

基于铁基催化剂的甲烷裂解制氢研究进展

褚志炜, 李英杰

(山东大学 核科学与能源动力学院, 山东 济南 250061)

摘要: 甲烷裂解制氢技术具有工艺流程简单、无温室气体排放、产物氢气和积碳易于分离等优势。本文系统综述了反应器类型和催化剂种类对甲烷裂解制氢特性的影响,总结了甲烷裂解制氢反应机理和热力学特性。铁基催化剂具有成本低及环境友好等特点,在700~900℃展现出较高的催化甲烷裂解性能,介绍了铁基催化剂甲烷裂解制氢特性,探讨了载体和掺杂改性对铁基催化剂性能的影响。结果表明:Al₂O₃和ZrO₂等具有良好的热稳定性,是铁基催化剂的理想载体;经Ni、Co、Mo、Ce等掺杂改性的铁基催化剂活性更高,甲烷转化率可提高10%~30%。目前,甲烷裂解制氢仍面临催化剂失活和能耗高等问题,因此,解决铁基催化剂再生和低碳供能等问题有望推进甲烷裂解制氢的工业应用。

关键词: 甲烷裂解制氢; 铁基催化剂; 反应机理; 载体; 掺杂改性

中图分类号:TQ116.2 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlge.2025.12.002

[引用本文格式] 褚志炜, 李英杰. 基于铁基催化剂的甲烷裂解制氢研究进展 [J]. 热能动力工程, 2025, 40(12): 20-29. CHU Zhiwei, LI Yingjie. Research progress on hydrogen production from methane decomposition based on iron-based catalysts [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2025, 40(12): 20-29.

Research Progress on Hydrogen Production from Methane Decomposition based on Iron-based Catalysts

CHU Zhiwei, LI Yingjie

(School of Nuclear Science, Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061)

Abstract: The technology of hydrogen production through methane decomposition has the advantages of the simple process flow, no greenhouse gas emissions, and easy separation of hydrogen production and carbon deposits. The influence of reactor types and catalyst types on the characteristics of hydrogen production from methane decomposition was reviewed systematically, and the reaction mechanism and thermodynamic characteristics of hydrogen production from methane decomposition were summarized. Iron-based catalysts have the characteristics of low cost and environmental friendliness, which exhibit high catalytic performance for methane decomposition at 700 to 900 °C. The characteristics of hydrogen production from methane decomposition using iron-based catalysts were introduced. The influence of the support and doping modification on the performance of iron-based catalysts was discussed. The results show that Al₂O₃, ZrO₂ and others have good thermal stability, which are ideal iron-based catalyst supports. Iron-based catalysts modified by doping with Ni, Co, Mo, Ce, etc. exhibit higher activity, and the methane conversion can be increased by 10% to 30%. At present, hydrogen production from methane decomposition still faces problems such as catalyst deactivation and high energy consumption. Therefore, solving issues like the regeneration of iron-based catalysts and low-carbon energy supply is expected to promote the industrial application of hydrogen production from methane decomposition.

Key words: methane decomposition for hydrogen production, iron-based catalyst, reaction mechanism,

support, doping modification

引言

随着全球经济的快速发展和工业化过程的推进, 人类对能源的需求呈显著增长趋势。根据国际能源署(IEA)的统计数据显示, 2023 年全球能源需求达到 642 EJ, 较 2022 年增长约 13 EJ。目前, 化石燃料(包括煤、石油和天然气)仍是全球主要的能源来源^[1]。

然而, 现有化石燃料储量可能难以持续满足日益增长的能源需求。此外, 化石燃料燃烧会产生大量 CO₂ 等温室气体(Greenhouse Gas, GHG), 显著加剧全球变暖^[2]。2023 年, 能源相关 CO₂ 排放量同比增长 1.3%, 达到 37.7 亿 t 的历史峰值, 其中煤炭消费是排放增长的主要驱动因素^[3]。同时, 化石燃料中含有氮、硫等元素, 这些元素会在燃烧过程中转化为 NO_x、SO₂ 等大气污染物, 导致酸雨、光化学烟雾和土壤酸化等环境问题。

清洁能源技术的推广已有效减缓了 CO₂ 排放增长趋势。H₂ 作为一种清洁能源载体, 在能源密集型工业部门(如能源、交通和化工)中展现出巨大的脱碳潜力^[4], 其单位质量热量约为 120~140 MJ/kg, 远高于甲烷的 50.0 MJ/kg、汽油的 44.5 MJ/kg 和柴油的 42.5 MJ/kg 等, 为所有燃料中最高。2023 年, 全球 H₂ 使用量约为 97 Mt, 同比增长 2.5%, 预计到 2050 年将增加到 530 Mt^[4]。

自然界中的氢元素大多以化合物形式存在, 作为能源载体的 H₂ 需人工生产。H₂ 制取技术主要包括气化、电解和热化学过程^[5-6]。目前, 全球 H₂ 生产主要依赖天然气和煤的重整与气化制氢。甲烷水蒸气重整是目前最成熟且应用最广泛的制氢技术, 贡献了全球约一半的氢气产量^[7]。该技术通过甲烷与蒸汽在高温下反应生成 H₂ 和 CO。煤气化制氢是另一种成熟技术, 通过碳氢化合物与蒸汽或 O₂ 反应生成 H₂、CO 和 CO₂。然而, 这些传统制氢技术每年造成约 830 Mt CO₂ 排放。无碳排放的可再生能源逐渐成为研究重点。电解水制氢法利用电能将水分解为 H₂ 和 O₂^[8]。这种方法生成的 H₂ 纯度较高, 当使用可再生能源供电时, 可实现清洁、可持续的 H₂ 生产。然而, 其可扩展性和经济可行性仍需进一步研究。

甲烷分子具有较高的氢碳比(H/C), 这使其成为一种理想的制氢原料。甲烷制氢的技术除了甲烷

水蒸气重整(SMR)外, 主要还包括甲烷部分氧化重整(POM)、甲烷自然重整(ATR)和甲烷裂解(MD)^[9-10]。其中, 甲烷裂解制氢方式因其工艺流程简单、无温室气体排放、且 H₂ 和积碳易分离等优势而受到关注。随着能源转型战略的推进, 特别是碳中和目标的提出, 甲烷制氢技术凭借其工艺成熟、能量转化效率高等优势, 在氢能产业链中起到越来越关键的作用, 利用甲烷制氢的技术路径将在氢能生产方面占据重要地位。

1 甲烷裂解工艺和产物

甲烷裂解反应是将甲烷直接分解为 H₂ 和固体碳, 反应式如式(1)所示:



图 1 展示了两种甲烷裂解制氢的模式^[11-12]。

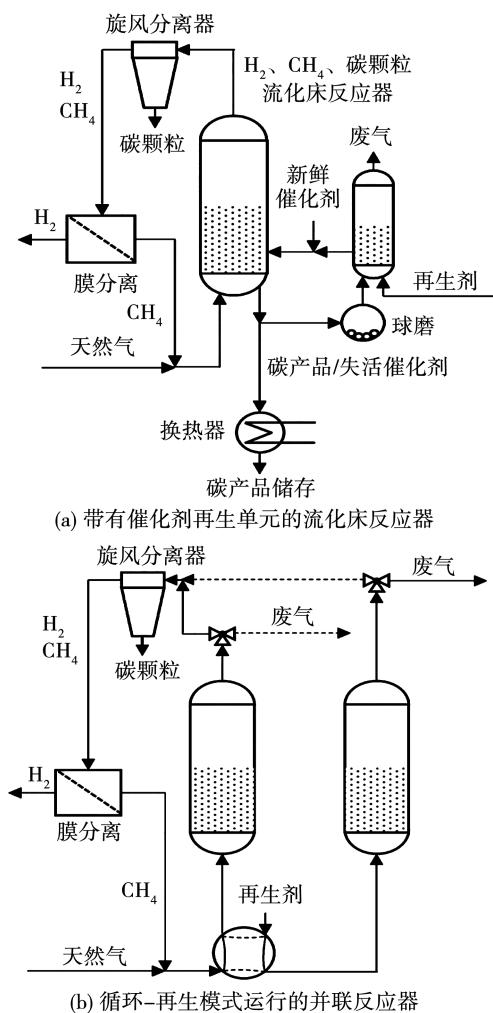


图 1 甲烷催化裂解反应器

Fig. 1 Methane catalytic decomposition reactors

相比于 SMR 技术,甲烷裂解技术省去了水煤气变换反应及 CO_2 分离与储存的需求,操作流程简单,无直接的 CO_2 排放。此外,其副产物固体碳可用于能源存储、水过滤及先进碳材料(如碳纤维、纳米管、石墨烯)的制备^[13]。

甲烷分子具有高对称性及高 C–H 键键能(440 kJ/mol),在无催化剂条件下,需超过 1 300 ℃ 才能使甲烷发生裂解。采用适当催化剂可以使反应温度降低至 500 ℃,同时反应速率与产物产量随温度升高而增加^[14]。为了实现合理的 H_2 产率,催化法的操作温度通常在 600~800 ℃,非催化法的操作

温度超过 1 000 ℃,而等离子体法的操作温度高达 2 000 ℃。

关于甲烷热解的反应机理和动力学及催化剂选择的研究正不断深入,并朝着商业化目标推进。众多学者已提出多种反应器概念并进行研究,包括等离子体反应器、固定床反应器、流化床反应器、单体反应器、液体气泡柱反应器和移动床反应器^[15~17]。然而,目前大部分研究仍停留在实验室阶段。表 1 对比分析了不同反应器的特点。其中,流化床反应器的技术成熟,甲烷转化率和 H_2 产率较高,被认为是目前甲烷热解的最佳反应器。

表 1 甲烷催化裂解反应器比较^[15~17]

Tab. 1 Comparison of methane catalytic decomposition in different reactors^[15~17]

反应器类型	甲烷转化率/%	能耗特点	优势	工业化难点
固定床	50~80	中	装置简单,易于操作和维修	热量分布不均匀,传热效率低,易积碳堵塞
流化床	70~90	高	适用于连续规模化生产,传质传热性能好	气体循环能耗高,催化剂易磨损
移动床	>80	中	甲烷转化率高,适用于连续生产	结构复杂,建设成本高
等离子体反应器	40~90	高	甲烷转化率高,能量利用率高	能耗高,生成乙炔、乙烯等副产物
熔融金属反应器	>90	高	甲烷转化率高,积碳易分离	需要大量热能使金属保持熔融状态,导致能源浪费

甲烷裂解催化剂主要分为金属基、碳基和熔融介质 3 类。金属基催化剂主要以过渡金属镍(Ni)、铁(Fe)和钴(Co)为代表^[18]。由于 d 轨道电子的活性较强,这些催化剂广泛用于甲烷裂解,其活性顺序为 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ 。然而,Ni 催化剂在高温下容易发生烧结,且易积碳影响,导致快速失活;Co 催化剂催化性能优异,但毒性限制其大规模应用。此外,使用 Ni 和 Co 催化剂时,产生的碳副产物可能含有金属残留,且这些催化剂的成本较高。相比之下,Fe 基催化剂具有耐热性高、成本低且环境友好等特点。Fe 可提高碳扩散速率,延长催化剂寿命。然而,Fe 的催化活性逊色于 Ni 和 Co,且积碳引发的催化剂失活问题依然存在^[19]。碳基催化剂具有耐高温、成本低、无毒、耐杂质(如硫化物)等理想催化剂特征,但其活性远低于金属催化剂^[20]。熔融介质催化剂包括金属(如钛、铅、锡)、双金属(如 Ni–Bi、Cu–Bi)以及盐类(如 KBr 、 NaBr 、 NaCl 、 NaF 、 MnCl_2 、 KCl)^[21~24],均展现出良好催化性能。反应过程中,甲烷进入充满熔融介质的气泡柱反应器环境,与催化剂接触后形成气泡。甲烷裂解反应发生在气泡表面或气体与熔融介质的相界面,生成的氢气气泡膨胀并加速上升,最终

破裂释放氢气和未反应的甲烷,而固体碳与熔融介质分离并浮于熔融介质表面^[25]。熔融介质与气体的高效热传递可以促进气泡形成,并抑制碳沉积。然而,为使催化剂保持熔融状态,需要较高的能耗。

在甲烷裂解反应中,会生成具有高商业价值的碳产物,其结构、形貌和纯度因具体反应条件和催化剂而存在显著差异^[17]。图 2 展示了催化剂类型与反应温度对碳产物的影响^[26]。可以看到,采用金属催化剂生成的碳副产物主要为碳纳米管(CNTs)和碳纤维(CNFs),其中采用 Ni 基催化剂倾向于生成多壁碳纳米管(MWCNTs)和碳纤维,采用 Co 基催化剂和 Fe 基催化剂均倾向于生成碳纳米管,而采用碳基催化剂或无催化剂裂解甲烷的碳副产物以类石墨碳或炭黑为主。

虽然采用碳基催化剂成本较低,且生成的碳产物无需与催化剂分离,但其活性衰减快,且碳副产物商业价值较低。使用金属催化剂时,生成的碳纤维和纳米管具有更高的商业价值,然而碳副产物常含催化剂残留或其他杂质,需要采用分离和纯化技术以提高其可用性。酸浸、热处理、磁分离和溶剂提取

能够有效去除碳产物中的杂质, 从而提高其纯度^[27~28]。纯化后的碳产物具备高表面积和优异的导电性, 在能源存储、材料科学和环境技术等领域具有广泛应用潜力。

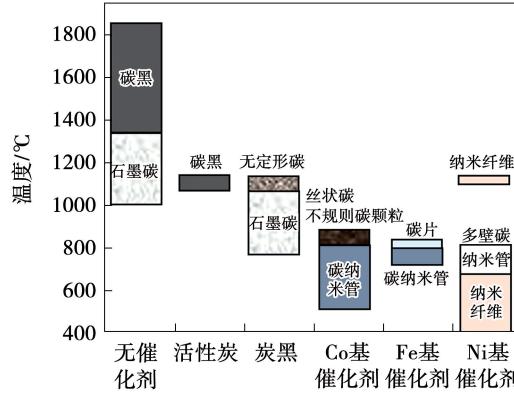


图 2 催化剂及温度对甲烷催化裂解碳产物
催化剂的影响

Fig. 2 Effect of catalyst and temperature on the morphology of carbon products from methane catalytic decomposition

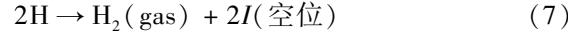
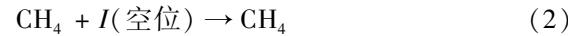
将甲烷裂解技术推广至商业化氢气生产规模还需要面对诸多挑战:(1) 需确保反应过程中足够的热量供应, 以在单位时间和反应器空间内获得合理的氢气产量, 进而提高反应效率;(2) 需收集和处理催化剂表面和反应器内部的固体碳沉积, 以实现固体碳的商业化应用;(3) 目前的实验以甲烷为原料, 若使用天然气为原料, 则需考虑其中硫化物等其他气体成分对反应效率和产物氢气纯度的影响。

2 甲烷催化裂解制氢的研究进展

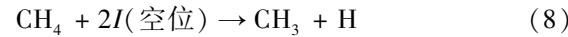
2.1 甲烷催化裂解制氢反应机理

甲烷催化裂解的研究可追溯至 20 世纪初。Slater^[29]测试了多种材料(SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、木炭、石墨、 SiC 、 Fe 、 Cu)的甲烷裂解性能, 发现 Fe 和木炭的催化效果最佳。之后, 研究重点逐步转向甲烷裂解的反应机理, 甲烷催化裂解与甲烷非催化裂解的反应机理存在差异^[30]。甲烷非催化裂解通常遵循甲基自由基(CH_3)介导的链式反应机理, 即 CH_4 先分解为甲基自由基(CH_3)和氢原子(H), 随后是中间产物(如 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_2H_2)的形成和消耗。甲烷催化裂解也同样涉及到 CH_4 解离, 但后续反应主要为发生在催化剂表面的甲基逐步脱氢步骤。目前, 关于甲烷催化裂解机理仍未有统一定论, 争议主要围绕非解离吸附机理和解离吸附机理。

非解离吸附机理由 Grabke^[31]首次提出, 认为甲烷首先吸附在催化剂表面, 该阶段不发生 C-H 键的断裂, 吸附完成后甲烷会经历逐步脱氢过程, 最终释放氢气。该机理如式(2)~式(7)所示:



解离与非解离模型步骤相似, 关键区别在于初始反应。解离模型假设 CH_4 在吸附至活性位点的同时发生 C-H 键断裂, 生成吸附 CH_3 和 H, 如式(8)所示^[32]:



而非解离模型认为甲烷首先吸附, 随后再发生解离。后续的解离模型的步骤与式(4)~(7)一致。

碳沉积机理同样是研究重点, 相关研究涉及甲烷催化裂解过程中碳结构的生长速率、形貌和类型(如纳米纤维和纳米管)。研究表明, 碳元素通过金属催化剂扩散, 其生长方式取决于操作条件与材料的相互作用, 主要可分为两种机理:(a) 强金属-载体相互作用导致基底生长: 碳在催化剂表面沉积, 并从金属基底向上生长^[33];(b) 弱金属-载体相互作用导致尖端生长: 催化剂部分或完全脱离载体(或在无载体条件下从块体脱离), 碳从金属颗粒尖端生长, 并将金属颗粒向上抬升^[34]。甲烷溶化裂解中两种积碳沉积机理如图 3 所示。

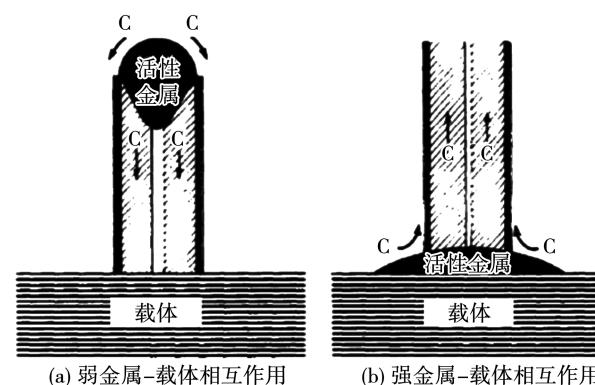


图 3 甲烷催化裂解中的两种碳沉积机理^[35]

Fig. 3 Two carbon deposition mechanisms in methane catalytic decomposition^[35]

2.2 甲烷催化裂解制氢反应热力学分析

甲烷裂解反应所需的温度与 SMR 相近,通常在 500~1 200 ℃之间。作为吸热反应,较高温度有助于甲烷裂解的顺利进行。除温度外,压力也对反应结果有显著影响。Pangestu 等人^[36]采用吉布斯反应器对甲烷裂解反应的平衡条件进行模拟及敏感性分析,结果表明,甲烷转化率和反应速率均随温度升高而加快,高温为甲烷分子提供了更多的动能,使其被快速激活,促进 C-H 键断裂。甲烷裂解的反应速率与压力呈负相关。根据勒夏特列原理,提高反应的压力将推动化学反应平衡向反应物方向移动。高压力抑制正向反应,降低甲烷向氢气和固体碳的转化率。Jabbour 等人^[37]通过对甲烷裂解过程进行热力学模拟发现,压力从 0.1 MPa 升至 2 MPa 将导致产物收率下降。由于甲烷分解是体积膨胀反应,因此压力升高会使平衡从产物端向反应物端移动。理论计算表明,在 0.1 MPa 和 800 ℃条件下,甲烷转化率达到 90%~95%。在此条件下,该工艺可实现最大氢气产量。工业化运行需在较高压力下进行,则应将温度提高至 900~1 000 ℃,以补偿压力升高对甲烷转化的不利影响。

除了对反应本身的影响,温度和压力还会影响催化剂的性能。高温会使催化剂更快失活,例如,镍基催化剂在 600 ℃以上会因固体碳沉积而迅速失活^[18]。相较之下,提高压力有助于延长催化剂寿命。反应压力升高将提高氢气分压,从而增强下游输送效率,并减少催化剂表面的固体碳沉积^[38]。Popov 等人^[39]研究表明,在 600 ℃条件下,压力从 0.1 MPa 增至 1 MPa,氢气产率由 26 mol/g 提升到 40 mol/g,并可将 Ni-Cu 催化剂寿命由 17 h 延长至 40 h。温度与压力的优化平衡对甲烷裂解的高效运行至关重要,合理调控温度与压力可提升氢气产量与催化剂稳定性,延长催化剂寿命,并提高氢气输送效率。

3 基于铁基催化剂的甲烷裂解制氢

3.1 铁基催化剂催化甲烷裂解制氢特性

甲烷催化裂解技术的核心挑战在于开发高效、稳定且低成本的催化剂。在各类催化剂中,铁基催化剂因其独特的优势脱颖而出。相较其他金属催化剂,铁基催化剂以其低廉的成本和丰富的储量更具工

业化应用潜力。使用铁基催化剂催化甲烷分解生产 1 mol 氢气的成本为 0.09 \$(单位质量的催化剂产氢量为 0.29 mol),镍基催化剂的成本为 0.89 \$,贵金属(钯、铂、铑等)催化剂成本通常超过 300 \$^[40~44]。另外,来自自然矿石、工业原料、副产品或废弃物的高含铁低成本甚至无成本材料也可作为铁基催化剂或前驱体。在催化性能方面,铁活性中心对甲烷分子的吸附活化能力优异,能够有效降低反应活化能,其特有的碳溶解-析出机制不仅促进氢气的生成,还能诱导高附加值碳材料的形成。另外,铁基还具备无毒无害的环境友好属性。

图 4 展示了 850 ℃条件下铁基催化剂催化甲烷裂解制氢特性^[44]。图中 $Fe_xMg_yAl_z$ 表示催化条件下 Fe, Mg 和 Al 的摩尔比为 $x:y:z$ 。

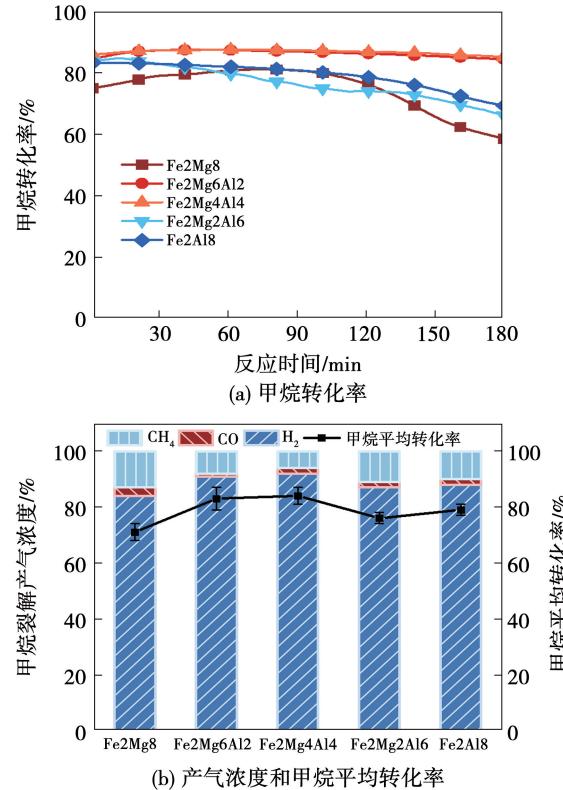


图 4 铁基催化剂催化甲烷裂解制氢特性
Fig. 4 Characteristics of iron-based catalysts for hydrogen production through methane decomposition

由图 4 可知,铁基催化剂的甲烷转化率随着反应时间呈现先上升后降低的趋势。Fe2Mg8 (催化剂中 Fe: Mg 的摩尔比为 2: 8) 的甲烷转化率在 0~70 min 从 74% 上升至 81%, 这是因为在甲烷裂解反应中, α -Fe 单质是催化甲烷裂解的活性成分, 在甲

烷裂解的初始阶段, 铁基催化剂中部分未被预先还原的 Fe 先被甲烷还原, Fe 价态经历 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 的转变, 在催化剂表面生成 Fe^0 金属团簇作为催化活性位点^[45]。随着 Fe^0 位点的增多甲烷转化率和氢气产量上升。然而随着反应的进行, 甲烷裂解产生的积碳会覆盖金属活性位点并堵塞催化剂的孔道, 导致催化剂活性与传质效率同步衰减, 甲烷转化率和氢气产量因而降低, 在反应进行 180 min 后甲烷转化率降低至 58%。图 4 中 5 种铁基催化剂催化甲烷裂解产生的氢气浓度均超过 80%。此外, 由于甲烷对铁基催化剂的还原作用, 在甲烷裂解的初期产生少量 CO。

为了解决催化剂失活问题, 研究者提出了多种提高铁基催化剂抗失活性能的改性策略, 包括制备方法优化、金属–载体相互作用调控、微量元素掺杂等^[46]。具体而言, 合成方法显著影响金属分散度和抗积碳性能。适度的金属–载体相互作用既能稳定活性金属位点, 又能促进金属–载体界面处的积碳消除, 但过强的金属–载体相互作用可能导致金属离子还原性降低, 或在极高还原温度下引发金属颗粒团聚^[44]。通过构建有序多孔或分级结构载体, 可有效锚定金属颗粒并抑制积碳形成。掺杂微量元素调控氧缺陷可显著提升晶格氧迁移率, 促进甲烷活化^[18]。此外, 掺杂金属组分产生的电子协同效应可维持活性位点的金属态稳定性, 提升催化剂的抗失活能力^[37]。Chu 等人^[33]探究了反应温度和空速对 Fe/CaO 催化剂催化甲烷裂解的影响。不同因素对 Fe/CaO 催化剂性能的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 甲烷裂解反应是一个吸热反应, 温度升高有利于提升甲烷转化率, 但是过高的温度(900 ℃以上)会造成铁基催化剂的烧结, 进而降低甲烷转化率。空速会影响甲烷在反应器内的滞留时间, 当空速小于 2 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 时, 甲烷在反应器内的滞留时间充足, 甲烷转化率超过 80%。依据勒夏特列原理, 当甲烷的压力从 0.5 MPa 提升到 1 MPa 时, 甲烷的转化率降低, 催化剂使用寿命缩短^[47]。表 2 总结了一些关于铁基催化剂用于甲烷裂解制氢的研究。铁基催化剂在 700 ~ 900 ℃展现出催化活性。由于载体、制备方法、反应条件等不同, 而导致了铁基催化剂的甲烷转化率各不相同。

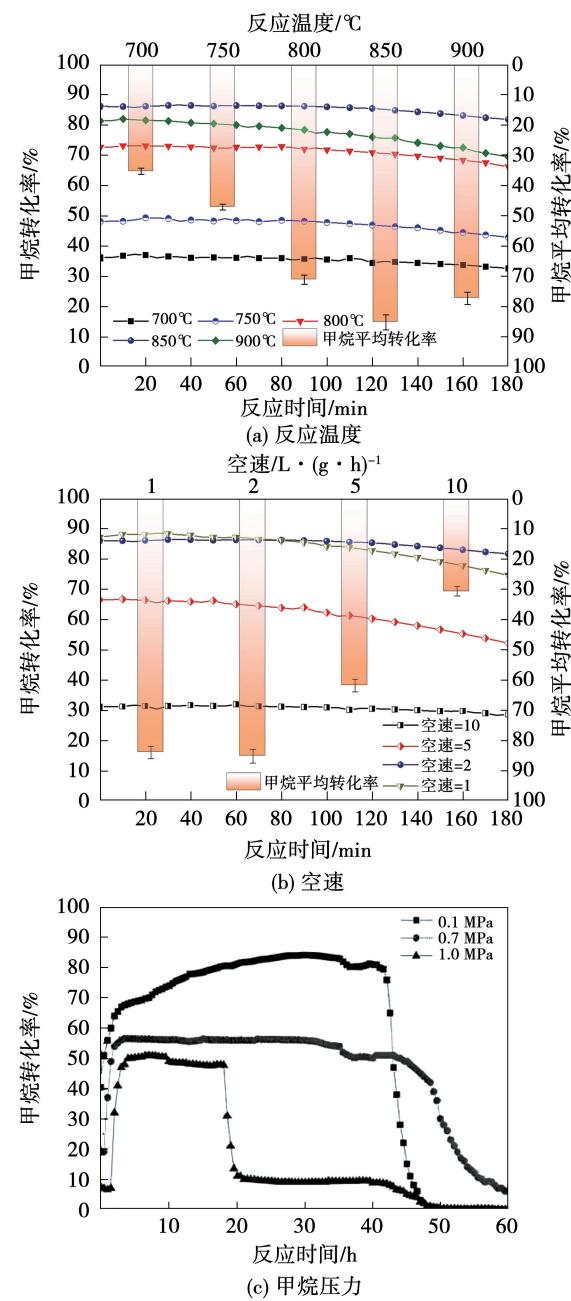


图 5 不同因素对 Fe/CaO 催化剂性能的影响^[33,4]

Fig. 5 Effects of different factors on the performance of Fe/CaO catalyst^[33,4]

表 2 用于甲烷裂解制氢的铁基催化剂对比

Tab. 2 Comparison of iron-based catalysts for hydrogen production from methane decomposition

催化剂	制备方法	反应条件	甲烷转化率/%	文献
Fe/MgO	浸渍	700 ℃, 6 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$	45	[48]
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	熔融	700 ℃, 6 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$	18	[49]
Fe/SiO_2	浸渍	900 ℃, 1.8 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$	22	[50]
Fe/MgO	浸渍	800 ℃, 15 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{h})$	25	[40]

3.2 铁基催化剂载体

催化剂载体具有高比表面积、优异的耐积碳性、热稳定性和机械强度等优点,在提高催化活性和金属-载体相互作用中发挥着重要作用。目前,已有研究报道了 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等载体上负载 Fe 基催化剂的催化性能^[51-52]。图 6 分析了不同铁基催化剂的载体对催化剂性能的影响^[53-55]。由图 6 可知,当使用 Al_2O_3 和 WO_3-ZrO_2 作为载体时,甲烷转化率均高于 65%,表明合适的载体可以增强铁基催化剂的稳定性,并促进活性金属在载体表面的分布,进而提升催化剂的催化活性。

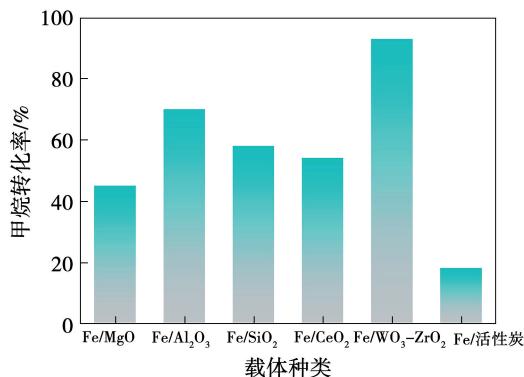


图 6 铁基催化剂载体对初始甲烷转化率的影响^[53-55]

Fig. 6 Effect of iron-based catalyst supports on the initial methane conversion^[53-55]

Zhou 等人^[50]采用浸渍法制备了 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、MCM-41、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 NaY 、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 MgSiO_3 负载质量百分比为 20% Fe 的催化剂,结果表明, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组合催化剂表现出最佳的甲烷催化裂解性能。 Al_2O_3 作为载体可以抑制 Fe 晶粒的长大,增加表面 Fe^0 的暴露,从而促进甲烷裂解反应进行。Wang 等人^[55]发现 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂因具有较强金属-载体相互作用,可有效防止金属团聚,从而提高甲烷转化率及积碳的石墨化程度。Pudukudy 等人^[53]采用共沉淀法制备了 Fe/CeO_2 和 $\text{Fe}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂,研究发现, Fe/CeO_2 催化剂中 Fe 纳米颗粒在 CeO_2 载体上分散均匀,反应过程中表面保持稳定;而 $\text{Fe}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂的稳定性较差,可能与甲烷裂解过程中沉积碳包覆催化剂颗粒导致活性位点封闭有关。Siriwardane 等人^[56]利用湿团聚法制备了铝土矿负载的铁基催化剂,流化床中的试验结果显示,该

催化剂在 160 h 内甲烷转化率保持在 80% 以上。

此外,还有学者提出利用金属网^[57]、微球^[17]等结构化载体以抑制催化剂颗粒团聚,同时实现碳产物的分离。Liu 等人^[57]采用球磨-涂覆法制备了一种新型铁质金属网负载催化剂 $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /铁网。该催化剂在 600 °C 下初始氢气产率达 53%,且在反应进行 500 min 后的失活率仅为 3.2%。Keller 等人^[17]采用干式涂布技术将 Fe_2O_3 负载于致密 ZrO_2 微球表面,并在流化床反应器中测试其催化性能。同时还开发了温和氧化结合磁性分离的载体再生工艺,实现了 ZrO_2 微球的回收与重复利用。

3.3 铁基催化剂改性

掺杂改性也可提升铁基催化剂的反应活性(甲烷转化率提升 10% ~ 30%)和稳定性^[58]。在铁基催化剂中,掺杂物可分为金属单质和金属氧化物两类。掺杂 Ni 、 Co 、 Mo 、 Pd 等,虽然这些元素的前驱体为金属氧化物,但是还原后会与 Fe 形成合金^[58-61]。图 7 展示了 Ni 和 Co 掺杂改性对铁基催化剂性能的促进作用^[59]。由图 7 可知,掺杂 Ni 和 Co 后,采用浸渍法制备的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的甲烷转化率明显提升,当 Co 掺杂量为 15% 时,甲烷转化率从 56% 提高到 66% (反应温度为 700 °C、空速为 5 L/(g·h))。

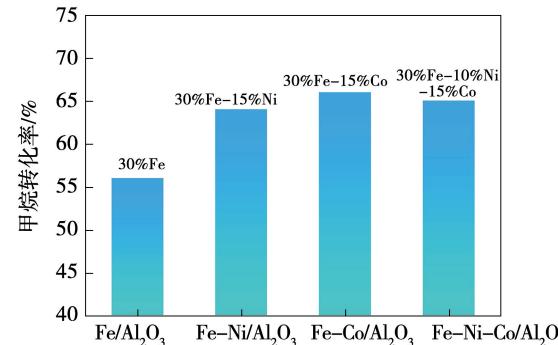


图 7 Ni 和 Co 掺杂改性对 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响^[59]

Fig. 7 Effect of Ni and Co doping modification on the performance of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst^[59]

Torres 等人^[60]制备并测试了 $\text{Fe}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,反应过程中, Fe_3C 的生成会抑制碳纳米管的生长,而 Co 的掺入抑制了 Fe_3C 的生成并促进了碳的扩散,从而提高了碳纳米管的生长速率和质量。Shah 等人^[62]使用 X 射线吸收精细结构(XAFS)和

莫斯鲍尔 (Mössbauer) 光谱分析了 0.5% M/4.5% Fe/Al₂O₃ (M = Ni, Mo, Pd) 催化剂在原始、预还原及反应后状态下的结构与组成,研究表明,添加金属助剂可增强催化剂的可还原性,其效果依次为:Fe < Fe - Mo < Fe - Ni < Fe - Pd。助剂与 Fe 以合金形式存在于载体表面,构成甲烷裂解的活性位点。甲烷脱氢过程中生成的碳纳米管从 Fe - M - C 合金颗粒表面生长后脱落,有效防止因积碳引起的催化剂失活。

掺杂 Ce, La, W 等,在还原前后均以金属氧化物形态存在于催化剂中^[63]。Bayazed 等人^[52]探讨了掺杂 Y₂O₃, MgO, SiO₂ 和 TiO₂ 对 Fe/ZrO₂ 催化性能的影响,结果表明,加入 SiO₂, TiO₂ 和 Y₂O₃ 可增大了催化剂比表面积和孔容,而 MgO 则对其产生负面影响,导致比表面积下降。其中掺杂 TiO₂ 的 Fe/ZrO₂ 催化剂表现最佳,在 180 min 的反应时间内,甲烷的最大转化率从 60.5% 提升至 81.3%,碳产物主要为直径各异、石墨化程度高的碳纳米管。Al - Fatesh 等人^[54]采用湿浸渍法制备了掺杂 La₂O₃ 和 WO₃ 的 Fe/ZrO₂ 催化剂,在 800 °C 下,Fe/WO₃ - ZrO₂ 催化剂展现出最佳催化性能,该催化剂的金属 - 载体相互作用更强,这与其优异稳定性密切相关。

4 结 论

氢气作为一种是理想的无碳清洁能源载体,具有能量密度高、利用过程无污染的优势,在能源和化工产业中展现出广阔的应用潜力。甲烷作为一种高氢碳比的物质,是理想的制氢原料,甲烷裂解制氢技术具备操作流程简单、无 CO₂ 排放、一步产氢、氢气和积碳易分离的优势,其副产物固体碳也可用于制备高附加值碳材料。

本文针对甲烷裂解技术,系统介绍了甲烷裂解反应器、常用的催化剂、碳产物结构和甲烷裂解制氢反应机理,总结了甲烷催化裂解工艺和现存问题。在甲烷催化裂解过程中,铁基催化剂具备成本低和无毒无害的特性,在 700 ~ 900 °C 展现出优异的催化活性。铁基催化剂的载体对于催化剂活性和稳定性具有重要影响,Al₂O₃ 和 ZrO₂ 等凭借高比表面积和优异的热稳定性,成为铁基催化剂的良好载体。另外,通过掺杂改性也可提升铁基催化剂的催化活性,Ni, Co, Mo, Ce 等掺杂改性对铁基催化剂的催化活性均展现了不同程度的促进作用,使甲烷转化率提升

10% ~ 30%。目前,甲烷裂解制氢技术还面临催化剂积碳失活和能耗高等问题。

随着甲烷催化裂解制氢技术研究的不断深入,开发高活性、高稳定的铁基催化剂是关键。设计合理的催化剂再生工艺,实现催化剂循环利用,有利于进一步降低成本。同时,优化反应工况、开发高效反应器以及采用低碳供能等可有效解决甲烷裂解制氢的能耗问题。此外,进一步开发利用分离得到碳材料,对于推动甲烷催化裂解工艺工业化应用具有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] RAMEZANI R, FELICE L D, GALLUCCI F. A review of chemical looping reforming technologies for hydrogen production: Recent advances and future challenges [J]. Journal of Physics: Energy, 2023, 5(2): 024010.
- [2] SHARMA S, GHOSHAL S K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 43: 1151 - 1158.
- [3] 姚 悅, 吕昊东, 彭雪婷, 等. 全球碳管理发展态势与技术前沿进展 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 32 - 40.
YAO Yue, LYU Haodong, PENG Xueting, et al. Development trends and technological frontiers of global carbon management [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 32 - 40.
- [4] YAN X, DUAN C, YU S, et al. Recent advances on CO₂ reduction reactions using single-atom catalysts [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 190: 114086.
- [5] 肖 申, 于鹏峰, 葛志伟, 等. 基于生物质气化耦合发电的气化特性实践研究 [J]. 热能动力工程, 2019, 34(12): 142 - 148.
XIAO Shen, YU Pengfeng, GE Zhiwei, et al. An experimental study on gasification characteristic based on the biomass gasification coupling power generation project [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2019, 34(12): 142 - 148.
- [6] AMORETTI M, AMSLER C, BONOMI G, et al. Production and detection of cold antihydrogen atoms [J]. Nature, 2002, 419(6906): 456 - 459.
- [7] ABDIN Z, ZAFARANLOO A, RAFIEE A, et al. Hydrogen as an energy vector [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 120: 109620.
- [8] ORUC O, DINCIER I. Assessing the potential of thermo-chemical water splitting cycles: A bridge towards clean and sustainable hydrogen generation [J]. Fuel, 2021, 286: 119325.
- [9] IGHALO J O, AMAMA P B. Recent advances in the catalysis of steam reforming of methane (SRM) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51: 688 - 700.
- [10] MASSARWEH O, AL-KHUAZAI M, AL-SHAFI M, et al. Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2023, 70:

102438.

- [11] MURADOV N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(11): 1165–1175.
- [12] CHOUDHARY V R, BANERJEE S, RAJPUT A M. Continuous production of H₂ at low temperature from methane decomposition over Ni-containing catalyst followed by gasification by steam of the carbon on the catalyst in two parallel reactors operated in cyclic manner [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198(1): 136–141.
- [13] TONG S, MIAO B, ZHANG L, et al. Decarbonizing natural gas: A review of catalytic decomposition and carbon formation mechanisms [J]. *Energies*, 2022, 15(7): 2573.
- [14] GEISSLER T, ABÁNADES A, HEINZEL A, et al. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 192–200.
- [15] GAUTIER M, ROHANI V, FULCHERI L. Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(47): 28140–28156.
- [16] KO D H, KANG S C, LEE C W, et al. Effects of support porosity of Co-Mo/MgO catalyst on methane catalytic decomposition for carbon and hydrogen production [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 112: 162–170.
- [17] KELLER M, SHARMA A. Hydrogen production via methane cracking on dry-coated Fe/ZrO₂ with support recycle in a fluidized bed process [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(1): 847–855.
- [18] SUN J, TU R, XU Y, et al. Machine learning aided design of single-atom alloy catalysts for methane cracking [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 6036.
- [19] QIAN J X, CHEN T W, ENAKONDA L R, et al. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 7981–8001.
- [20] FAN Z, WENG W, ZHOU J, et al. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 415–430.
- [21] UPHAM D C, AGARWAL V, KHECHFE A, et al. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon [J]. *Science*, 2017, 358(6365): 917–921.
- [22] PALMER C, TARAZKAR M, KRISTOFFERSEN H H, et al. Methane pyrolysis with a molten Cu-Bi alloy catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8337–8345.
- [23] KANG D, RAHIMI N, GORDON M J, et al. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 659–666.
- [24] RAHIMI N, KANG D, GELINAS J, et al. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts [J]. *Carbon*, 2019, 151: 181–191.
- [25] ABÁNADES A, RUBBIA C, SALMIERI D. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(20): 8491–8496.
- [26] KEIPI T, TOLVANEN K E S, TOLVANEN H, et al. Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 126: 923–934.
- [27] WAHEED Q M K, WILLIAMS P T. Hydrogen production from high temperature pyrolysis/steam reforming of waste biomass: rice husk, sugar cane bagasse, and wheat straw [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 6695–6704.
- [28] INABA M, KURAMOTO K, SONEDA Y. Production of hydrogen and solid carbon by methane decomposition under pressurized conditions using a rotary reactor and purification of yielded hydrogen by hydrogen separation membrane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(10): 4306–4316.
- [29] SLATER W E. XV.—The influence of different surfaces on the decomposition of methane [J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1916, 109: 160–164.
- [30] ROSCOE J M, THOMPSON M J. Thermal decomposition of methane: Autocatalysis [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1985, 17(9): 967–990.
- [31] GRABKE H J. Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in CH₄–H₂ [J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1(10): 2972–2975.
- [32] SANYAL A, MALALASEKERA W, BANDULASENA H, et al. Review of the production of turquoise hydrogen from methane catalytic decomposition: Optimising reactors for sustainable hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 72: 694–715.
- [33] CHU Z, ZHANG J, ZHAO W, et al. H₂ and carbon production from CH₄ decomposition and regeneration based on Fe/CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst looping cycles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497(1): 154599.
- [34] MUHAMMAD A F S, AWAD A, SAIDUR R, et al. Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: Admixture with hydrocarbon [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41): 18713–18734.
- [35] BAKER R T K. Catalytic growth of carbon filaments [J]. *Carbon*, 1989, 27(3): 315–323.
- [36] PANGESTU M R G, MALAIBARI Z, MUHAMMAD A, et al. Comprehensive review on methane pyrolysis for sustainable hydrogen production [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(15): 13514–13538.
- [37] JABBOUR K, EL HASSAN N, ARABI M, et al. A thermodynamic methodology toward an optimized methane decomposition process for enhanced hydrogen production and low carbon accumulation: Effect of non-hydrocarbon co-feeds [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 188: 50–68.
- [38] MSHEIK M, RODAT S, ABANADES S. Methane cracking for hy-

- drogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis [J]. *Energies*, 2021, 14(11): 3107.
- [39] POPOV M V, BANNOV A G, BRESTER A E, et al. Effect of temperature and pressure on conversion of methane and lifetime of the catalyst in the catalytic decomposition of methane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, 93(7): 954–959.
- [40] PINILLA J L, UTRILLA R, KARN R K, et al. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(13): 7832–7843.
- [41] ANJANEYULU C, NARESH G, KUMAR V V, et al. Influence of rare earth (La, Pr, Nd, Gd, and Sm) metals on the methane decomposition activity of Ni-Al catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1298–1305.
- [42] LU Z, ENAKONDA L R, SHENG L, et al. Iron ore catalysts for methane decomposition to make CO_x free hydrogen and carbon nano material [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 87: 54–63.
- [43] ALLAEDINI G, TASIRIN S M, AMINAYI P, et al. Bulk production of bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes via catalytic decomposition of methane over tri-metallic Ni-Co-Fe catalyst [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 116: 385–396.
- [44] ZHAO W, LI Y, CHU Z, et al. Spinel-supported Fe-based catalysts for H_2 production via catalytic methane decomposition: Experimental and theoretical studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505(1): 159051.
- [45] BAYAT N, REZAEI M, MESHKANI F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/ Al_2O_3 catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(12): 5494–5503.
- [46] GAO X, WEN Y, TAN R, et al. A review of catalyst modifications for a highly active and stable hydrogen production from methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(16): 6204–6232.
- [47] 王亚琼. 甲烷催化裂解制备氢气及纳米碳材料 [D]. 太原:太原理工大学, 2014.
- WANG Yaqiong. Production of hydrogen and nanocarbon via methane catalytic cracking [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [48] AHMED E A, MOHAMED S, ATEYYA A, et al. Catalytic decomposition of natural gas to CO/CO_2 -free hydrogen production and carbon nanomaterials using MgO -supported monometallic iron family catalysts [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2014, 202(2): 163–174.
- [49] TORRES D, LIOBET D S, PINILLA J L, et al. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(4): 367–373.
- [50] ZHOU L, ENAKONDA R L, HARB M, et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 208: 44–59.
- [51] WANG I W, KUTTERI D A, GAO B, et al. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and CO_x -free H_2 over transition-metal catalysts [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(1): 197–205.
- [52] BAYAZED M, FAKEEHA A H, IBRAHIM A A, et al. Methane decomposition to hydrogen over zirconia-supported Fe catalysts—effects of the modified support [J]. *ChemistryOpen*, 2023, 12(9): e202300112.
- [53] PUDUKUDY M, YAAKOB Z, JIA Q, et al. Catalytic decomposition of methane over rare earth metal (Ce and La) oxides supported iron catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 236–248.
- [54] AL-FATESH A S, KASIM S O, IBRAHIM A A, et al. Catalytic methane decomposition over ZrO_2 supported iron catalysts: Effect of WO_3 and La_2O_3 addition on catalytic activity and stability [J]. *Renewable Energy*, 2020, 155: 969–978.
- [55] WANG J, JIN L, LI Y, et al. Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(39): 11021–11027.
- [56] SIRIWARDANE R, RILEY J, ATALLAH C, et al. Investigation of methane and ethane pyrolysis with highly active and durable iron-alumina catalyst to produce hydrogen and valuable nano carbons: Continuous fluidized bed tests and reaction rate analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(38): 14210–14225.
- [57] LIU Q, WU P, HE J, et al. $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /Fe-frame catalyst for CO_x -free hydrogen evolution from catalytic decomposition of methane: Performance and kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 133366.
- [58] AL-FATESH A S, FAKEEHA A H, KHAN W U, et al. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi- and tri-metallic catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 22932–22940.
- [59] TORRES D, PINILLA J L, SUELVES I. Cobalt doping of $\alpha\text{-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19313–19323.
- [60] PUNNOOSE A, SHAH N, HUFFMAN G P, et al. X-ray diffraction and electron magnetic resonance studies of $\text{M}/\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni, Mo and Pd}$) catalysts for CH_4 to H_2 conversion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 83(1): 263–273.
- [61] SHAH N, PATTANAIK S, HUGGINS F E, et al. XAFS and Mössbauer spectroscopy characterization of supported binary catalysts for nonoxidative dehydrogenation of methane [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 83(1): 163–173.
- [62] AL-FATESH A S, AMIN A, IBRAHIM A A, et al. Effect of Ce and Co addition to $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for catalytic methane decomposition [J]. *Catalysts*, 2016, 6(3): 40.