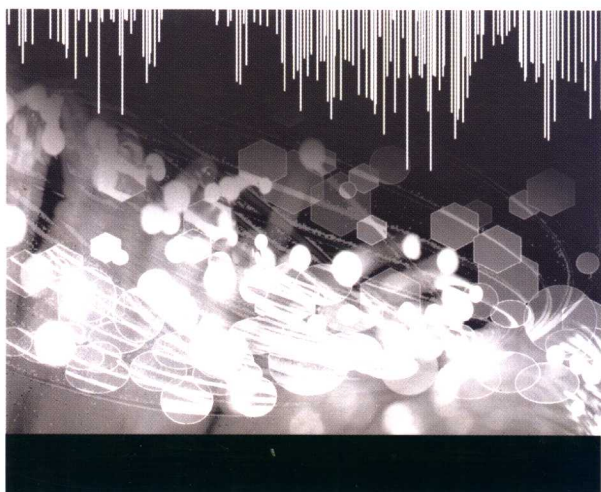


贺黎明 沈召军 编著

# 甲烷的转化和利用



**Chemical Industry Press**



化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心

# 甲烷的转化和利用

贺黎明 沈召军 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

# (京) 新登字 039 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

甲烷的转化和利用/贺黎明, 沈召军编著. —北京:  
化学工业出版社, 2005. 6

ISBN 7-5025-7416-6

I. 甲… II. ①贺…②沈… III. ①甲烷-转化  
②甲烷-综合利用 IV. ①TQ221.1②S216.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070846 号

---

## 甲烷的转化和利用

贺黎明 沈召军 编著

责任编辑: 段志兵

文字编辑: 林 媛

责任校对: 于志岩

封面设计: 于 兵

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
工业装备与信息工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$  字数 362 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7416-6

定 价: 35.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

煤、石油和天然气等矿物资源是世界能源和现代化学工业的主要支柱。目前石油资源日益枯竭，价格不断上涨；煤炭资源尽管丰富，但使用时污染严重，对环境保护不利。因此人们理所当然关注有着丰富来源的、能作为优质清洁能源和化工原料的天然气，期望其在现代经济中扮演更加重要的角色。

作为一种世界公认的优质能源，天然气已经在世界范围内获得广泛的应用。然而作为二次能源和化工原料，它的转化利用还大有潜力可挖。天然气的主要成分是甲烷，天然气化工的发展为甲烷的转化和利用提供了良好的发展前景。各国都投入大量人力和物力对甲烷转化技术进行开发研究，使其应用领域不断扩大，在经济中的地位更加重要。

鉴于甲烷的一次能源利用有许多专著可以参考，因此本书主要介绍甲烷的化工利用，即以甲烷分子的活化为基础，结合当前新的发展和研究情况，较全面地介绍甲烷的转化和利用成果。重点论述甲烷活化、间接转化和直接转化三方面内容。全书共 7 章。第 1 章对甲烷的转化和利用进行综述。第 2 章介绍甲烷的物理和化学性质，甲烷的制备和工业生产方法以及分离和提纯方法，相应的产品标准和分析方法等。甲烷分子非常稳定，不论何种转化，都要经过活化，因此第 3 章介绍甲烷分子的活化。甲烷的间接转化是指经合成气转化为各种产品，合成气的制备内容较多，因此第 4 章专门介绍合成气的制备。第 5 章介绍甲烷的间接转化和利用。第 6 章介绍甲烷的直接转化和利用。第 7 章介绍了其他有关甲烷衍生产品的制备和利用。

本书是对国内外大量文献的分析、学习并结合作者的科研工作

而成，是作者不断学习和总结的成果，希望对有关科研人员和生产工作者有一定帮助。由于水平有限，错误在所难免，敬请读者批评指正。本书在编写过程中得到了多位同事和老师的支持和帮助，在此一并表示感谢。

**编著者**  
**2005 年 4 月**

## 内 容 提 要

本书介绍天然气的主要成分——甲烷的化工利用，即以甲烷分子的活化为基础，结合当前新的发展和研究情况，较全面介绍甲烷的转化和利用成果。

本书重点论述了甲烷分子活化、甲烷间接转化和甲烷直接转化三方面内容。甲烷分子活化部分主要介绍均相催化活化和多相催化活化。对于甲烷的间接转化，介绍了合成气的制备，甲烷经合成气制备氨、甲醇、二甲醚、合成液体燃料、低碳醇等内容。对于甲烷的直接转化，介绍了甲烷直接制备甲醇和甲醛，甲烷氧化偶联制乙烯，甲烷无氧芳构化等内容。另外，对于甲烷的性质、生产方法、分析检验以及甲烷其他方面的转化与利用也进行了简要介绍。

本书可供从事天然气化工科研、生产技术人员参考，也可作为高等院校催化专业师生的参考书。

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>第 1 章 绪论</b> .....          | 1  |
| 1.1 甲烷的转化和利用途径 .....           | 3  |
| 1.2 甲烷转化利用技术研究开发现状 .....       | 4  |
| 1.3 甲烷转化利用技术展望 .....           | 7  |
| 参考文献 .....                     | 8  |
| <b>第 2 章 甲烷的性质与生产</b> .....    | 9  |
| 2.1 甲烷的物理性质 .....              | 9  |
| 2.2 甲烷的化学性质 .....              | 10 |
| 2.3 甲烷的生产 .....                | 13 |
| 2.3.1 实验室制备 .....              | 13 |
| 2.3.2 工业生产方法 .....             | 13 |
| 2.4 产品标准及分析方法 .....            | 17 |
| 2.4.1 产品标准 .....               | 17 |
| 2.4.2 分析方法 .....               | 19 |
| 2.5 储存、运输和安全性 .....            | 20 |
| 参考文献 .....                     | 21 |
| <b>第 3 章 甲烷分子的活化</b> .....     | 22 |
| 3.1 引言 .....                   | 22 |
| 3.1.1 反应分子的活化 .....            | 22 |
| 3.1.2 甲烷分子的活化 .....            | 25 |
| 3.2 均相催化活化 .....               | 28 |
| 3.2.1 烷烃中 C—H 键的活化 .....       | 29 |
| 3.2.2 甲烷中 C—H 键配位活化的基本模式 ..... | 33 |
| 3.2.3 甲烷的过渡金属配合物 .....         | 40 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 3.3 多相催化活化                              | 41  |
| 3.3.1 化学吸附的基本特性                         | 41  |
| 3.3.2 吸附与催化活性                           | 43  |
| 3.3.3 化学吸附物种的结构、反应性和研究方法                | 45  |
| 3.3.4 甲烷在真实催化剂表面上的活化                    | 46  |
| 3.3.5 甲烷在模型催化剂表面上的活化                    | 50  |
| 3.4 甲烷活化研究进展                            | 55  |
| 参考文献                                    | 56  |
| <b>第4章 合成气的制备</b>                       | 57  |
| 4.1 甲烷蒸汽重整                              | 58  |
| 4.1.1 反应热力学                             | 59  |
| 4.1.2 反应机理和反应动力学                        | 68  |
| 4.1.3 催化剂                               | 70  |
| 4.1.4 工艺条件                              | 74  |
| 4.1.5 工艺简介                              | 75  |
| 4.2 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整        | 76  |
| 4.2.1 $\text{CO}_2$ 分子的活化               | 77  |
| 4.2.2 反应热力学分析                           | 77  |
| 4.2.3 催化剂积炭研究                           | 78  |
| 4.2.4 动力学和反应机理                          | 87  |
| 4.2.5 催化剂                               | 95  |
| 4.2.6 反应条件                              | 98  |
| 4.2.7 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应的应用 | 99  |
| 4.3 甲烷部分氧化                              | 101 |
| 4.3.1 反应热力学                             | 102 |
| 4.3.2 反应机理和反应动力学                        | 103 |
| 4.3.3 催化剂积炭研究                           | 110 |
| 4.3.4 催化剂                               | 114 |
| 4.3.5 反应条件                              | 120 |
| 4.3.6 反应器                               | 121 |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 4.4 联合重整制合成气 .....                  | 127        |
| 4.5 合成气的精制和分离 .....                 | 129        |
| 4.5.1 合成气的精制 .....                  | 129        |
| 4.5.2 CO 和 H <sub>2</sub> 的分离 ..... | 130        |
| 参考文献 .....                          | 133        |
| <b>第 5 章 甲烷的间接转化和利用 .....</b>       | <b>135</b> |
| 5.1 合成氨 .....                       | 135        |
| 5.1.1 氨的物理和化学性质 .....               | 137        |
| 5.1.2 合成氨原料气制备 .....                | 139        |
| 5.1.3 水煤气变换反应 .....                 | 140        |
| 5.1.4 甲烷化反应 .....                   | 141        |
| 5.1.5 氨合成基本原理 .....                 | 145        |
| 5.1.6 氨合成动力学 .....                  | 146        |
| 5.1.7 催化剂 .....                     | 148        |
| 5.1.8 氨的利用与生产 .....                 | 150        |
| 5.2 合成气制甲醇 .....                    | 152        |
| 5.2.1 甲醇的物理和化学性质 .....              | 155        |
| 5.2.2 甲醇原料气的制造 .....                | 157        |
| 5.2.3 甲醇合成热力学 .....                 | 163        |
| 5.2.4 甲醇合成催化剂 .....                 | 165        |
| 5.2.5 甲醇合成原料气组分在催化剂上的化学吸附 .....     | 168        |
| 5.2.6 甲醇合成反应机理 .....                | 169        |
| 5.2.7 甲醇合成动力学 .....                 | 173        |
| 5.2.8 甲醇合成工艺条件 .....                | 175        |
| 5.2.9 几种典型甲醇合成工艺 .....              | 178        |
| 5.3 合成气直接制二甲醚 .....                 | 182        |
| 5.3.1 物理性质和化学性质 .....               | 183        |
| 5.3.2 二甲醚合成热力学分析 .....              | 186        |
| 5.3.3 二甲醚合成动力学 .....                | 187        |
| 5.3.4 反应机理 .....                    | 190        |

|                               |                       |     |
|-------------------------------|-----------------------|-----|
| 5.3.5                         | 催化剂 .....             | 191 |
| 5.3.6                         | 合成工艺条件 .....          | 193 |
| 5.3.7                         | 工业示范装置 .....          | 195 |
| 5.3.8                         | 国内技术进展 .....          | 199 |
| 5.4                           | F-T 合成制液体燃料 .....     | 201 |
| 5.4.1                         | F-T 合成热力学 .....       | 201 |
| 5.4.2                         | F-T 合成动力学 .....       | 202 |
| 5.4.3                         | 反应物分子在催化剂表面的吸附 .....  | 205 |
| 5.4.4                         | 反应机理 .....            | 206 |
| 5.4.5                         | F-T 合成产物分布 .....      | 210 |
| 5.4.6                         | F-T 合成催化剂 .....       | 212 |
| 5.4.7                         | F-T 合成工艺 .....        | 245 |
| 5.4.8                         | 国内研究现状 .....          | 251 |
| 5.5                           | 合成气制低碳醇 .....         | 252 |
| 5.5.1                         | 合成低碳醇反应热力学 .....      | 253 |
| 5.5.2                         | 合成低碳醇催化剂 .....        | 253 |
| 5.5.3                         | 低碳醇合成机理 .....         | 258 |
| 5.5.4                         | 低碳醇合成工艺现状 .....       | 260 |
| 5.5.5                         | 工艺条件的影响 .....         | 262 |
| 参考文献 .....                    |                       | 262 |
| <b>第 6 章 甲烷的直接转化和利用</b> ..... |                       | 266 |
| 6.1                           | 甲烷直接制甲醇和甲醛 .....      | 266 |
| 6.1.1                         | 甲烷非催化气相部分氧化 .....     | 267 |
| 6.1.2                         | 甲烷催化氧化制甲醇和甲醛 .....    | 273 |
| 6.1.3                         | 甲烷液相催化氧化直接合成甲醇 .....  | 283 |
| 6.1.4                         | 其他方法直接制甲醇 .....       | 292 |
| 6.2                           | 甲烷氧化偶联制乙烯 (OCM) ..... | 302 |
| 6.2.1                         | 热力学研究 .....           | 303 |
| 6.2.2                         | 催化剂研究 .....           | 304 |
| 6.2.3                         | 反应机理 .....            | 313 |

|            |                         |            |
|------------|-------------------------|------------|
| 6.2.4      | 反应工艺 .....              | 323        |
| 6.2.5      | 反应器 .....               | 328        |
| 6.2.6      | 经济技术评价 .....            | 334        |
| 6.3        | 甲烷芳构化 .....             | 337        |
| 6.3.1      | 热力学分析 .....             | 337        |
| 6.3.2      | 甲烷在氧化条件下的芳构化 .....      | 339        |
| 6.3.3      | 甲烷无氧芳构化 .....           | 343        |
| 6.3.4      | 研究进展 .....              | 373        |
| 6.4        | 甲烷无氧同系化反应 .....         | 374        |
| 6.4.1      | 热力学研究 .....             | 374        |
| 6.4.2      | 反应机理 .....              | 376        |
| 6.4.3      | 催化剂 .....               | 378        |
| 6.4.4      | 反应条件 .....              | 380        |
|            | 参考文献 .....              | 380        |
| <b>第7章</b> | <b>甲烷的其他转化与利用 .....</b> | <b>387</b> |
| 7.1        | 甲烷氯化物 .....             | 387        |
| 7.1.1      | 甲烷氯化物的生产 .....          | 387        |
| 7.1.2      | 甲烷氯化物的用途 .....          | 388        |
| 7.2        | 二硫化碳 .....              | 390        |
| 7.2.1      | 二硫化碳的生产 .....           | 390        |
| 7.2.2      | 二硫化碳的用途 .....           | 391        |
| 7.3        | 氢氰酸 .....               | 391        |
| 7.3.1      | 氢氰酸的生产 .....            | 391        |
| 7.3.2      | 氢氰酸的用途 .....            | 393        |
| 7.4        | 硝基甲烷 .....              | 394        |
| 7.4.1      | 硝基甲烷的生产 .....           | 394        |
| 7.4.2      | 硝基甲烷的用途 .....           | 395        |
| 7.5        | 炭黑 .....                | 395        |
| 7.5.1      | 炭黑的生产 .....             | 395        |
| 7.5.2      | 炭黑的用途 .....             | 398        |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 7.6 乙炔 .....                               | 399 |
| 7.6.1 乙炔的用途 .....                          | 399 |
| 7.6.2 天然气制乙炔技术 .....                       | 400 |
| 7.6.3 等离子体裂解天然气制乙炔 .....                   | 404 |
| 7.7 甲烷与小分子化合物的偶合反应 .....                   | 406 |
| 7.7.1 甲烷选择催化还原 NO .....                    | 406 |
| 7.7.2 甲烷与烯烃的反应 .....                       | 406 |
| 7.7.3 甲烷与 CO 的偶合反应 .....                   | 407 |
| 7.7.4 甲烷与 CO <sub>2</sub> 偶合反应制含氧有机物 ..... | 408 |
| 7.8 甲烷制氢 .....                             | 408 |
| 7.8.1 氢气的物理和化学性质 .....                     | 408 |
| 7.8.2 甲烷水蒸气重整制氢 .....                      | 410 |
| 7.8.3 甲烷部分氧化制氢 .....                       | 412 |
| 7.8.4 甲烷裂解制氢 .....                         | 413 |
| 7.8.5 等离子体裂解甲烷制氢 .....                     | 415 |
| 7.9 甲烷制低碳烯烃 .....                          | 416 |
| 7.9.1 合成气直接制低碳烯烃 .....                     | 416 |
| 7.9.2 甲醇制低碳烯烃 (MTO) .....                  | 418 |
| 7.9.3 二甲醚制低碳烯烃 (DTO) .....                 | 419 |
| 7.10 甲烷催化燃烧和甲烷燃料电池 .....                   | 420 |
| 7.10.1 甲烷催化燃烧 .....                        | 421 |
| 7.10.2 甲烷燃料电池 .....                        | 422 |
| 参考文献 .....                                 | 422 |

# 第 1 章 绪 论

煤、石油和天然气等矿物资源是世界能源和现代化学工业的主要支柱。世界化学工业最早以木材、粮食、农副产品为基本原料，至 19 世纪末，这些原料大部分为煤的热加工产物所代替，从而形成了以煤的焦化、干馏、气化为主的煤化学工业。20 世纪初，随着钢铁工业的发展，煤炭炼焦业兴起，进一步推动了煤化工的发展。20 世纪 50 年代开始，由于开采了大量廉价石油，世界石油的年消费量开始超出煤炭，许多工业国家竞相发展炼油和石油加工技术，大大促进了以石油为基础的石油化工的发展，煤化工逐渐被石化工业替代，到 20 世纪末世界化学工业 80% 以上的基础原料来自石油化工。然而，20 世纪 80 年代以来，由于石油资源日趋枯竭，石油质量远不如前，加之石油输出国组织采取的禁运措施，引起原油价格猛涨，许多依赖石油作为主要能源的欧美国家纷纷研究和开发替代石油的新能源，大量的天然气资源被不断开发，其供应量越来越大<sup>[1]</sup>。

据统计，近 10 年内全球天然气探明储量增长了 30% 以上。2000 年探明储量达到 150.19 万亿立方米，2001 年达到 154.42 万亿立方米，相当于 9936 亿桶原油。天然气储采比已由 1973 年的 47 年、1983 年的 58 年提高到 2001 年的 61 年，超过石油储采比的 39.9 年。世界天然气消费量平均每 10 年增加 5000 亿立方米，2001 年世界天然气消费量达 24046 亿立方米，在世界能源消费结构中的比例已达 24% 以上（其中，美国为 27%，英国为 30%，俄罗斯为 52.6%）。天然气已成为仅次于石油和煤炭的世界第三大能源。世界能源专家普遍认为，21 世纪是天然气的世纪。据国际能源机构预测，从现在起至 2020 年，天然气消费量将年增 2.8%，石油和煤的年增长率则分别为 1.8% 和 1.5%。全球天然气的需求

将从目前 2.6 万亿立方米，增加到 2020 年 4.9 万亿立方米。天然气在整个能源结构中所占的比例将从 2000 年 24.5% 上升到 2020 年 28%。甚至有专家预测 2040 年世界天然气供应量将超过石油和煤炭，天然气在整个能源结构中所占的比例将达到 51%<sup>[2]</sup>。

天然气是当今世界上公认的清洁能源，燃烧后产生的二氧化碳和氮氧化合物仅为煤的 50% 和 20%；污染为石油的 1/40，煤的 1/800，因此广泛用作工业和民用燃料；天然气还是一种优质的化工原料。天然气供应量的增长为发展天然气化工创造了良好条件。世界上约有 50 多个国家不同程度地发展了天然气化工，年耗气量约为 1400 亿立方米，约占世界总消费量的 5% 左右。全球天然气化工一次加工品年总产量在 11.6 亿吨以上，包括合成氨（尿素）、甲醇、乙烯（丙烯）、氢气和合成气（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）、乙炔、卤代烷烃、氢氰酸、硝基烷烃、二硫化碳、炭黑等 20 多种及大量衍生物。目前，世界上 76% 的合成氨、80% 的甲醇、42% 的乙烯由天然气为原料制取。天然气化工大有可为，以天然气为资源的化学工业越来越受到人们的关注。

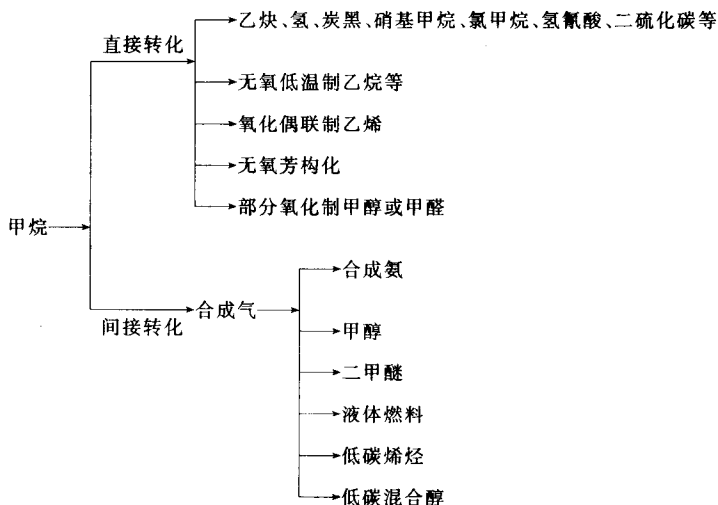
在我国，发展天然气化工既是国民经济发展的必然要求，也有许多有利因素。第一，随着我国经济高速增长，对石油的需求猛增。相关资料显示，2002 年我国石油消费量已达到 2.41 亿吨，其中国内产量 1.67 亿吨，净进口量达到 8360 万吨，所占比例已经超过 34%。而到 2005 年，我国石油需求量将达到 2.9 亿吨左右，将有可能超过日本的需求量而成为仅次于美国的世界第二大石油消费国。而到那时，我国石油产量预计将不会有大幅度提高，石油进口的依存度将进一步加大。预计今后很长一段时间，我国将会出现巨大原油缺口。石油资源的短缺制约了石化工业的发展，成为国民经济发展的瓶颈。如何弥补石化原料的不足，替代和补充石油资源天然气化工无疑是非常现实和有效的途径。为保障国家能源安全和实现可持续发展具有十分重要的意义。第二，我国的天然气资源相对丰富，勘探结果表明全国天然气资源量为 38 万亿立方米，其中陆上 30 万亿立方米，海域 8 万亿立方米。我国的煤层气资源也十分

丰富，据专家估算，陆上浅煤层气资源达 35 万亿立方米，与常规天然气资源（38 万亿立方米）相当，在世界前 12 个国家的煤层气资源中占 13%。丰富的资源为发展天然气化工提供了有力保障。第三，我国自“七五”以来，在国家有关部门的支持下，多家科研院所和大学如中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院兰州化学物理研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、中国科学院成都有机化学研究所、清华大学、天津大学、石油大学（北京）、华东理工大学、四川大学、厦门大学等先后对有关天然气化工项目进行研究开发，已经积累了丰富的经验，并取得一些重要成果，如天然气经合成气制甲醇和合成氨已有工业化装置、甲烷芳构化技术处于国际领先水平。因此，在我国进一步强化以天然气为资源的化工利用技术的研究，具有重大的经济意义和战略意义<sup>[3]</sup>。

## 1.1 甲烷的转化和利用途径<sup>[4,5]</sup>

天然气的主要成分是甲烷，通常含量为 83%~99%，因此甲烷的转化和利用在天然气化工中占有非常重要的位置，成为天然气化工的主要研究内容。通常甲烷的转化和利用包括以甲烷为原料合成燃料和基础化学品的一切过程。从已有的天然气化工利用技术来看，甲烷的转化利用途径可以分为两类：直接转化和间接转化。甲烷作为化工原料，目前其工业化大规模应用主要集中在甲烷的间接转化，其过程是将甲烷首先转化为合成气（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ），然后将其转化为甲醇、氨、二甲醚、低碳混合醇、低碳烯烃等重要基础化工原料或合成液体燃料等，这也是目前和将来研究甲烷转化利用最主要的课题。甲烷的直接转化无需经过合成气，在理论上有着潜在的优势。其传统的应用领域包括甲烷直接生产乙炔、氢气、炭黑、氯甲烷、氢氰酸、硝基甲烷或二硫化碳等化工产品。由于甲烷分子非常稳定，C—H 键键能达 435 kJ/mol，因此上述产品的生产都在高温、高压、高能耗的苛刻条件下进行，极大限制了甲烷的直接转化利用。但是随着科学的发展及催化活化技术的进步，人们对甲烷的直接转化利用途

径进行了深入的研究和探索，拓展了研究范围，注入了新的内容，例如甲烷直接制甲醇和甲醛，甲烷氧化偶联制乙烯，甲烷无氧芳构化，甲烷无氧低温制乙烷等。尽管这些工艺还处于探索性的研究阶段，但是一旦取得突破，将无疑具有非常明显的经济和社会价值。



## 1.2 甲烷转化利用技术研究开发现状<sup>[6]</sup>

在甲烷的转化利用过程中，有关甲烷分子的活化研究非常活跃。甲烷分子的活化是甲烷转化利用的基础，无论是何种转化，都必须经过甲烷的活化。而且甲烷作为最简单、最稳定、含量最多的烷烃，对其他惰性分子的活化也有很大的借鉴和指导意义。因此甲烷活化成为最前沿和最具挑战性的课题。 $\text{CH}_4$  分子是由四个等价的 C—H 键通过碳原子的  $\text{sp}^3$  杂化形成对称性很强的正四面体结构，其热力学性质非常稳定，C—H 键能为  $435\text{kJ/mol}$ ，没有利于进攻的官能团，因此如何活化  $\text{CH}_4$ ，实现在温和条件下向高价值产品的转化，就成为天然气化工中最富挑战性的课题。早期提出的活化方式比较简单，例如  $\text{CH}_4$  酸助异裂活化方式，即在超强酸介质中的均相反应

和在强酸性的分子筛上的多相反应中， $\text{CH}_4$  在强酸作用下可以得到  $\text{CH}_4$  的质子化产物  $\text{CH}_5^+$  中间体，再变成经典的甲基正离子  $\text{CH}_3^+$ 。 $\text{CH}_4$  均裂活化方式，即  $\text{CH}_4$  在催化剂活性位作用下均裂生成  $\text{CH}_3 \cdot$  和  $\text{H} \cdot$ 。在碱性氧化物上进行的甲烷氧化偶联反应中，一般认为  $\text{CH}_4$  的 C—H 键以这种方式活化，首先  $\text{CH}_4$  在活性氧物种上发生均裂生成  $\text{CH}_3 \cdot$ ， $\text{CH}_3 \cdot$  在气相中再偶联成  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。目前随着实验技术和催化理论的发展，提出了各种有关甲烷分子活化方式和机理，但是存在许多争议，哪一种是正确的没有定论。

在甲烷的间接转化利用过程中，合成气的制备是其中重要的组成部分，资料显示合成气的制备约占过程总投资的 60% 和总生产成本的 60%。目前已经工业化和正在开发的合成气制备工艺主要包括：甲烷蒸汽重整、甲烷-二氧化碳重整、甲烷部分氧化、联合重整以及自热重整等技术。甲烷作为重要的化工原料，经合成气可生产一系列重要的化工产品和液体燃料。其中最主要的用途有：合成氨和尿素，全球约有 75% 的化肥是以天然气为原料生产的；合成甲醇，工业上以天然气为原料制备的甲醇占其总产量的一半以上；合成二甲醚；通过 F-T 反应合成液体燃料；合成乙醛、乙酸等  $\text{C}_2$  含氧化合物以及低碳醇化合物。二甲醚和通过 F-T 反应合成的液体燃料可以作为石油的替代品而具有广泛的应用前景；而  $\text{C}_2$  含氧化合物和低碳醇都是重要的化工原料和燃料添加剂，研究开发从天然气经合成气制  $\text{C}_2$  含氧化合物和低碳醇的新催化剂及过程，替代我国传统的以石油为基本原料的技术路线，具有重要的理论和实际意义。

目前在工业上利用甲烷生产大宗化学品还需要经过合成气，而生产合成气的过程需要消耗大量的资金和能源，因此人们对甲烷直接转化进行了大量的研究，但是目前离工业化还有很长的距离。

在甲烷的直接转化利用中，研究较多的技术是甲烷氧化偶联制乙烯（OCM）、甲烷芳构化、甲烷直接部分氧化制甲醇、甲醛等。

自 1982 年联碳公司（UCC）首先提出甲烷氧化偶联反应以来，立即引起了世界范围内的关注。迄今为止试验过的催化剂已在 2000 种以上，几乎遍布周期表中大部分元素。但是甲烷转化率与