

# 煤层气直接催化氧化制甲醇研究进展

袁亮<sup>1,2,3</sup>, 安胜欣<sup>1,2,3</sup>, 薛生<sup>1,3</sup>, 张通<sup>1</sup>, 赵帅博<sup>1</sup>

1. 安徽理工大学安全科学与工程学院, 淮南 232001
2. 合肥综合性国家科学中心能源研究院, 合肥 230031
3. 深部煤炭安全开采与环境保护全国重点实验室, 淮南 232001

**摘要** 煤层气是煤炭生成过程伴生、共生气体,其主要成分为甲烷。甲醇是一种重要的基础化工原料和能源物质,具有绿色清洁燃烧特性和卓越运输优势。将煤矿瓦斯转化为易于储运的液态工业原料甲醇是其综合利用的一个发展方向。以甲烷为模型气体,总结了甲烷直接催化氧化制备甲醇的各种技术方法及其研究进展,并对今后的研究方向做了展望。

**关键词** 煤层气;甲烷;直接氧化;甲醇;催化剂

能源是国家安全、经济和社会发展的基石,当前中国已成为世界上最大的能源生产国、消费国以及碳排放国,在“碳达峰、碳中和”目标、国家生态文明建设、“六稳六保”等总体要求下,在未来相当长时间内,传统化石能源煤炭在中国能源体系中的主体地位及其压舱石的作用不会改变。煤层气,也称瓦斯,是煤炭生成过程伴生、共生气体,主要成分为甲烷、二氧化碳和氮气,甲烷占比95%以上,热值介于30~40 MJ/m<sup>3</sup>,是一般煤的2~5倍,与天然气相当,且燃烧产生的CO<sub>2</sub>排放量低于煤,是一种潜在清洁能源,且储量丰富。

据国际能源机构(IEA)估计,全世界煤层气地质资源储量达260万亿m<sup>3</sup>,90%以上分布在俄罗

斯、加拿大、中国等12个产煤大国<sup>[1]</sup>。中国煤层气储量丰富,位居世界第三。中华人民共和国自然资源部发布《中国矿产资源报告2022》统计数据,截至2021年底中国煤层气储量为5440.62亿m<sup>3</sup><sup>[2]</sup>。近年来中国煤层气产量逐年递增(图1,数据来自国家统计局),2022年产量达115.5亿m<sup>3</sup>,2021—2022年取暖季,煤层气日均供应量达到2360万m<sup>3</sup>,成为补充天然气供应的重要区域性气源。然而由于运输成本高、技术要求高、生产成本高等问题<sup>[3-4]</sup>,中国煤层气利用率较低,据报道,每年约百亿立方米低浓度煤层气(甲烷体积浓度<30%)直接排放到大气。甲烷是一种比二氧化碳更活泼的温室气体,其温室效应是二氧化碳的28~36倍<sup>[5]</sup>,大量煤层气

收稿日期:2023-03-24;修回日期:2023-09-18

基金项目:中国工程院重大咨询项目(2022-XBZD-09)

作者简介:袁亮,教授,中国工程院院士,研究方向为煤炭开发,电子信箱:yuanl\_1960@sina.com

引用格式:袁亮,安胜欣,薛生,等.煤层气直接催化氧化制甲醇研究进展[J].科技导报,2024,42(12):125-142;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.03.00452

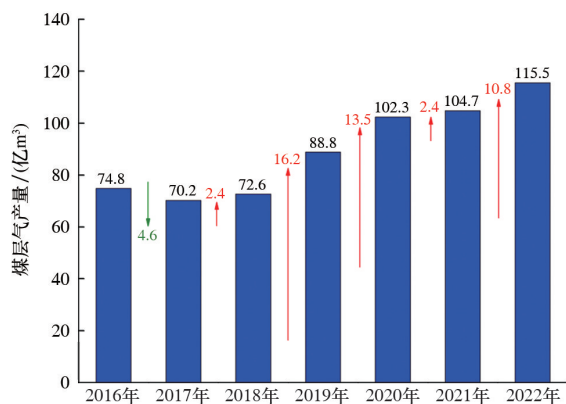


图1 2016—2022年中国煤层气产量统计

直接排放对生态环境造成巨大危害。因此,提高煤层气利用率是亟待解决的问题。

随着中国经济的迅猛发展,中国石油对外依存度不断增大,目前已超过70%,发展液体燃料迫在眉睫。甲醇,作为一种低分子有机物质,有着广泛的应用,其含氧量高、燃烧充分、污染少,是一种清洁燃料;同时又是一种基本化工原料,可以很容易地转变成烯烃、芳烃等重要的化工原材料。另外,甲醇在常温常压下是液体,便于储存和运输;甲醇清洁燃烧特性、卓越运输优势,使之成为衔接传统化石燃料和新能源的重要载体。

将煤层气转化为液态甲醇,对促进煤矿企业安全生产、缓解能源危机、降低环境污染、促进“双碳”目标实现,具有重要的社会效益和生态效益。目

前,工业化甲醇制备的主要方法是煤气化-费托合成间接法,即在高温(800~1100℃)条件下煤气化制备合成气(CO和H<sub>2</sub>),再将合成气通过费托合成甲醇,该技术路线存在能耗大、过程长、污染重、成本高等缺陷<sup>[6]</sup>。因此,开发一种温和条件制备甲醇的方法显得尤其重要。随着甲醇需求量不断增加,甲烷的直接催化氧化制备甲醇受研究者的关注度逐渐提高,同时获得高转化率和高选择性是甲烷直接氧化为甲醇面临的巨大挑战。煤层气是一种混合气体,其中甲烷占比95%以上,是煤层气的主要成分,因此以甲烷作为煤层气的代表气体,综述甲烷直接催化氧化制备甲醇的各种技术方法及其研究进展。

## 1 生物催化制备甲醇

自然界中甲烷氧化菌能在温和条件下实现甲烷到甲醇转化。甲烷氧化菌是以甲烷作为唯一的碳源和能源来源的菌体,其利用甲烷代谢途径见图2<sup>[7]</sup>。根据其系统的发育特征可以分为I型  $\gamma$ -*Proteobacteria*、II型  $\alpha$ -*Proteobacteria* 和 III型 *Verrucomicrobia* 这3种类型<sup>[8-9]</sup>。与其他两种比较,I型甲烷氧化菌因具有更高甲烷亲和性、生长速率和能源效率,在甲烷制备甲醇中更具优势<sup>[10]</sup>。I型的甲烷氧化菌主要包含 *Methylobacter*、*Methyloglobulus*、*Methylo Marinum* 等菌属<sup>[11-12]</sup>。

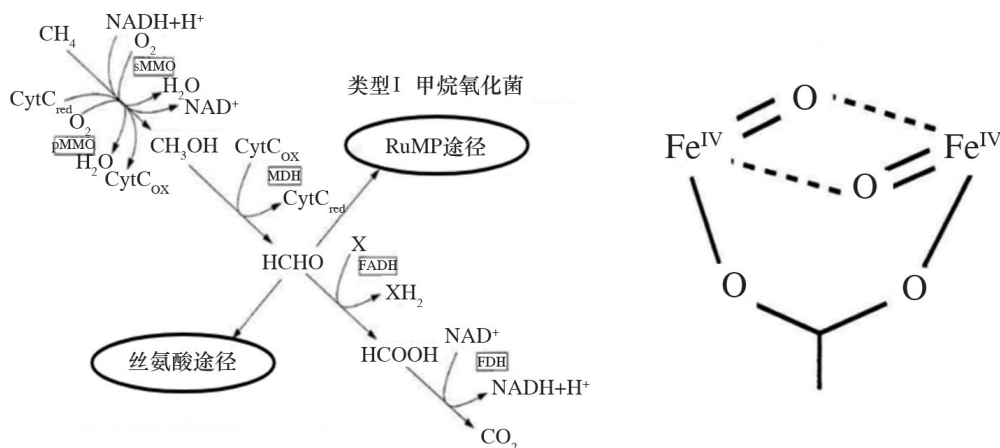


图2 自然界甲烷氧化菌的甲烷反应机理

甲烷氧化菌体内的甲烷单加氧酶(MMO)催化剂是其实现温和条件下甲烷到甲醇转化的关键<sup>[13]</sup>。MMO有2种形式(图3<sup>[14]</sup>),一类是以Cu为活性中心的可溶性甲烷单加氧酶(sMMO),另一类是以Fe为活性中心的颗粒型甲烷单加氧酶(pMMO)<sup>[14]</sup>。目前,研究者从酶的结构、催化剂机制、底物通道等方面对这2种酶开展一系列研究<sup>[7,15-17]</sup>,为模拟酶催化剂的设计及甲烷甲醇的高效生物转化奠定了理论基础。

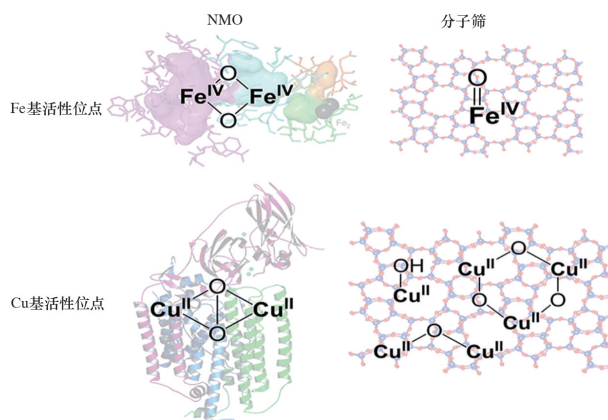


图3 铁铜基甲烷单加氧酶及分子筛的活性位点结构

在酶的催化作用下,甲烷氧化菌可直接用于甲烷到甲醇的氧化。Duan等<sup>[18]</sup>筛选的 *Methylosinus trichosporium OB3b*, 甲烷转化率为60%,转化效率为0.028 g/(L·h)。Lee等<sup>[12]</sup>从啤酒厂活性污泥中分离筛的 *Methylomonas sp. DH-1* 菌株,甲醇积累量为1.34 g/L,体积转化率为0.332 g/L。由此,野生型甲烷氧化菌生物合成效率低,难以满足工业化生产需求。主要原因有2点:一是在甲烷氧化菌中甲烷代谢途径,生成的甲醇极易在甲醇脱氢酶的作用下生成甲醛,甲醇难以积累;二是甲烷和氧气在水中的溶解度有限,反应过程中传质效率低。在反应体系中加入甲醇脱氢酶抑制剂,抑制剂体系一般是由含有电子供体的添加物组成,如磷酸盐缓冲溶液、MgCl<sub>2</sub>、环丙醇、NaCl、EDTA、NH<sub>4</sub>Cl等,优化后甲醇产量(浓度0.6~1120.0 mg/L)、生产率(0.1~4101.0 mg/(L·d<sup>-1</sup>))和转化效率(27%~80%)<sup>[19-20]</sup>均得到一定程度提高。Sanjay等<sup>[21]</sup>采用海藻酸钠和硅胶固定

化留II型甲烷营养菌,分别使甲醇生产效率达到61.8%、51.6%,而悬浮培养甲醇生产效率为11.5%,意味着改变培养方式可提高甲醇收率。Chen等<sup>[22]</sup>结合气相生物反应器和膜生物反应器的优点,研发出逆膜生物反应器(IMBR),漂浮的细胞被放置在IMBR中的气相,可直接从气相供应甲烷给 *Methylococcus capsulatus* 细胞,甲烷入口浓度、细胞质量、环丙醇浓度及气体生长率经优化后,该反应器连续生产甲醇可超过72 h,甲醇生产率为0.88 mmol/(L·h)。相比于其他类型的膜生物反应器可以实现更长的操作周期和更高的生产率,同时还可以实现甲醇的有效及时分离。

利用生物技术改造野生菌是提高甲醇收率的重要手段之一,但目前甲烷氧化菌因缺乏遗传操作工具,通过基因和代谢途径的构建以实现甲烷氧化过程强化的方法难度很大<sup>[23]</sup>。因此,甲烷直接氧化为甲醇的生物合成任重而道远。

## 2 热催化转化制备甲醇

### 2.1 均相转化制备甲醇

#### 2.1.1 气相均相转化

气相均相制备甲醇是指在没有催化剂存在条件下,甲烷与氧气(或空气)在高温高压下直接氧化成甲烷<sup>[24]</sup>。因反应体系简单,导致反应温度、压力、甲醇/O<sub>2</sub>比例均能影响甲烷的收率及选择性,研究表明,高压有利于甲醇形成,高CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>会提高甲醇选择性、降低甲烷转化率<sup>[25-28]</sup>。但多数结果表明,在温度为723~773 K、压力为3~6 MPa时,甲烷转化率为5%~10%、选择性为30%~40%<sup>[29]</sup>。此外,反应器结构材质对影响甲醇收率有一定影响。惰性反应器如带有石英和耐热玻璃衬里的反应器可提高甲醇选择性<sup>[30-32]</sup>,张昕等<sup>[33]</sup>使用带有石英衬管的反应器,优化条件后,在430~470 °C、5.0 MPa下甲烷转化率为10%~13%,甲醇选择性为55%~65%。

图4<sup>[24]</sup>展示了甲烷气相部分氧化制甲醇的甲烷转化率与甲醇选择性关系,由图可知,随着转化率的增加选择性明显降低,这是由于甲烷气相部分氧化是通过自由基机制进行的,控制难度极大。通过

引入引发剂可以提高转化率和选择性。Otsuka 等<sup>[34]</sup>在  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  体系中加入低浓度  $\text{NO}$  使得甲烷转化率和选择性增强,且认为  $\text{NO}$  在反应体系中生成的  $\text{NO}_2$  在反应中起着引发剂的作用。Teng 等<sup>[35]</sup>证实了上述观点。气相均相制备因反应温度高,反应过程难以控制,目前研究较少。

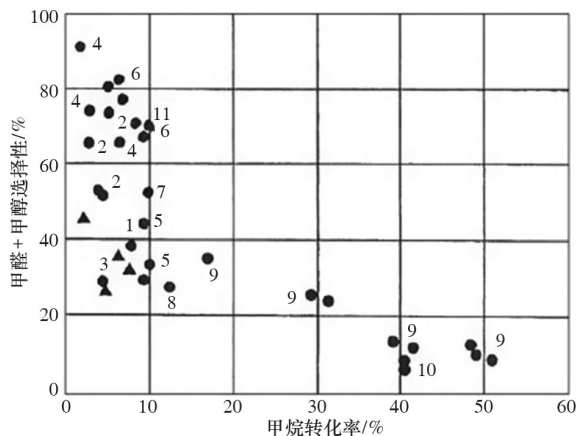


图4 甲烷气相部分氧化转化率与选择性关系示意

### 2.1.2 液相均相转化

液相均相制备甲醇是指甲烷的氧化反应在酸性介质、氧化剂作用下进行,生成的甲醇以衍生物(甲酯)的形式存在。反应在液相介质中进行,可有效排除扩散阻力,提高催化剂与反应物的接触效率,缓和反应条件。液相均相转化关键在于建立具有适当反应性和选择性的催化剂反应体系,比较经典的反应体系有强酸、弱酸、杂多酸之分。Periana 等<sup>[36-37]</sup>以 100% 浓硫酸为反应介质,以  $\text{HgSO}_4$  为催化剂,在  $180^\circ\text{C}$ 、4.0 MPa 条件下,甲烷转化率为 50%,甲醇选择性为 85%,反应效率超过了工业化生产的临界点;为了解决 Hg 污染问题,对上述催化体系进行改进,以 102% 浓硫酸为反应介质,  $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$  为催化剂,  $\text{SO}_3$  为氧化剂,在  $220^\circ\text{C}$ 、3.5 MPa 条件下,甲烷转化率 80%,甲醇选择性 90%。为降低反应成本,徐峰等<sup>[38]</sup>合成了催化剂  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  (图 5<sup>[38]</sup>),以 20% 发烟硫酸为反应介质,催化低浓度瓦斯选择氧化制甲醇,结果表明在  $160^\circ\text{C}$ 、5 MPa 条件下,甲烷转化率 7.15%、甲醇选择性 0.18%。王克等<sup>[40]</sup>报道了  $\text{KIO}_3$  | 发烟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $w(\text{SO}_3)=65\%$ ) 反应体系。

Gretz 等<sup>[40]</sup>以三氟乙酸作为溶剂,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  为催化剂,在常压、 $80^\circ\text{C}$  条件下,生成了三氟乙酸甲酯。

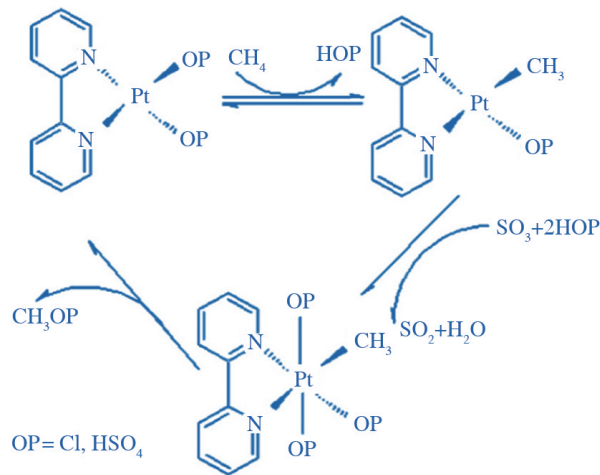


图5  $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  催化甲烷液相部分氧化制甲醇推测机理

由于强酸反应体系具有设备腐蚀大、溶剂回收难、环境污染严重等问题,研究者尝试探索其他反应体系。李崇等<sup>[41]</sup>以醋酸与磷钨钼酸混合溶剂作为反应介质,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  为氧化剂,  $\text{I}_2$  为催化剂,在  $210^\circ\text{C}$ 、4.0 MPa 条件下,甲烷转化率为 32.8%,醋酸甲酯选择性达到 96.6%。水是安全、绿色、经济的溶剂,如果在均相反应中,以水作为反应介质就能很好的解决设备腐蚀的问题。Zhang 等<sup>[42]</sup>以  $\text{Fe-NO}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  为催化剂在介质水中催化甲烷生成甲醇,证实  $\text{FeCl}_3$  的催化活性最好,在  $50^\circ\text{C}$ 、存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  情况下,直接氧化甲烷产生大量甲醇 ( $1972.2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ),同时伴随大量甲酸的产生,并对催化机理进行了研究,发现水合亚铁离子  $[(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  是甲烷活化制甲醇的主要活性物质。液相均相催化通过生成中间产物甲醇衍生物防止甲醇过度氧化以提高产物浓度,但反应体系本身的局限性及产物分离困难是甲烷液相均相制备甲醇工业化应用的障碍,因此近期相关的研究成果并不多。

## 2.2 非均相催化转化

### 2.2.1 液体-固体催化转化

#### 1) 仿生催化剂催化转化。

生物界 MMO 可以在温和条件下实现甲烷到甲醇的高效转化<sup>[6,43-46]</sup>,为研究者开发新的催化剂提供

了思路,以此作为出发点开发新的催化剂是目前研究的热点。MMO活性位点是铁和铜氧团簇,将Fe、Cu加入一定框架结构中构成仿生催化剂,可以产生仿生活性。沸石分子筛因其表面积大、吸附容量高、热稳定性好等特性,常被用作催化剂载体。Ayodele等<sup>[47]</sup>证实了草酸铁负载ZSM-5的FeO<sub>x</sub>/ZSM-5在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系下,直接将甲烷转化为甲醇(DMCM)的可行性;Agnes等<sup>[48]</sup>通过DFT计算对Fe/ZSM-5催化剂反应机理进行了详细的阐述,认为该过程类似于芬顿反应(图6<sup>[47]</sup>),由反应产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )激活甲烷C—H键断裂形成甲氧基自由基,进而与水反应生成甲醇。研究者尝试了其他的载体,Osadchii等<sup>[49]</sup>以微孔金属有机金属框架(MOF)为基体,构建了一种类似于甲烷单氧酶配位

环境的Fe-MIL-53催化剂,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中展现了良好的稳定性,Cl氧化产物的选择性可达80%,虽然甲醇选择性仅约为43%,但MOF是开发模拟全酶循环模型催化剂的极好平台,并为CH<sub>4</sub>直接氧化活化的基础研究开辟了新的可能性。Cui等<sup>[50]</sup>以石墨烯为载体,构建了以Fe为中心的FeN<sub>4</sub>/GN单原子催化剂,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中,室温Cl氧化产物选择性可达94%,但过度氧化导致甲醇收率不高,该研究为温和条件下甲烷C—H键活化的研究提供了思路。研究者尝试改变溶剂体系以提高甲烷的选择性。Xiao等<sup>[51]</sup>以Fe-MFI为催化剂、环丁酮/水为溶剂,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂,在323 K、3 MPa条件下,甲醇的选择性达85%,但高昂的试剂成本并不适合工业化生产。

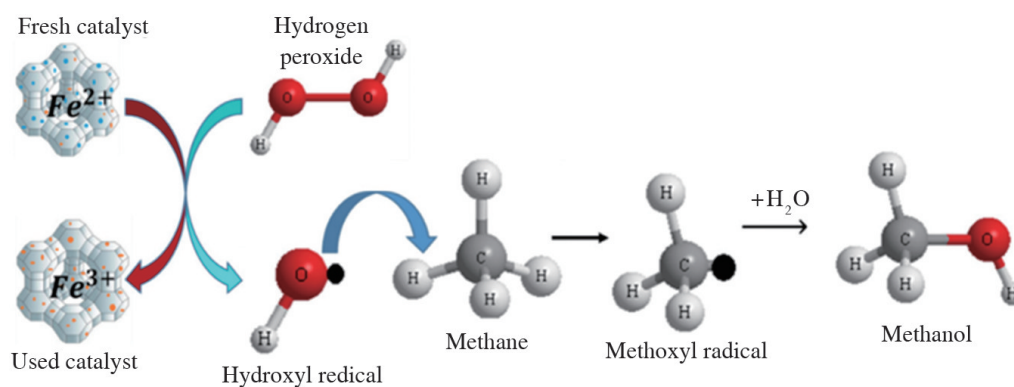


图6 芬顿工艺甲烷低温直接转化为甲醇机理

Cu在液相氧化中的应用并不常见。Liu等<sup>[52]</sup>将三铜配合物[Cu<sup>1</sup>Cu<sup>1</sup>Cu<sup>1</sup>(7-N-Etppz)]<sup>+</sup>固定在介孔SiO<sub>2</sub>纳米颗粒中,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/乙腈体系催化甲烷转化为甲醇。Shavi等<sup>[53]</sup>以离子液体[BMIM]Cl/H<sub>2</sub>O为溶剂、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>为氧化剂、金属Cu为催化剂,研究甲烷转化甲醇的行为,在333 K、2 MPa、10 h后CH<sub>3</sub>OH产量为165 μmol,选择性为53%。水是工业化生产理想的溶剂体系,Cu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系在甲烷制备甲醇方向的研究值得探索。

多元素协同催化也是催化领域研究的一个热点,研究者对Fe、Cu元素组合液相催化甲烷氧化为甲醇有一定的研究。Hammond等<sup>[54]</sup>以Cu-Fe/ZSM-

5为催化剂,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O溶液中,50℃,甲烷转化率为0.7%,甲醇选择性为85%,产率为188.8 μmol/(g<sub>cat</sub>·h<sup>-1</sup>),催化效率高于Cu/ZSM-5和Fe/ZSM-5,同时发现铜是通过抑制甲醇的过度氧化来提高选择性,并未直接起到提高甲烷活性的作用。Fang等<sup>[55]</sup>在构建的Fe-MOR/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O反应体系中加入Cu<sup>2+</sup>后,甲醇选择性显著提升,高达71.3%,并认为甲醇选择性的提高是Cu<sup>2+</sup>阻断了 $\cdot\text{OH}$ 对CH<sub>3</sub>OH进一步氧化作用。Xu等<sup>[56]</sup>利用化学气相浸渍法制备Fe-Cu-ZSM-5双金属催化剂,在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中,Cu对于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>无效分解有制约作用(图7<sup>[56]</sup>),CH<sub>3</sub>OH的选择性与产率均有所提升。

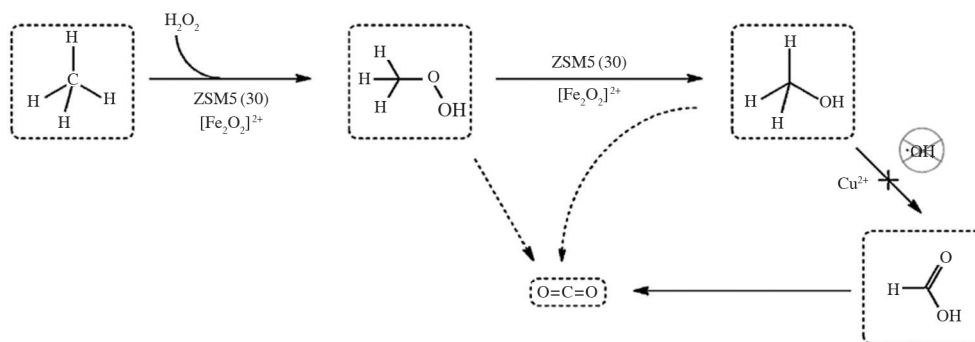


图7 FeCu-ZSM-5双金属催化剂催化甲烷氧化的反应机理

Fe、Cu作为生物酶的主要活性成分,以此为基础仿生的催化剂,在过氧化氢/水体系中催化甲烷转化为甲醇表现出巨大的潜力,但在载体框架、协同效应以及反应机理的阐明等方面仍有很大的研究空间。

## 2) 其他催化转化体系。

贵金属催化剂因活性高、耐高温等优点,一直是催化领域的研究热点,常用的贵金属有Rh、Pd、Au等。Kwon等<sup>[57]</sup>设计了单原子催化剂Rh<sub>1</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Tang等<sup>[58]</sup>设计了质量分数为0.1%的Rh-ZSM-5催化材料,可以利用过氧化氢/水体系低温实现甲烷的活化,但甲醇选择性很低。Liu等<sup>[59]</sup>以硫酸化氧化锆(SZ)为载体,制备了单原子催化剂Ru/SZ,以过氧化氢为氧化剂,将甲醇转化为甲烷,70℃下, Ru/SZ/SACs(18.32 μmol, TOF ≥ 80 h<sup>-1</sup>)的产率明显超过SZ(0.67 μmol)和Ru/ZrO<sub>2</sub>(0.29 μmol)的产率之和,发现Ru单原子与SZ协同作用有效地促进了CH<sub>4</sub>向C1氧化物的转化,这为设计高效多功能单原子催化剂用于甲烷甲醇直接反应开辟了新途径。Zhao等<sup>[60]</sup>通过热力学和DFT计算,对Rh元素的催化剂机理进行了研究,发现配位Rh促进了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的活化和CH<sub>3</sub>OOH的形成,·OOH中间体途径对甲醇的形成起了重要作用,为Rh基催化剂的原子层面设计提供了参考。Wen<sup>[61]</sup>通过DFT计算进一步研究了Rh<sub>n</sub>/ZrO<sub>2-x</sub>(101)(n=1,4,10)上甲烷直接氧化为甲醇的尺寸依赖性,指出Rh在载体上的分散性对甲醇的生产具有较高的生产率和选择性。如何提高Rh在载体上的分散性需要被关注。

Au和Pd也广泛用于催化反应。Qi等<sup>[62]</sup>将金纳米粒子负载在沸石上制备了Au-ZSM-5,在120~240℃使用分子氧在没添加任何共还原剂的情况下,在水中实现了甲烷氧化成甲醇转化。Serra-Maia等<sup>[63]</sup>、Sajith等<sup>[64]</sup>研究了Au/Pd纳米粒子在过氧化氢/水体系中催化CH<sub>4</sub>的催化行为,指出Au与Pd的协同效果优于单独使用。研究了Au/Pd纳米颗粒中Pd/Au比例、pH值对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/水体系中CH<sub>4</sub>制备CH<sub>3</sub>OH催化效果的影响,发现粒径在3.0 nm左右、pH=3.0、Pd/Au物质的量比为0.1~0.7的反应效果最好<sup>[65]</sup>。Agarwal等<sup>[66]</sup>以PVP制备胶体Au/Pd纳米颗粒,以水为溶剂,低浓度的过氧化氢中通入氧气,以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>两者同为氧化剂,发现产物CH<sub>3</sub>OH中有70%的O来自O<sub>2</sub>,为O<sub>2</sub>选择性氧化CH<sub>4</sub>制备CH<sub>3</sub>OH提供了理论研究基础。

胶体Au/Pd纳米颗粒的活性已被发现优于甲烷单加氧酶(MMO)和Fe/Cu/ZSM-5催化剂<sup>[66-68]</sup>。但Au、Pd为贵金属,单一的Au/Pd纳米粒子作催化剂应用,导致成本的增加,将Au-Pd作为活性成分负载在廉价载体形成负载型催化剂更具优势。Williams等<sup>[69]</sup>制备了双金属Au-Pd/TiO<sub>2</sub>催化剂,发现催化剂的粒径可影响催化效果,归因于粒径增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解速率降低,提高过氧化氢的利用率,从而使得甲醇产率提高。Rahim等<sup>[70-71]</sup>制备的Au-Pd/TiO<sub>2</sub>在过氧化氢/水体系中催化甲烷制甲醇,其中过氧化氢加入方式有2种,一种是传统的直接加入,另一种通过通入H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>原位合成,当Au、Pd负载量均为2.5%,过氧化氢直接做氧化剂时甲醇选

择性为49.3%,以原位生成的过氧化氢做氧化剂时甲醇选择性为68.2%,进一步佐证了 $H_2O_2$ 的分解速率会催化效果的影响。Jin等<sup>[72]</sup>制备Au-Pd@ZSM-5-C16催化剂,利用氢气和氧气原位生成 $H_2O_2$ 为氧化剂,在343 K甲烷转化率为17.3%、甲醇选择性为92%,甲醇产率为 $91.6 \text{ mmol}/(\text{gAu}/\text{Pd}\cdot\text{h}^{-1})$ ,是目前液相催化中最成功的研究结果。考虑到过氧化氢的高成本以及氧化过程中的低利用效率,通过从分子 $H_2$ 和 $O_2$ 中原位生成过氧化氢来选择性地部分氧化甲烷,为高活性甲烷选择性氧化催化剂的设计及构建开拓了思路。

He等<sup>[73]</sup>用碳材料作载体,制备了Pd-Au/CNTs、Pd-Au/AC、Pd-Au/RGO,在水溶液中,以氢/氧混合气体为氧化剂,在50℃直接氧化甲烷制备甲醇,其中Pd-Au/CNTs作为催化剂时,甲醇的选择性最高约为73.2%。此外,其他金属复合物,如 $Pd_xCu_{1-x}O/C$ 、 $Ru_{0.85}Cu_{0.15} \text{ NLS}/\text{SiO}_2-300$ 也相继被开发<sup>[74-76]</sup>。

液相催化通常使用过氧化氢为氧化剂,尽管对环境无害,但使用昂贵的过氧化氢成为工业化生产障碍。在金属元素协同组合催化甲烷到甲醇体系中,多元素的协同表现出良好的性能,将会成为发展的主流。

### 2.2.2 气相-固体催化转化

与液相催化转化相比,气固多相催化氧化法更利于产物的回收,较液相催化更适合工业化应用,是目前研究热点。在该体系中,一般以 $O_2$ 和 $N_2O$ 为氧化剂。

#### 1) 仿生催化剂催化转化。

Fe基仿生催化剂的研究主要是以Fe为活性组分,负载在不同载体上的催化行为。Knops-Geritss等<sup>[77]</sup>比较了不同改性沸石为载体制备的催化剂Fe/CHA、Fe/CIT-5、Fe/ZSM-5和Fe/MOR,以 $N_2O$ 为氧化剂,研究了不同沸石分子筛催化甲烷的行为,发现Fe/ZSM-5的催化活性最高,归因于催化剂Fe/ZSM-5表面形成了高活性 $\alpha\text{-O}$ ,从而引起了自由基反应。金属有机骨架材料(MOF)也是近年来研究的热点。Hall等<sup>[78]</sup>以金属有机框架为载体,制备了催化剂Fe-MIL-100,在低温和亚环境甲烷压力下具有良好的甲醇选择性,而引起高活性的主要

原因是三聚体铁活性中心中 $Fe^{2+}$ 发挥了主要作用。单原子催化剂因活性位结构均一、金属原子利用效率可实现最大化、具有独特的高活性,近年来是催化转化反应研究的热点。Roongcharoen等<sup>[79]</sup>将Fe负载在N掺杂的石墨烯上,制备了 $Fe-N_xG(x=0\sim4)$ 催化剂,以 $N_2O$ 为氧化剂,研究了 $Fe-N_xG(x=0\sim4)$ 中N含量对氧化甲烷制甲醇性能的影响,结果发现 $Fe-N_3G$ 的催化活性最高,而产生催化活性的差异源于催化体系中不同的电子结构和磁矩。除了载体以外,反应体系中的氧化物种类对催化活性起着重要的作用,Dasireddy等<sup>[80]</sup>分别以 $O_2$ 、 $N_2O$ 、 $H_2O$ 为氧化剂,对比了不同氧化剂对于 $FePO_4$ 催化甲烷制甲醇的影响,从催化活性和甲醇的选择性来看, $N_2O$ 的表现最为优异。以 $O_2$ 为氧化剂,通常需要较高的温度才能活化甲烷,但高温又会导致甲醇过度氧化,选择性和产率降低, $N_2O$ 为氧化剂可以使得气相反应在中低压下进行,甲醇选择性增大,但 $N_2O$ 成本高,且未反应的 $N_2O$ 排入大气会污染环境,新型氧化剂的开发对Fe为主要活性组分仿生催化剂的研发十分重要。

C-H键活化是甲烷制备甲醇的关键步骤之一。根据沸石孔隙中金属活性物质的类型,估算了甲烷的C-H键活化能,发现Fe、Co、Ni、Cu中铜的活化能比铁低 $107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,认为铜离子对甲烷的反应活性优于其他过渡金属离子,且认为活化能跟沸石的结构有密切的关系,沸石中Al的位置以及与金属阳离子的键合结构影响M-O-M角,会影响活化能的大小<sup>[81]</sup>。因此,相对于Fe元素而言,Cu基沸石仿生催化剂在甲烷的气固相催化反应中研究更为广泛和深入。Park等<sup>[82]</sup>制备了12种不同结构类型(MOR、EON、MAZ、MEI、BPH、FAU、LTL、MFI、HEU、FER、SZR、CHA)的铜沸石,并基于铜含量、氧流中活化温度、沸石结构和沸石前驱体类型以及甲醇的含量等方面比较了其甲烷转化甲醇的能力,其中具有MAZ结构的Cu-omega结构在沸石中甲醇产率最高。相较于传统的Cu-ZSM-5,具有小孔结构的铜基沸石如SSZ-13、SSZ-16、SSZ-39、SSZ-39、SAPO-34(CHA)具有较好的甲烷反应性和甲醇选择性,这些小孔铜沸石每个铜原子产生的甲醇几

乎是中孔和大孔沸石的2倍。DFT计算表明,小孔沸石(SSZ-13、SSZ-16和SSZ-39)内形成的 $[\text{Cu}_2(\mu\text{O})_2]^{2+}$ 的碳氢键解离活化能低于中孔(Cu-ZSM-5)和大孔(Cu-沸石)沸石。

除沸石以外, Lerche等<sup>[83]</sup>以金属有机框架(MOF)为载体,制备了Cu-NU-1000催化剂,发现Cu-oxo簇的稳定存在是催化活化的关键,用10%水/He进行脱附,甲烷对甲醇的碳选择性为45%~60%。NU-1000是以Zr为金属结点的MOF材料,但MOF载体的热稳定性较分子筛低。Le等<sup>[84]</sup>以介孔二氧化硅SBA-15为载体制备了CuO/SBA-15催化剂,SBA-15上高度分散的CuO物种能够与甲烷反应,随后通过水辅助萃取以高选择性(>84%)产生甲醇。

Fe、Cu双金属的协同作用也可以显著提高甲烷的生产率。Li等<sup>[85]</sup>制备双金属 $\text{Fe}_{0.6\%}\text{Cu}_{0.68\%}$ -BEA催化剂,相较于单金属催化剂 $\text{Fe}_{1.28\%}$ -BEA和 $\text{Cu}_{1.28\%}$ -BEA,在连续 $\text{H}_2\text{O}$ 介导的 $\text{N}_2\text{O}$ 甲醇选择性和生产率均有显著提高,其中 $\text{CH}_3\text{OH}$ 生产率从单金属 $100.9、41.9\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1})$ 提升至双金属的 $259.1\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1})$ ,选择性从单金属的0.28%、17.6%提升至双金属的71.7%。Fe、Cu协同效应不仅可以显著促进活性O的产生( $\Delta G=0.18\text{ eV}$ ),也能有效地激发遵循 $\text{H}_2\text{O}$ 质子转移路线( $\Delta G=0.07\text{ eV}$ )的反应,提高了 $\text{CH}_3\text{OH}$ 生产率、选择性。利用双金属阳协同效应提升甲烷制备甲醇效率的策略可为其他高效催化剂设计提供参考。

## 2) 其他催化剂催化转化。

在反应体系中加入助剂,可促进C—H活化。Rh-ZSM-5在 $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 反应体系中,加入助剂CO可提高甲醇的选择性<sup>[86]</sup>,Pt/CeO<sub>2</sub>中当使用 $\text{CH}_4$ 和CO作为反应物时,在300℃下,产率 $6.27\text{ mmol}/\text{g}_{\text{Pt}}$ ,选择性高于95%,而当体系中不含CO时,该催化剂的活性较低<sup>[87]</sup>。Yang等<sup>[88]</sup>用Ir、Ru、NPs包覆含铜金属有机骨架材料原位氧化的方式制备了 $\text{IrO}_2/\text{CuO}$ ,通过Ir-Cu的协同作用实现甲烷高效氧化,当 $\text{CH}_4$ 进料压力达2 MPa时,甲醇收率高达 $1937\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但贵金属成本高,非贵金属的研究更适合工业化应用。

Barona等<sup>[89]</sup>以 $\text{N}_2\text{O}$ 为氧化剂,MOFs分子筛为载

体,研究了负载不同金属(Mn、Co、Ni、V、Fe、Cr)对 $\text{CH}_4$ 制 $\text{CH}_3\text{OH}$ 的催化效果,发现 $\text{Cr}_3$ 与 $\text{Cr}_2\text{Fe}$ 是性能最好的组合,这为金属-MOFs催化剂的设计提供了一定的理论依据。以Fe、Co、Ni活性组分负载在富勒烯( $\text{C}_{24}\text{N}_{24}$ ),CoO负载到石墨烯基底上制备了Co/Gr催化剂<sup>[90]</sup>,研究了其催化甲烷制备甲醇的性能,将载体扩展到有机碳材料领域。金属氧化物如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 因其表面水的解离具有活性,也被用于甲烷的催化部分氧化<sup>[91]</sup>。Lustemberg等<sup>[92]</sup>报道了Ni-CeO(111)单原子催化剂,以 $\text{O}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 为共氧化剂,可以获得稳定的催化性能。非贵金属催化剂成为甲烷催化氧化制甲醇研究的热点。

## 2.3 光催化甲烷制备甲醇

光催化是将可再生太阳能转化为化学能的有效途径,具有反应条件温和、能耗低、绿色环保等优点,在光催化系统通过能量变化引起电子跃迁,产生的光生电子( $e^-$ )和空穴促进甲烷C—H活化及自由基的生成(图8<sup>[93]</sup>),为甲烷转化为甲醇提供了新的反应途径,因此光催化转化受到越来越多学者关注。根据催化剂的有无及性质,光催化可分为无催化剂体系、半导体催化体系和非半导体催化体系。在无催化剂存在的情况下,甲烷和水体系在深紫外波段(200~280 nm)高能深紫外光子的作用下,水被分解产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 自由基活化甲烷为 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和水进一步反应生成甲醇和水<sup>[94-95]</sup>,虽然工艺可行,但深紫外光对甲醇收率和选择性较差,该方法并不适用。光催化剂的引入可以扩大光吸收的范围,有利于工业化生产。

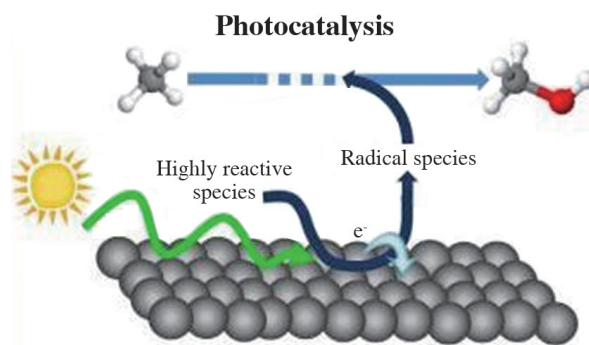


图8 甲烷光化学转化

### 2.3.1 非半导体催化转化

沸石是一种非半导体催化剂,其突出的优势在于它具有较大的比表面积,有利于甲烷分子的吸附

和活化。非半导体催化转化的研究主要围绕沸石催化剂开展。表1<sup>[96]</sup>列举了沸石体系中甲烷光催化活化制甲醇的研究进展。

表1 沸石体系中CH<sub>4</sub>光催化活化制备CH<sub>3</sub>OH的研究进展

记录	反应条件		光催化剂	氧化剂	光催化性能		
	温度/°C	光源			甲烷转化率/%	甲醇选择性/%	甲醇产率/( $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$ )
1	22	LED lamp(>270 nm)	V-MCM-41	NO	7.0	80.0	7.8
2	22	Hg lamp(>270 nm)	V-MCM-41(acid)	NO	6.0	87.6	9.6
			V-MCM-41(base)		0.7	—	—
			Imp-V/MCM-41(acid)		7.1	88.4	—
			Imp-V/MCM-41(base)		2.2	74.7	—
3	25	Deep UV(185 nm)	Silica gel	O <sub>2</sub>	0.5	52.1	—
			Silicalite		0.9	46.5	—
			Beta (Si F)		0.9	50.7	—
			Beta (Al F)		1.6	49.8	—
			Beta (Si OH)		2.0	48.0	—
4	25	Deep UV(185 nm)	Beta zeolite	—	1.1	—	—
			HEBA	—	2.4	10.0	
5	70	Hg lamp	V-HEBA	—	—	5.3	11.3
			B-V-HEBA	—	6.4	10.7	

由表1可知,光催化沸石催化剂的反应条件温和,大都在室温下进行,采用的光源均为紫外线。V-HBEA、Bi-V-HBEA 催化剂是对 H 型  $\beta$  分子筛 (HBEA) 进行改性,通过等体积浸渍法制得。研究发现,HBEA 载体大的比表面积促进了 V 的分散,其独特的孔道结构有利于与甲烷的接触,表现出良好的甲醇收率;Bi 的添加降低了催化剂的 B 酸位点浓度,提高了甲醇选择性。Beta 系催化剂中沸石的不同结构,会影响甲烷转化率和甲醇选择性;MCM-41 系列中制备方法和条件不同,催化性能也会不同,其中 V/MCM-41(acid) 性能表现优异,选择性为 8.6%,转化率为 6%,收率  $9.6 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$ 。在 MCM-41 系列中,对比了 O<sub>2</sub> 和 NO 作为氧化剂对催化性能的影响,发现 O<sub>2</sub> 作为氧化剂存在过度氧化现象,以 NO 作为氧化剂提高了甲醇选择性。Heactor 等<sup>[97]</sup>以 SBA 为载体,使用浸渍法制备催化剂

VO<sub>2</sub>/SBA-15,以紫外线为光源,当 V 负载量为 2.65%,加入氧化剂 O<sub>2</sub>,甲烷转化率高达 93.8%,甲醛生成速率为  $525 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$ ,但甲醇选择性较低。O<sub>2</sub> 作为氧化剂,其较高氧化性使得甲烷易被过度氧化,因此调控氧化程度尤为重要。

### 2.3.2 半导体催化转化

根据半导体的光吸收范围,可将半导体催化体系分为可见光吸收半导体系统和紫外光吸收半导体系统。可见光吸收光催化剂包括 WO<sub>3</sub>、Bi 基光催化剂和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,紫外吸收光催化剂包括 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO<sub>2</sub>。

#### 1) WO<sub>3</sub> 反应系统。

WO<sub>3</sub> 因化学性质稳定、安全、无毒,且带宽为 2.4~2.8 eV,其在可见光范围内具有稳定的催化活性,在甲烷甲醇转化中研究的最为广泛。WO<sub>3</sub> 参与的催化温度范围大多为 55~94°C,以可见光为光源,少数以激光为光源。由于纯 WO<sub>3</sub> 易出现光生电

子-空穴对的快速重组现象<sup>[98-99]</sup>,导致催化活性较低,因此纯 $\text{WO}_3$ 的催化反应一般难以应用。目前,对 $\text{WO}_3$ 进行改性是研究的热点。掺杂或者负载共催化剂是改性常用的手段,Taylor等<sup>[100]</sup>将La、Pt、Cu、Cu-La混合物掺杂在 $\text{WO}_3$ 中,发现La/ $\text{WO}_3$ 催化活性最好,甲烷的转化率在4%。Hameed等<sup>[101]</sup>用浸渍法合成不同比例的 $\text{Ag}^+-\text{WO}_3$ 催化剂,发现 $\text{Ag}^+$ 以氧化银的形式存在于 $\text{WO}_3$ 的表面,它可以增强光子的吸收,延长了激发态的寿命和增大了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的含量,从而提高了催化效率。Yang等<sup>[102]</sup>在 $\text{WO}_3$ 表面加载了高度分散的非定形 $\text{FeOOH}$ ,使甲烷转化率提高了3倍,甲醇产率也显著提升。Zeng等<sup>[103]</sup>通过光化学还原途径制备了分散在 $\text{WO}_3$ 中的原子级金,该催化剂的光催化性能优于金纳米颗粒,进一步证实了 $\text{WO}_3$ 上的原子级金产生了典型的活性物质,如羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、过氧自由基( $\cdot\text{OOH}$ )和甲基自由基( $\cdot\text{CH}_3$ ),这些活性物质在甲烷与甲醇的光催化反应中起着重要作用。虽然金(Au)是一种昂贵而稀缺的贵金属,但由于其高电负性,这种金属作为助催化剂的应用仍在研究中。

控制催化剂或载体的形貌也是 $\text{WO}_3$ 体系的改性方法之一。介孔 $\text{WO}_3$ 具有良好的水热稳定性和较大的比表面积,增加了甲烷分子在 $\text{WO}_3$ 表面吸附和活化概率,提高光催化剂的利用效率,比非介孔结构具有明显优势。Villa等<sup>[104]</sup>采用KIT-6介孔 $\text{SiO}_2$ 材料作为硬模板,合成了有序的介孔 $\text{WO}_3$ ,甲醇产率提高3.4倍。进一步,将La负载在介孔 $\text{WO}_3$ 上制备La/ $\text{WO}_3$ 用于甲烷光催化甲醇反应,La的掺杂防止了介孔结构的坍塌,并改变了介孔 $\text{WO}_3$ 对 $\text{H}_2\text{O}$ 的吸附能力, $\cdot\text{OH}$ 生成速率更快更多,甲醇产率提高了2倍,甲醇选择性提高22.6%<sup>[105]</sup>。

氧化剂过氧化氢是 $\cdot\text{OH}$ 的重要来源, $\cdot\text{OH}$ 可以激活甲烷的C—H键形成甲基自由基提高甲烷甲醇的催化效率。Noceti等<sup>[106]</sup>将过氧化氢注入系统时,甲烷转化率从4%提高到10%,甲醇产率提高了17倍。另外,在光催化系统中,一般需要加入电子牺牲剂用于消耗系统中光产生的电子,从而避免载流子( $e^-$ 和 $h^+$ )的重组,延长光生空穴的使用寿命,常见的电子牺牲剂有 $\text{MV}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Ag}^+$ 等。

综上所述, $\text{WO}_3$ 在可见光的有效利用、光电子的强氧化性和良好的稳定性等方面优势明显。在介孔结构的基础上进一步优化,可以促进光电子电子和空穴的分离,延长光生成载流子的寿命,从而提高催化活性。但 $\text{WO}_3$ 的缺点是合成条件恶劣,在水中的溶解度低,不利于与溶解在水中的甲烷分子完全接触,导致催化效率降低。

## 2) Bi基光催化剂系统。

Bi基光催化剂主要是围绕 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{BiVO}_4$ 开展,反应一般需要将系统加热到55~65℃。纯 $\text{BiVO}_4$ 光催化剂体系的甲烷转化率为1.0%,甲醇选择性为50%,若体系中加入 $\text{NO}_2$ 作为牺牲剂,甲烷的选择性可以提高至93%,但是因过氧化物的发生甲醇的产率下降;将 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 负载在 $\text{TiO}_2$ 制备 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ ,与 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 相比,甲烷转化率从1.0%提高到3.5%,发现 $\text{TiO}_2$ 掺杂可以提高 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的氧化能力<sup>[96]</sup>。Bi基光催化剂系统可见光区具有良好的光吸收能力,通过改变反应条件即可控制系统,且成本低。然而,双基光催化剂的缺点是生成孔穴的氧化性较弱,导致甲烷活化的驱动力远小于 $\text{WO}_3$ 。与其他半导体光催化剂结合改变形貌可以提高双基光催化剂的氧化能力,研究形貌控制是双基光催化剂改性的良好策略。

## 3) $\text{C}_3\text{N}_4$ 光催化剂系统。

$\text{C}_3\text{N}_4$ ,如石墨相 $\text{C}_3\text{N}_4$ (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ )和聚合物氮化碳(PCN),是一种很有前途的新型能源转换材料<sup>[107-110]</sup>,它成本低,易于合成,可见光响应良好,并具有良好的光催化活性。一般在室温条件下进行,大多数使用氙气灯作为光源。但其严重的缺点是光产生的空穴不能氧化水生成 $\cdot\text{OH}$ ,因此有必要将氧化剂引入系统。过氧化氢很容易与光生电子相互作用形成 $\cdot\text{OH}$ ,驱动甲烷激活。通过尿素聚合法合成了蓬松的介孔g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 薄片,薄片上有5~25 nm尺寸的中孔,这种多孔结构和蓬松的薄片让g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 在水中能够很好地分散,使得反应体系中的气体和液体可以充分接触,以过氧化氢为氧化剂,甲醇产率是 $\text{WO}_3$ 催化系统的3倍<sup>[96]</sup>。Zhou等<sup>[111]</sup>利用Cu改性PCN来控制体系中过氧化氢的生成和过氧化氢原位分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的量,避免了甲烷被过量的 $\cdot\text{OH}$

过度氧化。 $C_3N_4$ 作为新型能源转化材料,拓宽了光催化转化的研究道路,但过氧化氢的加入增加了该体系的成本,原位合成过氧化氢的策略对后续研究具有重要意义,并为开发和利用许多以前在该领域无法应用的催化剂提供了更多的可能性。

#### 4) 紫外线吸收半导体系统。

二氧化钛是应用最广泛的半导体光催化剂,化学稳定、无毒、价格低廉。二氧化钛的带隙约为 3.2 eV,主要吸收约 350 nm 的紫外光。二氧化钛体系的整体光催化性能非常优异。Xie 等<sup>[112]</sup>在二氧化钛上负载 FeOOH 与  $Fe_2O_3$  混合物,以  $H_2O_2$  为氧化剂,光照射 3 h,  $TiO_2$  甲烷转化率为 10.9%,与纯  $TiO_2$  相比,  $Fe/TiO_2$  甲烷转化率提高了 1.5 倍,甲醇产量增加了约 4 倍, Fe 掺杂提高了甲烷转化率和选择性,进一步发现是 Fe 助剂有效地提高了光生成电子和空穴的分离,降低了过氧化氢还原能垒,避免了  $O_2$  还原为  $O^{2-}$ , 将 Fenton 反应与光催化耦合,构建了一种新型甲烷高效制甲醇的体系,为温和条件下甲烷制备甲醇提供了新思路。

氧化锌具有低毒、原料廉价、制备改性等突出特点。Song 等<sup>[113]</sup>以将 Au、Pd、Pt、Ag 负载在 ZnO 为载体,以  $O_2$  为氧化剂,在 300~500 nm 波段,研究了对甲烷催化转化性能,发现纯 ZnO 没有任何活性,在 Au-ZnO、Pd-ZnO、Pt-ZnO、Ag-ZnO 作用下甲醇的收率分别为 2060.0、3035.0、2225.0 和 365  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$ , Pd-ZnO 具有最高  $CH_3OH$  产率和选择性,但反应过程中均没有提到收率。较宽的带隙和较高的载流子重组率,导致纯氧化锌并没有催化活性;贵金属修饰能显著提高甲烷制甲醇的转化活

性,但贵金属增加了成本,以非贵金属作为共催化剂更经济。

## 2.4 电化学法甲烷制备甲醇

甲烷 C—H 的解离能 (440 kJ/mol) 高于甲醇分子中 C—H 的解离能 (393 kJ/mol), 导致甲烷难以活化,即便是在同样的反应环境下生成的甲醇也很容易被过度氧化,因此同时获得高甲烷转化率和高甲醇选择性一直是甲烷直接氧化制备甲醇的终极目标。相比于热化学法和光催化转化法,电化学转化法是电化学活化甲烷,提供具有合适氧化能力的氧化剂,使其与活化的甲烷分子反应(图 9<sup>[114]</sup>),通过对关键实验参数的调控,来实现对反应过程、反应过程热力学和动力学的调控,这一特点使其极具吸引力。

目前,按照电解质形态,电化学反应体系主要分为两类:固体电解质电化学体系和液体电解质电化学体系。固体电解质体系允许反应温度达到约 200°C,这对甲烷的活化十分有利。Hibino 等<sup>[115]</sup>设计了以  $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  为固体电解质,以催化剂 Pd-Au/C 为阴极的燃料电池型电化学系统,甲烷和氧气混合物注入阴极区域,  $H_2$  进入阳极区域,电极之间提供 200 mA 的电流, 250°C 下,甲醇选择性为 6.03%,但随着温度升高,甲醇选择性下降,进一步研究在阳极区加入  $CH_4$ /水蒸气混合物,并以  $V_2O_5/SnO_2$  作为阳极催化剂<sup>[114]</sup>,使水氧化作为活性氧源,在 100°C 下,其电流效率和甲醇选择性显著提高,分别达到 61.4% 和 88.4%,其中  $V^{4+}$  是催化反应的活性位点,但是整个反应体系中甲烷转化率仍然很低 (0.0306%)。低电导率是固体电解质系统的发展

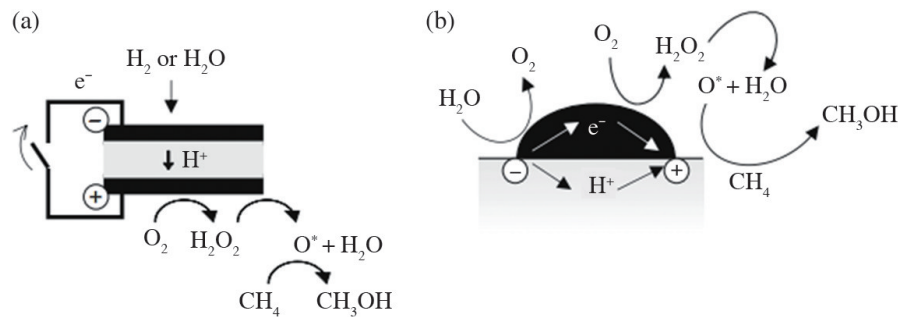


图9 宏观(a)和微观(b)纳米电化学电池示意

壁垒,如何提高其电导率是关注的重点。

液体电解质化学体系可分为间接氧化体系和直接氧化体系,间接氧化体系是受到热化学中均相催化的启发,为了提高甲醇的选择性,在均相体系中甲烷先转化为甲醇的衍生物(一般为酯),然后再水解或酸解生成甲醇。但是均相体系的弊端是催化剂不可再生,利用电催化技术可解决均相体系中催化剂的再生难题。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  溶液中,通过在 Pt 电极表面吸附  $\text{Cl}^-$ ,在实现  $\text{Pt}^{\text{II}}$  氧化为  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  的同时还避免引起甲醇过度氧化, $\text{Pt}^{\text{IV}}$  在催化甲烷生成甲醇的过程中被还原为  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,由此通过控制电化循环,将电解液中  $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$  比值保持在一定的水平,

保证了甲烷转化反应的持续进行,在该体系产物中甲醇比例达到 70%<sup>[116]</sup>。其他贵金属如  $\text{Pd}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{III}}$  配合物在电化学体系下的循环再生相继被研究<sup>[117-118]</sup>。然而,反应体系中不可避免地发生阴极析氢、阳极析氧等副反应,同时由于贵金属配合物自身的循环可逆性问题,严重限制了反应体系的可操作性。

液相直接催化体系活化甲烷的策略与热催化方法基本相同。大多数用于甲烷转化的阳极电催化剂都含有过渡金属(如 Ni、V、Co、Cu、Rh),在阳极电位作用下实现  $\text{CH}_4$  活化,表 2<sup>[118]</sup>列举了光催化甲烷制甲醇代表性的研究。

表 2 低温电催化甲烷制甲醇的代表性研究

编号	阳极催化剂	电解液	活性氧资源	电解条件	甲醇选择性/%	FE/%	甲烷转化率/%
1	NiO-ZrO <sub>2</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	25°C, 2.0 V	—	—	—
2	NiO@NiHF	0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	OH <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O	25°C, 1.44 V(vs.RHE)	—	54	—
3	NiO/Ni	0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	OH <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> O	25°C, 1.4 V(vs.RHE)	—	—	—
4	TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	25°C, 2.1 V(vs.SCE)	—	30	—
5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	25°C, 2.2 V(vs.SCE)	97.7	57	—
6	Rh/NiO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nafion membrane	H <sub>2</sub> O	100°C, 25 mA·cm <sup>-2</sup>	97.7	91	—
7	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	40°C, 2.0 V	~9	—	—
8	CuO/CeO <sub>2</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	25°C, 1.5 V	77	—	10.5

注: FE 为甲醇形成的法拉第效率。

由表 2 可知,电催化反应温度低(<100°C)。除了  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  以外,甲醇选择性很高,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ 、 $\text{Rh}/\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$  甲醇选择性达到 97% 以上,但甲醇转化率很低,只有  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  最高但仅为 10.5%,进一步探究了催化效率较低的原因,通过控制氧化剂的生成,利用氧气的阴极还原(ORR)过程或水的阳极氧化(WOR)过程原位产生的活性氧物种,发现活性氧在水溶液中容易发生质子化、歧化和自猝灭,因此限制了催化效果。

在非质子离子液体或非水溶液中缺乏质子可以有效地缓解活性氧质子化和歧化反应,同时离子液体中“离子对”的作用可以防止活性氧间自猝灭<sup>[119-120]</sup>。对于液体电解质直接转化体系,水溶液活性氧物种的可控性差且寿命有限、甲烷自身在水溶液中低溶解度均限制了该体系的发展。液体电

解质直接转化反应体系复杂,催化机理有待进一步深入研究。后续可以通过离子液体或其与有机溶剂的混合体系作为支持电解质,建立电化学反应体系研发,进一步提高电化学法直接转化甲烷制备的效率。

### 3 结论

1) 甲烷营养细菌是一种天然催化剂,能够在温和的条件下将甲烷直接转化为甲醇,选择性高,但甲烷甲醇的生物合成效率低,难以满足工业化生产的需求。构建基因工程菌、研究新的生物反应器,提高甲醇的生产能力是今后生物制甲醇研发的重点。

2) 热催化转化是传统的反应体系,是研究最

为全面、深入的方向,包括均相反应和非均相反应体系。均相反应体系又分气相均相、液相均相2个方面。气相均相因反应条件苛刻、对设备要求高,目前研究较少;液相均相虽然能够达到较高的甲醇选择性及收率,但涉及到浓酸介质、贵金属的使用、存在设备腐蚀以及环境不友好等问题,今后开发新型环保反应介质、催化剂和氧化剂仍是研究的重点;液固催化反应所需温度较低,但通常需要添加氧化剂过氧化氢,过氧化氢的高成本、过度氧化以及产物分离等缺陷,限制其工业化应用,原位合成过氧化氢为解决上述困扰提供了新的策略。气固多相催化氧化法更利于产物的回收,较液相催化更容易工业化应用,是目前的研究热点,主要围绕催化剂的开发和氧化剂的筛选,但大都需要较苛刻的反应条件,甲醇的选择性及转化率较低,大规模应用仍然缺乏吸引力,多元素协同催化剂的开发有望解决气固反应的难题,是最有潜力实现工业化生产的方法。

3) 光催化温和条件下实现甲烷转化为甲醇,具有经济效益高、环境友好等优点。目前研究的重点在半导体催化转化体系,大多数关注点是甲烷转化率和甲醇选择性的高低,对光催化剂催化效率的相关研究很少。甲烷的光催化氧化仍处于早期阶段,今后应加强甲烷光催化氧化的机理,为光催化反应催化剂的设计提供理论支撑。

4) 电催化转化是新兴的反应体系,具有反应条件温和、可控性强等优点,对于液相体系选择合适的非水溶液作电解质(如离子液体及其混合系统与有机溶剂)提高甲烷溶解度和活性氧的寿命是今后研究的主要方向。

5) 目前各方法均具有一定的优势和缺陷,开发廉价高效的催化剂体系、改进反应工艺,是今后研究的主要目标,甲烷直接氧化制甲醇有望取代传统高能耗的两步法,实现工业化应用,为煤层气制备甲醇提供工业化参考。

#### 参考文献(References)

[1] 滕吉文,王玉辰,司芎,等. 煤炭、煤层气多元转型是中

国化石能源勘探开发与供需之本[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(22): 9169-9193.

[2] 自然资源部. 中国矿产资源报告 2022[R/OL]. [2023-09-18]. [https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc\\_19263/zgkczymbg/202209/t20220921\\_2759600.html](https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczymbg/202209/t20220921_2759600.html).

[3] 康宇,张秀慧. 瓦斯制甲醇技术研究与安全性评价[J]. 中外企业家, 2018(31): 132.

[4] 黄学敏,郭旭青,李飞,等. 温和条件下甲烷直接催化制甲醇研究进展[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2020, 45(4): 117-122.

[5] Liu W M, Li L, Lin S X, et al. Confined Ni-In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 65: 34-47.

[6] Ravi M, Sushkevich V L, Knorpp A J, et al. Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(6): 485-494.

[7] 王玉,孙兰兰,武光军,等. 甲烷选择氧化制甲醇研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2021, 37(6): 555-575.

[8] Knief C. Diversity and habitat preferences of cultivated and uncultivated aerobic methanotrophic bacteria evaluated based on pmoA as molecular marker[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 1346.

[9] Alsayed A, Fergala A, Eldyasti A. Sustainable biogas mitigation and value-added resources recovery using methanotrophs integrated into wastewater treatment plants[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2018, 17(2): 351-393.

[10] Kalyuzhnaya M G, Puri A W, Lidstrom M E. Metabolic engineering in methanotrophic bacteria[J]. Metabolic Engineering, 2015, 29: 142-152.

[11] Pfluger A R, Wu W M, Pieja A J, et al. Selection of Type I and Type II methanotrophic proteobacteria in a fluidized bed reactor under non-sterile conditions[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(21): 9919-9926.

[12] Hur D H, Na J G, Lee E Y. Highly efficient bioconversion of methane to methanol using a novel type I *Methylobacter* sp. DH-1 newly isolated from brewery waste sludge[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(2): 311-318.

[13] Kim H J, Huh J, Kwon Y W, et al. Biological conversion of methane to methanol through genetic reassembly of native catalytic domains[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(4): 342-353.

[14] Raynes S, Shah M A, Taylor R A. Direct conversion of

- methane to methanol with zeolites: Towards understanding the role of extra-framework d-block metal and zeolite framework type[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(28): 10364–10384.
- [15] Sazinsky M H, Lippard S J. Methane monooxygenase: functionalizing methane at iron and copper[M]//Kroneck P, Sosa T M. Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases. Cham: Springer, 2015: 205–256.
- [16] Koo C W, Tucci F J, He Y, et al. Recovery of particulate methane monooxygenase structure and activity in a lipid bilayer[J]. Science, 2022, 375(6586): 1287–1291.
- [17] Park D, Lee J. Biological conversion of methane to methanol[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(5): 977–987.
- [18] Duan C H, Luo M F, Xing X H. High-rate conversion of methane to methanol by methylorus trichosporium OB3b[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(15): 7349–7353.
- [19] Ren J, Lee H M, Thai T D, et al. Identification of a cytosine methyltransferase that improves transformation efficiency in *Methylomonas* sp. DH-1[J]. Biotechnol Biofuels, 2020, doi: 10.1186/s13068-020-01846-1.
- [20] Nguyen A, Hwang I, Lee O, et al. Functional analysis of *methylomonas* sp. DH-1 genome as a promising biocatalyst for bioconversion of methane to valuable chemicals [J]. Catalysts, 2018, 8(3): 117.
- [21] Patel S K S, Jeong J H, Mehariya S, et al. Production of methanol from methane by encapsulated methylorus sporium[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2016, 26(12): 2098–2105.
- [22] Chen Y Y, Ishikawa M, Hori K. A novel inverse membrane bioreactor for efficient bioconversion from methane gas to liquid methanol using a microbial gas-phase reaction[J]. Biotechnol Biofuels, 2023, doi: 10.1186/s13068-023-02267-6.
- [23] 高教琪, 周雍进. 甲醇生物转化的机遇与挑战[J]. 合成生物学, 2020, 1(2): 158–173.
- [24] Alvarez-Galvan M C, Mota N, Ojeda M, et al. Direct methane conversion routes to chemicals and fuels[J]. Catalysis Today, 2011, 171(1): 15–23.
- [25] Zhang Q J, He D H, Li J L, et al. Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 224(1–2): 201–207.
- [26] Gesser H D, Hunter N R, Prakash C B. The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation [J]. Chemical Reviews, 1985, 85(4): 235–244.
- [27] Foulds G A, Gray B F. Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 42(2–3): 129–150.
- [28] Brown M J, Parkyns N D. Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde[J]. Catalysis Today, 1991, 8(3): 305–335.
- [29] Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals[J]. Catalysis Today, 2009, 142(1–2): 2–8.
- [30] Burch R, Squire G D, Tsang S C. Direct conversion of methane into methanol[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1989, 85(10): 3561.
- [31] Gesser H D. The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation[C]// VI International Symposium on Alcohol Fuels Technology. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1984.
- [32] Arutyunov V S. Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes[J]. Journal of Energy Chemistry, 2004, 13(1): 10–22.
- [33] 张昕, 贺德华, 张启俭, 等. 甲烷气相均相选择氧化合成甲醇[J]. 石油化工, 2003, 32(3): 195–199.
- [34] Otsuka K, Takahashi R, Amakawa K, et al. Partial oxidation of light alkanes by  $\text{NO}_x$  in the gas phase[J]. Catalysis Today, 1998, 45(1–4): 23–28.
- [35] Teng Y H, Yamaguchi Y, Takemoto T, et al. Enhancement effects of methanol on the reactivity for methane partial oxidation in the gas phase reaction of  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}_2$ [J]. Chemical Communications, 2000(5): 371–372.
- [36] Periana R A, Taube D J, Evitt E R, et al. A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol[J]. Science, 1993, 259(5093): 340–343.
- [37] Periana R A, Taube D J, Gamble S, et al. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative[J]. Science, 1998, 280(5363): 560–564.
- [38] 徐锋, 吴扬, 朱丽华. Pt(bipy) $\text{Cl}_2$ 催化低浓度瓦斯液相部分氧化制甲醇[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, 36(6): 1–4.
- [39] 王克, 汪啸, 宋术岩. 甲烷直接催化氧化制备甲醇近期研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(4): 540–558.
- [40] Gretz E, Oliver T F, Sen A. Carbon-hydrogen bond activation by electrophilic transition-metal compounds. Palladium(II)-mediated oxidation of arenes and alkanes including methane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(26): 8109–8111.

- [41] 李崇, 陈立宇, 张瑾, 等. 醋酸与磷钨钼酸混合溶剂中甲烷部分氧化研究[J]. 化学工程, 2010, 38(7): 58–61.
- [42] Zhang L, Sun Z X, Lang J Y, et al. Direct conversion of methane to oxygenates catalyzed by iron(III) chloride in water at near ambient temperature[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(2): 2581–2592.
- [43] Lieberman R L, Rosenzweig A C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane[J]. Nature, 2005, 434(7030): 177–182.
- [44] Balasubramanian R, Smith S M, Rawat S, et al. Oxidation of methane by a biological dicopper centre[J]. Nature, 2010, 465(7294): 115–119.
- [45] Wang V C C, Maji S M, Chen P P Y, et al. Alkane oxidation: Methane monooxygenases, related enzymes, and their biomimetics[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(13): 8574–8621.
- [46] Tinberg C E, Lippard S J. Dioxygen activation in soluble methane monooxygenase[J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(4): 280–288.
- [47] Ayodele O B. Structure and reactivity of ZSM-5 supported oxalate ligand functionalized nano-Fe catalyst for low temperature direct methane conversion to methanol [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 126: 537–547.
- [48] Ágnes S, Li G N, Gascon J, et al. Mechanistic complexity of methane oxidation with  $H_2O_2$  by single-site Fe/ZSM-5 catalyst[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(9): 7961–7972.
- [49] Osadchii D Y, Olivos-Suarez A I, Szécsényi Á, et al. Isolated Fe sites in metal organic frameworks catalyze the direct conversion of methane to methanol[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 5542–5548.
- [50] Cui X J, Li H B, Wang Y, et al. Room-temperature methane conversion by graphene-confined single iron atoms[J]. Chem, 2018, 4(8): 1902–1910.
- [51] Xiao P P, Wang Y, Nishitoba T, et al. Selective oxidation of methane to methanol with  $H_2O_2$  over an Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent[J]. Chemical Communications, 2019, 55(20): 2896–2899.
- [52] Liu C C, Mou C Y, F Yu S S, et al. Heterogeneous formulation of the tricopper complex for efficient catalytic conversion of methane into methanol at ambient temperature and pressure[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1361–1374.
- [53] Shavi R, Hiremath V, Seo J G. Radical-initiated oxidative conversion of methane to methanol over metallic iron and copper catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2018, 445: 232–239.
- [54] Hammond C, Forde M M, Ab Rahim M H, et al. Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5[J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(21): 5129–5133.
- [55] Fang Z H, Murayama H, Zhao Q, et al. Selective mild oxidation of methane to methanol or formic acid on Fe-MOR catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(24): 6946–6956.
- [56] Xu J, Armstrong R D, Shaw G, et al. Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor[J]. Catalysis Today, 2016, 270: 93–100.
- [57] Kwon Y, Kim T Y, Kwon G, et al. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(48): 17694–17699.
- [58] Tang Y, Li Y T, Fung V, et al. Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1231.
- [59] Liu H A, Kang L L, Wang H A, et al. Ru single-atom catalyst anchored on sulfated zirconia for direct methane conversion to methanol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 46: 64–71.
- [60] Zhao Q, Liu B, Xu Y B, et al. Insight into the active site and reaction mechanism for selective oxidation of methane to methanol using  $H_2O_2$  on a  $Rh_1/ZrO_2$  catalyst[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(4): 1632–1639.
- [61] Wen J H, Guo D, Wang G C. Structure-sensitivity of direct oxidation methane to methanol over  $Rh_n/ZrO_{2-x}$  (1 0 1) ( $n=1, 4, 10$ ) surfaces: A DFT study[J]. Applied Surface Science, 2021, 555: 149690.
- [62] Qi G D, Davies T E, Nasrallah A, et al. Au-ZSM-5 catalyses the selective oxidation of  $CH_4$  to  $CH_3OH$  and  $CH_3COOH$  using  $O_2$ [J]. Nature Catalysis, 2022, 5(1): 45–54.
- [63] Serra-Maia R, Michel F M, Kang Y J, et al. Decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by AuPd nanocatalysts during methane oxidation to methanol[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(9): 5115–5123.
- [64] Sajith P K, Staykov A, Yoshida M, et al. Theoretical study of the direct conversion of methane to methanol using  $H_2O_2$  as an oxidant on Pd and Au/Pd surfaces[J].

- The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(24): 13231–13239.
- [65] Yan Y, Chen C L, Zou S H, et al. High H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilization promotes selective oxidation of methane to methanol at low temperature[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 252.
- [66] Agarwal N, Freakley S J, Mcvicker R U, et al. Aqueous Au–Pd colloids catalyze selective CH<sub>4</sub> oxidation to CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> under mild conditions[J]. *Science*, 2017, 358(6360): 223–227.
- [67] Mcvicker R, Agarwal N, Freakley S J, et al. Low temperature selective oxidation of methane using gold–palladium colloids[J]. *Catalysis Today*, 2020, 342: 32–38.
- [68] Dummer N F, Willock D J, He Q A, et al. Methane oxidation to methanol[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(9): 6359–6411.
- [69] Williams C, Carter J H, Dummer N F, et al. Selective oxidation of methane to methanol using supported AuPd catalysts prepared by stabilizer-free sol-immobilization [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 2567–2576.
- [70] Ab Rahim M H, Forde M M, Jenkins R L, et al. Oxidation of methane to methanol with hydrogen peroxide using supported gold–palladium alloy nanoparticles[J]. *Angewandte Chemi*, 2013, 52(4): 1280–1284.
- [71] Rahim M H A, Armstrong R D, Hammond C, et al. Low temperature selective oxidation of methane to methanol using titania supported gold palladium copper catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(10): 3410–3418.
- [72] Jin Z, Wang L, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for *in situ* peroxide formation in methane oxidation to methanol[J]. *Science*, 2020, 367(6474): 193–197.
- [73] He Y L, Luan C H, Fang Y A, et al. Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd–Au nanoparticles[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 48–53.
- [74] Bai S X, Xu Y, Wang P T, et al. Activating and converting CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH via the CuPdO<sub>2</sub>/CuO nanointerface [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6938–6944.
- [75] German E D, Sheintuch M. Predicting CH<sub>4</sub> dissociation kinetics on metals: Trends, sticking coefficients, H tunneling, and kinetic isotope effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 22811–22826.
- [76] Bai S X, Yao Q, Xu Y, et al. Strong synergy in a lichen-like RuCu nanosheet boosts the direct methane oxidation to methanol[J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104566.
- [77] Knops–Gerrits P P, Goddard W A III. Methane partial oxidation in iron zeolites: theory versus experiment[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 166(1): 135–145.
- [78] Hall J N, Bollini P. Low-temperature, ambient pressure oxidation of methane to methanol over every tri-iron node in a metal-organic framework material[J]. *Chemistry–A European Journal*, 2020, 26(70): 16639–16643.
- [79] Roongcharoen T, Impeng S, Kungwan N, et al. Revealing the effect of N-content in Fe doped graphene on its catalytic performance for direct oxidation of methane to methanol[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146833.
- [80] Dasireddy V D B C, Hanzel D, Bharuth–Ram K, et al. The effect of oxidant species on direct, non-syngas conversion of methane to methanol over an FePO<sub>4</sub> catalyst material[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(53): 30989–31003.
- [81] Kulkarni A R, Zhao Z J, Siahrostami S, et al. Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1): 114–123.
- [82] Park M B, Ahn S H, Mansouri A, et al. Comparative study of diverse copper zeolites for the conversion of methane into methanol[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(19): 3705–3713.
- [83] Ikuno T, Zheng J A, Vjunov A, et al. Methane oxidation to methanol catalyzed by Cu-oxo clusters stabilized in NU-1000 metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(30): 10294–10301.
- [84] Le H V, Parishan S, Sagaltchik A, et al. Stepwise methane-to-methanol conversion on CuO/SBA-15[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24(48): 12592–12599.
- [85] Li Y, Liu N, Dai C N, et al. Synergistic effect of neighboring Fe and Cu cation sites boosts FeCu–BEA activity for the continuous direct oxidation of methane to methanol[J]. *Catalysts*, 2021, 11(12): 1444.
- [86] Bunting R J, Thompson J, Hu P. The mechanism and ligand effects of single atom rhodium supported on ZSM-5 for the selective oxidation of methane to methanol[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(20): 11686–11694.
- [87] Kye S H, Park H S, Zhang R Q, et al. Partial oxidation of methane to methanol by isolated Pt catalyst supported on a CeO<sub>2</sub> nanoparticle[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(5): 054715.

- [88] Yang L, Huang J X, Ma R, et al. Metal-organic framework-derived IrO<sub>2</sub>/CuO catalyst for selective oxidation of methane to methanol[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(12): 2945-2951.
- [89] Barona M, Snurr R Q. Exploring the tunability of trimeric MOF nodes for partial oxidation of methane to methanol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28217-28231.
- [90] Yuan J Y, Zhang W H, Li X X, et al. A high performance catalyst for methane conversion to methanol: graphene supported single atom Co[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(18): 2284-2287.
- [91] Sharma R, Poelman H, Marin G B, et al. Approaches for selective oxidation of methane to methanol[J]. *Catalysts*, 2020, 10(2): 194.
- [92] Lustemberg P G, Palomino R M, Gutiérrez R A, et al. Direct conversion of methane to methanol on Ni-ceria surfaces: Metal-support interactions and water-enabled catalytic conversion by site blocking[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(24): 7681-7687.
- [93] Arminio-Ravelo J A, Escudero-Escribano M. Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 30: 100489.
- [94] Ogura K, Migita C T, Fujita M. Conversion of methane to oxygen-containing compounds by the photochemical reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(8): 1387-1390.
- [95] López-Martín A, Caballero A, Colón G. Structural and surface considerations on Mo/ZSM-5 systems for methane dehydroaromatization reaction[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 486: 110787.
- [96] Tian Y D, Piao L Y, Chen X B. Research progress on the photocatalytic activation of methane to methanol[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(10): 3526-3541.
- [97] López H H, Martínez A. Selective photo-assisted oxidation of methane into formaldehyde on mesoporous VO<sub>x</sub>/SBA-15 catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 83(1): 37-41.
- [98] Tahir M B, Nabi G, Rafique M, et al. Nanostructured-based WO<sub>3</sub> photocatalysts: Recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(11): 2519-2542.
- [99] Yuniar G, Saputera W H, Sasongko D, et al. Recent advances in photocatalytic oxidation of methane to methanol[J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5496.
- [100] Taylor C E, Noceti R P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol[J]. *Catalysis Today*, 2000, 55(3): 259-267.
- [101] Hameed A, Ismail I M I, Aslam M, et al. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 327-335.
- [102] Yang J A, Hao J Y, Wei J P, et al. Visible-light-driven selective oxidation of methane to methanol on amorphous FeOOH coupled m-WO<sub>3</sub>[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117104.
- [103] Zeng Y, Tang Z Y, Wu X Y, et al. Photocatalytic oxidation of methane to methanol by tungsten trioxide-supported atomic gold at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 120919.
- [104] Villa K, Murcia-López S, Andreu T, et al. Mesoporous WO<sub>3</sub> photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 150-155.
- [105] Villa K, Murcia-López S, Morante J R, et al. An insight on the role of La in mesoporous WO<sub>3</sub> for the photocatalytic conversion of methane into methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 30-36.
- [106] Noceti R P, Taylor C E, D'este J R. Photocatalytic conversion of methane[J]. *Catalysis Today*, 1997, 33(1-3): 199-204.
- [107] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [108] Kessler F K, Zheng Y, Schwarz D, et al. Functional carbon nitride materials—Design strategies for electrochemical devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17030.
- [109] Miller T S, Jorge A B, Suter T M, et al. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 15613-15638.
- [110] Martin D J, Qiu K P, Shevlin S A, et al. Highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution from water using visible light and structure-controlled graphitic carbon nitride[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(35): 9240-9245.
- [111] Zhou Y Y, Zhang L, Wang W Z. Direct functionalization of methane into ethanol over copper modified poly-

- meric carbon nitride via photocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 506.
- [112] Xie J J, Jin R X, Li A, et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(11): 889–896.
- [113] Song H, Meng X G, Wang S Y, et al. Direct and selective photocatalytic oxidation of CH<sub>4</sub> to oxygenates with O<sub>2</sub> on cocatalysts/ZnO at room temperature in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51): 20507–20515.
- [114] Lee B, Sakamoto Y, Hirabayashi D, et al. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(2): 195–200.
- [115] Tomita A, Nakajima J, Hibino T. Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(8): 1462–1464.
- [116] Kim R S, Surendranath Y. Electrochemical reoxidation enables continuous methane-to-methanol catalysis with aqueous Pt salts[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(7): 1179–1186.
- [117] Natinsky B S, Lu S T, Copeland E D, et al. Solution catalytic cycle of incompatible steps for ambient air oxidation of methane to methanol[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(9): 1584–1590.
- [118] O'Reilly M E, Kim R S, Oh S, et al. Catalytic methane monofunctionalization by an electrogenerated high-valent Pd intermediate[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(11): 1174–1179.
- [119] Jiang H M, Zhang L T, Han Z W, et al. Direct conversion of methane to methanol by electrochemical methods[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(6): 1132–1142.
- [120] Wang L, Liu S Y, Jiang H M, et al. Electrochemical generation of ROS in ionic liquid for the degradation of lignin model compound[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): H705–H710.

## Research progress on direct catalytic oxidation of coalbed methane to methanol

YUAN Liang<sup>1,2,3</sup>, AN Shengxin<sup>1,2,3</sup>, XUE Sheng<sup>1,3</sup>, ZHANG Tong<sup>1</sup>, ZHAO Shuaibo<sup>1</sup>

1. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

2. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230031, China

3. State Key Laboratory for Safe Mining of Deep Coal Resources and Environment Protection, Huainan 232001, China

**Abstract** Coalbed methane is a kind of associated and co-produced gas during the coal formation process. With methane as its main component, coalbed methane is also known as coal mine gas. With green and clean combustion characteristics and superior transportation advantages, methanol is an important basic chemical raw material and energy material. Converting coal mine gas into methanol, a liquid industrial raw material that is easy to store and transport, is a development direction of its comprehensive utilization, which is not only attractive to industrial demand, but also of great significance to alleviate energy crisis, reduce environmental pollution, and help to achieve carbon peaking and carbon neutrality goals. With methane as a model gas, various technical approaches of direct catalytic oxidation of methane to methanol and their recent research progress for are summarized in this paper. Moreover, it also gives a brief outlook on the research direction and development prospects in this field. We hope that this study will provide reference and guidance for the industrial production of methanol from coalbed methane by direct catalytic oxidation in the future.

**Keywords** coalbed methane; methane; direct oxidation; methanol; catalyst ●



(责任编辑 刘志远)