

熔融金属法天然气制氢金属催化剂 筛选技术研究

宋鹏飞^{1*}, 祝晓琳², 聂锁府¹, 侯建国¹, 王秀林¹, 张瑜¹
(1. 中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028;
2. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266400)

摘要:本文介绍了熔融金属法天然气无碳化制氢技术及其双金属催化剂的筛选评价实验。分析了不同双金属组合(Ni-Sn、Cu-Sn、Ni-Bi、Cu-Bi)对甲烷裂解活化能及转化率的影响规律。实验室小试评价结果表明,双金属催化剂显著提升催化活性,其中Ni_{0.25}Bi_{0.75}在1100°C时甲烷转化率达92%,活化能低至109 kJ/mol,且50 h测试显示稳定性良好。目前,该技术仍面临高温高能耗、碳产品金属夹带及反应器工程化等挑战。未来需优化催化剂低温活性、开发高效碳分离工艺并突破反应器材料瓶颈,开展中试示范,推动工程化应用。

关键词:熔融金属;甲烷裂解;制氢;双金属催化剂;无碳化

中图分类号:TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0075-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.014

Research on screening technology of metal catalysts for hydrogen production from natural gas via molten metal method

SONG Peng-fei^{1*}, ZHU Xiao-lin², NIE Suo-fu¹, HOU Jian-guo¹, WANG Xiu-lin¹, ZHANG Yu¹

(1. CNOOC Gas & Power Technology R&D Center, Beijing 100028, China;

2. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266400, China)

Abstract: This paper introduces the molten metal process for carbon-free hydrogen production from natural gas and the screening experiments for bimetallic catalysts. The effects of different bimetallic combinations (Ni-Sn, Cu-Sn, Ni-Bi, Cu-Bi) on the activation energy and conversion rate of methane cracking were analyzed. Laboratory-scale evaluation results showed that bimetallic catalysts significantly enhanced catalytic activity, with Ni_{0.25}Bi_{0.75} achieving a methane conversion rate of 92% at 1100°C and an activation energy as low as 109 kJ/mol, while demonstrating good stability over a 50-hour test. Currently, the technology still faces challenges such as high temperature and energy consumption, carbon product contamination with metal, and reactor engineering. Future efforts should focus on optimizing the low-temperature activity of catalysts, developing efficient carbon separation processes, overcoming reactor material limitations, conducting pilot-scale demonstrations, and promoting its engineering application.

Key words: molten metal; methane cracking; hydrogen production; bimetallic catalyst; carbon-free

近年来,在全球能源结构转型和“双碳”目标推动下,氢能作为清洁能源的重要载体,正迎来快速发展。国际能源署(IEA)预测,到2050年氢能将占全球能源消费的12%~15%^[1];中国氢能联盟预测,2030年我国氢气年需求量将达到3.715亿t,占终端能源消费的5%;到2060年,这一数字将增至1.3亿t,占比提升至20%^[2]。氢能对我国能源转型和双碳目标实现具有重要意义。我国氢能产业正从试点探索逐步进入有序破局的新阶段,初步呈现多元主体、协同创新、集群发展的氢能产业生态^[3],正在深度重构我国能源供给与利用模式。

天然气是含氢比例最高的化石能源。天然气网是能源领域中基础设施最完善、规模最大、终端普及率最高的能量传输载体和配送网络之一。基于完善

的天然气基础设施网络,在贴近用户端开展小型、灵活的制氢,是获取低碳、低成本氢源,降低氢气储运成本和风险,促进氢能产业发展的重要途径之一^[4]。天然气制氢长期以来都是全球氢源获取的主要方式^[5],据IEA统计,天然气制氢约占全球制氢总量的62%,欧洲国家天然气制氢比例接近80%,美国为95%。中国2024年天然气制氢产量760万t,占比20.82%。随着未来碳约束加强、天然气供需再平衡和气价的走低,预期在绿氢达到经济成本之前,天然气制氢仍将长期是我国氢源供应主要方式之一。

目前天然气制氢主要采用传统蒸气重整转化工艺,每1 kg H₂会产生10.5~13.7 kg的CO₂^[6-7]。随着碳约束的增强,传统方式的天然气制氢也依然

收稿日期:2025-08-20;修回日期:2026-04-09

基金项目:中海石油气电集团有限责任公司科研基金(QDKY-2023-YFZX-37)

作者简介:宋鹏飞(1985-),男,本科,高级工程师,研究方向为氢能与新能源技术,通讯联系人,894245404@qq.com。

面临碳排放的压力,除了可以采用碳捕集、利用与封存(CCUS)外,另一种思路是开展天然气的无碳化制氢,即裂解制氢。天然气裂解制氢技术主要包括高温直接热裂解、催化裂解、等离子体裂解、熔融金属裂解等方式^[8-9],其中熔融金属裂解制氢由于能够解决天然气催化裂解制氢催化剂积碳无法连续生产、难以工程化放大的难题,最具发展前景。

1 熔融金属法天然气制氢技术

1.1 制氢原理

甲烷分子是高对称性、稳定的正四面体,C—H键能高达 440 kJ/mol,C—H 键直接裂解需要高于 1 200℃的高温,加入催化剂能够显著降低裂解温度,但催化剂会快速被生成的固体碳覆盖活性位而失活,再生过程复杂,给工程放大和连续生产带来了难题。

熔融金属法是在 900~1 100℃的高温下把如 Fe、Sn、Ga、Ti、Ni、Bi 等 1 种或多种金属熔融为液态,既作为催化剂又作为导热介质,也可在上部添加熔融态的卤盐作为导热介质和作为碳材料与金属催化剂分离的缓冲层。天然气从反应器底部经微孔分布板以微小的气泡形式进入,在气泡的气液接触面上与高温催化剂接触并迅速发生催化裂解反应,并伴随着高温下的热裂解,生成固体碳和氢气,气泡随着上升体积增大,裂开表面形成的碳材料层继续与催化剂接触并反应。材料和气体的分离借助不同材料之间的密度差的原理。产品氢气和未反应的甲烷密度最小,随气泡至反应器顶端后排出,氢气提纯后作为氢气产品,未反应的甲烷循环回到反应器继续反应以提升转化率;固体碳材料密度次之,漂浮至液态金属表面后再进入熔融盐层,把夹杂的金属逐步分离,金属下沉返回熔融金属层,固体碳材料纯度逐渐提升,最后至熔融盐上部积聚形成固体碳材料层并被分离出来,经过洗涤和精制成为碳产品(图 1)^[10-11]。

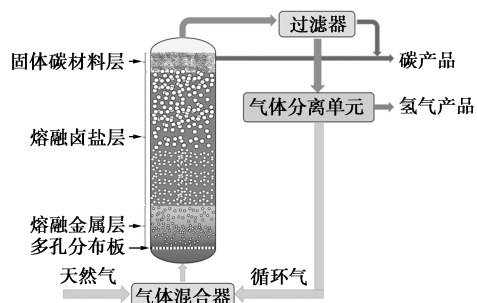


图 1 熔融金属法天然气制氢技术原理

1.2 技术挑战及发展现状

熔融金属法天然气制氢是目前全球最前沿的制氢技术之一,自 2017 年美国加利福尼亚大学在 Science 发表研究结果后才成为研究热点,还存在较多技术挑战和工程难题,主要包括如下。

(1) 转化率与能耗协同性低

甲烷转化率受温度影响较大,温度越高能耗越高。当反应温度从 1 100℃降低至 900℃时,转化率会大幅从 90%下降至 50%以下。

(2) 碳产品中夹带金属比例偏高

碳产品中夹杂金属催化剂,不仅会造成金属催化剂损失,还会降低碳产品质量,增加酸洗、水洗等成本。

(3) 碳产物种类调控难度大

试验发现碳材料种类的生成选择性难以控制,不同种类碳产品的生产机理还未能明晰,需要进一步开展研究,产生更多的碳纳米管或石墨烯等高附加值碳产品。

(4) 反应器放大技术挑战大

熔融金属法天然气制氢的反应器需要把金属催化剂保持在 900~1 200℃的高温,不仅对反应器材料本身有较高要求,还需要匹配床层加热系统和温度控制系统,设计好开停车及催化剂装填卸出方案,以免催化剂凝固后对反应器造成伤害。

由于存在以上技术难题和工程挑战尚未解决,目前熔融金属法天然气制氢全球还未实现商业化应用。国外研究进展较快的主要有美国 C-Zero 公司、德国卡尔斯鲁厄理工学院(KIT)等。一旦该技术取得重大突破,对天然气行业将带来重大影响,在未来天然气的高附加值且无碳化利用开辟新路径,为天然气产业在碳中和时代的发展打开新市场。

2 熔融金属法天然气制氢金属催化剂分析

2.1 金属催化剂要求

熔融法天然气无碳化制氢催化剂金属筛选对熔点、沸点、密度、比热、导热系数和成本等有要求,具体如下。

(1) 适宜的熔点范围

熔融金属催化剂的熔点需显著低于反应温度(900~1 100℃),以确保在低能耗条件下维持稳定的液态,兼顾液态稳定性和操作经济性。

(2) 严格的沸点限制

催化金属的沸点必须高于反应温度上限(>1 100℃),避免在操作过程中挥发损失。金属蒸

气不仅降低催化效率(如 Mg、Te 易气化),还可能形成有毒气溶胶(如 Pb 蒸气),危害操作安全与环境。

(3) 优化的密度匹配

熔融金属密度需与反应流体动力学特性协同设计。低密度金属会加速气泡上浮,缩短气-液接触时间,降低甲烷转化率。需要平衡气泡停留时间与分离效率,以实现更好的空速控制。

(4) 较高的比热容

能够有效吸收和储存反应过程中释放的热量,维持熔融金属体系的温度稳定性。足够的热容缓冲能力可以平抑反应放热峰,避免热点形成,提升整个反应系统的热效率。

(5) 适中的导热系数

既要保证熔融金属内部热量快速传递,避免局部过热或冷却,又不能因导热过快导致反应器整体热损失增加。需权衡热传导速率与反应器保温需求,选择最佳导热特性的金属。

(6) 合理的价格

催化剂的成本需综合考虑金属的市场价格、使用寿命和再生性能。在满足催化活性和稳定性的前提下,优选储量丰富、价格适中的金属(如 Sn、Bi 等),以确保甲烷热解制氢工艺的规模化应用可行性。

基于以上要求,对可能适用金属的物化性能对比见表 1^[12]。Ni 和 Pd 具有较高的甲烷转化活性,但熔点高难以熔融液化,且易失活。而 Sn、Bi、In 等金属的熔点低,转化活性相对低,Ga 的催化活性也很低。Mg 和 Te 的沸点较低,易于挥发,Mg 的密度最小且热容最高,而 Te 的导热性最差,仅为 Cu 的

表 1 可用于熔融法天然气无碳化制氢的金属的

物化性能对比

金属	熔点/ ℃	沸点/ ℃	标态 密度/ (g·m ⁻³)	比热/ (J·kg ⁻¹ · K ⁻¹)	导热系数/ (W·m ⁻¹ · K ⁻¹)	价格/ (元· kg ⁻¹)
Fe	1538.0	2862	7.87	449.0	80	450
Ni	1455.0	2730	8.91	445.0	91	515
Cu	1084.6	2562	8.93	384.4	400	180
Mg	650.0	1091	1.74	1020.0	160	248
Te	499.5	988	6.23	201.0	3	1608
Pb	327.4	1740	11.34	130.0	35	100
Bi	271.5	1564	9.80	122.0	8	737
Sn	231.9	2602	7.28	217.0	67	536
In	156.6	2072	7.31	233.0	82	4020
Ga	29.7	2400	5.91	371.0	29	14740

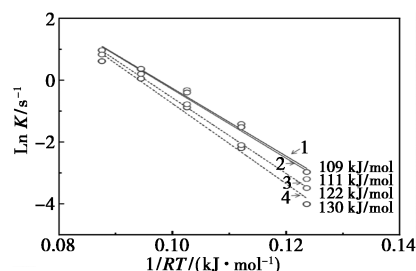
1/50。Pb 有毒性,可能会对人体造成伤害。Te、Ga、In 的价格太过昂贵,而 Sn 价格适中且具有优良的物理和热稳定性。可以考虑由高活性、高熔点的金属提供催化活性,低熔点的金属作为惰性热传导介质,组合成为合金催化剂的方式。

Sn 和 Bi 具有低熔点、宽液相温区、低毒性和价格低等优点,可以作为惰性热传导介质;Ni 和 Cu 具有高熔点、高催化活性的特点,适合作为催化活性金属。重点考察这 4 种金属及双金属合金组合催化剂的性能^[13-14]。

Kim 等^[15]和 Sorcar 等^[16]开发的 NiSn 催化剂,具有较低的表现活化能和良好的碳分离能力。Luo 等^[17]制备了 CuSn 催化剂,在甲烷裂解制氢反应中的活化能为 290.9~295.9 kJ/mol,采用浓盐酸或过氧化氢处理后,碳副产物中的金属含量降至质量分数 0.5%。Rahimi 等^[18]、Angikath 等^[19]及其团队合成了一系列 NiBi 催化剂,成功催化甲烷分子转化为高纯氢气和高附加值碳材料。此外,Palmer 等^[20]、Scheiblehner 等^[21]还开发了 CuBi 催化剂体系。

2.2 双金属催化剂筛选评价试验结果及分析

在实验室内分别制备了一系列不同比例组成的 NiSn、CuSn、NiBi、CuBi 催化剂并进行实验评价,确定各类双金属催化剂的最优组成,并从活化能和反应性能 2 方面筛选优化催化剂体系。熔融金属催化甲烷裂解制氢反应为一级反应^[22-23],依据不同反应温度下的甲烷裂解反应结果和阿伦尼乌斯方程计算了上述典型双金属催化剂的甲烷裂解反应活化能见图 2。4 类双金属催化剂的活化能排序为 Ni_{0.25}Bi_{0.75} (109 kJ/mol) < Cu_{0.2}Bi_{0.8} (111 kJ/mol) < Ni_{0.25}Sn_{0.75} (122 kJ/mol) < Cu_{0.2}Sn_{0.8} (130 kJ/mol)。Bi 基双金属合金催化剂的性能优于 Sn 基双金属合金催化剂,其中 Ni_{0.25}Bi_{0.75} 呈现更高的甲烷裂解活化能力。Ni_{0.25}Bi_{0.75} 合金催化剂的甲烷活化能为 109 kJ/mol,



1—Ni_{0.25}Bi_{0.75}; 2—Cu_{0.2}Bi_{0.8}; 3—Ni_{0.25}Sn_{0.75}; 4—Cu_{0.2}Sn_{0.8}

图 2 双金属熔融合金催化剂甲烷裂解活化能计算

显著低于文献报道的熔融卤盐 $\text{MnCl}_2\text{-KCl}$ (152、161 kJ/mol)、 NaBr-KBr (241 kJ/mol)^[24]、 Fe-NaKCl (171 kJ/mol)^[25]、熔融单金属 Te (178 kJ/mol)^[26]、 Bi (316 kJ/mol)^[12]、 Ga (117 kJ/mol)^[27] 等熔融介质催化材料,甚至接近固体金属催化剂的活化能水平 Fe (135 kJ/mol)^[28]、 Co (58 kJ/mol)^[29-30]。

2.2.1 实验室小试评价装置搭建

为探索熔融金属法天然气制氢技术,搭建了一套鼓泡床反应器实验装置(图 3),用于催化剂配方探索基评价测试。反应器选用具备优异耐高温性能和化学惰性的高纯度石英玻璃,内径 15 mm,高度 800 mm。反应器由电加热夹套提供热源,中下部安装了一个特制的微孔板分布板,分布板上均匀分布了 100 个 0.1 mm 的圆孔用于甲烷气体进料,高效的气泡分布有利于增大气-液界面面积。实验采用下进上出的气体流动模式:甲烷气体经由底部分布板进入反应器,形成密集的气泡流,随后这些气泡自下而上穿越整个熔融金属催化剂床层,床层高度 20 cm,甲烷流量为 5~10 mL/min,反应温度为 900~1 100℃。在此过程中,甲烷分子在熔融金属的催化作用下发生裂解反应同时联产高石墨化程度碳材料。高温条件下催化剂呈现出熔融状态,甲烷气体以气泡的形式通过熔融床层发生裂解反应生成高纯氢气,反应降温后在熔融金属的上层生成了大量的碳材料。

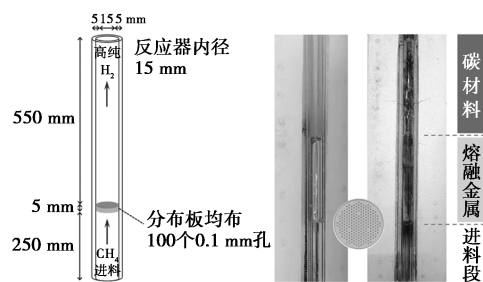


图 3 鼓泡床反应器具体参数及反应前后情况

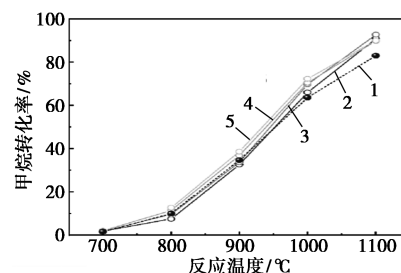
2.2.2 NiSn、CuSn 催化剂

NiSn 、 CuSn 2 类熔融双金属催化剂的催化性能评价实验结果如图 4 所示。甲烷流量为 5 mL/min,反应温度分别为 700、800、900、1 000、1 100℃ 的条件下,主要结论如下。

(1)随着操作温度的升高,在 2 类催化剂上的甲烷转化率均呈上升趋势。在熔融单金属 Sn 催化剂中引入金属 Ni ,甲烷转化率明显增加,当 Ni 、 Sn 比例为 1:9 时,甲烷转化率明显提升,继续增加金属 Ni 的含量,甲烷转化率逐渐增加,当金属 Ni 的含量

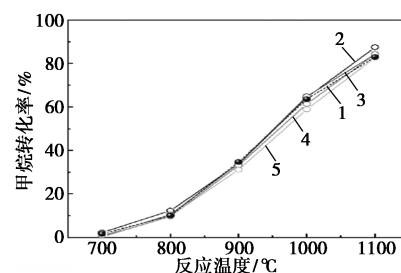
在 0.2~0.3 范围内时,转化率变化不大。 $\text{Ni}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ 为实验最佳比例的催化剂,在 1 100℃ 时甲烷转化率可达到 90% 以上,催化性能相对于熔融单金属 Sn 升高约 5%。

(2) Cu 助剂对催化性能的影响不是很显著,随着 Cu 助剂含量的增加,甲烷转化率仅有小幅提升且 1 100℃ 时低于 90%。



1— Sn ; 2— $\text{Ni}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}$; 3— $\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$; 4— $\text{Ni}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$; 5— $\text{Ni}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$

(a) NiSn



1— Sn ; 2— $\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}$; 3— $\text{Cu}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$; 4— $\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$; 5— $\text{Cu}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$

(b) CuSn

图 4 Sn 基熔融合金催化剂甲烷裂解反应性能

2.2.3 NiBi 、 CuBi 催化剂

测试 NiBi 、 CuBi 2 类熔融双金属催化剂的催化性能,实验结果如图 5 所示。催化反应在鼓泡床反应器上进行,控制甲烷流量为 5 mL/min,反应温度分别为 700、800、900、1 000、1 100℃。主要结论如下。

(1)相比于熔融单金属 Bi 催化剂,在 NiBi 催化剂的作用下,甲烷转化率随金属 Ni 含量的升高而增加,当 Ni 含量为 0.25 时甲烷的转化率最高,在 1 100℃ 时可以达到 92%,相比于 Bi 升高约 10%。然而,继续增加 Ni 的含量发现甲烷转化率开始下降,因此在添加金属 Ni 作为助剂时要控制好 Ni 的用量才能获得最高的甲烷转化率。最优组成为 $\text{Ni}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}$ 催化剂。

(2)金属 Cu 也是一种有效的助剂组分,在 CuBi 催化剂中,随着 Cu 含量的增加,甲烷转化率先升后降,最优组成为 $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}$ 催化剂,1 100℃ 时甲烷转化率可以达到 86%,由此证明在甲烷裂解制氢的催

化反应中 NiBi 催化剂优于 CuBi 催化剂,金属 Ni 更适合作为助剂构建熔融双金属催化剂体系。

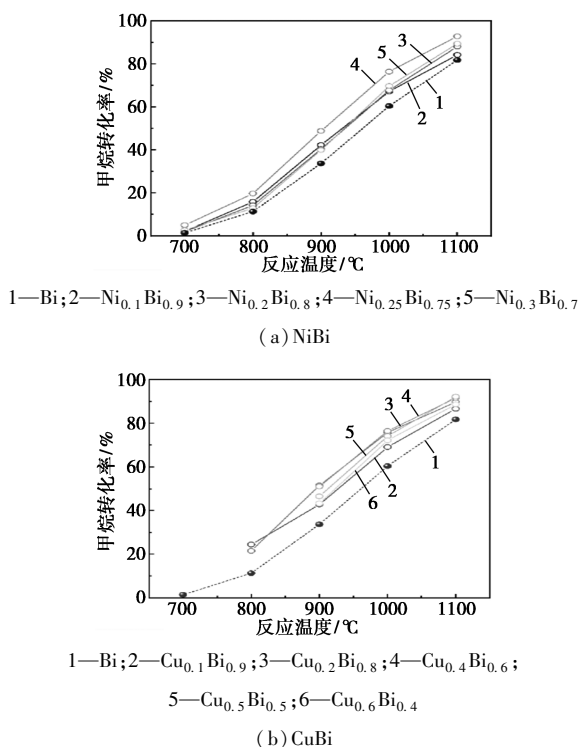


图5 Bi基熔融合金催化剂甲烷裂解反应性能

2.3 小结

图6对比了 Ni_{0.25}Sn_{0.75}、Ni_{0.25}Bi_{0.75}、Cu_{0.2}Sn_{0.8}、Cu_{0.2}Bi_{0.8} 4种最优熔融双金属催化剂和熔融单金属 Sn、Bi 催化剂在甲烷裂解制氢反应中的结果数据。由图6可知,熔融单金属 Sn、Bi 催化剂的催化活性相近且明显低于熔融双金属催化剂,熔融双金属 NiBi、CuBi 催化剂的催化活性高于 NiSn、CuSn 催化剂。Ni_{0.25}Bi_{0.75} 和 Cu_{0.2}Bi_{0.8} 2类催化剂的性能最优,且水平相近,在甲烷流量 5 mL/min, 900、1 000、1 100℃ 下甲烷转化率分别为 50%、76%、91%。

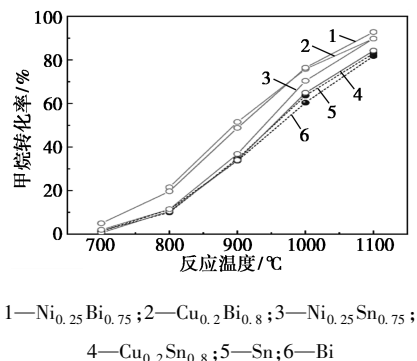


图6 单金属和双金属熔融催化剂甲烷裂解性能

基于以上分析, Ni_{0.25}Bi_{0.75} 催化剂是双金属催化剂的优选方案。在甲烷流量 10 mL/min, 温度

1 100℃ 条件下对优选的 Ni_{0.25}Bi_{0.75} 催化剂开展了反应稳定性测试(图7), 50 h 内甲烷转化率和氢气选择性均保持稳定, 其中甲烷转化率约 87%, 氢气选择性高于 99.9%。该催化剂要真正走向商业化还需要进行更长时间的评价, 进一步优化配方把甲烷单程转化率提升至 90% 以上。

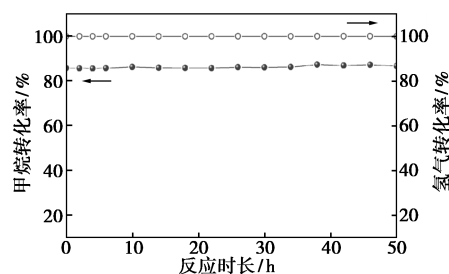


图7 Ni_{0.25}Bi_{0.75} 催化剂甲烷裂解反应运行稳定性

3 结论与建议

熔融金属法通过液态金属催化甲烷裂解, 直接生成氢气和固态碳, 实现了天然气无碳化制氢。相较于传统蒸气重整工艺, 该技术具有显著的环保优势, 同时可联产如碳纳米管、石墨烯等高附加值碳材料, 为氢能与碳材料产业协同发展提供了新路径。熔融金属法天然气制氢技术有望在 2030 年前实现初步的商业化应用, 成为基于丰富的天然气资源和完善的天然气基础设施规模化、低价获取绿氢资源的重要路径, 形成“零碳氢能+高值碳材料”联产模式, 孵化基于天然气产业的高端碳材料新业态, 助力天然气行业在碳中和时代的转型升级。

通过搭建实验室小试装置对催化剂进行了初步筛选, 实验表明双金属催化剂通过金属协同效应显著提升催化活性。其中, Ni_{0.25}Bi_{0.75} 催化剂在 1 100℃ 时甲烷转化率达 92%, 活化能低至 109 kJ/mol, 50 h 长周期测试中表现出良好的稳定性。熔融金属法天然气无碳化制氢技术还面临温度高、能耗高、碳产品纯度不足、反应器工程化困难等技术挑战, 还需要开展大量的研究解决这些难题。

建议继续优化催化剂体系, 开发三元或多元合金催化剂(如 Ni-Bi-Sn), 尝试参杂稀土金属, 进一步降低活化能并提升低温活性。继续研究碳产物定向调控机制, 通过金属配比和反应条件优化, 提高高附加值碳材料(如碳纳米管)的选择性。继续优化反应器设计, 解决高温腐蚀与金属夹带问题, 开展模式和中试示范, 逐级把技术问题和工程问题暴露并解决, 把技术逐步推向工程化和商业化应用。

参考文献

- [1] International Energy Agency. Global hydrogen review 2021 [R]. Paris: IEA, 2021.
- [2] 中国氢能联盟. 中国氢能及燃料电池产业发展报告(2022) [R]. 北京: 中国氢能联盟, 2022.
- [3] 国家能源局. 中国氢能发展报告(2025) [R]. 北京: 国家能源局, 2025.
- [4] 宋鹏飞, 张超, 肖立, 等. 对天然气产业与氢能产业融合发展的战略思考[J]. 油气与新能源, 2023, 35(2): 37-45.
- [5] Song P, Sui Y, Shan T, *et al.* Assessment of hydrogen supply solutions for hydrogen fueling station: A Shanghai case study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(58): 32884-32898.
- [6] Spath P, Mann M. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming [R]. DOE-NREL-Report; NREL/TP-570-27637, 2000.
- [7] Parkinson B, Matthews J W, McConnaughy T B, *et al.* Techno-economic analysis of methane pyrolysis in molten metals; Decarbonizing natural gas [J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(6): 1022-1030.
- [8] 李雅欣, 何阳东, 刘韬, 等. 甲烷裂解制氢工艺研究进展及技术经济性对比分析 [J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(3): 38-46, 55.
- [9] 姚律, 杨晓瑞, 王倩倩, 等. 甲烷催化裂解制氢及碳纳米管的研究进展 [J]. 现代化工, 2017, 37(5): 25-29.
- [10] 张超, 宋鹏飞, 肖立, 等. 天然气催化裂解制氢与熔融金属裂解制氢的技术分析 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(2): 150-155.
- [11] Park M, Gu J, Lee H, *et al.* Cf/SiC ceramic matrix composites with extraordinary thermomechanical properties up to 2000°C [J]. Nanomaterials, 2023, 14: 72.
- [12] Ingale G U, Park D H, Yang C W, *et al.* Low-carbon hydrogen production by molten metal-catalyzed methane pyrolysis; Catalysts, reactor design, and process development [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 208: 1-19.
- [13] Wi T G, Park Y J, Lee U, *et al.* Methane pyrolysis rate measurement using electromagnetic levitation techniques for turquoise hydrogen production; Liquid In, Ga, Bi, Sn, and Cu as catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141558.
- [14] Liu Y, Tu K N. Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements [J]. Materials Today Advances, 2020, 8: 100115.
- [15] Kim J, Oh C, Oh H, *et al.* Catalytic methane pyrolysis for simultaneous production of hydrogen and graphitic carbon using a ceramic sparger in a molten NiSn alloy [J]. Carbon, 2023, 207: 1-12.
- [16] Sorcar S, Rosen B A. Methane pyrolysis using a multiphase molten metal reactor [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(15): 10161-10166.
- [17] Luo X, Cao Z, Wang S, *et al.* Copper-tin catalyzed methane pyrolysis and solid carbon products as anode materials for sodium-ion batteries [J]. International Journal of Green Energy, 2025, 22(12): 2597-2609.
- [18] 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: 181-91.
- [19] Angikath F, Abdulrahman F, Yousry A, *et al.* Technoeconomic assessment of hydrogen production from natural gas pyrolysis in molten bubble column reactors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 246-262.
- [20] 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.
- [21] Scheiblehner D, Neuschitzer D, Wibner S, *et al.* Hydrogen production by methane pyrolysis in molten binary copper alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(16): 6233-6243.
- [22] Geissler T, Abanades A, Heinzl 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.
- [23] Bulfaro I, Sanchez A, Benbeniste G, *et al.* Environmental, economic, and social impacts of methane cracking for hydrogen production: A comprehensive review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 156: 150310.
- [24] Patzschke C F, Parkinson B, Willis J J, *et al.* Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128730.
- [25] Kang D, Palmer C, Mannini D, *et al.* Catalytic methane pyrolysis in molten alkali chloride salts containing iron [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(13): 7032-7042.
- [26] Zeng J, Tarazkar M, Pennebaker T, *et al.* Catalytic methane pyrolysis with liquid and vapor phase tellurium [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(15): 8223-8230.
- [27] Perez B J L, Jimenez J A M, Bhardwaj R, *et al.* Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production; Proof of concept & techno-economic assessment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(7): 4917-4935.
- [28] Zhang J B, Li X, Chen H Y, *et al.* Hydrogen production by catalytic methane decomposition; Carbon materials as catalysts or catalyst supports [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31): 19755-19775.
- [29] Silva C M, Oliveira H A, Guarino A C P F, *et al.* Effect of support on methane decomposition for hydrogen production over cobalt catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(16): 6763-6772.
- [30] Abdel-fattah E, Alharthi A I, Alotaibi M A. Synergetic effects of Al addition on the performance of CoFe₂O₄ catalyst for hydrogen production and filamentous carbon formation from direct cracking of methane [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 997: 174982. ■