

# تولید هیدروژن و نانورشته‌های کربنی از طریق تجزیه کاتالیزی متان

سمک مکوندی، سید مهدی علوی املشی\*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه واکنش‌های شیمیایی

پیام‌نگار: alavi.m@iust.ac.ir

## چکیده

تجزیه کاتالیزی متان در مقایسه با فرایندهای رایج تولید هیدروژن، مانند ریفرمینگ (تبدیل) بخار متان، روشی ساده و پاک بشمار می‌آید زیرا هیدروژن حاصل از این فرایند عاری از گازهای گلخانه‌ای است. علاوه بر هیدروژن، ساختارهای کربنی ارزشمندی همچون نانورشته‌های کربنی نیز قابلیت تولید در این فرایند را دارند. در این مقاله واکنش تجزیه کاتالیزی متان، معرفی و چالش‌های موجود در مسیر اجرای این فرایند در مقیاس صنعتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مهم‌ترین چالش در ارتباط با این فرایند، افت سریع فعالیت کاتالیزگر در اثر تجمع کربن بر روی سطح کاتالیزگر است. به همین دلیل عمده پژوهش‌های صورت گرفته در جهت رفع این مشکل به تهیه کاتالیزگرهایی با فعالیت و پایداری زیاد و ایجاد شرایط عملیاتی مناسب جهت افزایش طول عمر کاتالیزگر اختصاص یافته است. در ادامه، خلاصه‌ای از نتایج مهم‌ترین تحقیقات صورت گرفته در این زمینه به منظور ایجاد یک چارچوب مفید جهت تعیین مقدار بهینه عوامل مؤثر بر بازدهی واکنش، ارائه شده است.

کلمات کلیدی: تجزیه کاتالیزی متان، تولید هیدروژن، نانورشته‌های کربنی

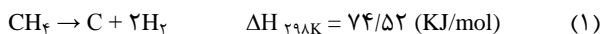
## ۱- مقدمه

وجود دارند که رایج‌ترین آنها عبارتند از: تبدیل بخار، اکسایش جزئی و تبدیل اتوترمال (خودگرم‌شونده) متان. هیدروژن تولید شده توسط این فرایندها به دلیل اختلاط متان با آب و اکسیژن، مقادیر زیادی کربن دی‌اکسید به همراه دارد که از لحاظ زیست محیطی اشکال عمده این فرایندها بشمار می‌آید [۱]. علاوه بر این، هیدروژن تولید شده توسط این فرایندها تنها پس از حذف کامل کربن دی‌اکسید موجود در آن می‌تواند به‌عنوان خوراک پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار گیرد، زیرا غلظت‌های بسیار کم کربن دی‌اکسید نیز همانند یک سم قوی بر کاتالیزگرهای استفاده شده در پیل سوختی تأثیر می‌گذارند [۲]، لذا چند مرحله تصفیه پی‌درپی جهت جداسازی محصولات جانبی از هیدروژن مورد نیاز است. با توجه به اینکه حذف کامل کربن دی‌اکسید از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نیست،

تغییرات نامطلوب اوضاع جوی در اثر افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای، به ویژه کربن دی‌اکسید، در اتمسفر، منجر به افزایش توجهات نسبت به طرح‌هایی شده است که کاهش تولید این آلاینده‌ها را در پی دارند. یکی از طرح‌های امکان‌پذیر در این زمینه، جایگزینی تدریجی پیل‌های سوختی با موتورهای احتراق داخلی متداول در وسایل نقلیه است. از این منظر، هیدروژن، سوخت پاک است که هنگام احتراق، کربن دی‌اکسید منتشر نمی‌کند، لذا مناسب‌ترین گزینه جهت استفاده در پیل‌های سوختی به‌شمار می‌آید. در حال حاضر، متان که بخش عمده گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد به‌علت فراوانی و قیمت پایین، اصلی‌ترین منبع تولید هیدروژن است. فرایندهای مختلفی جهت تولید هیدروژن از متان

## ۲- واکنش تجزیه کاتالیزی متان

تجزیه کاتالیزی متان، واکنشی گرماگیر است که طبق رابطه زیر صورت می‌پذیرد [۱۳]:



همان‌گونه که مشاهده می‌شود، متان تنها خوراک این واکنش است که معمولاً به همراه یک گاز بی‌اثر به محیط واکنش فرستاده می‌شود. متان پس از ورود به محیط واکنش، در دمای بالا بر روی سطح کاتالیزگر تجزیه شده و موجب تشکیل هیدروژن و کربن می‌شود. در نهایت، هیدروژن به همراه گازهای شرکت نکرده در واکنش از محیط واکنش خارج می‌شود و کربن جامد بر روی ذرات کاتالیزگر باقی می‌ماند.

از محاسبات ترمودینامیکی [۱۳] می‌توان نتیجه گرفت که انرژی آزاد گیبس برای این واکنش به ترتیب زیر با دما تغییر می‌کند:

$$\Delta G^\circ \text{ "(J/mol)" } = 89658/88 - 182/27 T - 0.0428 T^2 - 2499358/99/T \quad (2)$$

از رابطه (۲) نتیجه می‌شود که واکنش تجزیه متان در دماهای بالاتر از ۸۱۹K به سمت تشکیل کربن پیش می‌رود. این عبارت با فرض تشکیل گرافیت به دست آمده است. با توجه به اینکه خصوصیات رشته‌های کربنی تشکیل شده در طی فرایند تجزیه متان با گرافیت تفاوت دارد، این عبارت می‌تواند به عنوان یک تخمین در نظر گرفته شود.

تجزیه کاتالیزی متان در مقایسه با فرایند تبدیل متان، انرژی کمتری جهت تولید یک مول هیدروژن نیاز دارد « $37/26 \text{ (KJ/mol)}$ » در برابر « $48 \text{ (KJ/mol)}$ »، و با توجه به اینکه، هیدروژن و کربن تنها محصولات این واکنش تک مرحله‌ای هستند، دیگر نیازی به استفاده از مراحل تصفیه چندگانه، همچون شیفیت (گاز-آب)<sup>۱</sup>، اکسایش گوگرد<sup>۲</sup> و جذب فشار نوسانی<sup>۳</sup> جهت کاهش غلظت ناخالصی‌ها نیست. در نتیجه، هیدروژن تولید شده توسط این فرایند می‌تواند به صورت مستقیم و بدون عملیات تصفیه، در پیل‌های سوختی مصرف گردد. شکل (۱) فرایند تجزیه کاتالیزی متان را توسط یک راکتور ثابت بستر و در مقیاس آزمایشگاهی به صورت اجمالی نشان می‌دهد.

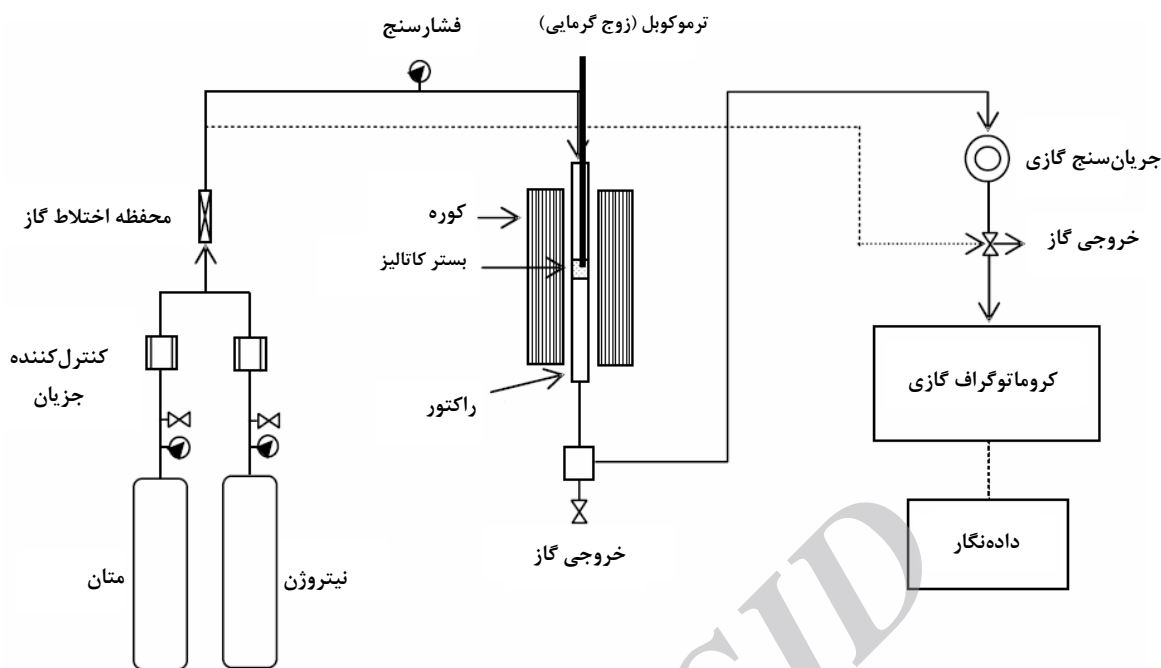
توسعه روش‌هایی که مقادیر کمتری کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند، می‌تواند از لحاظ زیست محیطی و همچنین ذخیره انرژی مؤثر واقع شود.

در همین راستا، تجزیه کاتالیزی متان به عنوان روشی متفاوت در مقایسه با فرایندهای رایج تولید هیدروژن، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۳-۶]. بر خلاف روش‌های تجاری تولید هیدروژن، که مخلوطی از هیدروژن و کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند، تجزیه کاتالیزی متان، هیدروژنی تقریباً خالص تولید می‌کند، در نتیجه نیازی به جداسازی هیدروژن از دیگر گازهای تولید شده نیست و فرایند به طور قابل ملاحظه‌ای ساده می‌شود.

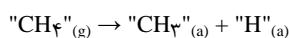
واکنش تجزیه کاتالیزی متان علاوه بر تولید هیدروژن، تشکیل کربن جامد را به عنوان یک محصول جانبی در پی دارد. محصولات کربنی با توجه به خصوصیات ساختاری‌شان که تعیین‌کننده کاربرپذیری آنهاست ارزش‌گذاری می‌شوند، بنابراین هدف دیگر این فرایند، مشاهده و تعیین خصوصیات کربن تشکیل شده است. در میان گونه‌های کربنی قابل تولید، نانورشته‌های کربنی "نانولوله‌ها و نانوفیبرها" به دلیل خصوصیات منحصر به فردشان از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۷و۸]. نانورشته‌های کربنی، رشته‌هایی متشکل از یک یا چند دیواره کربنی هستند که قطری در ابعاد نانومتر و طولی در ابعاد میکرومتر دارند و با توجه به زاویه دیواره‌های کربنی نسبت به محور رشته به دو دسته نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی تقسیم می‌شوند. این محصولات کربنی با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان از قبیل سختی و استحکام قابل توجه، سطح ویژه بسیار زیاد، رسانایی الکتریکی و قابلیت گسیل میدانی، در زمینه‌های گوناگون مانند کامپوزیتها (چندسازه‌ها) [۹]، پایه کاتالیزگرهای شیمیایی [۱۰]، جاذبها [۱۱] و قطعات الکترونیکی [۱۲] کاربرپذیرند، در نتیجه می‌توانند هزینه خالص تولید هیدروژن را کاهش دهند.

در این مقاله ابتدا واکنش تجزیه کاتالیزی متان و چالش‌های موجود در راستای اجرایی‌شدن این واکنش در مقیاس صنعتی معرفی می‌شوند، سپس عوامل تأثیرگذار بر بازدهی تولید هیدروژن و ساختار محصولات کربنی به همراه تعدادی از نتایج مهم گزارش شده به منظور انتخاب شرایط بهینه بیان می‌شوند و در انتها خصوصیات محصولات واکنش و همچنین روش‌های تعیین این خصوصیات معرفی می‌گردند.

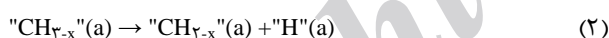
1. Water-Gas Shift
2. Sulfur Oxidization
3. Pressure Swing Adsorption



شکل ۱- نمای اجمالی از تجهیزات آزمایشگاهی فرایند تجزیه کاتالیزی متان در راکتور ثابت بستر



این واکنش با یک سری از واکنش‌های تفکیک سطحی به صورت مرحله‌ای ادامه می‌یابد و به تشکیل کربن و هیدروژن منجر می‌شوند:



که،  $0 < x < 2$ ، و زیروندهای "a"، "c" و "g" به ترتیب به فازهای جذب‌شده، کریستالی و گازی اشاره دارند.

پس از تجزیه متان، هیدروژن به‌طور پیوسته در فاز گاز آزاد می‌شود و اتم‌های کربن پس از جذب بر سطح ذرات فلزی در آنها حل شده و در سمت دیگر، ذرات، تشکیل یک شبکه گرافیتی می‌دهند. بر اساس مدل پیشنهاد شده توسط بویانف<sup>۱</sup> [۲۱] این فرایند از طریق تشکیل یک کاربید سطحی در اثر تماس متان با فاز فعال توسعه می‌یابد (شکل ۲) مراحل هسته‌گذاری و رشد رشته‌های کربنی بر

علی‌رغم تمام مزایای تجزیه کاتالیزی متان، این فرایند در حال حاضر تنها در مقیاس‌های آزمایشگاهی و نیمه صنعتی قابلیت اجرا دارد زیرا با پیشرفت واکنش و افزایش مقدار کربن بر روی سطح فاز فعال، کاتالیزگر به سرعت غیرفعال شده موجب کاهش شدید بازدهی واکنش می‌شود [۱۴]. لذا توسعه راهکارهایی برای فائق آمدن بر این مشکل، موضوع اصلی تحقیقاتی است که در این زمینه انجام می‌پذیرد. برخی از این راهکارها عبارت از ساخت و توسعه کاتالیزگرهایی با پایداری و طول عمر زیاد [۱۵، ۱۶]، یافتن شرایط عملیاتی بهینه به منظور به تاخیر انداختن زمان غیرفعال شدن کاتالیزگر [۱۷، ۱۸]، و استفاده از راکتورهای سیال بستر [۱۹، ۱۸] به منظور جایگزینی کاتالیزگر جدید با کاتالیزگرهای غیرفعال شده، و در نتیجه دستیابی به تولید هیدروژن به صورت پیوسته هستند.

### ۳- مکانیزم تجزیه کاتالیزی متان و تشکیل نانولوله‌های کربنی

پذیرفته‌ترین مکانیزم ارائه شده برای تجزیه کاتالیزی متان [۲۰] متشکل از مراحل فعال‌سازی و تفکیک متان بر روی ذرات فاز فعال است. واکنش با جذب تفکیک مولکول متان بر روی سطح فاز فعال آغاز می‌شود:

1. Buyanov

#### ۴- عوامل مؤثر بر واکنش

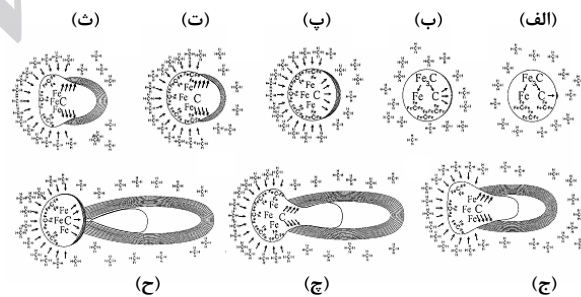
بررسی نتایج پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که سینتیک تجزیه متان و ساختار محصولات کربنی به عواملی همچون طبیعت فاز فعال [۲۴]، ساختار سیستم کاتالیزگر، خصوصیات بافت و اندازه ذرات کاتالیزگر [۲۵]، طبیعت پایه کاتالیزگر [۲۶]، روش تهیه کاتالیزگر [۱۶]، و شرایط عملیاتی که شامل غلظت هیدروژن در گاز خوراک [۲۷] و نوع جریان راکتور [۱۹، ۱۸] است بستگی دارد.

#### ۴-۱ فاز فعال کاتالیزگر

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای به منظور دستیابی به کاتالیزگرهای مؤثر در واکنش تجزیه متان صورت گرفته است. نتیجه این تحقیقات نشان می‌دهد که فلزات گروه واسطه، یعنی Ni، Co و Fe، بیشترین فعالیت را در تجزیه متان و تولید کربن نشان داده‌اند [۱۷، ۲۴، ۲۶]. هر چند یک اجماع نظر کلی میان پژوهشگران برای انتخاب مؤثرترین کاتالیزگر فلزی وجود ندارد، لیکن نتیجه تحقیقات نشان می‌دهد که نیکل بیشترین بازدهی را در واکنش تجزیه متان حاصل می‌کند. نیکل به دلیل دمای ذوب پایین‌تر و همچنین فعالیت بیشترش، در مقایسه با کبالت و آهن، به دمای عملیاتی کمتری نیاز دارد در نتیجه بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷-۱۵].

همان‌گونه که اشاره شد مشکل اساسی در واکنش تجزیه متان، غیر فعال شدن سریع کاتالیزگرهای فلزی در اثر نشست کربن بر روی فاز فعال و یا سینتر شدن ذرات کاتالیزگر در طول واکنش است، به طوری که بازدهی متان به سرعت کاهش یابد و پس از گذشت زمان اندکی به مقدار ناچیزی برسد. البته روند غیرفعال شدن کاتالیزگر نه تنها به مقدار کربن تشکیل شده بلکه به ساختار کربن تشکیل شده نیز بستگی دارد، به طوری که اگر کربن به صورت بی‌شکل بر روی سطح کاتالیزگر رسوب کند یک لایه کربنی، تمام سطح فاز فعال را می‌پوشاند "اصطلاحاً فاز فعال کپسوله می‌شود" و با جلوگیری از تماس متان و سطح فلز موجب افت شدید کاتالیزگر می‌شود، در صورتی که اگر کربن به شکل رشته‌های بلند و منظم بر روی سطح کاتالیزگر تشکیل شود، کربن بیشتری می‌تواند تولید شود زیرا در این حالت، کربن تمام سطح فلز را نمی‌پوشاند، در نتیجه افت فعالیت کاتالیزگر به تاخیر می‌افتد [۱۷، ۲۷]. بنابراین، ایجاد شرایط

روی یک ذره کاربرد- آهن را به صورت اجمالی نشان می‌دهد". کاربرد  $Fe_3C$  در مورد ذرات آهنی"، پس از تجزیه متان بر روی سطح آزاد ذرات فلزی تشکیل، و پس از نفوذ از میان ذرات، تجزیه می‌شود. تجزیه کاربرد منجر به رها شدن اتمهای کربن در ذرات فلزی و فوق اشباعی ذرات از کربن می‌شود که به ناچار تشکیل هسته گرافیت را به دنبال دارد، شکل ((۲)-الف)). گرادیان حاصل از غلظت کاربرد، نیروی محرکه نفوذ کربن از میان ذرات فلزی است. از آنجایی که تشکیل هسته نیاز به عبور از یک سد فعالسازی بزرگ دارد، لذا کریستال‌های گرافیتی دیگری هم به دور هسته‌های تشکیل شده تجمع می‌یابند، شکل ((۲)-ب)). برهم‌کنش میان سطح ذرات و مولکول‌های متان منجر به تکرار چندین باره چرخه تولید و تجزیه کاربرد می‌شود. لایه‌های گرافیتی ابتدا جهتی موازی با سطح ذرات دارند ولی در یک لحظه معین، ذرات فلزی سیال شده و دنباله آنها امتداد می‌یابد، لایه‌های گرافیت واپیچیده می‌شوند و جهتشان به شکل یک ساختار توخالی تغییر می‌کند، شکل‌های ((۲)-ت) و ((ج)). در مواردی، حتی ممکن است گردنه لوله‌های گرافیتی باریک‌تر شده و قسمتی از ذرات کاتالیزگر درون ساختارهای توخالی محبوس گردد، شکل‌های ((۲)-چ) و ((ح)).



شکل ۲- طرح اجمالی مراحل هسته‌گذاری و رشد رشته‌های

کربنی بر روی ذرات آهن-کاربید [۲۱]

علاوه بر رشته‌های کربنی، امکان تشکیل گونه‌های دیگری از کربن‌های سطحی نیز وجود دارد که ممکن است موجب کپسوله شدن ذرات فلزی و غیر فعال شدن کاتالیزگر شوند. اسنوک<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۳، ۲۲] نیروی محرکه کلی تشکیل رشته‌های کربنی را ناشی از تفاوت پتانسیل شیمیایی بین فاز گاز و رشته کربنی دانستند.

1. Snoeck

مس به‌عنوان یک عنصر تقریباً خنثی در واکنش تجزیه متان، نقش رقیق‌کننده را برای نیکل ایجاد می‌کند که با ایجاد پراکندگی بیشتر ذرات نیکل، مانع از وقوع پدیده سینترینگ می‌گردد. شاه<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۴] فلزات پالادیم، نیکل و مولیبدن را به کاتالیزگر (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) افزودند و در واکنش تجزیه کاتالیزی متان مورد استفاده قرار دادند. تمام این کاتالیزگرهای دوفلزی، به دلیل کاهش دمای ذوب فاز فعال، فعالیت بیشتری در مقایسه با کاتالیزگر تک فلزی (Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) نشان دادند.

#### ۴-۲ پایه کاتالیزگر

تأثیر طبیعت پایه کاتالیزگر بر فعالیت و طول عمر کاتالیزگر و همچنین خصوصیات ساختاری محصولات کربنی به خوبی پذیرفته شده است [۳۱، ۲۶]. بنابراین انتخاب یک پایه کاتالیزگر مناسب، جهت کنترل ریخت‌شناسی و بازدهی نانورشته‌های کربنی، ضروری است. آلومین و سیلیس، متداول‌ترین پایه کاتالیزگرهای استفاده شده در واکنش تجزیه کاتالیزی متان هستند [۲۹-۲۴]. تاکناکا<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۱] از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، SiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> به‌عنوان پایه برای کاتالیزگر نیکل استفاده کردند و دریافتند که پایه‌های Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> در مقایسه با SiO<sub>2</sub> نتایج بهتری در واکنش تجزیه متان حاصل می‌کنند. پایه‌های Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> از به هم پیوستگی ذرات نیکل جلوگیری کرده و اندازه این ذرات را در محدوده مناسب "۱۰۰-۶۰ nm" برای واکنش تجزیه متان نگه داشتند. در صورتی که ذرات فلزی به بزرگی ۱۵۰ nm بر روی کاتالیزگر SiO<sub>2</sub> تشکیل شدند. تاکناکا و همکارانش در تحقیقی دیگر [۲۶]، از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، MgO، SiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> به‌عنوان پایه برای کبالت استفاده کردند و نتیجه گرفتند که فعالیت کاتالیزی و طول عمر کاتالیزگرها به شدت به نوع پایه بستگی دارد. کاتالیزگرهای (Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و (Co/MgO) در مقایسه با (Co/SiO<sub>2</sub>) و (Co/TiO<sub>2</sub>) فعالیت بسیار بیشتری نشان دادند. تفاوت کارایی این پایه‌ها به‌وسیله اندازه متوسط ذرات کبالت توجیه شد، به‌طوری‌که ذرات فلزی با اندازه (۳۰-۱۰) nm با تشکیل نانولوله‌های کربنی چند دیواره، بیشترین فعالیت و طول عمر را در تجزیه کاتالیزی متان نشان دادند.

مناسب برای تشکیل و رشد نانورشته‌های کربنی از اهمیت بسیاری برخوردار است.

یکی از عوامل تأثیرگذار بر تولید نانورشته‌های کربنی، انتخاب اندازه بهینه ذرات فاز فعال است. افزایش غلظت اشباع الیاف کربنی در ذرات کریستالی کوچک منجر به کاهش نیروی محرکه نفوذ کربن می‌شود، که افت سریع فعالیت کاتالیزگر و کاهش بازدهی کربن را در پی دارد. از طرف دیگر، به علت سطح ویژه اندک ذرات درشت، تجزیه به کندی صورت می‌گیرد، لذا تشکیل نانورشته‌ها کاهش می‌یابد [۲۵]، در نتیجه، تعیین اندازه بهینه ذرات فاز فعال بر بازدهی تولید کربن بسیار تأثیرگذار است. اندازه ذرات فاز فعال با تغییر میزان بارگذاری فاز فعال تغییر می‌کند. در تحقیقی که ونیوگوپال<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۸] در مورد تأثیر میزان بارگذاری نیکل بر روی عملکرد کاتالیزگر (Ni/SiO<sub>2</sub>) در واکنش تجزیه کاتالیزی متان انجام دادند، از درصدهای وزنی ۵ تا ۹۰ در دمای واکنش ۶۰۰°C استفاده شد. نتایج آنها نشان داد که کاتالیزگر (Ni/SiO<sub>2</sub>) ۳۰٪ فعالیت بسیار بیشتری در مقایسه با دیگر کاتالیزگرها دارد. با افزایش بارگذاری نیکل، فعالیت کاتالیزگرها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت و در بارگذاری ۳۰٪ به بیشترین مقدار خود رسید، ولی پس از آن با افزایش بیشتر بارگذاری نیکل، فعالیت کاتالیزگرها به شدت کاهش یافت. اندازه ذرات نیکلی در کاتالیزگر (Ni/SiO<sub>2</sub>) ۳۰٪ برابر با ۲۱ nm بود. در تحقیقی که نویسندگان این مقاله به منظور بررسی عملکرد کاتالیزگر (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در واکنش تجزیه کاتالیزی متان انجام دادند [۲۹]، سه درصد بارگذاری نیکل مختلف، ۵، ۷/۵ و ۱۰٪، آزمایش شدند. هرچند که کاتالیزگر (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ۱۰٪ بیشترین بازدهی تولید هیدروژن را نشان داد ولی کاتالیزگر (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ۷/۵٪ در مقایسه با سایر کاتالیزگرها عملکرد بهتری در تولید نانورشته‌های کربنی را مشخص کرد.

در برخی از موارد، افزودن یک عنصر فلزی دیگر به فاز فعال، موجب افزایش فعالیت و پایداری کاتالیزگر در واکنش تجزیه متان می‌شود. افزودن مس به‌عنوان بهبوددهنده ساختاری معمولاً موجب افزایش فعالیت نیکل می‌شود [۳۰، ۱۵]. افزایش فعالیت کاتالیزگرهای دوفلزی با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آلیاژها قابل درک است. برای مثال، آلیاژهای "مس - نیکل" دمای ذوب پایین‌تر و انحلال‌پذیری کربن بیشتری نسبت به تک فلزات دارند. به‌علاوه،

2. Shah  
3. Takenaka

1. Venugopal

ساخت، در واکنش تجزیه کاتالیزی متان مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان دادند که روش ساخت، تأثیر چندانی بر بازدهی تولید هیدروژن ندارد.

آلمیدا و همکارانش [۳۲] تأثیر دمای تکلیس بر عملکرد کاتالیزگر  $(\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان دادند که کاتالیزگرهای تکلیس شده در دمای  $550^\circ\text{C}$  در مقایسه با کاتالیزگرهایی که در  $700^\circ\text{C}$  تکلیس شده بودند عملکرد بسیار بهتری در تولید هیدروژن دارند. به علاوه، کربن بر روی کاتالیزگر تکلیس شده در  $550^\circ\text{C}$  عمدتاً به شکل نانولوله‌های تک دیواره تشکیل شد در حالی که در مورد کاتالیزگر تکلیس شده در  $700^\circ\text{C}$ ، کربن به صورت نانولوله‌های چند دیواره و بی‌شکل تشکیل گردید. آنها علت این تفاوت عملکرد را به تشکیل دو فاز فلزی متفاوت  $\text{Ni}^0$  و  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  به ترتیب در دماهای تکلیس  $550^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  نسبت دادند. نیکل موجود در فاز  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  به دلیل برهم کنش زیادی که با پایه کاتالیزگر دارد به سختی می‌تواند در واکنش شرکت داشته باشد.

#### ۴-۴ شرایط عملیاتی

پژوهش‌های زیادی به منظور کسب اطلاعات در مورد تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روند افت فعالیت کاتالیزگر و خصوصیات محصولات کربنی صورت گرفته است. علیرغم اینکه تجزیه متان واکنشی گرماگیر است و افزایش دما از لحاظ نظری، طبق رابطه "۲"، منجر به افزایش ثابت تعادل و در نتیجه افزایش بازدهی خواهد شد، لیکن این روند در تمام محدوده‌های دمایی صادق نیست. ژان<sup>۴</sup> و همکارانش [۳۶] واکنش تجزیه متان را با استفاده از کاتالیزگر  $(\text{Ni-Mo})/\text{MgO}$  و در محدوده دمایی  $(600-1100)^\circ\text{C}$  مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان دادند که بازدهی کربن با افزایش دما تا رسیدن به یک مقدار بیشینه در دمای  $900^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر دما، بازدهی کربن کاهش نزولی دارد. در دماهای بالا، سرعت اولیه بسیار زیاد تجزیه متان منجر به تشکیل بسیار سریع کربن و در نتیجه تجمع محصولات کربنی بر روی سطح کاتالیزگر می‌شود. تجمع کربن بر سطح فاز فعال از تماس متان با کاتالیزگر جلوگیری می‌کند و موجب افت شدید فعالیت کاتالیزگر می‌شود.

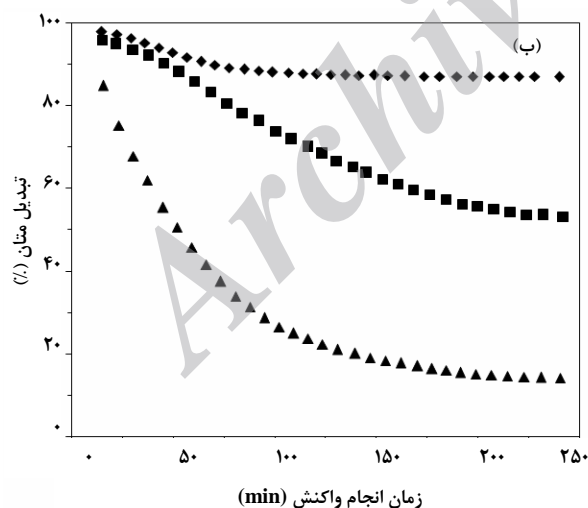
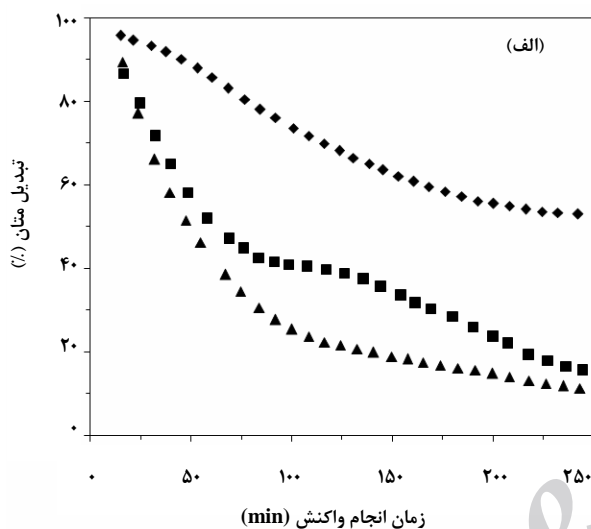
آلمیدا<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۲] به منظور افزایش پراکندگی ذرات فاز فعال، روشی جدید برای ساخت آلومین کروی شکل با ساختار متخلخل و سطح ویژه بسیار زیاد ارائه کردند. استفاده از این کره‌های آلومینی به عنوان پایه برای نیکل نشان داد که روش به کار گرفته شده منجر به تولید موادی با خواص قابل ملاحظه مانند فعالیت و پایداری زیاد در واکنش تجزیه متان می‌شود. رشتنکو<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۴،۳۳] در تحقیقاتشان از رشته‌های کربنی با ساختار و بافت مختلف به عنوان پایه نیکل در واکنش تجزیه متان استفاده کردند. نتایج نشان دادند که فعالیت و پایداری کاتالیزگرها علاوه بر خصوصیات ساختاری پایه، به مشخصات سطحی آنها نیز بستگی دارد، به طوری که رشته‌هایی که تخلخل بیشتری دارند، برای ساخت کاتالیزگر مناسب‌ترند.

#### ۳-۴ روش تهیه کاتالیزگر

عملکرد کاتالیزگرهای «فلز - پایه» در واکنش تجزیه متان شدیداً به برهم کنش فلز و پایه، میزان بارگذاری فاز فعال و اندازه ذرات فلز بستگی دارد. علیرغم تأثیرگذاری روش ساخت کاتالیزگر بر تمامی این عوامل، تحقیقات اندکی بر روی تأثیرگذاری روش ساخت کاتالیزگر بر عملکرد آن صورت گرفته است. از میان روش‌های ساخت که تا کنون گزارش شده‌اند، روش‌های تلقیح "پایه با محلول نمک جزء فعال" و هم‌رسوبی "نمک‌های فعال با بهبوددهنده ساختاری" بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۸،۱۶،۱۵]. این روش‌ها شامل مراحل شستشو و صاف کردن متعددی می‌باشند که علاوه بر زمان بر بودن، نیاز به مصرف مقدار زیادی انرژی و آب دارند. بنابراین تهیه کاتالیزگر با استفاده از این روش‌ها در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه نیست زیرا در فرایند تجزیه کاتالیزی متان، کاتالیزگر پس از واکنش به همراه کربن از راکتور خارج می‌شود. لذا هزینه تولید کاتالیزگر مبحث مهمی است که باید مورد ملاحظه قرار گیرد. در همین راستا سالوز<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۲] یک روش ساخت ساده‌تر را بر مبنای ذوب نیترات‌های فلزی ارائه کردند. آنها کاتالیزگرهای  $\text{NiAl}$  و  $\text{NiCuAl}$  را با استفاده از سه روش تلقیح، هم‌رسوبی و ذوب تهیه کردند و آنها را به منظور بررسی اثر روش

1. Almeida
2. Reshetenko
3. Suelves

تشکیل رشته‌های کربنی با تشکیل این کربن سطحی به تاخیر نمی‌افتد. با افزایش غلظت هیدروژن در خوراک، رقابتی میان مولکول‌های متان و هیدروژن برای رسیدن به ذرات فلزی بوجود می‌آید که موجب کاهش تشکیل رشته‌های کربنی «تأثیر منفی» و کربن سطحی «تأثیر مثبت» می‌شود. در نتیجه غلظت هیدروژن در گاز خوراک مقداری بهینه دارد که به طبیعت کاتالیزگر و شرایط عملیاتی بستگی دارد.



شکل ۳- (الف) تأثیر غلظت متان بر عملکرد کاتالیزگر  $(\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  ۱۰٪، ۵ (mLit/min)  $\blacklozenge$ ، ۰/۵ (mLit/min)  $\blacksquare$ ، ۰/۲۵ (mLit/min)  $\blacktriangle$  (ب) تأثیر شدت حجمی گاز خوراک بر عملکرد کاتالیزگر  $(\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  ۱۰٪، ۰/۲۵ (mLit/min)  $\blacklozenge$ ، ۰/۳۵ (mLit/min)  $\blacktriangle$

افزایش جریان حجمی متان نیز تأثیری مشابه با افزایش دما دارد، بدینگونه که با افزایش جریان متان، سرعت واکنش افزایش می‌یابد و مقدار زیادی کربن در اثر تجزیه متان بر روی سطح کاتالیزگر نشست می‌کند، در حالیکه بخش کوچکی از آن، توانایی نفوذ در ذرات فاز فعال و شرکت در فرایند تولید رشته‌های کربنی را دارد، در نتیجه کربن بر سطح کاتالیزگر به صورت بی‌شکل تجمع می‌یابد و موجب کاهش فعالیت آن می‌شود. در پژوهشی که توسط نویسندگان این مقاله انجام گرفت [۲۹] تأثیر غلظت متان در گاز خوراک و همچنین تأثیر شدت جریان کل خوراک بر بازدهی واکنش ارزیابی شدند. شکل‌های (۳)- (الف) و (ب)) نتایج این آزمایش‌ها را در قالب نمودارهای میزان تبدیل متان در برابر زمان واکنش نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل (۳)- (الف)) مشاهده می‌شود افزایش غلظت متان در گاز خوراک، موجب افت بسیار سریع فعالیت کاتالیزگر  $(\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  و در نتیجه یک کاهش قابل ملاحظه در مقدار تبدیل متان نهایی می‌شود.

در شکل (۳)- (ب)) می‌توان مشاهده کرد که افزایش شدت حجمی گاز خوراک از ۳۵ به ۴۵ (mLit/min) موجب کاهش جزئی در میزان تبدیل متان ابتدایی، افزایش سرعت افت فعالیت کاتالیزگر و در نتیجه کاهش چشمگیر میزان تبدیل متان نهایی می‌شود. این نتیجه ناشی از کاهش مدت اقامت گاز خوراک در محیط واکنش است. در این شرایط، تعداد زیادی از مولکول‌های متان بدون تماس با فاز فعال از میان فضاهای خالی بستر کاتالیز عبور کرده، از راکتور خارج می‌شوند. در واکنش تجزیه کاتالیزی متان، اگر مولکول متان در تماس مستقیم با فاز فعال قرار نگیرد، متحمل واکنش تجزیه نمی‌شود و بدون تغییر، محیط واکنش را ترک خواهد کرد. با کاهش شدت جریان خوراک به ۲۵ (mLit/min) افت فعالیت کاتالیزگر یک روند بسیار آرام را طی کرد به طوری که پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه از شروع واکنش و علیرغم افزایش مقدار کربن، میزان تبدیل متان ثابت باقی ماند.

ویلاکامپا<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۷] غلظت‌های مختلفی از هیدروژن را به همراه غلظت مشخصی از متان وارد راکتور کردند. افزایش غلظت هیدروژن موجب کاهش سرعت غیر فعال شدن کاتالیزگر و افزایش مقدار خالص هیدروژن تولیدی گردید. حضور مقادیر کم هیدروژن در گاز خوراک، مانع تشکیل کربن سطحی می‌شود و در نتیجه

1. Villacampa

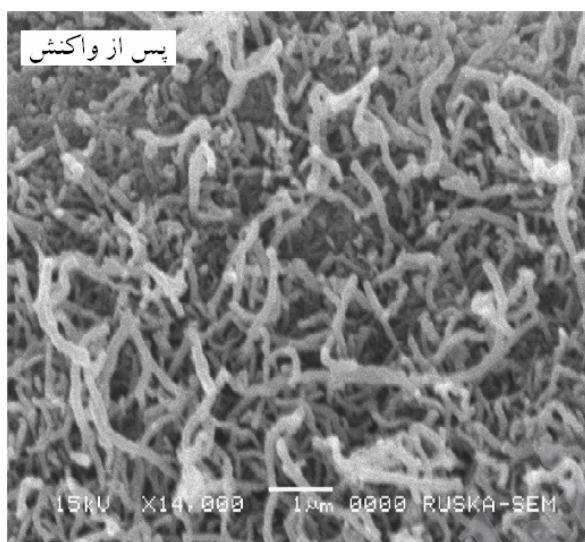
## ۵- محصولات واکنش و روش‌های تعیین مشخصات آنها

همان‌گونه که ذکر گردید، هیدروژن و کربن تنها محصولات واکنش تجزیه متان هستند. هیدروژن که تنها محصول گازی این واکنش است به همراه گازهایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند (متان و گازهای رقیق‌کننده) از راکتور خارج می‌شود. غلظت هیدروژن در گازهای خروجی معمولاً به صورت مستقیم و بوسیله یک سیستم کروماتوگراف گازی (شکل (۱)) تعیین می‌شود. داده‌های دستگاه کروماتوگراف گازی معمولاً به صورت منحنی ارائه می‌شوند که پس از مقایسه با منحنی‌های استاندارد به واحدهای غلظتی تبدیل می‌شوند. محصولات کربنی به حالت جامد و با ساختارهای مختلف بر روی سطح کاتالیزگر تشکیل می‌شوند. از میان روش‌های مختلف که برای تعیین مشخصات محصولات کربنی استفاده می‌شوند میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>، میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup>، آنالیز وزن‌سنجی گرمایی<sup>۳</sup> و آنالیز رامان<sup>۴</sup> بیشترین کاربرد را دارند. تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری روش‌هایی بر مبنای تصویربرداری با قدرت بسیار بالا از نمونه هستند که می‌توانند تصاویری در ابعاد بسیار کوچک تهیه کنند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویری در ابعاد چند میکرومتر از سطح نمونه پوشیده شده از طلا تهیه می‌شود. این تصاویر، اطلاعاتی درباره خصوصیات ظاهری مواد کربنی تشکیل شده در یک منطقه به دست می‌دهد. شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح یک کاتالیزگر را قبل و بعد از استفاده در واکنش تجزیه کاتالیزی متان نشان می‌دهد.

در تصویربرداری به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه به صورت لایه‌ای بسیار نازک آماده می‌شود و بر روی سطح مشبکی درون محفظه دستگاه قرار می‌گیرد. دستگاه با عبور دادن الکترون از میان این لایه بسیار نازک، از نمونه تصاویری در ابعاد چند نانومتر تهیه می‌کند. این تصاویر، اطلاعاتی در مورد ساختار یک یا چند گونه کربنی ارائه می‌دهند. شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری گرفته شده از انواع ساختارهای کربنی مختلف را نشان می‌دهد.

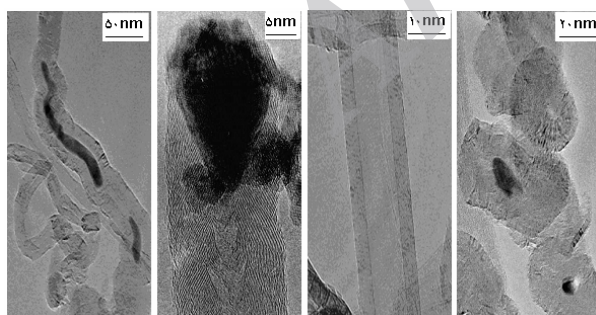


پیش از واکنش



پس از واکنش

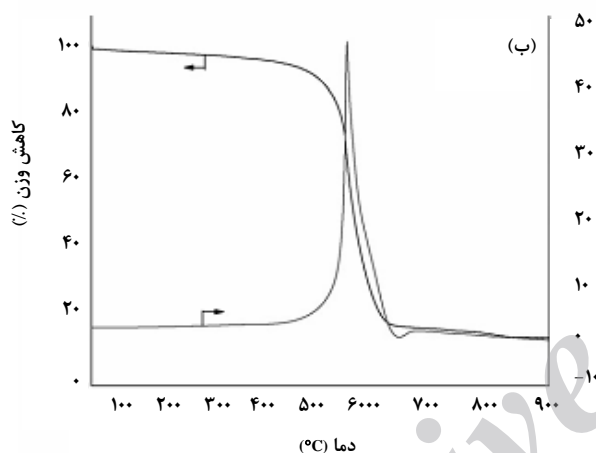
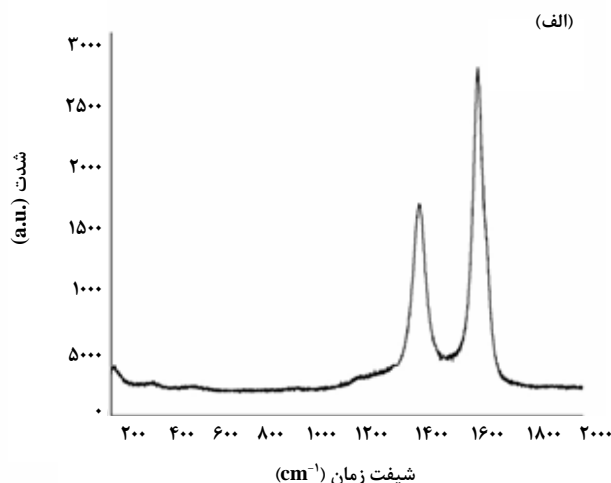
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح کاتالیزگر قبل و بعد از استفاده در واکنش تجزیه متان [۲۸]



شکل ۵- انواع ساختارهای کربنی تولید شده در فرایند تجزیه کاتالیزی متان، از راست به چپ: کربن بی‌شکل که فاز فعال کاتالیزگر را احاطه کرده است، نانولوله کربنی، نانوفیبر کربنی با فاز فعال در نوک و رشته‌های گرافیتی بامبو شکل با فاز فعال در محفظه میانی [۳۷]

1. SEM
2. TEM
3. TGA
4. Raman





شکل ۶- طیف رامان (الف) و منحنی‌های وزن سنجی حرارتی (ب) از یک نمونه کربنی تولید شده در واکنش تجزیه کاتالیزی متان [۳۶]

در ۵۰۰-۶۰۰ °C برای نانولوله‌های تک دیواره و ۷۰۰ °C برای نانولوله‌های چنددیواره. اگرچه این محدوده‌های دمایی ممکن است با تغییر پارامترهای فرایند مانند اتمسفر، سرعت حرارت‌دهی و حضور ذرات فلزی درون کاتالیزگر تغییر کنند. در آنالیز وزن‌سنجی حرارتی، وزن مشخصی از کاتالیزگر مصرف شده که کربن بر روی آن تشکیل شده است در اتمسفر مشخص با یک برنامه دمایی معین از یک دمای اولیه تا دمای نهایی حرارت می‌بیند. تغییرات وزن نمونه نسبت به تغییرات دما، توسط دستگاه ثبت می‌شود و در غالب یک نمودار ارائه می‌گردد. علاوه بر این، مشتق تغییرات وزن نسبت به دما نیز به‌عنوان جواب آنالیز ارائه می‌شود. یک نمونه از نتایج آنالیز وزن‌سنجی حرارتی در شکل (۶-ب) نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشخص است میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری با ارائه تصاویری از یک یا چند ناحیه بسیار کوچک از نمونه، تنها تشکیل محصولات کربنی را در آن نواحی تأیید می‌کند و اطلاعاتی در مورد ساختار آنها به‌دست می‌دهد ولی نمی‌تواند اطلاعاتی جامع در مورد کمیت و کیفیت کل محصولات کربنی تشکیل شده ارائه دهد.

آنالیز طیف‌سنجی رامان تکنیکی است که به‌طور گسترده و به منظور کسب اطلاعات در مورد ساختار کربن‌های تشکیل شده «به خصوص نانولوله‌های کربنی» بر روی سطح کاتالیزگر به‌کار می‌رود. در این آنالیز چند گرم از کاتالیزگر مصرف شده و یا کربن تولید شده، در معرض پرتوها قرار می‌گیرد و نتایج آنالیز در قالب نموداری که شدت منحنی تشکیل شده را در برابر تغییر مکان پرتوهای رامان،  $\text{cm}^{-1}$ ، نشان می‌دهد، بیان می‌شوند. مواد کربنی مختلف با توجه به درجه گرافیتی‌شان، پیک‌های منحصر به فردی بر روی این نمودار به خود اختصاص می‌دهند و شدت این پیک‌ها می‌تواند به‌عنوان معیاری جهت مقایسه کمیت آنها نسبت به یکدیگر مورد استفاده قرار گیرد. پیک‌های مهم مربوط به مواد کربنی به اختصار عبارتند از: پیکی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۰۰-۱۲۵۰ موسوم به باند D، که نشان‌دهنده حضور مواد کربنی با درجه گرافیتی کم "مانند کربن بی‌شکل" و یا موادی با نواقص ساختاری "مانند نانولوله‌های با قطر بسیار زیاد و یا نانوفیبرها" می‌باشد و یک پیک در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۰۰-۱۵۵۰ موسوم به باند G ایجاد می‌کند، که نشان‌دهنده حضور موادی با درجه بالای نظم و تقارن "مانند نانولوله‌های تک یا چند دیواره با ساختار بسیار منظم" می‌باشد. شکل (۶-الف) یک نمودار رامان را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود شدت باند G بیشتر از باند D می‌باشد که نشان دهنده سهم بیشتر مواد کربنی با درجه گرافیتی بالا مانند نانولوله‌های کربنی است.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی تکنیکی است که علاوه بر اطلاعات کیفی، اطلاعاتی در مورد کمیت مواد کربنی نیز به‌دست می‌دهد. اساس کار این آنالیز بر مبنای مقاومت مواد کربنی در برابر اکسایش است. با توجه به اینکه ساختارهای کربنی مختلف، دمای اکسایش متفاوتی دارند، لذا میزان تغییرات وزن در دماهای مختلف نشان‌دهنده نوع و مقدار ساختارهای کربنی موجود در نمونه است. به‌عنوان مثال، دمای اکسایش کربن بی‌شکل در حدود  $330^\circ\text{C}$  است. از طرف دیگر، نانولوله‌های کربنی در دماهای نسبتاً بالاتری اکسید می‌شوند،

- 77, 65 (2002).
- [3] M. Steinberg, "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming", *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 771 (1999).
- [4] M.G. Poirier, C. Sapundzhiev, "Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy* 22, 429 (1997).
- [5] N.Z. Muradov, "CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", *Energy Fuels* 12, 41 (1998).
- [6] M. Steinberg, "Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission", *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 419 (1998).
- [7] K.P. De Jong, J.W. Geus, "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications", *Catalysis Reviews Science and Engineering* 42, 481 (2000).
- [8] T.W. Ebbesen, "Carbon nanotubes: Preparation and Properties", CAPLUS, USA (1997).
- [9] K. Lozano, E.V. Barrera, "Nanofiber-reinforced thermoplastic composites, Thermoanalytical and mechanical analyses", *Journal of Applied Polymer Science* 79, 125 (2000).
- [10] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General* 253, 337(2003).
- [11] C. Park, E.S. Engel, A. Crowe, T.R. Gilbert, N.M. Rodriguez, "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents from Water", *Langmuir* 16, 8050 (2000).
- [12] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy", *Nature* 384, 147 (1996).
- [13] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbot, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", sixth edition, Mc-Graw Hill, New York, (2001).
- [14] G. Bonura, O. Di Blasi, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri, "A basic assessment of the reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of "CO<sub>x</sub>-free" hydrogen for fuel cells application", *Catalysis Today* 116, 298 (2006).
- [15] A. Monzon, N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, L. Dussault, J.C. Dupin, C. Guimon, M. Montieux, "Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane", *Catalysis Today* 116, 264(2006).
- [16] Y. Echegoyen, I. Suelves, M.J. Lazaro, M.L. Sanjuan, R. Moliner, "Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: Effect of catalyst preparation method", *Applied Catalysis A: General* 333, 229(2007).

چنانچه مشاهده می‌شود عمده کاهش وزن در محدوده دمایی ۵۰۰-۶۰۰°C صورت گرفته است که نشان دهنده تشکیل درصد بالایی از محصولات به فرم نانولوله‌های کربنی است.

## ۶- نتیجه گیری

واکنش تجزیه کاتالیزی متان به‌عنوان روشی نو جهت تولید هیدروژن و کربن در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله واکنش تجزیه کاتالیزی متان معرفی شده و مزایا و چالشهای موجود در مسیر عملی شدن این فرایند مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هر چند تجزیه کاتالیزی متان در مقایسه با تکنیک‌های رایج تولید هیدروژن، مانند تبدیل متان، به انرژی بسیار کمتری نیاز دارد و انتشار گازهای گلخانه‌ای را به حداقل می‌رساند، ولی به دلیل افت سریع فعالیت کاتالیزگر در اثر تجمع کربن، اجرای این فرایند در مقیاس صنعتی تا کنون محقق نشده است. ارائه راهکارهای مفید به منظور رفع این معضل هدف اصلی اکثر تحقیقات صورت گرفته در این زمینه است. در همین راستا، زمینه‌های فعال جهت ارتقای عملکرد این فرایند معرفی و خلاصه‌ای از پیشرفت‌ها و نتایج مهم کسب شده در این زمینه‌ها ارائه شده‌اند. بیشترین کوشش‌ها در زمینه ساخت کاتالیزگرهای مؤثر و ارتقای عملکرد آنها در واکنش تجزیه متان صورت گرفته است. انتخاب شرایط عملیاتی بهینه نیز از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا در این شرایط، کاتالیزگر، بهترین عملکرد را در تولید هیدروژن و ساختارهای کربنی ارزشمند نشان می‌دهد و بیشترین طول عمر را دارا خواهد بود. تعیین مشخصات محصولات کربنی از اهمیت بسیاری برخوردار است زیرا ارزش این محصولات جانبی که با توجه به مشخصات آنها تعیین می‌شود می‌تواند بر کاهش هزینه تولید هیدروژن تأثیرگذار باشد. به همین منظور چند روش متداول تعیین مشخصات محصولات واکنش به اختصار معرفی شده‌اند.

## مراجع

- [1] N. Z. Muradov, T. Nejat Veziroglu, "Green path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies", *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6804 (2008).
- [2] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, "CO-free fuel processing for fuel cell applications", *Catalysis Today*

- [17] I. Suelves, M.J. Lazaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios, "Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics", *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1555 (2005).
- [18] A. M. Dunker, S. Kumar, P. A. Mulawa, "Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor—Effects of catalyst, temperature, and residence time", *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 473 (2006).
- [19] Q. Weizhong, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, "Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor", *Applied Catalysis A: General* 260, 223 (2004).
- [20] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction", *Catalysis Today* 102, 225 (2005).
- [21] Zaikovskii, Chesnokov, Buyanov, "The Relationship between the State of Active Species in a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and the Mechanism of Growth of Filamentous Carbon", *Kinetics Catalysis* 42, 813 (2001).
- [22] J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth", *Journal of Catalysis* 169, 240 (1997).
- [23] J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, "Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst", *Journal of Catalysis* 169, 250 (1997).
- [24] N. Shah, D. Panjala, G. P. Huffman, "Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane", *Energy & Fuels* 15, 1528 (2001).
- [25] D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernandez, Z. Yu, B. Totdal, N. Latorre, A. Monzon, A. Holmen, "Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition", *Journal of Catalysis* 229, 82 (2005).
- [26] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, K. Otsuka, "Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts", *Journal of Physical Chemistry. B*, 108, 11464 (2004).
- [27] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies", *Applied Catalysis A: General* 252, 363 (2003).
- [28] A. Venugopal, S.N. Kumar, J. Ashok, D.H. Prasad, V.D. Kumari, K.B.S. Prasad, M. Subrahmanyam, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 1782 (2007).
- [29] سمک مکوندی، سید مهدی علوی املشی، "تجزیه کاتالیستی متان بر روی کاتالیزور نیکل بر پایه آلومینا جهت تولید هیدروژن و نانولوله‌های کربنی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، خرداد (۱۳۸۸).
- [30] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.A. Ushakov, "Carbon capacious Ni-Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for high-temperature methane decomposition", *Applied Catalysis A: General* 247, 51 (2003).
- [31] S. Takenaka, Y. Tomikubo, E. Kato, K. Otsuka, "Sequential production of H<sub>2</sub> and CO over supported Ni catalysts", *Fuel* 83, 47 (2004).
- [32] R. M. de Almeida, H. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, G. B. Nuernberg, L. K. Noda, L. F.D. Probst, N. L.V. Carreno, "Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259, 328 (2006).
- [33] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, "Catalytic filamentous carbon as supports for nickel catalysts", *Carbon* 42, 143 (2004).
- [34] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.B. Fenelonov, "Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition", *Catalysis Today* 102–103, 115 (2005).
- [35] I. Suelves, M.J. Lazaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, "Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane", *Catalysis Today* 116, 271 (2006).
- [36] S. Zhan, Y. Tian, Y. Cui, H. Wu, Y. Wang, S. Ye, Y. Chen, "Effect of process conditions on the synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane", *China Particology* 5, 213 (2007).
- [37] L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likhobov, "Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon", *Applied Catalysis A: General* 228, 53 (2002).