Special Issues on the Development of the Hydrogen Technology Chain

Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(April-May), Vol. 35, No. 140, 7-9

DOI: 10.22078/pr.2024.5443.3421

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

Raziyeh Ahmadi[1] Alimorad Rashidi*[1] Omid Arjmand[2] Fereshteh Abbasi[1] and Attiyeh Ghorbani[3]

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. LÃ¡zaro, 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-Al_2O_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. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128778.
19. 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.https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.072.

پژوهش نفت شماره ۱۴۰، فروردین و اردیبهشت ۱۴۰۴، صفحه ۳۶-۲۵

ویژه‌نامه توسعه زنجیره فناوری‌های هیدروژنی

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

راضیه احمدی[۱]، علیمراد رشیدی[۱*]، امید ارجمند[۲]، فرشته عباسی[۱] و عطیه قربانی[۳]

۱- مرکز توسعه علوم فناوری‌های 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 به‌عنوان یک منبع انرژی پاک، با انتشار کربن صفر، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است و جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است. اگرچه هیدروژن نسبت به سوخت‌های فسیلی دانسیته توده‌ای 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 بالقوه‌ای برای تبدیل شدن به سوخت تجدید پذیر را دارد. تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان یکی از مقرون به‌صرفه ترین روش‌های تولید هیدروژن می‌باشد 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 می‌دهد. 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 دوعاملی 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

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 گل خانه ای 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

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی rashidiam@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5443.3421)

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 پاکی 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 ۳۳/۳۳ kW/h انرژی قابل استفاده است، در حالی که انرژی بنزین و گازوئیل تنها در حدود ۱۲ 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 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 ۴۹۳/۱۵ الی ۱۰۹۵/۱۵ K و فشار معمول ثابت حدود ۲۰۰ 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 می شود که از

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، کارآیی 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 دوعاملی 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.

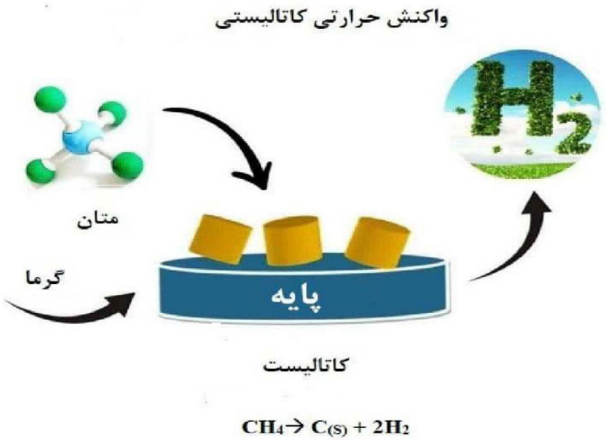
بحث

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:

$$C_nH_m \rightarrow nC + \frac{m}{2}H_2 \qquad (۱)$$

امروزه تولید هیدروژن به روش تجزیه حرارتی کاتالیزوری متان به‌دلیل 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 فرآیندهای 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].



شکل ۱ شماتیکی از مکانیسم تبدیل حرارتی کاتالیزوری هیدروکربن به هیدروژن

متـان از اجـزاء اصلـی گاز طبیعـی اسـت و در حـدود ۴۸٪ از کل تولیـد هیـدروژن جهـان از گاز طبیعـی حاصـل می‌شـود. از آنجایـی کـه متـان دارای بالاتریـن نسـبت کربـن بـه هیـدروژن (۱:۴) اسـت، کمتریـن COX را در حیـن تولیـد هیـدروژن در فرآیندهـای اصـلاح بخـار و اکسیداسـیون جزئـی می‌دهـد. تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری متـان بـه هیـدروژن مانـع شـکل‌گیری ترکیبـات COx و آلاینـده می‌شـود کـه به‌عنـوان یـک روش کارآمـد شـناخته شـده اسـت و مورد توجـه محققان قـرار گرفتـه اسـت. در ایـن زمینـه، تجزیـه حرارتـی گاز طبیعـی (متـان) یـک فرآینـد تـک مرحلـه‌ای اسـت کـه همـراه تولیـد هیـدروژن، مـواد کربنـی ارزشـمند و بـدون انتشـار گازهـای خطرنـاک تشـکیل می‌شـود [۲۵-۲۹]. عـلاوه بـر بخـش انـرژی، هیـدروژن در صنایـع بـرق، شیشـه، داروسـازی و کشـاورزی نیـز کاربردهـای متعـددی دارد [۳۰-۳۲]. هیـدروژن تولیـد شـده از طریق تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری متـان می‌توانـد بـه طـور مسـتقیم به‌عنـوان سـوخت در پیـل سـوختی و بـرای تولیـد آمونیـاک مـورد اسـتفاده قـرار گیـرد. عـلاوه بـر ایـن، کربـن تولیـد شـده بـا ایـن روش نیـز می‌توانـد بـرای اهـداف مختلـف مـورد اسـتفاده قـرار گیـرد. از الیـاف کربنـی تولیـد شـده در ایـن روش، در صنایـع سـاختمانی و صنایـع افزودنیپلیمـری اسـتفاده می‌شـود [۳۳-۳۵]. بـر اسـاس قیمـت گاز طبیعـی و کربـن، قیمـت فـروش هیـدروژن بـه ازای هـر کیلوگـرم در حدود ۷ تـا ۲۱ دلار اسـت و نـرخ فـروش هیـدروژن تولیـدی بـا اسـتفاده از واکنـش تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری و از طریـق ریفرمینـگ بخـار متـان بـه ازای هـر $1000\ m^3$ از هیدروکربـن بـه ترتیـب ۵۸ و ۶۷ دلار اسـت [۳۶-۳۸]. در روش تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری، هیـدروژن بـه آسـانی جداسـازی می‌شـود و همچنیـن کربـن خالـص بـه سـهولت تولیـد می‌شـود. دوفـور و همـکاران فرآیندهـای مختلـف تولیـد هیـدروژن را مطالعـه کردنـد و عنـوان نمودنـد کـه تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری سـازگارترین روش تولیـد هیـدروژن بـرای محیـط زیسـت اسـت [۳۹ و ۴۰]. بـرای واکنـش تجزیـه حرارتـی متـان ۳۷/۸ kJ انـرژی بـه ازای یـک مـول هیـدروژن تولیـدی نیـاز اسـت در حالـی کـه بـرای تولیـد هیـدروژن از روش اصـلاح بخـار، ۶۳ kJ/mol انـرژی مـورد نیـاز اسـت. بـا ایـن حـال در فرآینـد تجزیـه حرارتـی متـان نیـاز اسـت ازکاتالیـزوری بـا طـول عمـر و فعالیـت بالاتـر اسـتفاده شـود. رسـوب کربـن بـر روی سـطح فعـال کاتالیـزور، باعـث می‌شـود سـطح کاتالیـزور سـریع غیرفعـال شـود و در نتیجـه اسـتفاده از آن بـرای کاربردهـای تجـاری بـا چالش‌هـا و محدودیـت هایـی همـراه اسـت. اخیـراً، مطالعـات تحقیقاتـی بـه سـمت سـاخت کاتالیزورهایـی بـا مـدت زمـان فعال‌سـازی بالاتـر متمرکـز شـده اسـت [۴۱ و ۴۲] کاتالیزورهـای مـورد اسـتفاده در واکنـش تجزیـه حرارتـی کاتالیـزوری را می‌تـوان بـه دو گـروه عمـده تقسـیم کـرد: کاتالیزورهـای فلـزی و کربنـی. اگرچـه کاتالیزورهـای فلـزی، تبدیـل اولیـه بسـیار بالایـی بـرای واکنـش و تجزیـه هیدروکربـن دارنـد امـا با گذشـت زمـان به‌سـرعت غیرفعـال می‌شـوند. یکـی از چالش‌هـا و محدودیت‌هـای مهـم و اساسـی در بـه کارگیـری و اسـتفاده از کاتالیزورهـای فلـزی و مبتنـی بـر فلـز بـرای تولیـد هیـدروژن، تشـکیل کاربیدهـای فلـزی می‌باشـد. به‌کارگیـری و اسـتفاده از کاتالیزورهـای بـر مبنـای مـواد کربنـی می‌توانـد بـر ایـن مشـکل غلبـه کنـد و به‌دلیـل پایـداری بهتـر، توجـه محققـان را بـه خـود جلـب کـرده اسـت. چالـش اصلـی تولیـد هیـدروژن از تجزیـه متـان، گوگـرد اسـت. تقریبـاً هـر مخـزن گاز طبیعـی حـاوی بخـش کوچکـی از ترکیبـات گوگـرددار اسـت [۴۳ و ۴۵].

کاتالیزورهای مورد استفاده برای تولید هیدروژن

کاتالیزورهای فلزی

فلـزات واسـطه از قبیـل نیـکل، آهـن و کبالـت بـر پایـه اکسـیدهای فلـزی مختلـف ماننـد آلومینـا، اکسـید منگنـز کاتالیزورهایـی هسـتند کـه بـه واسـطه قیمـت پایین‌تـر، فعالیـت کاتالیـزوری بهتـر و همچنیـن پایـداری بالاتـر در تجزیـه کاتالیـزوری متـان مـورد اسـتفاده قـرار می‌گیرنـد و در میـان آنهـا نیـکل به‌عنـوان یـک گزینـه ارتقـاء یافتـه و مطلوب‌تـر در واکنـش تجزیـه متـان در دماهـای پایین‌تـر کارآیـی بالاتـری دارد. مطابـق نتایـج

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 mol/g.min ۰/۰۰۹۴۸ با عمر کاتالیزور min ۶۰۰ گزارش شد. کربن تولید شده به‌صورت نانولوله‌های کربنی تشکیل گردید و تخلخل کاتالیزور به واسطه رشد کربن از ۰/۹۷۱ تا ۰/۰۰۱۵۹ کاهش یافت. آنها عنوان نمودند که کاتالیزور ساخته شده برای تولید هیدروژن با خلوص بالا از طریق تجزیه کاتالیزوری متان کارآیی 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 °C ۷۰۰ 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 ۵۰٪ و mol ۰/۰۰۰۰۱۶۸ 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. 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. کاتالیزورهای مبتنی بر نیکل بهترین و متداول‌ترین کاتالیزورهایی هستند که برای تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار استفاده می‌شوند و در مقایسه با کاتالیزورهایی 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 به‌سرعت 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 آلمونیا، 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 کاتالیزورهای دوفلزی و بهره‌گیری از فلز ارتقاء دهنده مانند مس، کبالت و آهن باعث افزایش کارآیی کاتالیزور در تجزیه متان به هیدروژن می‌شود و نرخ تبدیل متان، وابسته به شرایط عملیاتی از ۵۰ تا ۸۰٪ افزایش می‌یابد [۶۳-۷۰].

بر طبق تحقیقات انجام شده و نتایج گزارش شده، کاتالیزور دوعاملی 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 حرارتی‌کاتالیزوری گاز متان تشکیل می‌شوددر 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 می‌کنند 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 اکسیژن‌دار بر روی سطح کربن می‌توانند به طور مستقیم با مولکول‌های متان، مانند یک واکنش اکسیداسیون 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 به‌واسطه 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 به‌واسطه 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 پایدارتری 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؛ وحاوی 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 ودیگر 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.

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	۰/۰۰۱۳ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۰۳۸۶	[۸۶]
کربن سیاه	۱۵/۱۱۷۳	۱۲۰			[۸۷]
ترکیب کربن ریز حفره متخلخل با آلمونیا	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	۰/۰۰۲۷ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۰۸۰۲	[۹۰]
کربن فعال بر مبنای پوسته نخل	۱۵/۱۱۲۳	۳۰۰	۰/۰۰۳۴۷۳ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۱۰۳	[۹۱]
کربن فعال، روتنیوم	۱۵/۱۰۷۳	۴۸۰	۰/۰۰۲۵۵ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۰۷۵۷۳	[۹۲]
گرافن چندلایه	۱۵/۱۱۷۳	۶۰۰	٪۵۲		[۹۳]
نیکل، مس/ نانولوله‌های کربنی	۱۵/۱۰۰۸	۲۴۰	۰/۰۰۷۴ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۲۱۹	[۹۴]
نیکل،آهن/ نانولوله کربنی	۱۵/۱۰۷۳	۳۰۰	٪۴۶/۹		[۹۵]
نیکل کبالت/کربن فعال	۱۵/۱۱۲۳	۴۲۰	۰/۰۰۱۲۴ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۰۳۶۸	[۹۶]
نیکل، کبالت/گرافن اکساید	۱۵/۱۰۷۳	۳۰۰	٪۹۴/۲۶		[۹۷]
پلاتینیوم/کربن فعال	۱۰۲۳/۱۵	۲۴۰	۰/۰۰۲۵ $(mol*gr^{-1})_{cat}*min$	۰/۰۰۰۰۰۷۴۲	[۹۸]
نیکل ٪۳۰	۱۰۹۸/۱۵	۲۴۰	٪۷۴		[۹۹]

برای تجزیه و تبدیل مولکول‌های 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 به‌عنوان پوشش دهنده و پایه کاندیدهای مناسبی برای ساخت کاتالیزورهای دوعاملی فلزی در فرآیند تجزیه حرارتی هیدروکربن‌ها می‌باشند.

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.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.2023.13042.
[16]. Sene, R. A., Moradi, G. R., Sharifnia, S., & Rahmani, F. (2020). Hydrogen evolution via water splitting using TiO_2 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 LaNi1-xCuxO3 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 thermocatalytic 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/SiO_2 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 COx-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 COx-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 CO_2-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 Konttinen, 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., Buist, 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 CeO_2 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/SiO_2 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 COx-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 γ-Al_2O_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-Castãno, 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 γ-Al2O3 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/Al_2O_3, Cu/ZnO/Al_2O_3 and prepared Ni–Cu/Al_2O_3 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/Al_2O_3 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]. Essyed, 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 COx-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. 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.