

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

راضیه احمدی^۱، علیمراد رشیدی^{۱*}، امید ارجمند^۲، فرشته عباسی^۱، 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

rashidiam@ripi.ir

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 قابل ملاحظه ای 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 ترموکاتالیستی متان یکی از مقرون به صرفه ترین روش های تولید هیدروژن می باشد که مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته است. در ساختار متان، پیوند H-C بسیار قوی است و این مولکول ساختار بسیار متقارنی دارد، تجزیه حرارتی آن بدون حضور کاتالیست در دماهای بالاتر رخ می دهد. بنابراین، برای کاهش دمای عملیاتی و دستیابی به درصد بالایی از تبدیل متان، نیاز است که کاتالیست هایی با فعالیت و پایداری بالا مورد استفاده قرار گیرد. کاتالیست های فلزی و هیبریدی 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 کاتالیست های فلزی بر پایه مواد کربنی تشریح شده است.

کلمات کلیدی:

متان، تجزیه حرارتی کاتالیستی، هیدروژن، کاتالیست فلزی، مواد کربنی

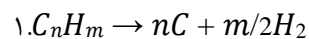
امروزه بخش قابل توجهی از تقاضای انرژی مربوط به منابع انرژی سوخت‌های فسیلی تجدید ناپذیر می‌باشد. با این حال، سوختن این منابع انرژی از لحاظ زیست محیطی اثرات مخربی دارد و منجر به گرمایش جهانی و پدیده گل‌خانه‌ای می‌شود. هیدروژن دارای انرژی پاک و پایداری می‌باشد که نسبت به دیگر منابع انرژی، مزیت‌های فراوانی دارد، یکی از کاربردهای مهم هیدروژن می‌تواند استفاده در پیل‌های سوختی باشد، که تبدیل انرژی آنها از نوع واکنش الکتروشیمیایی است، و راندمان انرژی این پیل‌های سوختی از موتورهای احتراق داخلی بالاتر است. سل‌های سوختی هیدروژن بی‌سرو 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 باتوجه 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 تجدید پذیر، در آینده پتانسیل تبدیل شدن به سوخت تجدید پذیر 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 پاک فراهم می‌شود که عاری از ترکیبات سمی و آلوده مانند CO_x ، NO_x ، CO است. در طی سوختن هیدروژن یک واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد و انرژی به صورت گرما و نور آزاد می‌شود که می‌توانند برای تولید الکتریسته برق و کاربردهای متنوع دیگری استفاده شود. [۵-۸] یک کیلوگرم هیدروژن حاوی ۳۳,۳۳ کیلووات ساعت انرژی قابل استفاده است، در حالی که انرژی بنزین و گازوئیل تنها در حدود ۱۲ کیلووات ساعت در کیلوگرم مصرفی می‌باشد. هیدروژن در صنایع مختلف می‌تواند، بدون انتشار گازهای آلاینده مورد استفاده قرار گیرد. هیدروژن برای استفاده در مقیاس بالا و صنعتی و دستیابی به اقتصاد بالا با کربن صفر، توان دهنده، قدرتمند و جایگزین مناسبی 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 دسته بندی کلی می‌توان 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]. تولید هیدروژن از تجزیه هیدروکربن‌ها و سایر مواد خام آلی، شامل تکنیک‌های مختلفی از جمله ریفرمینگ با بخار آب و تجزیه ترمو کاتالیستی 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 مونوکسید کربن باید واکنش در دما و فشار بالا انجام شود، بطوریکه برای گاز متان

دمایی در حدود ۴۹۳،۱۵ الی ۱۰۹۵،۱۵ کلوین و فشار معمول ثابت حدود ۲۰۰ پاسکال 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 بالا رفتن هزینه‌های تولید خواهد شد [۱۶-۱۸]. تجزیه حرارتی کاتالیستی گاز متان به‌عنوان یکی از موثرترین روش‌های تولید هیدروژن شناخته شده است که در این روش از تولید و انتشار مقادیر بزرگی از ترکیبات CO_x جلوگیری می‌شود که از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. [۱۹ و ۲۰]. هیدروژن تولید شده از روش تجزیه ترمو کاتالیستی می‌تواند به طور مستقیم برای تولید آمونیاک، متانول، تبدیل انرژی در پیل سوختی و در پالایشگاه‌های نفت بدون نیاز به خالص سازی 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، کارآیی بسیار بالایی دارند. برای تولید هیدروژن از طریق واکنش تجزیه حرارتی گاز طبیعی که بیشتر از گاز متان تشکیل شده، کاتالیست‌های مختلفی شامل نیکل، مولیبدن، آلومینا استفاده شده؛ که در این زمره کاتالیست‌های فلزی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱]. در این مطالعه مروری، تولید هیدروژن از طریق تجزیه حرارتی کاتالیستی هیدروکربن که روشی کارآمد و اقتصادی تر در مقایسه با دیگر روش‌های تولید هیدروژن است، معرفی و تشریح می‌شود. مزیت و اهمیت به کارگیری کاتالیست‌های هیبریدی فلزی بر پایه مواد کربنی برای بازده بالاتری از تجزیه و تبدیل هیدروکربن به هیدروژن مورد بحث قرار می‌گیرد. همچنین نقش و مکانیزیم شیمی و ساختار سطحی مواد کربنی در فرآیند تجزیه حرارتی برای تولید هیدروژن که در کارهای مشابه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته، بیان می‌شود.

۲- بحث:

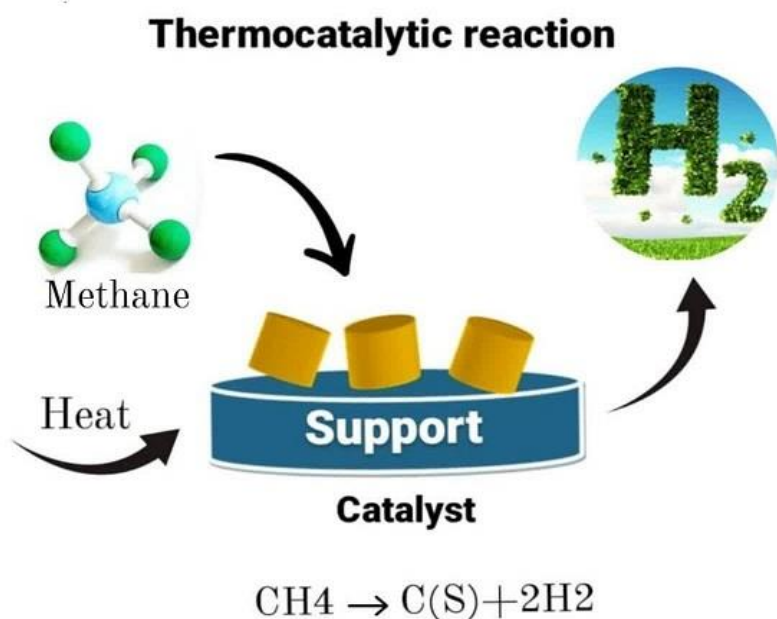
۲-۱- روش تجزیه ترمو کاتالیستی برای تولید هیدروژن :

در روش تجزیه ترمو کاتالیستی، هیدروکربن‌ها در غیاب هوا حرارت داده می‌شوند که طی این فرایند، 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 می باشد:



امروزه تولید هیدروژن به روش تجزیه ترموکاتالیستی متان به دلیل عدم تولید ترکیبات منواکسید و دی اکسید کربن یکی از روش های جایگزین، در تولید هیدروژن به شمار می رود ، و در این روش هیدروژن با خلوص بالا و بدون نیاز به فرآیندهای جانبی تولید می گردد. همچنین در طی این فرآیند نانو ساختارهای کربنی با ارزش خیلی بالا تولید می شود، و با کاربردهای فراوانی که دارد باعث، کاهش هزینه های تولید می شود. در روش تجزیه ترموکاتالیستی متان، کاتالیستی 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 سوخت های فسیلی رخ می دهد [۲۲-۲۳]. متان از اجزاء اصلی گاز طبیعی است و در حدود ۴۸ درصد از کل تولید هیدروژن جهان از گاز طبیعی حاصل می شود. از آنجایی که متان دارای بالاترین نسبت کربن به هیدروژن (۴ : ۱) است، کمترین CO_x را در حین تولید هیدروژن در فرآیندهای اصلاح بخار و اکسیداسیون جزئی می دهد. تجزیه ترموکاتالیستی متان به هیدروژن مانع شکل گیری ترکیبات CO_x و آلاینده می شود که به عنوان یک روش کارآمد و موثر بسیار 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 [۲۴-۲۸]. علاوه بر بخش انرژی، هیدروژن در صنایع برق، شیشه، داروسازی و کشاورزی کاربردهای متعددی دارد [۲۹-۳۱]. هیدروژن تولید شده از طریق تجزیه حرارتی کاتالیستی 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 [۳۲-۳۴]. 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 کاتالیستی و از طریق ریفرمینگ بخار متان به ازای هر ۱۰۰۰ متر مکعب از هیدروکربن به ترتیب ۵۸ و ۶۷ دلار است [۳۵-۳۷]. در روش تجزیه حرارتی کاتالیستی، 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 کاتالیستی سازگارترین روش تولید هیدروژن برای محیط زیست است [۳۸ و ۳۹]. برای واکنش تجزیه حرارتی متان ۳۷,۸ کیلو ژول انرژی به ازای یک مول هیدروژن تولیدی نیاز است. در حالی که برای تولید هیدروژن از روش اصلاح بخار، ۶۳ کیلوژول بر مول انرژی مورد نیاز است. با این حال در فرآیند تجزیه حرارتی متان نیاز است از کاتالیستی با طول عمر و فعالیت بالاتر استفاده شود. رسوب کربن بر روی سطح فعال کاتالیست، باعث می شود سطح کاتالیست سریع غیر فعال شود و در نتیجه استفاده آن برای کاربردهای تجاری با چالش ها و محدودیت هایی روبه رو است. اخیراً، مطالعات تحقیقاتی به سمت ساخت کاتالیست هایی با مدت زمان فعال سازی بالاتر متمرکز شده است [۴۰-۴۱]. کاتالیست های مورد

استفاده در واکنش تجزیه حرارتی کاتالیستی را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم کرد: کاتالیست‌های فلزی و کربنی. اگرچه کاتالیست‌های فلزی، تبدیل اولیه بسیار بالایی برای واکنش و تجزیه هیدروکربن دارند اما با گذشت زمان به سرعت غیرفعال می‌شوند. یکی از چالش‌ها و محدودیت‌های مهم و اساسی در به کارگیری و استفاده از کاتالیست‌های فلزی و مبتنی بر فلز برای تولید هیدروژن، تشکیل کربیدهای فلزی می‌باشد. به کارگیری و استفاده از کاتالیست‌های بر مبنای مواد کربنی می‌تواند 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 گوگرد دار است [۴۲-۴۴].



شکل ۱. شماتیکی از مکانیسم تبدیل ترمو کاتالیستی هیدروکربن به هیدروژن

۲-۲- کاتالیست‌های مورد استفاده برای تولید هیدروژن :

۲-۲-۱- کاتالیست‌های فلزی :

فلزات واسطه از قبیل نیکل، آهن و کبالت بر پایه اکسیدهای فلزی مختلف مانند آلومینا، اکسید منگنز، کاتالیست های هستند که به واسطه قیمت پایین‌تر، فعالیت کاتالیستی بهتر و همچنین پایداری بالاتر، در تجزیه کاتالیستی متان مورد استفاده قرار می‌گیرند و در میان آنها نیکل به‌عنوان یک گزینه ارتقاء یافته و مطلوب‌تر در واکنش تجزیه متان در دماهای پایین‌تر کارایی بالاتری دارد. مطابق نتایج تحقیقات انجام شده کاتالیست‌های بر مبنای آهن برای تجزیه حرارتی متان بسیار موثراند و ترکیب آنها با دیگر فلزات از قبیل کبالت و نیکل باعث ارتقاء و عملکرد بهتر کاتالیست می‌شود. استفاده از اکسیدهای فلزی به‌عنوان پایه پوشش دهنده در طی تجزیه ترمو کاتالیستی متان به هیدروژن، موجب بهبود فعالیت و پایداری کاتالیست‌های فلزی می‌گردد. اکسیدهای فلزی در ترکیب با فلزات، مساحت سطح کاتالیست را افزایش می‌دهند و برهمکنش بین آنها موجب پایداری و فعالیت بیشتر کاتالیست در شکستن و تجزیه مولکول‌های متان در دماهای بالایی می‌شود. در سال ۲۰۲۲ لیو و همکارانش کاتالیست آهن / آلومینا / نیکل را برای تولید هیدروژن، سنتز نمودند. نرخ تولید هیدروژن ۰,۰۰۹۴۸ مول بر گرم در دقیقه با عمر کاتالیست ۶۰۰ دقیقه گزارش شد. کربن تولید شده به‌صورت نانولوله‌های کربنی تشکیل گردید و تخلخل کاتالیست به واسطه رشد کربن از ۰,۹۷۱ تا ۰,۰۰۱۵۹ کاهش یافت. آنها عنوان نمودند که کاتالیست ساخته شده برای تولید هیدروژن با خلوص بالا از طریق تجزیه کاتالیستی متان کارایی مطلوبی دارد [۴۵]. لیو و همکارانش، از کاتالیست مس / نیکل بر پایه الیاژ کبالت برای تجزیه کاتالیستی متان به هیدروژن استفاده گردید. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که افزایش مقدار نیکل باعث نرخ تبدیل بیشتری از متان در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد می‌شود [۴۶]. در یک کار تحقیقاتی الهارتی و همکاران تاثیر نیکل و زینک، داپ شده بر روی فعالیت و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی کاتالیست اکسید آهن کبالت برای تولید هیدروژن از فرآیند کراکینگ کاتالیستی متان، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی تایید نمود که کاتالیست داپ شده با نیکل نسبت به زینک در تبدیل حرارتی متان فعالیت بهتری داشت و ماکزیمم تبدیل متان و نرخ تشکیل هیدروژن به ترتیب ۵۰٪ و ۰,۰۰۰۱۶۸ مول هیدروژن به ازای یک گرم از کاتالیست در ثانیه بود [۴۷]. پوشش دهنده و پایه‌های کاتالیستی رایج مورد استفاده برای تولید هیدروژن عبارتند از α آلومینا، منیزیم، آلومینات کلسیم یا آلومینات منیزیم. نیکل، رایج‌ترین کاتالیستی است که برای فرآیند شکافت حرارتی کاتالیستی هیدروکربنی‌های گازی به کار می‌رود که بر روی پایه‌های اکسیدهای سرامیکی یا اکسیدهای فلزی پوشیده می‌شود. اگرچه سایر فلزات گروه هشت، فعالند اما دارای معایبی نیز هستند. به‌عنوان 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. کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل بهترین و متداول‌ترین کاتالیستی

هایی هستند که برای تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار استفاده می‌شوند و در مقایسه با کاتالیست‌هایی بر مبنای فلزات ارزشمند، فعالیت بالاتری دارند و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر هستند. با این حال، کاتالیست‌های نیکل، به واسطه رسوب کربن، مستعد غیرفعال شدن هستند که با اصلاح سطح می‌توان فعالیت کاتالیست را افزایش داد [۴۸-۵۰]. در فرآیند تجزیه حرارتی کاتالیستی متان به هیدروژن اگر پایداری کاتالیست پایین باشد، کاتالیست به سرعت غیر فعال می‌شود و باعث بالا رفتن چرخه احیاء می‌شود [۵۱-۵۶]. تحقیقات انجام شده بر روی تجزیه حرارتی کاتالیستی متان برای هیدروژن بر روی کاتالیست‌های چند فلزی نشان می‌دهد که کارایی کاتالیست وابسته به تغییر ترکیب درصد فلز ارتقاء دهنده، به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۵۷-۶۱]. در این زمینه مطالعات تحقیقاتی و مروری زیادی بر روی کاتالیست‌های 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 سریم، انجام شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیست‌های دو فلزی و بهره‌گیری از فلز ارتقاء دهنده مانند مس، کبالت و آهن، باعث افزایش کارایی کاتالیست در تجزیه متان به هیدروژن می‌شود و نرخ تبدیل متان، وابسته به شرایط عملیاتی از ۵۰ تا ۸۰ درصد افزایش می‌یابد [۶۲-۶۹]. بر طبق تحقیقات انجام شده و نتایج گزارش شده، کاتالیست هیبریدی دو 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 کاتالیست تولید هیدروژن داشته است [۷۵-۷۷].

۲-۲-۲- کاتالیست‌های فلزی بر پایه مواد کربنی برای تولید هیدروژن :

کاتالیست‌های کربنی پایداری بالایی دارند، نسبتاً ارزان هستند و در برابر مسمومیت ترکیبات گوگردی و دیگر ناخالصی‌ها مقاوم می‌باشند. علاوه بر این نسبت به کاتالیست‌های فلزی از طول عمر بالاتری برخوردار هستند. پایه کربنی ساختار کربن، گرافنی است که در دماهای بالا، واکنش ترمو کاتالیستی گاز متان تشکیل می‌شود. در دماهای بالا و در مقابل یکسری از ناخالصی‌های مخرب معمول، در خوراک‌های فرآیندی مقاومت بالایی دارند. مساحت سطحی مواد کربنی نقش به سزایی در فعالیت کاتالیست 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 کاتالیست 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 کاتالیست می‌شود [۷۸ و ۷۹]. شیمی سطح و هترو اتم‌های مواد کربنی تاثیر مهمی در ویژگی‌های ساختاری مواد کربنی دارند که در این راستا گروه‌های عاملی اکسیژن دار در واکنش تجزیه حرارتی کاتالیستی برای تولید هیدروژن به ویژه در مراحل اولیه واکنش، تاثیر مثبت و قابل ملاحظه‌ای دارند و

همانطور که سلین و همکارانش [۸۰-۸۱] عنوان نمودند گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح کربن می‌توانند به طور مستقیم با مولکول‌های متان، مانند یک واکنش اکسیداسیون جزئی، واکنش دهند. همچنین رهايش آنها از سطح کربن به صورت منواکسید و دی اکسید کربن، باعث ایجاد مکان‌های فعال واکنش برای اکتیواسیون و تبدیل به متان می‌شوند. به طور کلی کارایی کاتالیست‌های 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 کاتالیست به‌واسطه تشکیل کاربیدهای فلزی می‌توانند باعث غیر فعال شدن سطح کاتالیست شوند [۸۲-۸۳]. کاتالیست‌های کربنی فعال شده در دماهای نسبتاً پایین می‌توانند ساختار بی شکل و معیوبی داشته باشند که به‌واسطه آن، فعالیت کاتالیستی آنها بهبود می‌یابد [۸۴]. بیشتر از ۳۰ نوع مواد کربنی شامل کربن‌های فعال، کربن سیاه، نانولوله‌های کربنی، فلورنس، گرافیت‌ها، کربن شیشه ای و پودرهای الماسی، برای استفاده در فرآیند تجزیه حرارتی کاتالیستی، غربالگری شدند که در میان آنها کربن‌های بی شکل و مزو حفره فعالیت کاتالیستی بالاتر و پایدارتری داشته اند. لیستی از کاتالیست‌های فلزی بر پایه مواد کربنی در شرایط عملیاتی و پارامترهای مختلف برای تولید هیدروژن از متان در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. تجزیه حرارتی کاتالیستی متان به هیدروژن بر روی کاتالیست‌های کربنی و کاتالیست‌های فلزی بر پایه مواد کربنی

نمونه	پارامترهای واکنش		هیدروژن	مراجعه
	دما (درجه کلوین)	زمان (دقیقه)	تولیدی / درصد تبدیل متان	
Hierarchical Carbon	۱۱۷۳،۱۵	۴۸۰	۰،۰۰۱۳ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	[۸۵]
CB-BP	۱۱۷۳،۱۵	۱۲۰	-	[۸۶]
AIRC	۱۱۲۳،۱۵	۶۰۰	٪ ۶۱	[۸۷]
XFe-AC	۱۱۲۳،۱۵	۵۴۰	۵۸٪	[۸۸]
SM-AC	۱۱۲۳،۱۵	۳۶۰	۰،۰۰۲۷ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	[۸۹]

ACPS	۱۱۲۳,۱۵	۳۰۰	۰,۰۰۳۴۷۳ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	۰,۰۰۰۰۱۰۳	[۹۰]
RU-AC	۱۰۷۳,۱۵	۴۸۰	۰,۰۰۲۵۵ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	۰,۰۰۰۰۰۷۵۷۳	[۹۱]
FLG	۱۱۷۳,۱۵	۶۰۰	۵۲٪	-	[۹۲]
Ni-CU/CNT	۱۰۰۸,۱۵	۲۴۰	۰,۰۰۷۴ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	۰,۰۰۰۰۰۲۱۹	[۹۳]
NiFe/CNT	۱۰۷۳,۱۵	۳۰۰	۴۶,۹٪	-	[۹۴]
NiCO/AC	۱۱۲۳,۱۵	۴۲۰	۰,۰۰۱۲۴ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	۰,۰۰۰۰۰۳۶۸	[۹۵]
NiCO/GO	۱۰۷۳,۱۵	۳۰۰	۹۴,۲۶٪	-	[۹۶]
Pt/AC	۱۰۲۳,۱۵	۲۴۰	۰,۰۰۲۵ مول بر گرم کاتالیست در دقیقه	۰,۰۰۰۰۰۷۴۲	[۹۷]
Ni30	۱۰۹۸,۱۵	۲۴۰	۷۴٪	-	[۹۸]

نتیجه گیری :

هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک و با ارزش اقتصادی بالا برای استفاده در کاربردهای مهم و صنعتی شناخته می شود؛ و حاوی مقدار بیشتری از انرژی در واحد وزن نسبت به سوخت های فسیلی است. تجزیه حرارتی کاتالیستی هیدروکربن ها و گاز متان برای تولید هیدروژن نسبت به ریفرمینگ بخار آب و دیگر روش ها از لحاظ فرآیندی و عملیاتی مقرون به صرفه تر می باشد. در این روش از تولید هیدروژن، ترکیبات آلاینده محیط زیست و گازهای گلخانه ای تشکیل نمی شود و کربن جامد تولیدی را می توان برای کاربردهای متنوعی استفاده نمود. برای تجزیه و تبدیل مولکول های گاز هیدروکربن به هیدروژن نیاز به استفاده از کاتالیست ها 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 کاتالیست های هیبریدی فلزی در فرآیند تجزیه حرارتی هیدروکربن ها می باشند.

Accepted Paper

- [1] Vamvuka, D., J. Elmazaj, and M. Berkis. "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* (2023): 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.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] 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. <https://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. <https://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. <https://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*. <https://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. <https://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. <https://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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130427>
- [16] 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. <https://doi.org/10.3390/membranes10010010>
- [17] Izquierdo, U., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Requies, J., Güemez, M. B., Arias, P. L., ... 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.048>
- [18] Taji, M., Farsi, M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.094>
- [19] 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](https://doi.org/10.1039/D0RA07440C)
- [20] 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119703>
- [21] 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>
- [22] 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>
- [23] 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>
- [24] 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. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.060>

- [25] Ashik, U. P. M., Daud, W. W., Abbas, H. F. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 221-256. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>
- [26] Alves, L., Pereira, V., Lagarteira, T., Mendes, A. (2021). Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110465. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110465>
- [27] Raza, J., Khoja, A. H., Anwar, M., Saleem, F., Naqvi, S. R., Liaquat, R., ... Lumbers, B. (2022). Methane decomposition for hydrogen production: A comprehensive review on catalyst selection and reactor systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112774>
- [28] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117931>
- [29] Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy conversion and management*, 165, 602-627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- [30] Saraswat, S. K., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.04.001>
- [31] 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. <https://doi.org/10.1002/er.6541>
- [32] Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F., Rehman, F. (2022). An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges. *Fuel*, 316, 123317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317>
- [33] Al-Hassani, A. A., Abbas, H. F., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.031>
- [34] Noh, Y. G., Lee, Y. J., Kim, J., Kim, Y. K., Ha, J., Kalanur, S. S., 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.05.008>
- [35] Keipi, T., Tolvanen, H., Kontinen, J. (2018). Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. *Energy Conversion and Management*, 159, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>

- [36] Kannah, R. Y., Kavitha, S., Karthikeyan, O. P., Kumar, G., Dai-Viet, N. V., Banu, J. R. (2021). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods—A review. *Bioresource technology*, 319, 124175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>
- [37] Hadian, M., Buist, K., Kuipers, H. (2023). An overview of production of hydrogen and carbon nanomaterials via thermocatalytic decomposition of methane. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 42, 100968. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100968>
- [38] Rao, G. R., Meher, S. K., Mishra, B. G., Charan, P. H. K. (2012). Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support. *Catalysis today*, 198(1), 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.027>
- [39] Abbas, H. F., Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International journal of hydrogen energy*, 35(3), 1160-1190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
- [40] Choi, J. B., Im, J. S., Kang, S. C., Lee, Y. S., 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
- [41] Wang, I. W., Dagle, R. A., Khan, T. S., Lopez-Ruiz, J. A., Kovarik, L., Jiang, Y., ... 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. <https://doi.org/10.1039/D1CY00287B>
- [42] Wu, C., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.004>
- [43] Ko, D. H., Kang, S. C., Lee, C. W., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.008>
- [44] Wang, H. Y., Lua, A. C. (2013). Hydrogen production by thermocatalytic methane decomposition. *Heat transfer engineering*, 34(11-12), 896-903. <https://doi.org/10.1080/01457632.2012.752682>
- [45] Liu, Q., Wu, P., He, J., Jiang, W., 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133366>
- [46] Lua, A. C., Wang, H. Y. (2014). Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, 84-93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.046>
- [47] Alharthi, A. I., Abdel Fattah, E., Hargreaves, J. S., Alotaibi, M. A., Din, I. U., Al-Shalwi, M. N. (2023). Influence of Zn and Ni dopants on the physicochemical and activity patterns of CoFe₂O₄ derived catalysts for hydrogen production by catalytic cracking of methane. *Journal of Alloys and Compounds*, 938, 168437. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168437>

[48] 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>.

[49] 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>

[50] Izadi, N., Rashidi, A., Borghei, M., Karimzadeh, R., 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 <https://doi.org/10.1080/17458080.2010.513019>.

[51] Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., 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

[52] 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. <https://doi.org/10.3390/catal10030352>

[53] Wu, H., La Parola, V., Pantaleo, G., Puleo, F., Venezia, A. M., 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. <https://doi.org/10.3390/catal3020563>

[54] M. González-Castaño, C. Morales, J.C. Navarro de Miguel, J.H. Boelte, O. Klepel, J.I. Flege, H. Arellano-García, (2023) Are Ni/ and Ni₅Fe₁/biochar catalysts suitable for synthetic natural gas production? A comparison with γ -Al₂O₃ supported catalysts, *Green Energy Environment*, 8, 3, Pages 744-756, <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.05.007>

[55] ابراتی 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.

[56] سلیمانی م. (۱۴۰۲) ساخت کاتالیست Fe-Mo بر پایه کربن مزو حفره جهت حذف گوگرد از سوخت هیدروکربنی و بهبود شرایط عملیاتی در فرآیند HDS، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، ایران.

[57] Karimi, S., Bibak, F., Meshkani, F., Rastegarpanah, A., Deng, J., Liu, Y., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.160>

[58] Wang, D., Zhang, J., Sun, J., Gao, W., Cui, Y. (2019). Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in thermocatalytic decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7205-7215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.272>

- [59] Ibrahim, A. A., Al-Fatesh, A. S., Khan, W. U., Soliman, M. A., Al Otaibi, R. L., 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. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500052>
- [60] Shin, D., Huang, R., Jang, M. G., Choung, S., Kim, Y., Sung, K., ... Han, J. W. (2022). Role of an interface for hydrogen production reaction over size-controlled supported metal catalysts. *ACS Catalysis*, 12(13), 8082-8093. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02370>
- [61] Guil-Lopez, R., Botas, J. A., Fierro, J. L. G., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.036>
- [62] Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M., Psaro, R. (2012). Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, 197(1), 190-205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037>
- [63] De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. (2016). Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & environmental science*, 9(11), 3314-3347.. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037>
- [64] Al-Fatesh, A. S., Fakeeha, A. H., Khan, W. U., Ibrahim, A. A., He, S., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.027>
- [65] Taherian, Z., Khataee, A., Han, N., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.006>
- [66] Karaismailoglu, M., Figen, H. E., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.214>
- [67] Al Alwan, B. A., Shah, M., Danish, M., Al Mesfer, M. K., Khan, M. I., Natarajan, V. (2022). Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4), 100393. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100393>
- [68] Wang, H., Diao, Y., Gao, Z., Smith, K. J., Guo, X., Ma, D., 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. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04619>
- [69] Lustemberg, P. G., Mao, Z., Salcedo, A., Irigoyen, B., Ganduglia-Pirovano, M. V., Campbell, C. T. (2021). Nature of the active sites on Ni/CeO₂ catalysts for methane conversions. *ACS catalysis*, 11(16), 10604-10613. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02154>

[70] Wang, G., Jin, Y., Liu, G., & 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. <https://doi.org/10.1021/ef3019707>

[71] Cazaña, F., Afailal, Z., González-Martín, M., Sánchez, J. L., Latorre, N., Romeo, E., ... & 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. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6040047>

[72] Wang, D., Li, W., Liu, J., Gao, Z., Xu, G., Cui, Y. (2020). Methane thermocatalytic decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanomaterials over Ni–Mn–Ru/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30431-30442. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.039>

[73] Bayahia, H., Fakeeha, A. H., Al-Zahrani, S. A., Alreshaidan, S. B., Al-Awadi, A. S., Alotibi, M. F., ... Al-Fatesh, A. S. (2023). CO_x-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. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104781>

[74] Li, Y., Chen, J., Qin, Y., 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

[75] Khzouz, M., Wood, J., Pollet, B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.026>

[76] Pudukudy, M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.004>

[77] Torres, D., Pinilla, J. L., & 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.. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.214>

[78] 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>

[79] 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>

[80] Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla, H. Cubero, Hydrogen production by methane decarbonization: Carbonaceous catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*,

[81] R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lazaro, O. Moreno, Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 3, 2005, Pages 293-300, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.035>

[82] Vander Wal, R., Makiesse Nkiawete, M. (2020). Carbons as catalysts in thermo-catalytic hydrocarbon decomposition: a review. *C*, 6(2), 23. <https://doi.org/10.3390/c6020023>

[83].Lee, K. K., Han, G. Y., Yoon, K. J., Lee, B. K. (2004). Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 93, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.080>

[84] Mirkarimi, S. M. R., Bensaid, S., Negro, V., Chiamonti, 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>

[85] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.050>

[86] Serrano, D. P., Botas, J. A., 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](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.079)

[87] Zhang, J., Jin, L., Li, Y., Si, H., Qiu, B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.012>

[88] Wang, J., Jin, L., Li, Y., Hu, H. (2017). Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 56(39), 11021-11027. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02394>

[89] Wang, J., Jin, L., Li, Y., Wang, M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.179>

[90] Al-Hassani, A. A., Abbas, H. F., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.075>

[91] Pham, C. Q., Siang, T. J., Kumar, P. S., Ahmad, Z., Xiao, L., Bahari, M. B., ... & Vo, D. V. N. (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](https://doi.org/10.1007/s10311-022-01449-2)

[92] Essyed, A., Pham, X. H., Truong-Phuoc, L., Romero, T., Nhut, J. M., Duong-Viet, C., ... Pham-Huu, C. (2024). High-efficiency graphene-coated macroscopic composite for catalytic methane decomposition operated with induction heating. *Chemical Engineering Journal*, 485, 150006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150006>

[93] Shen, Y., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.038>

[94] Ellison, C., Lauterbach, J., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.150>

[95] Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, S., Zhu, J., Jin, L., 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. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2020.12.002>

[96] 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>

[97] Szymańska, M., Malaika, A., Rechnia, P., Miklaszewska, A., Kozłowski, M. (2015). Metal/activated carbon systems as catalysts of methane decomposition reaction. *catalysis today*, 249, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.025>

[98] Prasad, J. S., Dhand, V., Himabindu, V., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.176>

Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane on metallic catalyst supported with carbon materials: review study

Abstract:

The production and use of hydrogen as a clean and carbon-free energy source and as an alternative for fossil fuels is very important and has received increased consideration. Although hydrogen toward fossil fuels has a lower bulk density and heat but in the form of mass energy contains more energy and has the potential ability to become a renewable fuel in the future. Thermocatalytic decomposition of methane is one of the most economical methods for hydrogen production. Since in the structure of methane the H-C bond is very strong and as this molecular structure is very symmetrical, its decomposition in the absence of catalyst take place at higher temperatures. Therefore, for the reduce of the operating temperature and in order to achieve a high percentage of methane, it is needed to be selected and applied the catalysts with high activity and stability .Metalic hybrid catalysts supported with carbon materials with high stability and half time could have a desired and effective performance during the thermal decomposition of methane to hydrogen. Metalic Hybrid catalysts supported with carbon materials with high stability and half time could have a desired and effective performance during the thermal decomposition of methane to hydrogen. Here, a brief review of methane decomposition for hydrogen production on metalic hybrid catalysts supported with carbon-based materials is presented.

Key words: Methane, Thermocatalytic decomposition, Hydrogen, Metallic catalyst, Carbon materials.