值下保持活性。

结合以上要求,现阶段可供利用的甲烷转化催化剂材料有:金属氧化物、复合材料、多孔材料,钙钛矿型复合金属氧化物、大孔钙钛矿材料等。其中钙钛矿型复合金属氧化物、大孔钙钛矿和多孔材料已经在特定应用中显示出实用价值,而石墨烯限域单原子催化剂,晶格限域单原子催化剂等二维材料也显示出接近实用阶段的潜力。如邓德会和包信和团队在石墨烯限域单原子催化剂研究中取得进展^[6-8]:他们发现这种催化剂能在室温下氧化复杂碳氢化合物,进一步证实该催化剂也能在室温下氧化甲烷,产生高价值含氧化合物。

如今甲烷转化技术面临的挑战主要包括以下几个方面:(1) 催化剂的开发;(2) 助催化剂的开发;(3) 合适的反应系统设计;(4) 反应机理的理解等。这些挑战需要通过进一步的研究和技术创新来克服。

1.2 甲烷转化的四种途径

甲烷的催化转化可通过多种途径进行,概括起来主要有以下四种。

途径一:甲烷催化氧化制备甲醇。通常情况下,甲烷在金属催化剂的作用下,通过选择性氧化可生成甲醇^[9]。如在150 °C和一氧化碳存在条件下,以分散在丝光沸石上的金纳米粒子为催化剂,甲烷与分子氧直接反应制备甲醇,选择性高达75%^[10]。在这个体系中,甲烷分子相对稳定,C-H键的键能为440 kJ·mol⁻¹,而目标产物甲醇又较之活泼,因此,设计和制备能够选择性氧化甲烷的催化剂是甲烷直接催化氧化制甲醇的关键。

途径二:甲烷烷基化反应。甲烷的烷基化是指在催化剂的作用下,甲烷分子中的氢原子被烷基取代的反应。如在催化剂的作用下,将甲烷与乙烯按一定比例混合,在设定的温度和压力条件下通过催化剂床层进行反应,可高效生成丙烷。

途径三:甲烷芳构化。甲烷芳构化是指将甲烷转化为芳香族化合物(如苯、甲苯和二甲苯等)的化学反应过程。其原理主要涉及甲烷分子中C-H键的可控活化和高效转化,其反应过程可以分为甲烷有氧芳构化和甲烷无氧芳构化两大类。1993年,中国科学院大连化学物理研究所王林胜教授等^[11]首次提出甲烷无氧芳构化反应,该反应可以有效地避免有氧条件下甲烷的深度氧化,提高了产物的选择性。如图1所示,甲烷脱氧芳构化反应在Mo₂C/H-ZSM-5催化剂上进行的机理十分复杂,一般认为涉及以下步骤:(1) CH₄首先在Mo₂C活性位点上被活化,生成H₂和小烯烃(如乙烯C₂H₄)。Mo₂C位点通

过提供电子转移通道，促进甲烷C—H键的断裂。(2) 生成的小烯烃在H-ZSM-5的酸性位点上发生齐聚反应，形成更大的烃类分子。这些反应包括氢转移、齐聚和 β -断裂等过程。(3) 通过上述齐聚反应，最终生成芳烃产物，如 C_6H_6 、 C_7H_8 、 $C_{10}H_8$ 等^[12]。

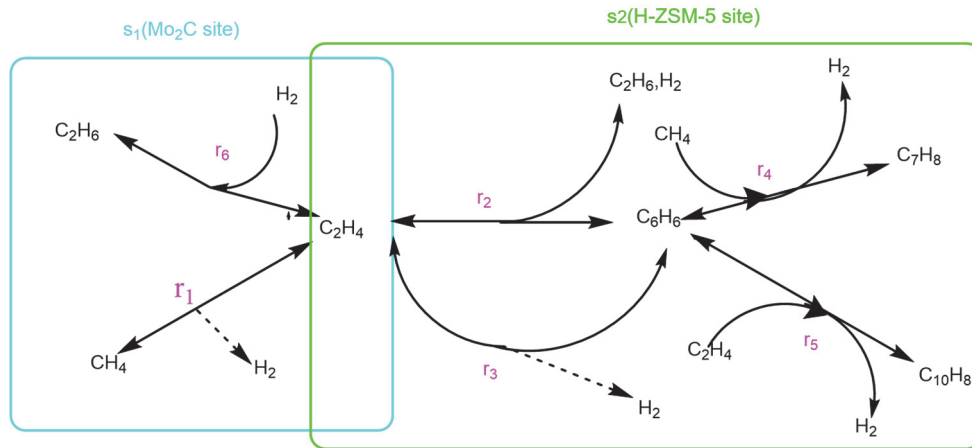


图1 甲烷脱氧芳构化反应机理

途径四：甲烷转化制备合成气(CO和 H_2)。合成气是一种多用途的化工原料，传统方法可通过煤炭、石油、天然气和生物质等含碳物质的气化或部分氧化获得，在化学工业中占据重要地位，不仅用于合成氨、甲醇等化学品的生产，还可作为燃料气，与空气混合后具有高热值，其合成途径及应用场景如图2所示。然而传统方法流程操作复杂、能耗高、污染严重，因此，寻找绿色替代方法变得尤为重要^[13]。甲烷转化制备合成气，既提高了能源利用效率，又减少了温室气体排放。目前，甲烷转化制备合成气的方法有：蒸汽重整反应、部分氧化反应、自热重整反应和干重整反应。相较于传统转化途径，甲烷制备合成气的应用前景广阔，随着技术进步，其在能源转换和化学品合成中的作用愈发关键。

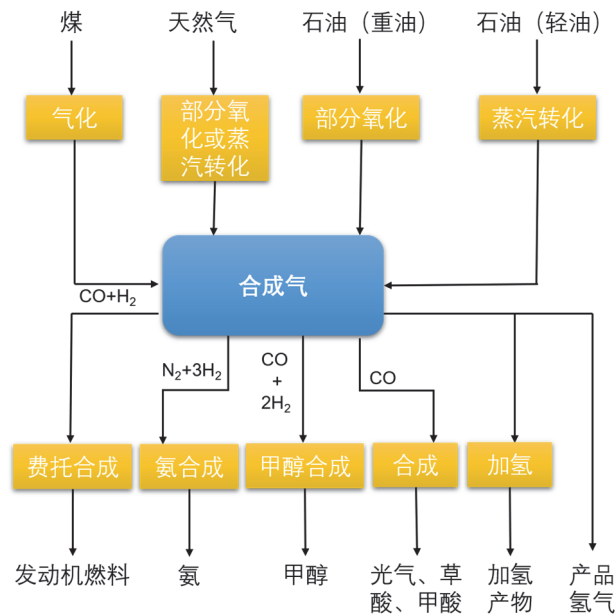


图2 合成气的制备途径及应用场景

1.3 甲烷转化的反应机理

甲烷转化的反应机理包括R-E机制、L-H机制以及Mv-K机制^[14]。

(1) R-E机制: 甲烷分子首先与过渡金属氧化物的晶格氧结合, 引发C-H键断裂并产生甲基自由基, 这个过程消耗了晶格氧, 留下了氧空位。这些氧空位随后吸收分子氧, 补充晶格氧, 从而完成催化循环。

(2) L-H机制: L-H机制中, 在金属氧化物负载的贵金属催化剂作用下, 分子氧比甲烷更容易在催化剂表面进行化学吸附。这些吸附氧比甲烷具有更高的反应活性, 导致甲烷分子的C-H键断裂破坏了甲烷的正四面体结构, 生成活跃的甲基自由基, 促进了甲烷的氧化脱氢。

(3) Mv-K机理: Mv-K机理包括表面氧的反应和晶格氧的迁移。首先, 气态甲烷分子被吸附在催化剂的活性位点上。然后, 吸附的甲烷与表面晶格氧反应, 形成 CH_3^+ 离子, 这些离子进一步被氧化为吸附产物, 如 CO_2 和 H_2O , 导致氧空位的产生, 这一步骤可以看作是催化剂的还原。最后, 吸附产物被解吸, 而内部晶格氧迁移到表面, 填充氧空位, 完成催化剂的再氧化。

2 甲烷转化的方法

目前, 甲烷转化方法包括热化学、光化学、电化学和生物转化等。然而, 在追求高效能源利用和实现“双碳”目标的背景下, 单一的甲烷转化方法往往难以满足对能源高效转化和低碳排放的要求。热化学方法虽然成熟, 但通常需要高温条件, 能耗较高。光化学方法虽然能够在温和条件下进行, 但存在光催化剂效率和稳定性的问题。电化学方法具有环境友好和可控性强的优点, 但电催化剂的性能和反应体系的设计仍有待优化。生物转化方法则受限于微生物的代谢特性和反应速率。因此, 为了进一步提高甲烷的转化效率、降低能耗并减少碳排放, 不同转化方法之间的交叉融合成为了一种必然趋势。通过将热化学与光化学、电化学或生物转化方法相结合, 可以充分利用各自的优点, 克服单一方法的局限性, 实现甲烷的高效、绿色转化。如马明团队^[15]通过电催化阳极实现甲烷气体制备正丙醇和异丙醇的过程, 转化效率可达60%以上。甲烷的生物转化主要涉及利用嗜甲烷菌将甲烷转化为有用化学品和燃料^[16]。嗜甲烷菌是一类革兰氏阴性细菌, 它们含有甲烷单加氧酶, 能在温和条件下将甲烷氧化为甲醇, 进一步转化为其他化学品。这一过程不仅减少了温室气体排放, 而且替代了以粮食为基础的底物用于生物制造, 体现了绿色甲烷在生物转化中的核心作用。

2.1 热化学催化转化

热化学是研究物质在化学变化过程中热效应的科学, 其发展背景与工业化学过程密切相关, 这些过程往往涉及由热诱发或驱动的反应, 如废物管理、冶金、电力生成等^[17]。

在甲烷转化方面, 热化学技术主要通过水蒸气重整、 CO_2 重整、催化部分氧化等方法将甲烷转化为合成气, 这些合成气可以进一步用于制备多种化学品和燃料。其成果包括太阳能驱动的高温热化学转化技术的发展, 如甲烷干/湿重整技术。这一技术通过热化学催化转化可以优化反应路径, 从而将甲烷转化为高附加值的产品, 同时提高能源利用率。

然而, 热化学在甲烷转化方面也面临挑战: (1) 需要开发更高效的催化剂以提高转化率和选择性, 尤其是在高温条件下保持稳定性。(2) 系统集成和能量回收方面存在挑战。(3) 热化学过程中的 CO_2 排放问题也是实现碳中和目标的一个障碍, 需要通过创新的热化学反应技术来实现碳的减排、替代和循环利用。

为了响应“双碳”目标政策, 我国科研人员正在探索如何将太阳能等可再生能源更有效地整合到热化学过程中, 以减少对化石燃料的依赖, 并降低温室气体排放。而未来的方向包括开发新的热化学储能技术, 如利用水热反应合成多孔MOF储能材料, 这些材料具有高比表面积、高气体吸附能力和酸催化性能, 为气体吸附分离工程应用提供了新的可能性。

2.1.1 热化学与光化学交叉催化转化

在这样的背景下, 热化学与光化学交叉催化转化应运而生, 成为了一种极具潜力的新型甲烷转

化策略。这一交叉领域旨在结合热化学方法的高效反应特性和光化学方法的环境友好性及能源可持续性，通过协同作用克服单一方法的局限性，实现甲烷的高效、选择性转化。热化学过程可以提供必要的反应驱动力和中间产物，而光化学过程则能够在较低温度下利用光能激发催化剂或反应物，进一步促进甲烷的转化反应，提高反应的选择性和产率。在合成气的制备过程中，可以将太阳能热技术应用与甲烷的热催化重整相结合，利用太阳能降低热化学重整的能耗，同时提高合成气的产量和质量。热化学与光化学的交叉不仅有助于开发新型的催化剂和反应体系，还能够为深入理解甲烷转化的反应机理提供新的视角。通过研究两种不同能量输入方式下的反应路径和中间产物，可以更全面地揭示甲烷转化的本质，为设计更高效的催化体系和优化反应工艺提供理论支持。

2.1.2 热化学催化甲烷研究进展

在热化学催化甲烷转化领域，近期的研究涵盖了从实验探索到工业应用的广泛议题主要包括以下几种工艺：甲烷氧化制甲醇、甲烷转化制乙烯、甲烷转化制氢、甲烷干重整、甲烷无氧偶联、甲烷燃烧、甲烷与CO₂重整等。于涛^[18]和袁亮^[19]等分别探讨了甲烷氧化制甲醇和煤层气催化氧化制甲醇的技术，这些研究对于提高甲烷的化学利用效率和减少温室气体排放具有潜在价值。

在工艺优化方面，崔京等^[20]讨论了甲烷转化汽包蒸汽品质的调控，而白帆等^[21]和康英英等^[22]分别研究了甲烷转化制乙烯和水碳比控制，这些都是提高甲烷转化效率和产品选择性的关键因素。

新材料的开发也是研究的热点，如张庆亮等^[23]的研究则关注了甲烷转化原料气加氢转化的技改效果。刘发旺^[24]研究二氧化锡基多孔陶瓷，为甲烷转化提供了新的催化材料。颜培旭^[25]分析了甲烷转化设备裂纹产生的原因，对设备安全运行具有指导意义。

在开发新型催化剂方面，郑小明^[26]研究组采用丙烷和甲烷混合物作为共反应物进行无氧芳构化反应。在600 °C、3000 h⁻¹条件下，甲烷可以在6% Zn/H-ZSM-5分子筛催化剂上被有效地活化，甲烷的转化率可达32.4%，其选择性达到89.7%，为甲烷低温转化提供了一条有效途径。康淑娟等^[27]利用催化剂PtCl₂对高温Shilov甲烷转化反应机理的研究，为理解和优化甲烷转化过程提供了科学依据。张鹏等^[28]研究了甲烷干气重整镍基复合结构催化剂，这类催化剂在提高甲烷转化率和选择性方面显示出潜力。Varsano等^[29]的研究中突出了Ni₆₀Co₄₀合金催化剂在甲烷干法重整反应中的关键作用。研究显示该催化剂在850 °C以上的温度下表现出优异的活性，实现了甲烷到合成气的高效转化，进一步可以用于生产氢气和化学品。王思恺等^[30]讨论了单原子催化剂(SACs)在甲烷转化中的应用，这种催化剂因其独特的活性位点和高选择性而受到关注。张荣勋等^[31]研究了轻烃蒸汽重整制氢催化剂RSR-101/RSR-102的工业应用，这种催化剂的应用能够提高制氢效率和降低成本。伊桂煜等^[32]探讨了臭氧协同Fe/SSZ-13分子筛催化氧化低浓度甲烷的性能，这种技术能够提高甲烷的转化率和选择性。王云亮等^[33]研究了有机酸刻蚀钙钛矿催化甲烷燃烧性能，这种催化剂的制备和应用对于提高甲烷燃烧效率具有实际意义。谢辉英等^[34]探讨了Fe改性多级孔ZSM-5催化合成二苯甲烷，这种催化剂的改性能够提高二苯甲烷的产率和选择性。

在研究反应机理方面，任树强等^[35]探讨了低温等离子体催化甲烷转化的技术，这项技术通过激发等离子体中的活性粒子来促进甲烷分子的转化，为甲烷的有效利用开辟了新途径。王华等^[36]探讨了甲烷直接转化的研究进展，直接转化技术能够简化工艺流程，降低成本。尹倩等^[37]展望了碳酸盐炼制共热耦合甲烷干重整制高附加值化学品的发展前景，这种技术能够提高化学品的生产效率和经济性。张进华等^[38]研究了煤矿缺乏风中超低浓度甲烷燃烧特性及机理敏感性分析，这对于煤矿安全生产和甲烷利用具有指导意义。

在新型反应器设计开发方面，刘姣等^[39]研究了流化床甲烷化基础与应用的最新进展，流化床技术因其高效的传热传质特性而在甲烷化反应中得到广泛应用。许建耘^[40]报道的反应器能将甲烷转化为高相对分子质量的碳氢化合物，且不产生CO₂，这对于甲烷的高值化利用具有重要意义。杨洋^[41]研究了高温燃料电池镍基直孔阳极的制备及其对瓦斯催化机理，这种阳极材料的制备和应用对于提高燃料电池的性能和降低成本具有重要意义。

2.2 光化学催化转化

光化学是研究光与物质相互作用所引起的化学效应和变化的科学。涉及光能的吸收、转换和利用, 以及这些过程中所伴随的化学反应。在甲烷转化方面, 光化学催化转化是一种有潜力的绿色技术, 可将甲烷转化为高附加值的化学品。

然而, 光化学催化在甲烷转化方面仍面临的挑战有: (1) 提高光催化剂的稳定性和选择性; (2) 优化反应条件以提高产物产率; (3) 扩大光化学技术的应用范围和规模。此外, 如何将光化学技术与现有的工业流程相结合, 实现从实验室到工业的转化, 也是未来研究的重要方向。

2.2.1 光化学研究进展

在光化学和甲烷转化领域, 近期的研究成果展现了活跃的科研动态和创新进展。主要涉及甲烷转化为甲醇、氢气和其他有价值的碳氢化合物。化学工艺包括(1) 光催化转化、(2) 太阳能驱动转化、(3) 催化剂的设计和优化、(4) 新材料的开发等。

张磊等^[42]的研究聚焦于甲烷的低温光催化直接转化, 探讨了在较低温度下利用光催化剂活化甲烷并促进其转化的效率和机理。王彬等^[43]则专注于太阳能甲烷重整制氢的研究进展, 这项工作利用太阳能驱动甲烷转化, 为制氢提供了一种清洁能源途径。韩春秋等^[44]的工作致力于提高光催化甲烷直接转化制甲醇的过程中甲烷转化率和甲醇选择性, 这对于优化光催化过程和提高产品纯度具有指导意义。周欣珂^[45]研究聚焦于光催化甲烷转化中助催化剂的设计, 助催化剂的优化对于提升主催化剂的活性和稳定性至关重要。

张梦然^[46]研究了一种新催化剂, 能够一步将甲烷转化为甲醇, 这一成果对于简化工艺流程和提高转化效率具有重要意义。王新卉^[47]研究涉及多酸基催化剂在温和条件下用于甲烷光催化转化, 这类催化剂因其独特的结构和性质在甲烷转化中显示出潜力。Afriyie^[48]研究关注非贵金属修饰的 BiVO_4 光催化剂在甲烷转化为甲醇中的高效应用, 这种光催化剂的开发有助于降低成本并提高催化性能。张文卿^[49]研究涉及金属-半导体复合纳米结构的设计及其在光驱动甲烷转化中的应用, 这种结构的创新为提高光催化效率提供了新思路。李方轶^[50]研究涉及羟基氧化钴基纳米片的制备及其在光催化甲烷转化中的应用, 这种纳米材料的开发为甲烷转化提供了新的催化平台。

姜文强^[51]用理论方法研究探讨了单、双原子催化剂在甲烷转化中的作用, 这种理论研究为设计新型高效催化剂提供了理论基础。龚祝玉^[52]研究基于二氧化钛光催化剂的甲烷转化及其机理, 为理解光催化过程中的详细机制提供了科学依据。

这些研究成果不仅涵盖了甲烷转化的多个方面, 包括催化技术、新材料的开发和反应机理的探索, 而且体现了光化学在甲烷转化技术中的核心作用, 为提高能源利用效率、减少环境污染以及推动化工产业发展提供了科学依据和技术支持。随着能源需求的增长和环境问题的日益严峻, 光化学甲烷转化技术的研究将持续成为能源化工领域的热点。

2.2.2 光催化剂

光催化剂主要分为过渡金属配合物和非金属有机光催化剂。这些催化剂具有高度共轭体系, 能够吸收光能并产生光催化反应。光化学转化利用光能激发电子, 促进温室气体的转化。在这一领域, 金属半导体和非金属半导体材料被广泛研究, 以提高光催化效率。在甲烷转化中, 使用的光催化剂包括硅铝钛、硅氧化物支持的氧化物和基于铈分子筛的材料等^[53]。这些光催化剂通过调整入射光的波长和强度以及光催化剂的氧化能力, 有选择性地激活甲烷中的C-H键, 避免副产品的形成。

半导体光催化剂的催化原理基于半导体的能带结构。当光子能量高于半导体吸收阈值的光照射到半导体时, 半导体的价带电子发生带间跃迁, 即从价带跃迁到导带, 从而产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)^[54]。但是大多数半导体光催化剂只能吸收一小部分太阳光谱, 特别是紫外线, 约占太阳光的5%, 这一波长限制阻碍了光催化甲烷转化直接利用太阳光的效率。为了创新光催化剂, 科学家们正在开发具有可见光吸收能力和高电子空穴分离和转移效率的光催化剂。

2.3 电化学催化转化

电化学是研究电能与化学能以及电能与物质之间相互转换及其规律的科学。电化学转化是一种

将甲烷转化为更高附加值化学品的的方法。随着国家“双碳”目标的推进，电化学在能源、材料、环境、生命健康、信息等领域快速发展，进入了新的黄金发展时期，同时也面临着巨大的挑战。电化学转化作为一种将甲烷转化为更高附加值化学品的的方法，具有重要的研究和应用价值。

在甲烷转化方面，电化学技术的发展带来了许多成果，包括电化学合成与材料开发，电化学储能与能源利用，为甲烷转化提供了新的思路。但仍面临一些挑战：开发能够在高电流密度下稳定运行并具有高选择性的催化剂，将电化学技术与现有的工业流程相结合，实现从实验室到工业的转化，开发新的电化学反应路径和高性能材料。

2.3.1 电化学与光化学交叉催化转化

光化学和电化学转化方法因其在温和条件下高效利用可再生能源的潜力而备受关注。然而，单一的光化学或电化学方法在实际应用中仍存在诸多挑战，如光催化剂的效率和稳定性不足、电化学转化中的电极过程复杂且效率有待提高等。电化学与光化学交叉催化转化应运而生，成为了一种极具创新性和潜力的新型甲烷转化策略。这一交叉领域旨在结合电化学方法的高效电子传递和精确控制能力，以及光化学方法的光能利用和温和反应条件，通过协同作用克服单一方法的局限性，实现甲烷的高效、选择性转化。电化学过程可以提供必要的电子和离子传输路径，促进甲烷的活化和转化，而光化学过程则能够在较低温度下利用光能激发催化剂或反应物，进一步加速反应进程，提高反应的选择性和产率。

在甲烷转化方面，2024年，张金龙团队^[55]开发了一种基于三相界面的光催化体系，成功将甲烷转化为乙醇。该体系通过构建Fe(III)@ACN催化剂，实现了在常温常压下高效率和高选择性地转化甲烷，乙醇生成速率达到 $171.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，醇类选择性高达96%。研究利用亲水性浮动Fe(III)-交联大孔藻酸盐水凝胶膜，增强了气体分子与活性物种的接触，促进了从甲烷到乙醇的转化。这项工作不仅提高了甲烷转化效率，还为甲烷的有效利用和化学产品合成提供了新途径，展示了光催化技术在能源和环境领域的应用潜力。同时，该研究不仅为电化学甲烷转化提供了新的研究思路，也为甲烷的有效利用和化学产品合成提供了新的途径。而且与传统的热化学转化相比，电化学方法在催化剂活化、转化反应和产物提取方面表现优异。

电化学在提高电化学析氧反应的效率和生产率、以及对电化学析氧反应的竞争反应进行精细控制等方面还不够完善。为了克服这些挑战，科学家们正在探索新的电催化剂，如Fe-N-C单原子催化剂，以提高甲烷转化的法拉第效率和乙醇转化率。未来的研究将集中在提高电化学甲烷转化的效率和选择性，以及开发新型电催化剂和反应体系，以实现更高效、更环保的甲烷转化过程。

2.3.2 电催化研究进展

电化学甲烷转化主要涉及甲烷转化为氢气、高附加值碳氢化合物、以及其他化学品。化学工艺包括电化学催化、等离子体技术、生物质能源转化、燃料电池技术等。王晓光等^[56]探讨了超低浓度甲烷的减排与资源化利用，这对于温室气体控制和能源回收具有重要意义。殷冬冬等^[57]研究了DBD等离子体辅助甲烷无氧偶联技术，这种技术有助于提高甲烷转化效率并生成高附加值产品。李行^[58]研究了氧化钙/氧化铝抑制污泥厌氧消化过程中硫化氢形成的机制，这对于环境保护和能源回收具有积极作用。韩志伟^[59]和蒋皓珉^[60]分别探讨了在质子型离子液体中通过电化学方法原位产生过氧化氢，并将其应用于木质素解聚和甲烷转化，这可能涉及到将甲烷转化为其他化学品或能源产品。这些研究均涉及电化学过程，分别从生物质能源转化和清洁能源技术的角度，为甲烷和氢能的利用提供了新的研究方向。

2.4 生物转化

目前生物转化合成甲烷的方法主要包括微生物电合成法和光合作用法。并且，在甲烷转化方面已经取得了一些重要成果。微生物电合成法，通过工程化嗜甲烷菌的代谢网络，实现了多种大宗化学品、化合物和液体燃料(前体)的高效合成和积累^[61]。光合作用法，结合合成生物学、代谢工程和适应性实验室进化技术，有望构建出更强大的微生物细胞工厂，用于甲烷的生物转化。

然而,这一转化过程仍面临着巨大挑战,包括转化路径复杂、选择性难以调控、效率相对较低以及难以连续地将甲烷转化为特定化学品等问题。这一过程的效率和经济性仍然是实现其商业化应用的关键挑战。未来的研究需要集中在提高转化效率、降低成本以及优化生物催化剂的性能上,以实现更高效、更环保的甲烷转化。

2.4.1 生物转化的方法

微生物电合成法,是通过在实验室中构建一个包含阳极室和阴极室的反应系统来工作,其中阳极室中的微生物将有机物氧化产生电子和质子,电子通过外电路传递到阴极室,在那里电活性微生物利用这些电子将CO₂和水转化为甲烷等有价值的化学品,这一过程模拟了自然界中的光合作用,为碳捕集和能源转换提供了一种可持续的生物技术方法。这种方法的主要优势在于(1) 能够将电能直接转化为化学能,实现CO₂的减排和能源的回收。(2) 提供可持续的甲烷生产途径。(3) 提高甲烷转化效率,并促进甲烷的后续利用。在此法中,通过优化金和铜负载量、甲烷/氧气摩尔比、反应总压等条件,Au_{0.2}Cu_{0.15}-ZnO材料表现出最优的甲烷转化性能。在25 °C和100 mL水条件下,控制组分为1.9 MPa甲烷、0.1 MPa氧气,含氧产物总产率达到最优(224.5 μmol·h⁻¹),初始氧化产物(CH₃OH和CH₃OOH)的选择性达到80% [62]。这一方法也为实现“双碳”目标和绿色经济提供了新的技术路径。

在自然的光合作用中,主要是植物利用光能将二氧化碳和水转化为有机化合物和氧气。如今科学家也在探索利用类似光合作用的原理转化甲烷。对于甲烷转化,光生空穴可以将甲烷分子中的碳-氢(C-H)键氧化,使甲烷转化为一些甲醇、甲醛等含氧化合物。同时,光生电子与体系中的质子等反应,保证整个体系的电荷平衡。这种光催化转化甲烷的方式是一种比较有潜力的清洁能源利用策略,有望实现甲烷在温和条件下的高效转化,减少甲烷直接排放带来的温室效应等环境问题。Zhou等[63]在光合作用的研究中,已经取得了一些成果,他们通过设计和制备铜修饰氮化碳材料,实现了甲烷向乙醇的光催化直接转化。这种材料不仅实现了羟基自由基的原位生成,还促进了材料对甲烷C-H键的活化以及对高活性中间体的稳定。

2.4.2 生物转化甲烷制备化学品

目前,甲烷的生物转化工艺包括:厌氧消化、生物甲烷化、生物质水热液化以及微生物电解池技术等。

在厌氧消化技术方面,胡良慧等[64]研究了零价铁对猪粪发酵产甲烷和磷转化的影响,探索了零价铁在提高甲烷产量和磷回收效率方面的潜力。沙浩[65]研究了玉米秸秆中温厌氧消化产甲烷的特性及代谢调控,为提高甲烷产量提供了新的思路。程东等[66]综述了厌氧消化影响因素,为优化甲烷生产过程提供了理论支持。王梦妍等[67]研究了导电材料在强化厌氧处理技术中的应用,提高了甲烷产量。顾艳欣[68]研究了复合厌氧菌群降解煤与木屑产气的效果,为生物质能源回收提供了新方法。李思琪[69]研究了EPS对污泥厌氧消化的干预作用,以及调控EPS结构的还原预处理方法,以提高甲烷产量。

在生物甲烷化方面,曹孟禹[70]研究了介质阻挡放电低温等离子体在调控生物甲烷化过程中的应用,特别关注其对甲烷产量的影响。江秉义[71]探讨了生物质合成气通过生物甲烷化过程转化为甲烷的机理,为生物质能源转化提供了新途径。郭红玉等[72]研究了废弃油脂促进褐煤转化生物甲烷的效果与机理,为废弃物资源化利用提供了新思路。侯兆伟等[73]实验研究了利用产氢强化微生物降解原油产甲烷的过程,为提高甲烷产量提供了新方法。

在生物质水热液化方面,申瑞霞等[74]综述了生物质水热液化产物的特性与利用,这些研究为生物质转化产甲烷提供了理论基础。

在微生物电解池技术方面,王佳懿等[75]探讨了微生物电解池催化CO₂电转化为甲烷的影响因素、电子传递和展望,为CO₂转化产甲烷提供了新技术。

3 甲烷转化制备化学品

3.1 合成气制备方法

甲烷干法重整，也称为CO₂重整法，是一种将CO₂和甲烷转化为合成气的过程，如图3所示。这一反应在800–1000 °C的高温下进行，以满足热力学要求，实现高平衡转化率并减少催化剂失活^[76]。尽管该反应有助于利用CO₂，但由于其强吸热和高能耗特性，以及可能导致催化剂失活的问题，限制了其工业应用。甲烷干重整得到的合成气中H₂/CO摩尔比为1，这与甲烷蒸汽重整得到的H₂/CO = 3/1不同，使得干重整合成气更适合与甲烷氧化或蒸汽重整相结合，以获得H₂/CO = 2/1的合成气，这一比例更适用于费托合成工艺。此外，甲烷干重整过程中对CO的选择性更高，能有效转化含甲烷的工业CO₂排放气体和被CO₂污染的天然气，减少温室气体排放。通过甲烷干重整得到的合成气，理论H₂/CO为1，但由于逆水煤气变换反应的存在，实际H₂/CO略低于1，且随温度提升而趋近于1。合成气作为化工生产的重要中间产物，可以通过费托合成工艺生成高附加值化学品^[77–81]。

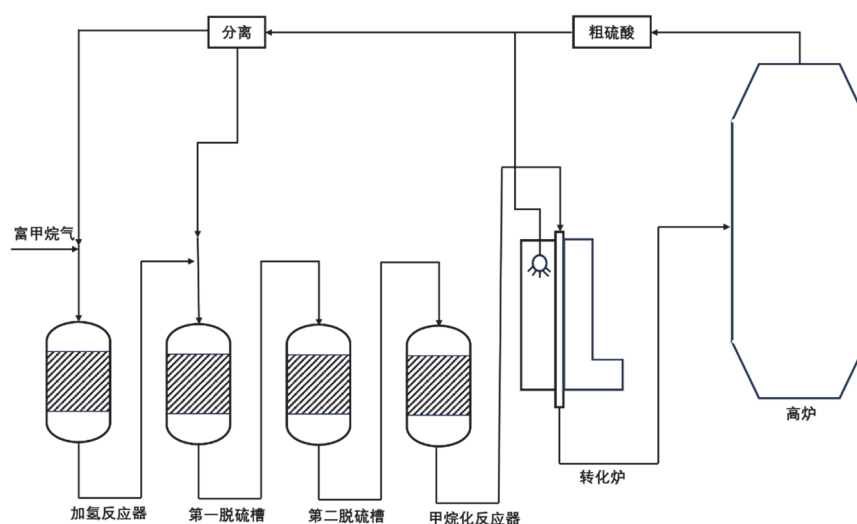


图3 甲烷干重整的工艺流程

甲烷干重整反应还存在一些缺陷，如高温需求、催化剂积碳失活、传热效率低下和高维护成本等。催化剂在这一过程中扮演着至关重要的角色。首先，催化剂能够促进甲烷和CO₂的转化，提高反应效率。其次，催化剂的活性组分、载体和助剂对积碳的形成有显著影响，通过优化这些因素可以提升催化剂的抗积碳性能。2024年，杨天龙等^[81]采用溶胶凝胶法制备了氧载体La_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Al_{0.2}O₃，通过化学链方法，该氧载体利用晶格氧实现了甲烷的部分氧化，从而制得合成气。他们利用热重分析和固定床反应器对不同比例锶掺杂的氧载体进行了性能测试，实验发现，当x = 0.4时，氧载体展现出1.88 mmol·g⁻¹的高氧容量和优异的反应性能，同时积碳量较少。经过20次循环稳定性测试，这一氧载体保持了良好的氧化还原性能，实现了61.2%的甲烷转化率，97.1%的CO选择性，以及1.81的H₂/CO比。测试表明反应前后氧载体的微观形貌和晶体结构保持稳定，进一步证实了这一氧载体是适用于甲烷化学链干重整反应的高性能氧载体。

3.2 甲烷直接转化生成甲醇

在全球低碳经济转型的背景下，在较低温度下将甲烷转化为高附加值化学品的研究备受关注，因其兼具环保与经济效益。得益于传统化学工艺和先进实验技术，如原位光谱和电子显微镜等，这一领域的热催化甲烷转化研究取得了显著进展。科学家们在催化剂设计、反应条件控制等方面积累了丰富的经验和理论认识，为新型催化剂的开发和工艺改进提供了科学依据，推动了甲烷转化技术的发展，预示着其在化工和能源领域的应用前景广阔。

庞柳^[82]研究了Rh/TiO₂催化剂被用于在酸性条件下将甲烷直接氧化成甲醇。实验在70 °C、总压4100 kPa (甲烷3000 kPa、氢气1000 kPa、氧气100 kPa)以及硫酸浓度为 $1.5 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下进行。该催化剂表现出了显著的活性, 达到 $549.56 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 并且实现了超过99%的甲醇选择性。利用甲烷-漫反射傅立叶变换红外光谱和电子顺磁共振技术, 研究揭示了氢气和氧气在催化剂作用下原位生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 这些自由基与甲烷活化产生的甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)反应, 最终合成甲醇。

3.3 甲醇的制备方法和性能

甲烷通过光催化技术转化为更具价值的化学品, 正成为一个利用天然气和太阳能的绿色化学新趋势。改进光催化剂旨在提升其对可见光的吸收和调整能带结构, 这对于增强甲烷的电荷分离和活化至关重要。在光催化过程中, 半导体材料产生电子-空穴对, 金属助催化剂则提高电荷分离效率并促进甲烷的活化。光能激发半导体产生电子-空穴对, 而金属助催化剂在这一转化过程中起到关键作用。如图4所示, 广义的光催化机理为我们展示了催化剂的作用^[83]。

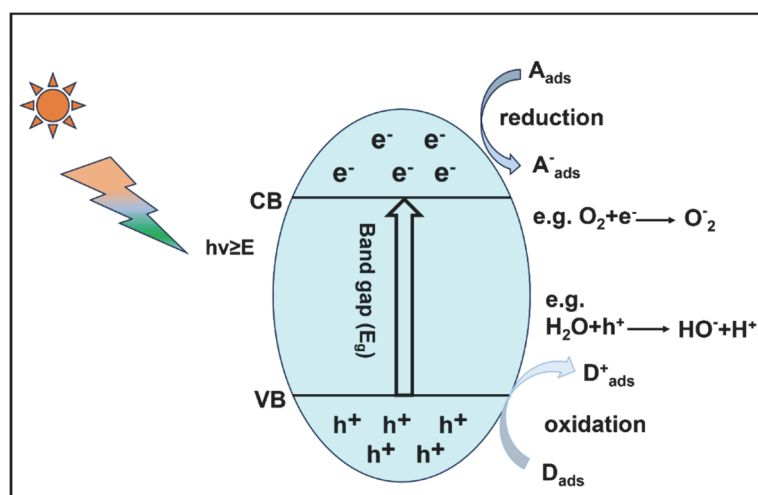


图4 广义光催化机理

罗磊等^[84]在光催化下将甲烷转化为甲醇的实验步骤包括(图5): 首先通过改进的水热法制备Au和CuO_x双助催化剂修饰的ZnO光催化剂, 然后将制备的光催化剂颗粒悬浮在水中, 置于顶部照射的高

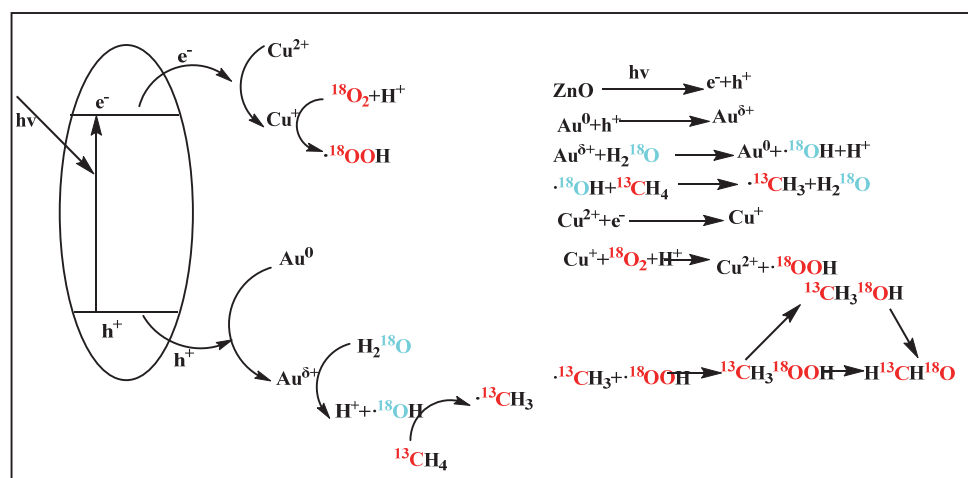


图5 Au_{0.2}Cu_{0.15}-ZnO光催化剂上光催化甲烷转化示意图

压反应器中, 在室温条件下, 通过混合气体(含有甲烷和氧气)进行2 h的光照射反应, 期间监测反应生成的甲醇和其他含氧化合物, 通过气相色谱等分析技术对产物进行定量分析, 并通过一系列对照实验和条件优化实验来提高光催化效率和选择性。

3.4 电催化甲烷转化为甲醇

现阶段的电催化甲烷转化为甲醇的过程中, 主要挑战在于甲烷分子的高稳定性、难以控制的活性氧物种生成、以及需要高能量来激活C—H键^[85]。此外, 传统方法通常需要在高温高压下进行, 这不仅增加了能耗, 也带来了安全隐患。未来催化剂的研究将着眼于设计和优化具有氧缺陷的材料, 这些材料能够提高甲烷的活化效率, 增强电化学性能, 并允许在较低温度下进行反应, 从而减少能源消耗和降低安全风险。

张璐婷^[86]在其研究中开发的富含氧缺陷的V₂O₅ (Ov-V₂O₅)颗粒作为电催化剂, 为甲烷转化为甲醇提供了一种高效的电化学途径。实验首先通过乙二醇溶剂热法制备V₂O₅, 随后利用EDOT处理得到Ov-V₂O₅颗粒, 这些颗粒在离子液体[BMIM]BF₄中作为阳极催化剂, 与通入甲烷的阳极和通入氧气的阴极共同构成了电解体系。在电催化过程中, 阳极的Ov-V₂O₅催化剂在电位作用下活化甲烷, 而阴极产生的超氧自由基($\cdot\text{O}^{2-}$)则作为活性氧物种与活化的甲烷反应, 生成甲醇。Ov-V₂O₅催化剂的氧缺陷和PEDOT的插入增加了甲烷活化的活性位点, 显著改善了电催化转化甲烷的性能, 提高了催化剂的导电性, 从而增强了电荷转移效率, 提高了甲醇的选择性和法拉第效率, 有效解决了传统热催化中活性氧物种控制困难和甲醇选择性低的问题。

4 结论

甲烷是一种储量丰富的能源资源, 在“双碳”目标背景下, 甲烷的催化转化是实现我国能源转型和碳减排的关键。本文总结了四种甲烷转化方法: 热化学转化、光化学催化、电化学转化和生物转化。甲烷热化学转化主要依靠蒸汽重整、氧化偶联等过程生产合成气或高附加值化学品。光化学转化借助光能激发催化剂, 促进甲烷活化与转化。电化学转化以电能直接驱动甲烷转化, 环境友好且可控性强。生物转化利用微生物将甲烷转化为其他化学品或能源载体。这些领域的关键挑战在于开发高选择性、高活性、高效的催化剂, 降低能耗和成本、提高转化效率, 减少环境污染, 实现甲烷的高效、绿色催化转化。

未来需要进一步加强基础研究和实际应用的结合, 推动甲烷催化转化技术从实验室向工业规模的转化, 在减少温室气体排放的同时, 实现甲烷资源的最大化利用, 朝着更高效、更环保、更经济的方向发展。

参 考 文 献

- [1] Li, Q.; Ouyang, Y.; Li, H.; Wang, L.; Zeng, J. *Angew. Chem.* **2022**, *134* (2), e202108069.
- [2] Yu, X.; Zholobenko, V. L.; Moldovan, S.; Hu, D.; Wu, D.; Ordonsky, V. V.; Khodakov, A. Y. *Nat. Energy* **2020**, *5* (7), 511.
- [3] Li, H.; Fei, M.; Troiano, J. L.; Ma, L.; Yan, X.; Tieu, P.; Yuan, Y.; Zhang, Y.; Liu, T.; Pan, X.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (2), 769.
- [4] Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, *73* (1), 9.
- [5] 张磊, 黄晔, 郑化安, 师铜墙, 张旭, 索鑫磊, 郑天斌. *当代化工*, **2024**, *53* (9), 2239.
- [6] 邓德会, 包信和. 碳限域非贵金属的电子传递效应及其能源催化转化研究//中国化学会第29届学术年会摘要集——第34分会: 纳米催化, 北京, 2014年08月04日. 北京, 2014: 49–50.
- [7] 陈晓琪, 邓德会, 潘秀莲, 包信和. *催化学报*, **2015**, *36* (9), 1631.
- [8] 王勇, 张文华, 邓德会, 包信和. *催化学报*, **2017**, *38* (9), 1443.
- [9] 徐锋, 李凡, 朱丽华, 康宇. *化工进展*, **2019**, *38* (10), 4564.
- [10] Wang, W.; Zhou, W.; Tang, Y.; Cao, W.; Docherty, S. R.; Wu, F.; Cheng, K.; Zhang, Q.; Copéret, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (23), 12928.

- [11] Wang, L.; Tao, L.; Xie, M.; Xu, G.; Huang, J.; Xu, Y. *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 35.
- [12] Jeong, J.; Hwang, A.; Kim, Y. T.; Hong, D. Y.; Park, M. *J. Catal. Today* **2020**, *352*, 140.
- [13] 邵斌, 孙哲毅, 章云. 化工进展, **2022**, *41* (3), 1136
- [14] 楚培齐, 王赛飞, 赵世广, 张依, 邓积光, 刘雨溪, 郭萌, 段二红. 燃料化学学报, **2022**, *50* (2), 180.
- [15] Ma, M.; Oh, C.; Kim, J.; Moon, J. H.; Park, J. H. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *259*, 118095.
- [16] 郭树奇, 费强. 生物工程学报, **2021**, *37* (3), 816.
- [17] 宋兴飞, 贾鑫, 安萍, 韩振南, 许光文. 化工进展, **2024**, *43* (7), 3513.
- [18] 于涛. 精细石油化工, **2024**, *41* (4), 75.
- [19] 袁亮, 安胜欣, 薛生, 张通, 赵师博. 科技导报, **2024**, *42* (12), 125.
- [20] 崔京, 杜伦, 康英英. 氮肥技术, **2023**, *44* (6), 27.
- [21] 白帆, 徐向亚, 刘东兵, 白杰. 工业催化, **2023**, *31* (12), 16.
- [22] 康英英, 杜伦, 李清博, 帅敏刚, 许鹏. 氮肥技术, **2023**, *44* (3), 30.
- [23] 张庆亮, 闫波. 山西化工, **2022**, *42* (03), 118.
- [24] 刘发旺. 二氧化锡基多孔陶瓷的制备及热催化甲烷转化性能研究[博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2023.
- [25] 颜培旭. 云南化工, **2023**, *50* (1), 132.
- [26] 郑海涛, 楼辉, 郑小明. 催化学报, **2004**, *25* (4), 255.
- [27] 康淑娟, 马琦生, 陈维群, 陈冠益, 唐永春. 催化学报, **2015**, *36* (10), 1777.
- [28] 张鹏, 张晴, 刘静, 高濂. 无机材料学报, **2018**, *33* (9), 931.
- [29] Varsano, F.; Bellusci, M.; La Barbera, A.; Petrecca, M.; Albino, M.; Sangregorio, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (38), 21037.
- [30] 王思恺, 闵祥婷, 乔波涛, 颜宁, 张涛. 催化学报, **2023**, *52* (9), 1.
- [31] 张荣勋, 苗小帅, 刘铄东, 许楠, 杨宏喜, 黄新奕. 石油炼制与化工, **2023**, *54* (3), 54.
- [32] 伊桂煜, 周光照, 李佩青, 陈婷, 李珂, 林赫. 车用发动机, **2023**, No. 2, 1.
- [33] 王云亮, 刘逸豪, 管国锋. 化学反应工程与工艺, **2023**, *39* (4), 289.
- [34] 谢辉英, 黄晨悦, 杨滢淼, 温俊程, 王豪, 许俊强. 精细石油化工, **2024**, *41* (3), 9.
- [35] 任树强, 李永红. 石油与天然气化工, **2006**, *35* (5), 359.
- [36] 王华, 刘中民. 化学进展, **2004**, *16* (4), 593.
- [37] 尹倩, 宋慧婷, 徐明, 鄢红, 赵宇飞, 段雪. 物理化学学报, **2023**, *39* (3), 2210026.
- [38] 张进华, 梁咏诗, 赵香龙, 何立新, 王楠, 刘冰. 煤炭技术, **2024**, *43* (5), 196.
- [39] 刘姣, 崔佃淼, 王昱涵, 程永刚, 王创创, 路绳治, 石磊, 许文光. 化工学报, **2019**, *70* (10), 3808.
- [40] 许建耘. 石油炼制与化工, **2022**, *53* (6), 27.
- [41] 杨洋. 高温燃料电池镍基直孔阳极的制备及其对瓦斯催化机理研究[博士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [42] 张磊, 黄晔, 郑化安, 师铜墙, 张旭, 索鑫磊, 郑天斌. 当代化工, **2024**, *53* (9), 2239.
- [43] 王彬, 郭轲, 邵煜, 孙萌竹, 郝勇, 刘明恺. 洁净煤技术, **2024**, *30* (9), 1.
- [44] 韩春秋, 曹玥晗, 黄川, 吕伟峰, 周莹. 化学进展, **2024**, *36* (6), 867.
- [45] 周欣珂. 光催化甲烷转化中助催化剂的设计[[硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2023.
- [46] 张梦然. 新催化剂一步将甲烷转化为甲醇[N]. 科技日报, 2024-08-28(004).
- [47] 王新卉. 多酸基催化剂用于温和条件下甲烷光催化转化[硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2024.
- [48] Afriyie, C. 非贵金属修饰的BiVO₄光催化剂用于高效直接将甲烷转化为甲醇[硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2024.
- [49] 张文卿. 金属—半导体复合纳米结构设计及其光驱动甲烷转化应用研究[博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023.
- [50] 李方轶. 羟基氧化钴基纳米片的制备及其光催化甲烷转化[硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- [51] 姜文强. 单、双原子催化剂催化甲烷转化的理论研究[硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2023.
- [52] 龚祝玉. 基于二氧化钛光催化剂的甲烷转化及其机理研究[硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2022.
- [53] Xu, Z.; Bian, Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36* (3), 1907013.

- [54] Hu, D.; Ordonsky, V. V.; Khodakov, A. Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *286*, 119913.
- [55] He, C.; Shang, L.; Zhu, H.; Yu, L.; Wang, L.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (17), 11968.
- [56] 王晓光, 董青, 郎文丽, 洪翔鑫, 黄振祥, 谭凤玉, 雷以柱, 余子夷. 化工进展, doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1219
- [57] 殷冬冬, 张熙, 周隆昌. 低碳化学与化工, doi: 10.12434/j.issn.2097-2547.20240233
- [58] 李行. 氧化钙/氧化铝对污泥厌氧消化过程中硫化氢形成的抑制及机制研究[硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2024.
- [59] 韩志伟. 质子型离子液体中ORR过程原位产生H₂O₂用于木质素解聚和甲烷转化[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [60] 蒋皓琨. 原位生成活性氧的调控及其在木质素解聚和甲烷转化中的应用[博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [61] Han, B.; Su, T.; Li, X.; Xing, X. *Chin. J. Biotechnol.* **2008**, 1511.
- [62] 前田治男. 石油技术协会志, **2018**, *83* (2), 143.
- [63] Zhou, Y.; Zhang, L.; Wang, W. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 506.
- [64] 胡良慧, 鲍静, 李海铭, 张田田, 夏明强, 梁越敢. 安徽农业大学学报, **2024**, *51* (03), 481.
- [65] 沙浩. 玉米秸秆中温厌氧消化产甲烷特性及代谢调控研究[博士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2024.
- [66] 程东, 徐伟东, 张启成, 汪留建, 张诗华. 广东化工, **2024**, *51* (18), 62.
- [67] 王梦妍, 王倩, 李雅婕, 刘宏波, 洪耀良. 工业水处理, **2023**, *43* (10), 42.
- [68] 顾艳欣. 复合厌氧菌群降解煤与木屑产气试验研究及应用[硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [69] 李思琪. EPS对污泥厌氧消化的干预作用及调控EPS结构的还原预处理方法研究[硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2023.
- [70] 曹孟禹. 介质阻挡放电低温等离子体调控及能源环境应用研究[博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2024.
- [71] 江秉义. 生物质合成气的生物甲烷化机理与应用研究[博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2024.
- [72] 郭红玉, 宋博, 邓泽, 夏大平, 徐强, 陈林勇. 煤炭学报, **2023**, *48* (6), 2431.
- [73] 侯兆伟, 刘洋, 金锐, 李蔚, 窦绪谋, 任国领, 张琨. 大庆石油地质与开发, **2023**, *42* (6), 106.
- [74] 申瑞霞, 赵立欣, 冯晶, 荆勇, 于佳动. 农业工程学报, **2020**, *36* (2), 266.
- [75] 王佳懿, 陆雪琴, 甄广印. 环境化学, **2024**, *43* (2), 393.
- [76] Xiong, H.; Jewell, L. L.; Coville, N. J. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2640.
- [77] Chen, Y.; Ni, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Ma, X.; Liu, S.; Zhu, W.; Liu, Z. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (22), 5943.
- [78] Smit, E. D.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (12), 2758.
- [79] Chen, Y.; Batalha, N.; Marinova, M.; Imp rator-Clerc, M.; Ma, C.; Ersen, O.; Baaziz, W.; Stewart, J. A.; Curulla-Ferré, D.; Khodakov, A.; et al. *J. Catal.* **2018**, *365*, 429.
- [80] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (5), 1692.
- [81] 杨天龙, 张晋睿, 饶琼, 盖忠睿, 李扬, 潘莹, 金红光. 工程热物理学报, **2024**, *45* (09), 2551.
- [82] 庞柳. 温和条件下甲烷直接氧化制增值化学品铈基催化剂的制备及其性能研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [83] Sher Shah, M. S. A.; Oh, C.; Park, H.; Hwang, Y. J.; Ma, M.; Park, J. H. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (23), 2001946.
- [84] Luo, L.; Gong, Z.; Xu, Y.; Ma, J.; Liu, H.; Xing, J.; Tang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *144* (2), 740.
- [85] 张同欣, 张航, 王书航, 赵思思, 赵震. 中国科学: 化学, **2024**, *54* (3), 353.
- [86] 张璐婷. V₂O₅基电催化剂活化转化甲烷制甲醇的性能及机理研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2022.