

ویژده نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

تولید هیدروژن از طریق تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان بر روی کاتالیزور فلزی بر پایه مواد کربنی: مطالعه مروری

راضیه احمدی^۱، علیمیراد رشیدی^{۲*}، امید ارجمند^۳، فرشته عباسی^۱ و عطیه قربانی^۳

۱- مرکز توسعه علوم فناوری های نانو کربن، پردیس پژوهشی و توسعه صنایع پایین دستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- مجتمع گاز پارس جنوبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۲۴

چکیده

امروزه تولید هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک، با انتشار کربن صفر، از اهمیت به سزایی برخوردار است و جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی است. اگرچه هیدروژن نسبت به سوخت های فسیلی دانسیته توده ای خیلی پایین تری دارد و از لحاظ مقدار گرما و انرژی، مزیت بالاتری ندارد اما از لحاظ جرمی حاوی مقدار بیشتری از انرژی است و در آینده توانایی بالقوه ای برای تبدیل شدن به سوخت تجدید پذیر را دارد. تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان یکی از مقرون به صرفه ترین روش های تولید هیدروژن می باشد که مورد توجه بسیار زیاد محققان قرار گرفته است. در ساختار متان، پیوند H-C بسیار قوی است و این مولکول ساختار بسیار متقارنی دارد، تجزیه حرارتی آن بدون حضور کاتالیزور در دماهای بالاتر رخ می دهد. بنابراین، برای کاهش دمای عملیاتی و دستیابی به درصد بالایی از تبدیل متان، نیاز است که کاتالیزورهایی با فعالیت و پایداری بالاتری مورد استفاده قرار گیرد. کاتالیزورهای فلزی و دو عاملی فلزی بر پایه مواد کربنی، پایداری و فعالیت بالایی در تجزیه حرارتی گاز متان دارند. در اینجا و در این مطالعه مروری، فرآیند تجزیه حرارتی متان برای تولید هیدروژن بر روی کاتالیزورهای فلزی بر پایه مواد کربنی تشریح شده است.

کلمات کلیدی: متان، تجزیه حرارتی کاتالیزوری، هیدروژن، کاتالیزور فلزی، مواد کربنی.

مقدمه

از لحاظ زیست محیطی اثرات مخربی دارد و منجر به گرمایش جهانی و پدیده گل خانه ای می شود. هیدروژن دارای انرژی پاک و پایداری می باشد که نسبت به دیگر منابع انرژی، مزیت های فراوانی دارد. یکی از کاربردهای مهم هیدروژن می تواند استفاده در پیل های سوختی باشد، که تبدیل انرژی آنها از نوع واکنش الکتروشیمیایی است، و راندمان انرژی

امروزه بخش قابل توجهی از تقاضای انرژی مربوط به منابع انرژی سوخت های فسیلی تجدید ناپذیر می باشد. با این حال، سوختن این منابع انرژی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: rashidiam@ripi.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5443.3421)

مناسبی برای دیگر منابع انرژی هیدروکربنی است. با این حال، برای کاهش هزینه‌های تولید و پایداری آن نیاز به سرمایه‌گذاری و افزایش تولید در مقیاس صنعتی است [۹-۱۲]. امروزه روش‌های مختلفی برای تولید هیدروژن پیشنهاد و استفاده می‌شود که در یک دسته‌بندی کلی می‌وان متداول‌ترین آنها را به سه گروه الکترولیز آب، تولید هیدروژن به روش شکست آمونیاک و تولید از تجزیه هیدروکربن‌ها و سایر مواد خام آلی تقسیم کرد [۱۳-۱۵]. شکافت گرما کاتالیزوری آب به هیدروژن از دیگر روش‌های تولید است، که در این روش آب به عنوان ماده اولیه از طریق انرژی خورشید و واکنش کاتالیزوری به هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌شود [۱۶]. تولید هیدروژن از تجزیه هیدروکربن‌ها و سایر مواد خام آلی، شامل تکنیک‌های مختلفی از جمله ریفرمینگ با بخار آب و تجزیه ترمو حرارتی کاتالیزوری است که در فرآیند ریفرمینگ، هیدروکربن‌ها در واکنش با بخار آب به هیدروژن تبدیل می‌شوند. این واکنش به شدت گرماگیر بوده و برای تولید بیشتر هیدروژن و مونوکسیدکربن باید واکنش در دما و فشار بالا انجام شود، به‌طوری‌که برای گاز متان دمایی در حدود $493/15$ الی $1095/15$ K و فشار معمول ثابت حدود 200 Pa و برای سایر هیدروکربن‌ها با توجه به ساختارشان بیش از این دما و فشار نیاز است. تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ با بخار آب یک فرآیند چند مرحله‌ای است که باعث بالا رفتن هزینه‌های تولید خواهد شد. ضمن اینکه این فرآیند نیاز به مقدار نسبتاً بالای بخار فوق اشباع دارد که بر هزینه‌های تولید می‌افزاید. در این روش هیدروژن تولیدی مانند روش اکسیداسیون جزئی، خالص نبوده و باید جداسازی شود که باعث بالارفتن هزینه‌های تولید خواهد شد [۱۷-۱۹]. تجزیه حرارتی کاتالیزوری گاز متان به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های تولید هیدروژن شناخته شده است که در این روش از تولید و انتشار مقادیر بزرگی از ترکیبات COX جلوگیری می‌شود که از

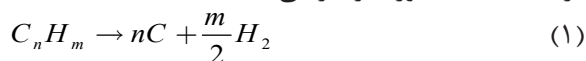
این پیل‌های سوختی از موتورهای احتراق داخلی بالاتر است. پیل‌های سوختی هیدروژن بی سرو و صدا کار می‌کنند [۱]، به حداقل فضا نیاز دارند [۲]، یک منبع سوخت بسیار کارآمد و متراکم انرژی هستند [۳]، در واحد جرمی، انرژی بیشتری دارند [۴].

هیدروژن از بهترین و برجسته‌ترین سوخت‌های جایگزینی است که همچنین می‌تواند به صورت پیل سوختی و افزودنی در موتورهای احتراق داخلی به کار رود. پیل‌های سوختی مبتنی بر هیدروژن، نسبت به دیگر سوخت‌های فسیلی، آلودگی بسیار ناچیزی منتشر می‌کنند و با توجه به راندمان بالاتری که دارند برای مدت طولانی‌تر انرژی و دوام سوختی دارند. هیدروژن، جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است که به دلیل امکان تولید آن از انرژی‌های تجدیدپذیر، در آینده پتانسیل تبدیل شدن به سوخت تجدیدپذیر را دارد. این ماده، نسبت به سوخت‌های فسیلی حاوی انرژی بیشتری در واحد وزن است و به ویژه می‌تواند مستقیماً به عنوان سوخت، ذخیره انرژی، تولید برق و یا حتی به‌عنوان خوراک شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. در طی احتراق و سوختن هیدروژن با هوا، آب به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود، بنابراین انرژی پاک‌تری فراهم می‌شود که عاری از ترکیبات سمی و آلوده مانند CO، NOX، COX است. در طی سوختن هیدروژن یک واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد و انرژی به صورت گرما و نور آزاد می‌شود که می‌تواند برای تولید الکتریسته و کاربردهای متنوع دیگری استفاده شود [۵-۸]. یک کیلوگرم هیدروژن حاوی $33/33$ kW/h انرژی قابل استفاده است، در حالی که انرژی بنزین و گازوئیل تنها در حدود 12 kWh/kg مصرفی می‌باشد. هیدروژن در صنایع مختلف می‌تواند بدون انتشار گازهای آلاینده مورد استفاده قرار گیرد. هیدروژن به‌عنوان یک منبع انرژی پاک و کربن صفر، ارزش اقتصادی بالایی دارد و برای به‌کارگیری در مقیاس صنعتی جایگزین

بحث

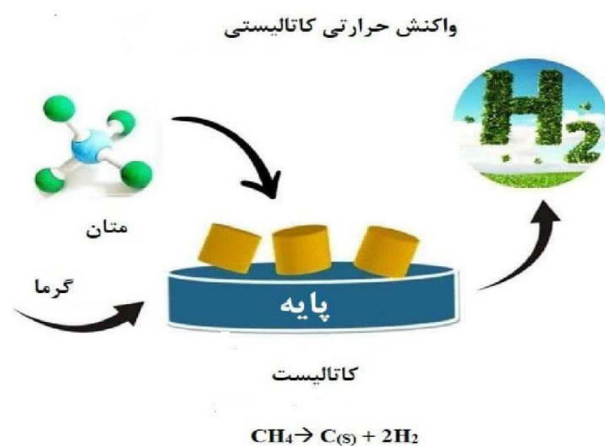
روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری برای تولید هیدروژن

در روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری، هیدروکربن‌ها در غیاب هوا حرارت داده می‌شوند که طی این فرآیند، هیدروکربن‌ها شکسته شده و به هیدروژن و کربن خالص، بدون تولید گازهای گلخانه‌ای تجزیه می‌شوند (شکل ۱). در حالت کلی، واکنش این فرآیند به صورت زیر می‌باشد:



امروزه تولید هیدروژن به روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به دلیل عدم تولید ترکیبات منواکسید و دی اکسید کربن یکی از روش‌های جایگزین، در تولید هیدروژن به شمار می‌رود. در این روش، هیدروژن با خلوص بالا و بدون نیاز به فرآورده‌های جانبی تولید می‌گردد. همچنین در طی این فرآیند، نانوساختارهای کربنی ارزشمند با کاربردهای گسترده تولید می‌شوند که باعث کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. در روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان، کاتالیزوری باید انتخاب و استفاده شود که فعالیت و پایداری بالایی داشته باشد. در تولید تجاری هیدروژن، ترکیبی از واکنش اصلاح کننده بخار و اکسیداسیون جزئی سوخت‌های فسیلی رخ می‌دهد [۲۳ و ۲۴].

لحاظ زیست محیطی و اقتصادی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است [۲۰ و ۲۱]. هیدروژن تولید شده از روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری می‌تواند به طور مستقیم برای تولید آمونیاک، متانول، تبدیل انرژی در پیل سوختی و در پالایشگاه‌های نفت بدون نیاز به خالص‌سازی استفاده شود. همچنین، الیاف و مواد کربنی تولیدی در این روش با ارزش اقتصادی بالا برای استفاده در کاربردهای مختلف مانند صنایع ساختمانی و افزودنی پلیمری، کارایی بسیار بالایی دارند. برای تولید هیدروژن از طریق واکنش تجزیه حرارتی گاز طبیعی که بیشتر از گاز متان تشکیل شده، کاتالیزورهای مختلفی شامل نیکل، مولیبدن، آلومینا استفاده شده است که در این زمره کاتالیزورهای فلزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۲]. در این مطالعه مروری، تولید هیدروژن از طریق تجزیه حرارتی کاتالیزوری هیدروکربن که روشی کارآمد و اقتصادی تر در مقایسه با دیگر روش‌های تولید هیدروژن است، معرفی و تشریح می‌شود. مزیت و اهمیت به کارگیری کاتالیزورهای دوام‌مندی فلزی بر پایه مواد کربنی برای بازده بالاتری از تجزیه و تبدیل هیدروکربن به هیدروژن مورد بحث قرار می‌گیرد. همچنین، نقش ساز و کار شیمی و ساختار سطحی مواد کربنی در فرآیند تجزیه حرارتی برای تولید هیدروژن که در کارهای مشابه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است، بیان می‌شود.



شکل ۱ شماتیکی از مکانیسم تبدیل حرارتی کاتالیزوری هیدروکربن به هیدروژن

۳۷/۸ kJ انرژی به ازای یک مول هیدروژن تولیدی نیاز است در حالی که برای تولید هیدروژن از روش اصلاح بخار، ۶۳ kJ/mol انرژی مورد نیاز است. با این حال در فرآیند تجزیه حرارتی متان نیاز است از کاتالیزوری با طول عمر و فعالیت بالاتر استفاده شود. رسوب کربن بر روی سطح فعال کاتالیزور، باعث می شود سطح کاتالیزور سریع غیرفعال شود و در نتیجه استفاده از آن برای کاربردهای تجاری با چالش ها و محدودیت هایی همراه است. اخیراً، مطالعات تحقیقاتی به سمت ساخت کاتالیزورهایی با مدت زمان فعال سازی بالاتر متمرکز شده است [۴۱ و ۴۲] کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش تجزیه حرارتی کاتالیزوری را می توان به دو گروه عمده تقسیم کرد: کاتالیزورهای فلزی و کربنی. اگرچه کاتالیزورهای فلزی، تبدیل اولیه بسیار بالایی برای واکنش و تجزیه هیدروکربن دارند اما با گذشت زمان به سرعت غیرفعال می شوند. یکی از چالش ها و محدودیت های مهم و اساسی در به کارگیری و استفاده از کاتالیزورهای فلزی و مبتنی بر فلز برای تولید هیدروژن، تشکیل کاربیدهای فلزی می باشد. به کارگیری و استفاده از کاتالیزورهای بر مبنای مواد کربنی می تواند بر این مشکل غلبه کند و به دلیل پایداری بهتر، توجه محققان را به خود جلب کرده است. چالش اصلی تولید هیدروژن از تجزیه متان، گوگرد است. تقریباً هر مخزن گاز طبیعی حاوی بخش کوچکی از ترکیبات گوگرددار است [۴۳ و ۴۵].

کاتالیزورهای مورد استفاده برای تولید هیدروژن

کاتالیزورهای فلزی

فلزات واسطه از قبیل نیکل، آهن و کبالت بر پایه اکسیدهای فلزی مختلف مانند آلومینا، اکسید منگنز کاتالیزورهایی هستند که به واسطه قیمت پایین تر، فعالیت کاتالیزوری بهتر و همچنین پایداری بالاتر در تجزیه کاتالیزوری متان مورد استفاده قرار می گیرند و در میان آنها نیکل به عنوان یک گزینه ارتقاء یافته و مطلوب تر در واکنش تجزیه متان در دماهای پایین تر کارایی بالاتری دارد. مطابق نتایج

متان از اجزاء اصلی گاز طبیعی است و در حدود ۴۸٪ از کل تولید هیدروژن جهان از گاز طبیعی حاصل می شود. از آنجایی که متان دارای بالاترین نسبت کربن به هیدروژن (۱:۴) است، کمترین COX را در حین تولید هیدروژن در فرآیندهای اصلاح بخار و اکسیداسیون جزئی می دهد. تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به هیدروژن مانع شکل گیری ترکیبات COx و آلایندگی می شود که به عنوان یک روش کارآمد شناخته شده است و مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این زمینه، تجزیه حرارتی گاز طبیعی (متان) یک فرآیند تک مرحله ای است که همراه تولید هیدروژن، مواد کربنی ارزشمند و بدون انتشار گازهای خطرناک تشکیل می شود [۲۵-۲۹]. علاوه بر بخش انرژی، هیدروژن در صنایع برق، شیشه، داروسازی و کشاورزی نیز کاربردهای متعددی دارد [۳۰-۳۲]. هیدروژن تولید شده از طریق تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان می تواند به طور مستقیم به عنوان سوخت در پیل سوختی و برای تولید آمونیاک مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، کربن تولید شده با این روش نیز می تواند برای اهداف مختلف مورد استفاده قرار گیرد. از الیاف کربنی تولید شده در این روش، در صنایع ساختمانی و صنایع افزودنی پلیمری استفاده می شود [۳۳-۳۵]. بر اساس قیمت گاز طبیعی و کربن، قیمت فروش هیدروژن به ازای هر کیلوگرم در حدود ۷ تا ۲۱ دلار است و نرخ فروش هیدروژن تولیدی با استفاده از واکنش تجزیه حرارتی کاتالیزوری و از طریق ریفرمینگ بخار متان به ازای هر 1000 m^3 از هیدروکربن به ترتیب ۵۸ و ۶۷ دلار است [۳۶-۳۸]. در روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری، هیدروژن به آسانی جداسازی می شود و همچنین کربن خالص به سهولت تولید می شود. دوفور و همکاران فرآیندهای مختلف تولید هیدروژن را مطالعه کردند و عنوان نمودند که تجزیه حرارتی کاتالیزوری سازگارترین روش تولید هیدروژن برای محیط زیست است [۳۹ و ۴۰]. برای واکنش تجزیه حرارتی متان

تحقیقات انجام شده کاتالیزورهای مبتنی بر آهن برای تجزیه حرارتی متان بسیار مؤثرند و ترکیب آنها با دیگر فلزات از قبیل کبالت و نیکل باعث ارتقاء و عملکرد بهتر کاتالیزور می‌شود. استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان پایه و پوشش دهنده در طی تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به هیدروژن، موجب بهبود فعالیت و پایداری کاتالیزورهای فلزی می‌گردد. اکسیدهای فلزی در ترکیب با فلزات، مساحت سطح کاتالیزور را افزایش می‌دهند و برهمکنش بین آنها موجب پایداری و فعالیت بیشتر کاتالیزور در شکستن و تجزیه مولکول‌های متان در دماهای بالا می‌شود. لیو و همکارانش کاتالیزور آهن / آلمونیا/ نیکل را برای تولید هیدروژن، سنتز نمودند. نرخ تولید هیدروژن 0.0948 mol/g.min با عمر کاتالیزور 600 min گزارش شد. کربن تولید شده به صورت نانولوله‌های کربنی تشکیل گردید و تخلخل کاتالیزور به واسطه رشد کربن از 0.971 تا 0.0159 کاهش یافت. آنها عنوان نمودند که کاتالیزور ساخته شده برای تولید هیدروژن با خلوص بالا از طریق تجزیه کاتالیزوری متان کارایی مطلوبی دارد [۴۷]. لیو و همکارانش، از کاتالیزور مس/ نیکل بر پایه آلیاژ کبالت برای تجزیه کاتالیزوری متان به هیدروژن استفاده گردید. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که افزایش مقدار نیکل باعث نرخ تبدیل بیشتری از متان در دمای 700°C می‌شود. در یک کار تحقیقاتی، الهارتی و همکاران تأثیر نیکل و زینک ترکیب و اضافه شده بر روی فعالیت و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی کاتالیزور اکسید آهن کبالت برای تولید هیدروژن از فرآیند کراکینگ کاتالیزوری متان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی تأیید نمود که کاتالیزور ترکیب شده با نیکل نسبت به زینک در تبدیل حرارتی متان فعالیت بهتری داشت و بیشینه تبدیل متان و نرخ تشکیل هیدروژن به ترتیب 50% و 0.000168 mol هیدروژن به ازای یک گرم از کاتالیزور در ثانیه بود [۴۸]. آلفا آلومینا، منیزیم، آلومینات کلسیم یا آلومینات منیزیم، نیکل،

رایج‌ترین کاتالیزورهایی هستند که برای فرآیند شکافت حرارتی کاتالیزوری هیدروکربن‌های گازی به کار می‌روند که بر روی پایه‌های اکسیدهای سرامیکی یا اکسیدهای فلزی پوشیده می‌شود. اگرچه سایر فلزات گروه هشت، فعالند اما دارای معایبی نیز هستند. به عنوان مثال، آهن به سرعت اکسید می‌شود، کبالت نمی‌تواند فشار جزئی بخار را تحمل کند و فلزات گرانبها (رودیوم، روتنیم، پلاتین و پالادیوم) بسیار گران هستند. کاتالیزورهای مبتنی بر نیکل بهترین و متداول‌ترین کاتالیزورهای هستند که برای تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار استفاده می‌شوند و در مقایسه با کاتالیزورهای بر مبنای فلزات ارزشمند، فعالیت بالاتری دارند و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر هستند. با این حال، کاتالیزورهای نیکل، به واسطه رسوب کربن، مستعد غیرفعال شدن هستند که با اصلاح سطح می‌توان فعالیت کاتالیزور را افزایش داد [۴۹-۵۱]. در فرآیند تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به هیدروژن اگر پایداری کاتالیزور پایین باشد، کاتالیزور به سرعت غیرفعال می‌شود و باعث بالا رفتن چرخه احیاء می‌شود [۵۲-۵۷]. تحقیقات انجام شده بر روی تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان برای هیدروژن بر روی کاتالیزورهای چند فلزی نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیزور وابسته به تغییر ترکیب درصد فلز ارتقاء دهنده، به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۵۸-۶۲]. در این زمینه، مطالعات تحقیقاتی و مروری زیادی بر روی کاتالیزورهای نیکل بر پایه آلومینا، اکسید منگنز و دی اکسید تیتانیوم بر پایه آلومینا، نیکل بر پایه آهن و آلومینا، نیکل کبالت بر پایه آلومینا، کاربید مولیبدن، نیکل بر پایه اکسید سرب انجام شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیزورهای دوفلزی و بهره‌گیری از فلز ارتقاء دهنده مانند مس، کبالت و آهن باعث افزایش کارایی کاتالیزور در تجزیه متان به هیدروژن می‌شود و نرخ تبدیل متان، وابسته به شرایط عملیاتی از 50 تا 80% افزایش می‌یابد [۶۳-۷۰].

جزیی، واکنش دهند. همچنین، رهایش آنها از سطح کربن به صورت منواکسید و دی اکسید کربن، باعث ایجاد مکان‌های فعال واکنش برای فعالسازی و تبدیل به متان می‌شوند. به طور کلی، کارایی کاتالیزورهای بر پایه کربن، وابسته به کربن تشکیل شده و پدیده نفوذ می‌باشد که موجب تحریک تماس سطحی فلز فعال و مولکول‌های متان می‌شود. اگرچه مواد کربنی نیز مانند دیگر پایه‌های کاتالیزور به واسطه تشکیل کاربیدهای فلزی می‌توانند باعث غیر فعال شدن سطح کاتالیزور شوند [۸۳ و ۸۴]. کاتالیزورهای کربنی فعال شده در دماهای نسبتاً پایین می‌توانند ساختار بی شکل و معیوبی داشته باشند که به واسطه آن، فعالیت کاتالیزوری آنها بهبود می‌یابد [۸۵] بیشتر از ۳۰ نوع مواد کربنی شامل کربن‌های فعال، کربن سیاه، نانو لوله‌های کربنی، فلورنس، گرافیت‌ها، کربن شیشه ای و پودرهای الماسی، برای استفاده در فرآیند تجزیه حرارتی کاتالیزوری، غربال‌گیری شدند که در میان آنها کربن‌های بی شکل و مزو حفره فعالیت کاتالیزوری بالاتر و پایداری داشته اند. لیستی از کاتالیزورهای فلزی بر پایه مواد کربنی در شرایط عملیاتی و پارامترهای مختلف برای تولید هیدروژن از متان در جدول ۱ ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

هیدروژن به‌عنوان یک منبع انرژی پاک و با ارزش اقتصادی بالا برای استفاده در کاربردهای مهم و صنعتی شناخته می‌شود؛ و حاوی مقدار بیشتری از انرژی در واحد وزن نسبت به سوخت‌های فسیلی است. تجزیه حرارتی کاتالیزوری هیدروکربن‌ها و گاز متان برای تولید هیدروژن نسبت به ریفرمینگ بخار آب و دیگر روش‌ها از لحاظ فرآیندی و عملیاتی مقرون به‌صرفه تر می‌باشد. در این روش از تولید هیدروژن، ترکیبات آلاینده محیط زیست و گازهای گلخانه ای تشکیل نمی‌شود و کربن جامد تولیدی را می‌توان برای کاربردهای متنوعی استفاده نمود.

بر طبق تحقیقات انجام شده و نتایج گزارش شده، کاتالیزور دو عاملی فلزی مختلفی شامل فلزات آهن، آلومینا، مس، نیکل، کبالت، منگنز و تنگستن در فرآیند تجزیه متان به هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته اند [۷۰-۷۴]. در میان آنها استفاده از نیکل با یک ارتقاء دهنده سطح فعال، نتایج بهتری در عملکرد کاتالیزور تولید هیدروژن داشته است [۷۵-۷۸].

کاتالیزورهای فلزی بر پایه مواد کربنی برای تولید هیدروژن

کاتالیزورهای کربنی پایداری بالایی دارند، نسبتاً ارزان هستند و در برابر مسمومیت ترکیبات گوگردی و دیگر ناخالصی‌ها مقاوم می‌باشند. علاوه بر این نسبت به کاتالیزورهای فلزی از طول عمر بالاتری برخوردار هستند ساختار کربنی که در دماهای بالا، واکنش حرارتی کاتالیزوری گاز متان تشکیل می‌شود در مقابل یکسری از ناخالصی‌های مخرب معمول، در خوراک‌های فرآیندی مقاومت بالایی دارند. مساحت سطحی مواد کربنی نقش به‌سزایی در فعالیت کاتالیزور و تولید هیدروژن ایفا می‌کنند. در واقع مولکول‌های متان به ریز منافذ کربن نفوذ می‌کند و پدیده نفوذ قبل از واکنش سطحی، از سطح خارجی به درون کانال‌ها و حفرات کاتالیزور انجام می‌شود و نفوذ از کانال و حفرات به سطح خارجی، بعد از واکنش است و سرانجام عمل دفع از سطح خارجی به فاز توده، باعث افزایش راندمان تولید و بهره‌وری کاتالیزور می‌شود [۷۹ و ۸۰]. شیمی سطح و هترو اتم‌های مواد کربنی تأثیر مهمی در ویژگی‌های ساختاری مواد کربنی دارند که در این راستا گروه‌های عاملی اکسیژن دار در واکنش تجزیه حرارتی کاتالیزوری برای تولید هیدروژن به ویژه در مراحل اولیه واکنش، تأثیر مثبت و قابل ملاحظه‌ای دارند و همان‌طور که سلین و همکارانش [۸۱ و ۸۲] عنوان نمودند گروه‌های عاملی اکسیژن دار بر روی سطح کربن می‌توانند به طور مستقیم با مولکول‌های متان، مانند یک واکنش اکسیداسیون

جدول ۱ تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به هیدروژن بر روی کاتالیزورهای کربنی و کاتالیزورهای فلزی بر پایه مواد کربنی

نمونه	دمای واکنش (K)	زمان واکنش (min)	هیدروژن تولیدی / درصد تبدیل متان	هزینه هیدروژن تولیدی (دلار بر مول تولیدی)	
ترکیب کربنی	۱۵/۱۱۷۳	۴۸۰	$0.0013 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۳۸۶	[۸۶]
کربن سیاه	۱۵/۱۱۷۳	۱۲۰			[۸۷]
ترکیب کربن ریز حفره متخلخل با آلومینا	۱۵/۱۱۲۳	۶۰۰	٪۶۱		[۸۸]
کربن فعال ترکیب شده با آهن	۱۵/۱۱۲۳	۵۴۰	٪۵۸		[۸۹]
کربن فعال بر پایه زغال سنگ	۱۵/۱۱۲۳	۳۶۰	$0.0027 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۸۰۲	[۹۰]
کربن فعال بر مبنای پوسته نخل	۱۵/۱۱۲۳	۳۰۰	$0.003473 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۱۰۳	[۹۱]
کربن فعال، روتنیوم	۱۵/۱۰۷۳	۴۸۰	$0.00255 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۷۵۷۳	[۹۲]
گرافن چندلایه	۱۵/۱۱۷۳	۶۰۰	٪۵۲		[۹۳]
نیکل، مس / نانولوله های کربنی	۱۵/۱۰۰۸	۲۴۰	$0.0074 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۲۱۹	[۹۴]
نیکل، آهن / نانولوله کربنی	۱۵/۱۰۷۳	۳۰۰	٪۴۶/۹		[۹۵]
نیکل کبالت / کربن فعال	۱۵/۱۱۲۳	۴۲۰	$0.00124 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۳۶۸	[۹۶]
نیکل، کبالت / گرافن اکساید	۱۵/۱۰۷۳	۳۰۰	٪۹۴/۲۶		[۹۷]
پلاتینیوم / کربن فعال	۱۰۲۳/۱۵	۲۴۰	$0.0025 \text{ (mol*gr}^{-1})_{\text{cat}} \text{ *min}$	۰/۰۰۰۰۰۷۴۲	[۹۸]
نیکل ٪۳۰	۱۰۹۸/۱۵	۲۴۰	٪۷۴		[۹۹]

برای تجزیه و تبدیل مولکول های گاز هیدروکربن به هیدروژن نیاز به استفاده از کاتالیزورها با فعالیت و پایداری بالا می باشد. مواد کربنی مساحت سطحی بالا، هدایت پذیری الکترونی مطلوب و مقاومت

حرارتی، مکانیکی بالایی دارند و در ترکیب با فلزات به عنوان پوشش دهنده و پایه کاندیدهای مناسبی برای ساخت کاتالیزورهای دوامی فلزی در فرآیند تجزیه حرارتی هیدروکربن ها می باشند.

مراجع

- [1] Vamvuka, D., J. Elmazaj, and M. Berkis. (2023) Enhanced H_2 gas production from steam gasification of a winery waste through CO_2 capture by waste concrete fines and use of alkali catalysts. Renewable Energy, 119428. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119428>.
- [2] Qazi, U. Y. (2022). Future of hydrogen as an alternative fuel for next-generation industrial applications; challenges and expected opportunities. Energies, 15(13), 4741 <https://doi.org/10.3390/en15134741>.
- [3] Tarhan, C., Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. Journal of Energy Storage, 40, 102676. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
- [4] Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. International Journal of Hydrogen Energy, 43(23), 10605-10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.
- [5] Ishaq, H., Dincer, I., Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. International Journal of Hydrogen Energy, 47(62), 26238-26264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.062>.

ijhydene.2021.11.149.

- [6] Nikolaidis, P., Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611. doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [7] Ji, M., Wang, J. (2021). Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78), 38612-38635. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.
- [8] Kayfeci, M., Keçebaş, A., Bayat, M. (2019). Hydrogen production. In *Solar hydrogen production* (pp. 45-83). Academic Press. doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.
- [9] Hassan, Q., Sameen, A. Z., Salman, H. M., Jaszczur, M., Al-Jiboory, A. K. (2023). Hydrogen energy future: Advancements in storage technologies and implications for sustainability. *Journal of Energy Storage*, 72, 108404. doi.org/10.1016/j.est.2023.108404.
- [10] Łamacz, A., Krztoń, A. (2013). Hydrogen production by catalytic decomposition of selected hydrocarbons and H₂O dissociation over CeZrO₂ and Ni/CeZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8772-8782. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.156.
- [11] Marquardt, T., Bode, A., Kabelac, S. (2020). Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation. *Energy Conversion and Management*, 221, 113125. doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113125.
- [12] Yang, M., Baeyens, J., Li, S., Zhang, H. (2024). Hydrogen and Carbon Produced by Fluidized Bed Catalytic Methane Decomposition. *Chemical Engineering Research and Design*. doi.org/10.1016/j.cherd.2024.01.069.
- [13] Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F., & Rehman, F. (2022). An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges. *Fuel*, 316, 123317. doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317.
- [14] Zeng, X., Fang, M., Lv, T., Tian, J., Xia, Z., Cen, J., Wang, Q. (2022). Hydrogen-rich gas production by catalytic steam gasification of rice husk using CeO₂-modified Ni-CaO sorption bifunctional catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 441, 136023. doi.org/10.1016/j.cej.2022.136023.
- [15] Mokheimer, E. M. A., Shakeel, M. R., Harale, A., Paglieri, S., Mansour, R. B. (2024). Fuel reforming processes for hydrogen production. *Fuel*, 359, 130427. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130427.
- [16] Sene, R. A., Moradi, G. R., Sharifnia, S., & Rahmani, F. (2020). Hydrogen evolution via water splitting using TiO₂ nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO₂ content. *Desalination and Water Treatment*, 208, 273-286. doi.org/10.5004/dwt.2020.26403
- [17] Franchi, G., Capocelli, M., De Falco, M., Piemonte, V., Barba, D. (2020). Hydrogen production via steam reforming: A critical analysis of MR and RMM technologies. *Membranes*, 10(1), 10. doi.org/10.3390/membranes10010010.
- [18] Izquierdo, U., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Requies, J., Güemez, M. B., Arias, P. L., Kolb, G., Zapf, R., Gutiérrez, A.M. and Arraibi, J. R. (2012). Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7026-7033. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.048.
- [19] Taji, M., Farsi, M. and Keshavarz, P. (2018). Real time optimization of steam reforming of methane in an industrial hydrogen plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(29), 13110-13121. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.094.
- [20] Harun, K., Adhikari, S., Jahromi, H. (2020). Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane using carbon-based catalysts. *RSC advances*, 10(67), 40882-40893. doi:10.1039/D0RA07440C.
- [21] Duma, Z. G., Swartbooi, A., Musyoka, N. M. (2024). Thermocatalytic decomposition of methane to low-carbon hydrogen using LaNi_{1-x}Cu_xO₃ perovskite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 119703. doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119703.
- [22] Salib, C. Q., Perez-Lopez, O. W. (2024). Hydrogen production by methane decomposition over Cu-Ni-Al-LDH: Influence of Ni/Cu ratio and catalyst activation. *Fuel*, 364, 131120. doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131120.
- [23] Muhammad, A. F. A. S., Awad, A., Saidur, R., Masiran, N., Salam, A., Abdullah, B. (2018). Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: Admixture with hydrocarbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(41), 18713-18734. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.091.
- [24] Musamali, R., & Isa, Y. M. (2019). Decomposition of methane to carbon and hydrogen: a catalytic perspective. *Energy Technology*, 7(6), 1800593. doi.org/10.1002/ente.201800593.
- [25] Keipi, T., Tolvanen, K. E., Tolvanen, H., Konttinen, J. (2016). Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon. *Energy Conversion and Management*, 126, 923-934. doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.060.
- [26] Ashik, U. P. M., Daud, W. W., Abbas, H. F. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermo-catalytic decomposition of methane—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 221-256. doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025.

- [27]. Alves, L., Pereira, V., Lagarteira, T. and Mendes, A. (2021). Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110465. doi.org/10.1016/j.rser.2020.110465.
- [28]. Raza, J., Khoja, A. H., Anwar, M., Saleem, F., Naqvi, S. R., Liaquat, R., Hassan, M., Javaid, R., Qazi, U. Y. and Lumbers, B. (2022). Methane decomposition for hydrogen production: A comprehensive review on catalyst selection and reactor systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112774. doi.org/10.1016/j.rser.2022.112774.
- [29]. Muto, T., Asahara, M., Miyasaka, T., Asato, K., Uehara, T., Koshi, M. (2023). Methane pyrolysis characteristics for the practical application of hydrogen production system using permalloy plate catalyst. *Chemical Engineering Science*, 274, 117931. doi.org/10.1016/j.ces.2022.117931.
- [30]. Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M. and Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602-627. doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- [31]. Saraswat, S. K. and Pant, K. K. (2013). Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 13, 52-59. doi.org/10.1016/j.jngse.2013.04.001.
- [32]. Dipu, A. L. (2021). Methane decomposition into CO_x-free hydrogen over a Ni-based catalyst: an overview. *International Journal of Energy Research*, 45(7), 9858-9877. doi.org/10.1002/er.6541
- [33]. Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F. and Rehman, F. (2022). An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges. *Fuel*, 316, 123317. doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317.
- [34]. Al-Hassani, A. A., Abbas, H. F. and Daud, W. W. (2014). Production of CO_x-free hydrogen by the thermal decomposition of methane over activated carbon: Catalyst deactivation. *International journal of hydrogen energy*, 39(27), 14783-14791. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.031.
- [35]. Noh, Y. G., Lee, Y. J., Kim, J., Kim, Y. K., Ha, J., Kalanur, S. S. and Seo, H. (2022). Enhanced efficiency in CO₂-free hydrogen production from methane in a molten liquid alloy bubble column reactor with zirconia beads. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131095. doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.008.
- [36]. Keipi, T., Tolvanen, H. and Kontinen, J. (2018). Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. *Energy Conversion and Management*, 159, 264-273. doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063.
- [37]. Kannah, R. Y., Kavitha, S., Karthikeyan, O. P., Kumar, G., Dai-Viet, N. V. and Banu, J. R. (2021). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods—A review. *Bioresource technology*, 319, 124175. doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175.
- [38]. Hadian, M., Buißt, K. and Kuipers, H. (2023). An overview of production of hydrogen and carbon nanomaterials via thermocatalytic decomposition of methane. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 42, 100968. doi.org/10.1016/j.coche.2023.100968.
- [39]. Rao, G. R., Meher, S. K., Mishra, B. G. and Charan, P. H. K. (2012). Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support. *Catalysis today*, 198(1), 140-147. doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.027.
- [40]. Abbas, H. F., Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1160-1190. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [41]. Choi, J. B., Im, J. S., Kang, S. C., Lee, Y. S. and Lee, C. W. (2023). Effect of metal-support interaction in Ni/SiO₂ catalysts on the growth of carbon nanotubes by methane decomposition. *Carbon Letters*, 33(2), 477-488. doi:10.1007/s42823-022-00438-3.
- [42]. Wang, I. W., Dagle, R. A., Khan, T. S., Lopez-Ruiz, J. A., Kovarik, L., Jiang, Y., Xu, M., Wang, Y., Jiang, C., Davidson, S.D. and Hu, J. (2021). Catalytic decomposition of methane into hydrogen and high-value carbons: combined experimental and DFT computational study. *Catalysis Science Technology*, 11(14), 4911-4921. doi.org/10.1039/D1CY00287B.
- [43]. Wu, C. and Williams, P. T. (2009). Investigation of Ni-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalyst for hydrogen production from pyrolysis-gasification of polypropylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1-2), 147-156. doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.004.
- [44]. Ko, D. H., Kang, S. C., Lee, C. W. and Im, J. S. (2022). Effects of support porosity of Co-Mo/MgO catalyst on methane catalytic decomposition for carbon and hydrogen production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 162-170. doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.008.
- [45]. Wang, H. Y. and Lua, A. C. (2013). Hydrogen production by thermocatalytic methane decomposition. *Heat transfer engineering*, 34(11-12), 896-903. doi.org/10.1080/01457632.2012.752682.
- [46]. Liu, Q., Wu, P., He, J., Jiang, W. and Liu, C. (2022). NiFe/Al₂O₃/Fe-frame catalyst for CO_x-free hydrogen evolution from catalytic decomposition of methane: Performance and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 436, 133366. doi.org/10.1016/j.cej.2021.133366.

- [47]. Lua, A. C. and Wang, H. Y. (2014). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, 84-93. doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.046.
- [48]. Alharthi, A. I., Abdel Fattah, E., Hargreaves, J. S., Alotaibi, M. A., Din, I. U. and Al-Shalwi, M. N. (2023). Influence of Zn and Ni dopants on the physicochemical and activity patterns of CoFe_2O_4 derived catalysts for hydrogen production by catalytic cracking of methane. *Journal of Alloys and Compounds*, 938, 168437. doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168437.
- [49]. Mahmoudabadi, Z. S., Rashidi, A. and Panahi, M. (2023). Controlled growth of graphene on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as highly efficient nanocomposite support of NiMoW catalysts by engineering approaches of chemical vapor deposition technique for hydrotreating of vacuum gas oil. *Fuel*, 350, 128778. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128778.
- [50]. Borghei, M., Karimzadeh, R., Rashidi, A., Izadi, N. (2010). Kinetics of methane decomposition to COx-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/MgO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9479-9488. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.072
- [51]. Izadi, N., Rashidi, A., Borghei, M., Karimzadeh, R. and Tofigh, A. (2012). Synthesis of carbon nanofibres over nanoporous Ni-MgO catalyst: influence of the bimetallic Ni-(Cu, Co, Mo) MgO catalysts. *Journal of Experimental Nanoscience*, 7(2), 160-173 doi.org/10.1080/17458080.2010.513019.
- [52]. Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y. and Kuvshinov, G. G. (2000). Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201(1), 61-70. doi:10.1016/S0926-860X(00)00433-6.
- [53]. Meloni, E., Martino, M., & Palma, V. (2020). A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming. *Catalysts*, 10(3), 352. doi.org/10.3390/catal10030352.
- [54]. Wu, H., La Parola, V., Pantaleo, G., Puleo, F., Venezia, A. M. and Liotta, L. F. (2013). Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems. *Catalysts*, 3(2), 563-583. doi.org/10.3390/catal3020563.
- [55]. Gonzalez-Castano, M., Morales, C., de Miguel, J. N., Boelte, J. H., Klepel, O., Flege, J. I., & Arellano-García, H. (2023). Are Ni/and Ni5Fe1/biochar catalysts suitable for synthetic natural gas production? A comparison with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts. *Green Energy & Environment*, 8(3), 744-756. doi.org/10.1016/j.gee.2021.05.007.
- [۵۶]. براتی، م. (۱۴۰۲). ساخت و مشخصه یابی نانوکاتالیست نیکل بر پایه اکسید منیزیم مزو حفره به منظور تولید هیدروژن به روش تجزیه ترموکاتالیستی متان (TCD)، پایان نامه دکتری، دانشگاه تهران جنوب، ایران.
- [۵۷]. سلیمانی، م. (۱۴۰۲). ساخت کاتالیست Fe-Mo بر پایه کربن مزوحفره جهت حذف گوگرد از سوخت هیدروکربنی و بهبود شرایط عملیاتی در فرآیند HDS، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، ایران.
- [58]. Karimi, S., Bibak, F., Meshkani, F., Rastegarpanah, A., Deng, J., Liu, Y. and Dai, H. (2021). Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(39), 20435-20480. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.160.
- [59]. Wang, D., Zhang, J., Sun, J., Gao, W. and Cui, Y. (2019). Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/ Al_2O_3 catalyst in thermocatalytic decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7205-7215. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.272.
- [60]. Ibrahim, A. A., Al-Fatesh, A. S., Khan, W. U., Soliman, M. A., Al Otaibi, R. L. and Fakeeha, A. H. (2015). Influence of support type and metal loading in methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(7), 592-599. doi.org/10.1002/jccs.201500052.
- [61]. Shin, D., Huang, R., Jang, M. G., Choung, S., Kim, Y., Sung, K., Kim, T.Y. and Han, J. W. (2022). Role of an interface for hydrogen production reaction over size-controlled supported metal catalysts. *ACS Catalysis*, 12(13), 8082-8093. doi.org/10.1021/acscatal.2c02370.
- [62]. Guil-Lopez, R., Botas, J. A., Fierro, J. L. G. and Serrano, D. P. (2011). Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 396(1-2), 40-51. doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.036.
- [63]. Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M. and Psaro, R. (2012). Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, 197(1), 190-205. doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037.
- [64]. De, S., Zhang, J., Luque, R., and Yan, N. (2016). Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 9(11), 3314-3347. doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037.
- [65]. Al-Fatesh, A. S., Fakeeha, A. H., Khan, W. U., Ibrahim, A. A., He, S. and Seshan, K. (2016). Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi-and tri-metallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 22932-22940. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.027.

- [66]. Taherian, Z., Khataee, A., Han, N. and Orooji, Y. (2022). Hydrogen production through methane reforming processes using promoted-Ni/mesoporous silica: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 107, 20-30. doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.006.
- [67]. Karaismailoglu, M., Figen, H. E., and Baykara, S. Z. (2019). Hydrogen production by catalytic methane decomposition over yttria doped nickel based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9922-9929. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.214.
- [68]. Al Alwan, B. A., Shah, M., Danish, M., Al Mesfer, M. K., Khan, M. I. and Natarajan, V. (2022). Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of COx free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4), 100393. doi.org/10.1016/j.jics.2022.100393.
- [69]. Wang, H., Diao, Y., Gao, Z., Smith, K. J., Guo, X., Ma, D. and Shi, C. (2022). H₂ production from methane reforming over molybdenum carbide catalysts: From surface properties and reaction mechanism to catalyst development. *ACS Catalysis*, 12(24), 15501-15528. doi.org/10.1021/acscatal.2c04619.
- [70]. Lustemberg, P. G., Mao, Z., Salcedo, A., Irigoyen, B., Ganduglia-Pirovano, M. V. and Campbell, C. T. (2021). Nature of the active sites on Ni/CeO₂ catalysts for methane conversions. *ACS catalysis*, 11(16), 10604-10613. doi.org/10.1021/acscatal.1c02154.
- [71]. Wang, G., Jin, Y., Liu, G., and Li, Y. (2013). Production of hydrogen and nanocarbon from catalytic decomposition of methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst. *Energy & fuels*, 27(8), 4448-4456. doi.org/10.1021/ef3019707.
- [72]. Cazaña, F., Afailal, Z., González-Martín, M., Sánchez, J. L., Latorre, N., Romeo, E., Arauzo, J. and Monzón, A. (2022). Hydrogen and CNT production by methane cracking using Ni-Cu and Co-Cu catalysts supported on argan-derived carbon. *ChemEngineering*, 6(4), 47. doi.org/10.3390/chemengineering6040047.
- [73]. Wang, D., Li, W., Liu, J., Gao, Z., Xu, G. and Cui, Y. (2020). Methane thermocatalytic decomposition to COx-free hydrogen and carbon nanomaterials over Ni-Mn-Ru/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30431-30442. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.039.
- [74]. Bayahia, H., Fakeeha, A. H., Al-Zahrani, S. A., Alreshaidan, S. B., Al-Awadi, A. S., Alotibi, M. F., Kumar, R. and Al-Fatesh, A. S. (2023). COx-Free H₂ Production via Catalytic Decomposition of CH₄ over Fe Supported on Tungsten Oxide-Activated Carbon Catalyst: Effect of Tungsten Loading. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(6), 104781. doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104781.
- [75]. Li, Y., Chen, J., Qin, Y. and Chang, L. (2000). Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy Fuels*, 14(6), 1188-1194. doi:10.1021/ef0000781.
- [76]. Khzouz, M., Wood, J., Pollet, B. and Bujalski, W. (2013). Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), 1664-1675. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.026.
- [77]. Pudukudy, M. and Yaakob, Z. (2015). Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1009-1021. doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.004.
- [78]. Torres, D., Pinilla, J. L., and Suelves, I. (2018). Co-, Cu-and Fe-doped Ni/Al₂O₃ catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. *Catalysts*, 8(8), 300. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.214.
- [79]. Zhang, J., Li, X., Chen, H., Qi, M., Zhang, G., Hu, H. and Ma, X. (2017). Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19755-19775. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.197.
- [80]. Wang, S., Shan, R., Gu, J., Huhe, T., Ling, X., Yuan, H. and Chen, Y. (2022). High-yield H₂ production from polypropylene through pyrolysis-catalytic reforming over activated carbon based nickel catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 352, 131566. doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131566.
- [81]. Suelves, I., Lázaro, M.J., Moliner, R., Pinilla, J.L. and Cubero, H., 2007. Hydrogen production by methane decarbonization: carbonaceous catalysts. *International journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3320-3326, ISSN 0360-3199, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.028.
- [82]. Moliner, R., Suelves, I., Lázaro, M. J., & Moreno, O. (2005). Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3), 293-300, ISSN 0360-3199, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.035.
- [83]. Vander Wal, R. and Makiesse Nkiawete, M. (2020). Carbons as catalysts in thermo-catalytic hydrocarbon decomposition, A Review. *C*, 6(2), 23. doi.org/10.3390/c6020023.
- [84]. Lee, K. K., Han, G. Y., Yoon, K. J. and Lee, B. K. (2004). Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 93, 81-86. doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.080.
- [85]. Mirkarimi, S. M. R., Bensaid, S., Negro, V. and Chiaramonti, D. (2023). Review of methane cracking

- over carbon-based catalyst for energy and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187, 113747. doi.org/10.1016/j.rser.2023.113747.
- [86]. Shen, Y., Lua, A. C. (2016). A trimodal porous carbon as an effective catalyst for hydrogen production by methane decomposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 48-55. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.050.
- [87]. Serrano, D. P., Botas, J. A. and Guil-Lopez, R. (2009). H₂ production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: kinetic and deactivation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4488-4494. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.079.
- [88]. Zhang, J., Jin, L., Li, Y., Si, H., Qiu, B. and Hu, H. (2013). Hierarchical porous carbon catalyst for simultaneous preparation of hydrogen and fibrous carbon by catalytic methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8732-8740. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.012.
- [89]. Wang, J., Jin, L., Li, Y. and Hu, H. (2017). Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 56(39), 11021-11027. doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02394.
- [90]. Wang, J., Jin, L., Li, Y., Wang, M. and Hu, H. (2018). Effect of hydrogen additive on methane decomposition to hydrogen and carbon over activated carbon catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37), 17611-17619. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.179.
- [91]. Al-Hassani, A. A., Abbas, H. F. and Daud, W. W. (2014). Hydrogen production via decomposition of methane over activated carbons as catalysts: Full factorial design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13), 7004-7014. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.075.
- [92]. Pham, C.Q., Siang, T.J., Kumar, P.S., Ahmad, Z., Xiao, L., Bahari, M.B., Cao, A.N.T., Rajamohan, N., Qazaq, A.S., Kumar, A. and Show, P.L., (2022). Production of hydrogen and value-added carbon materials by catalytic methane decomposition, A Review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2339-2359. doi:10.1007/s10311-022-01449-2.
- [93]. Essayed, A., Pham, X.H., Truong-Phuoc, L., Romero, T., Nhut, J.M., Duong-Viet, C., Brazier, A., Vidal, L., Dath, J.P., Dumont, M. and Pham-Huu, C., (2024). High-efficiency graphene-coated macroscopic composite for catalytic methane decomposition operated with induction heating. *Chemical Engineering Journal*, 485, p.150006. doi.org/10.1016/j.cej.2024.150006.
- [94]. Shen, Y. and Lua, A. C. (2015). Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 61-69. doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.038.
- [95]. Ellison, C., Lauterbach, J. and Smith, M. W. (2024). Activated carbon supported Ni, Fe, and bimetallic NiFe catalysts for CO_x-free H₂ production by microwave methane pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 1062-1070. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.150.
- [96]. Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, S., Zhu, J., Jin, L. and Hu, H. (2020). Preparation of bimetallic catalysts Ni-Co and Ni-Fe supported on activated carbon for methane decomposition. *Carbon Resources Conversion*, 3, 190-197. doi.org/10.1016/j.crcon.2020.12.002.
- [97]. Bakar, S. N. S. A., Alsaffar, M. A., Abdullah, B., Shaharun, M. S., Abdullah, S. and Ayodele, B. V. (2023). Catalytic performance of bimetallic Cobalt-Nickel/Graphene Oxide for Carbon Dioxide reforming of methane. *ChemEngineering*, 7(6), 107. doi.org/10.3390/chemengineering7060107.
- [98]. Szymańska, M., Malaika, A., Rechnia, P., Miklaszewska, A. and Kozłowski, M. (2015). Metal/activated carbon systems as catalysts of methane decomposition reaction. *Catalysis Today*, 249, 94-102. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.025.
- [99]. Prasad, J. S., Dhand, V., Himabindu, V. and Anjaneyulu, Y. (2011). Production of hydrogen and carbon nanofibers through the decomposition of methane over activated carbon supported Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11702-11711. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.176.



Hydrogen Production Via Thermo Catalytic Decomposition of Methane on Metallic Based Catalysts Supported With Carbone Materials: A Review

Raziyeh Ahmadi¹ Alimorad Rashidi^{*1} Omid Arjmand² Fereshteh Abbasi¹ and Attiyeh Ghorbani³

1. Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3-South Pars Gas Complex, Bushehr, Iran

rashidiam@ripi.ir

Received: May 04, 2024

Accepted: October 15, 2024

Introduction

Hydrogen-based fuel cells emit very little pollution compared to other fossil fuels and, due to their higher efficiency, and energy durability has been receiving further consideration by researchers. Hydrogen is a suitable alternative for fossil fuels and as a renewable energy source, has potential capability for a viable alternative fuel in the future. Moreover, this material is more environmentally friendly than fossil fuels. Hydrogen contains more energy per unit weight than fossil fuels and can be used directly as a fuel, energy storage, electricity generation or even as a chemical feedstock [1-4]. In addition, during the combustion and burning of hydrogen with air, water is produced as a by-product, thus provide clean energy that is free from harmful compounds and pollutants such as CO, NOX, CO. Today, for hydrogen production various methods are proposed and used including, water electrolysis, ammonia cracking, decomposition of hydrocarbons and other organic raw materials. Catalytic thermal decomposition of methane is known as one of the most effective methods for hydrogen production, which in addition to, hydrogen production free of COX compounds and other dangerous components, black carbon as a value-added material is also generated which are of great environmental and economic importance [5-8]. In this method, hydrogen is produced with high purity without the need for other side processes. For thermo catalytic reaction of hydrocarbons to hydrogen, it is needed to be selected

and used a catalyst with high activity and stability. Furthermore, for hydrogen production various catalysts, including nickel, molybdenum, and alumina, have been used, which among them metallic catalysts have received increased consideration [9]. Albeit, metal based catalysts toward carbon materials have very high initial conversion rates for hydrocarbon reactions and decomposition, but owing to the formation of metallic carbides, they become inactive rapidly over time. The use of carbon materials as supporting can considerably improve the catalyst activity. In addition to, carbon catalysts are highly stable, relatively inexpensive, and have high resistance against the toxicity of sulfur compounds and other impurities, they have a longer life time and activity than metal catalysts. High surface area and micro meso pores of carbon based material play an important role for thermo catalytic decomposition of methane and hydrocarbons. Surface chemistry and heteroatom's of carbon materials are important parameters, which can considerably affect the catalyst performance [10-13]. And in this regard, the role of oxygen-containing functional groups for hydrogen production has been further highlighted. More than 30 types of carbon materials, including activated carbons, black carbons, nano tubes, carbon tubes, fluoresceins, graphites, glassy carbons, and elastomeric powders, have been studied for the use in catalytic thermal decomposition processes, which among them amorphous and meso pore carbons have shown higher and more stable catalytic activity [14].

According to the reported results, thermo catalytic decomposition of methane to hydrogen with the use of carbon and metallic catalysts supported on carbon materials had a high percentage of conversion up to 94% [15].

Material and Methods

Thermo Catalytic Decomposition Method for Hydrogen Production

In catalytic thermal decomposition, hydrocarbons are heated in the absence of air, and following that the hydrocarbons are broken down into pure hydrogen and carbon free of greenhouse gases. Since methane has the highest hydrogen to carbon ratio (4:1), thus the lowest amount of COX compounds during steam reforming and partial oxidation processes is produced and released. And given that the catalytic thermal decomposition of methane to hydrogen is free of COX compounds and pollutants, it is known as an efficient method and has been receiving increased considerations by researchers [16,17]. The produced hydrogen by catalytic thermal decomposition of methane can be used directly as a fuel in fuel cells and also for the production of ammonia. In addition, the carbon produced via this method can be used for various applications. For hydrogen production via the catalytic thermal decomposition the metallic and carbon based catalysts as the activated phase and supporting should be constructed and used. Alumina, magnesium, calcium aluminate, magnesium aluminate, and nickel are the most common catalysts used for the thermal catalytic cracking process of gaseous hydrocarbons, which are supported on ceramic oxide or metal oxide. Nickel-based catalysts are the best and most common catalysts used for hydrogen production from steam reforming, since they are more active and economically more cost-effective than other metal-based catalysts. However, nickel catalysts due to carbon deposition are deactivated, which by modifying the surface and the use of an effective supporting can significantly improve the catalyst performance [18,19].

Conclusions

Hydrogen as a clean and valuable energy source is an appropriate alternative for fossil fuels economically and environmentally and it can be fundamentally considered and used in critical and industrial applications. Hydrogen contains a higher amount of energy per unit weight than fossil fuels. The thermal catalytic decomposition of hydrocarbons and methane to produce hydrogen is more cost-effective than steam reforming and other methods. During this method is not produced, polluting compounds, or greenhouse gases, and the solid carbon produced can be used for a variety of applications. To decompose and convert hydrocarbon gas molecules into hydrogen, the catalyst with high activity and stability is required to be selected and applied. Carbon based materials possessing excellent

features such as high surface area, favorable electronic conductivity, and considering their high thermal and mechanical resistance, as supporting metallic catalysts have a potential capability for thermo catalytic reaction and hydrogen production. Collectively, and as it was mentioned for the decomposition and conversion of hydrocarbon gas molecules into hydrogen, it is needed to be used a catalyst with high activity and stability. In line with this, carbon materials possessing a high surface area, desired electronic conductivity, along with high thermal and mechanical resistance in combination with metals as supporting are suitable candidates for thermo catalytic reaction.

References

1. Vamvuka, D., J. Elmazaj, and M. Berkis (2023). "Enhanced H₂ gas production from steam gasification of a winery waste through CO₂ capture by waste concrete fines and use of alkali catalysts." *Renewable Energy*, 119428-119429. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119428>
2. Qazi, U. Y. (2022). Future of hydrogen as an alternative fuel for next-generation industrial applications; challenges and expected opportunities. *Energies*, 15(13), 4741 <https://doi.org/10.3390/en15134741>
3. Tarhan, C., Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*, 40, 102676. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>
4. Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10605-10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>
5. Ishaq, H., Dincer, I., Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>
6. Nikolaidis, P., Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
7. Ji, M., Wang, J. (2021). Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78), 38612-38635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>
8. Kayfeci, M., Keçebaş, A., Bayat, M. (2019). Hydrogen production. In *Solar hydrogen production* (pp. 45-83). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>
9. Salib, C. Q., Perez-Lopez, O. W. (2024). Hydrogen production by methane decomposition

- over Cu-Ni-Al-LDH: Influence of Ni/Cu ratio and catalyst activation. *Fuel*, 364, 131120. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131120>
10. Zhang, J., Li, X., Chen, H., Qi, M., Zhang, G., Hu, H., Ma, X. (2017). Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19755-19775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.197>
 11. Wang, S., Shan, R., Gu, J., Huhe, T., Ling, X., Yuan, H., Chen, Y. (2022). High-yield H₂ production from polypropylene through pyrolysis-catalytic reforming over activated carbon based nickel catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 352, 131566. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131566>
 12. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla, H. Cubero, Hydrogen production by methane decarbonization: Carbonaceous catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 15, 2007, Pages 3320-3326, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.028>.
 13. Moliner, R., Suelves, I., Lázaro, M. J., & Moreno, O. (2005). Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3), 293-300. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.035.
 14. Mirkarimi, S. M. R., Bensaid, S., Negro, V., Chiaramonti, D. (2023). Review of methane cracking over carbon-based catalyst for energy and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187, 113747. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113747>
 15. Bakar, S. N. S. S. A., Alsaffar, M. A., Abdullah, B., Shaharun, M. S., Abdullah, S., Ayodele, B. V. (2023). Catalytic Performance of Bimetallic Cobalt–Nickel/Graphene Oxide for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *ChemEngineering*, 7(6), 107. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7060107>
 16. Muhammad, A. F. A. S., Awad, A., Saidur, R., Masiran, N., Salam, A., Abdullah, B. (2018). Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: Admixture with hydrocarbon. *international journal of hydrogen energy*, 43(41), 18713-18734. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.091>
 17. Musamali, R., Isa, Y. M. (2019). Decomposition of methane to carbon and hydrogen: a catalytic perspective. *Energy Technology*, 7(6), 1800593. <https://doi.org/10.1002/ente.201800593>
 18. Mahmoudabadi, Z. S., Rashidi, A., Panahi, M. (2023). Controlled growth of graphene on γ -Al₂O₃ as highly efficient nanocomposite support of NiMoW catalysts by engineering approaches of chemical vapor deposition technique for hydrotreating of vacuum gas oil. *Fuel*, 350, 128778. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128778>.
 19. Borghei, M., Karimzadeh, R., Rashidi, A., Izadi, N. (2010). Kinetics of methane decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni–Cu/MgO catalyst. *international journal of hydrogen energy*, 35(17), 9479-9488. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.072>.