

ПИРОЛИЗ МЕТАНА ВОДОРОДНОГО НАПРАВЛЕНИЯ: ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ (обзор)

© В. Е. Парфенов¹, Н. В. Никитченко¹, А. А. Пименов¹, А. Е. Кузьмин²,
М. В. Куликова², О. Б. Чупичев², А. Л. Максимов²

¹ Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: parfenovve@gmail.com

Поступила в Редакцию 13 апреля 2020 г.

После доработки 13 апреля 2020 г.

Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

Проведен анализ литературных источников, посвященных исследованиям процессов некаталитического пиролиза природного газа в жидкометаллических средах. Описаны наиболее показательные экспериментальные результаты, полученные за последние 20 лет. Показано, что использование расплавов металлов в качестве среды для проведения реакции позволяет решить проблему закоксовывания реакторов пиролиза за счет флотации образующегося углерода к поверхности реакционного объема. Рассмотрено применение жидкометаллических барботажных реакторов, позволяющих вести процесс в температурных пределах вплоть до 1200°C. Максимальное описанное значение конверсии составило 78% при 1175°C и расходе исходного газа 50 мл·мин⁻¹. Основными факторами, способствующими повышению конверсии природного газа в рассматриваемых процессах, являются подъем температуры, уменьшение размеров газовых пузырьков за счет использования барботажных систем различного типа, а также увеличение времени пребывания газа в теплоносителе за счет увеличения длины реактора или использования насадок различного типа.

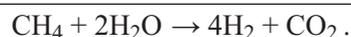
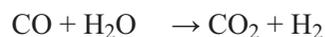
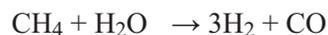
Ключевые слова: пиролиз; природный газ; производство водорода; жидкометаллические барботажные реакторы; расплавы металлов

DOI: 10.31857/S0044461820050011

Введение

Почти 96% мировых запасов водорода производится на основе ископаемых топлив, и лишь оставшиеся 4% получают электролизом [1, 2]. При этом половина производимого в мире водорода получается по технологии паровой конверсии метана из природного газа или в процессе газификации угля.

Основными реакциями, протекающими при паровом риформинге метана, являются



В соответствии с приведенными уравнениями реакций в процессе конверсии метана образуется как минимум 0.25 моль CO₂ на 1 моль получаемого водорода. Эмиссия CO₂ для современной промышленной

Таблица 1
Термодинамические характеристики реакции пиролиза*

Температура реакции T , К	298	400	600	800	1000	1200	1400	1600
Энтальпия реакции ΔH° , кДж·моль ⁻¹	74.9	78.0	83.3	87.3	89.9	91.5	92.3	92.7
Энергия Гиббса реакции ΔG° , кДж·моль ⁻¹	50.8	42.1	22.9	2.12	-19.5	-41.5	-63.8	-86.1

* Расчет характеристик выполнен по данным NIST-JANAF Thermochemical Tables / NIST Standard Reference Database 13. 1998. <https://doi.org/10.18434/t42s31>

установки без применения технологии по улавливанию и хранению углекислого газа (Carbon Capture and Storage, CCS) составляет около 10 кг углекислого газа на 1 кг производимого водорода [3], что соответствует 0.45 моль CO_2 на 1 моль H_2 . Такое количество выбросов включает в себя часть CO_2 , образующегося при сжигании природного газа для производства пара и подвода тепла для сильноэндотермической реакции конверсии метана ($\Delta H_{298}^\circ = 206$ кДж·моль⁻¹).

Термическое разложение (пиролиз) метана является альтернативным подходом к получению водорода из природного газа без образования CO_2 в ходе умеренно эндотермической реакции (табл. 1)



Образующийся при этом углерод может использоваться в качестве наполнителя или армирующего агента при производстве резиновых изделий, автомобильных шин, а также в качестве пигмента для различных технологий. Мировой рынок углерода относительно невелик и составляет около 18 млн тонн. По стехиометрии реакции разложения метана такое количество углерода пропорционально получению всего 6 млн тонн водорода, в то время как мировое производство водорода оценивается различными источниками от 55 до 87 млн тонн [2, 3]. Таким образом, при обеспечении значительной части мирового производства водорода за счет пиролиза метана огромное количество углерода останется невостребованным. В то же время изолировать твердый пиролизный углерод намного проще, чем CO_2 , образованный в результате осуществления паровой конверсии. Кроме того, имеются предпосылки к развитию новых рынков углеродных материалов. Так, например, высокая твердость и прочность турбостратного углерода, представляющего собой неупорядоченные графитовые слои, и углеродных волокон, получаемых пиролизом метана, позволяют использовать их в композитных строительных материалах. В случае удешевления рассматриваемого процесса это может способствовать уменьшению выбросов углекислого газа, сопровождающих производство стали и цемента [4, 5].

Изначально некаталитический вариант процесса осуществляли в печах для производства сажи из огнеупорного кирпича при 1500°C [6]. В литературе представлены экспериментальные исследования некаталитического разложения метана в широких температурных пределах (600–2000°C) при использовании реакторов различных конструкций [7]. Использование металлических или углеродных катализаторов позволяет снизить температуру реакции вплоть до 500°C [8–10].

Значительным препятствием к промышленному внедрению пиролиза метана для получения водорода является удаление твердого углеродного продукта из зоны реакции. При разложении метана в колонных реакторах в отсутствие катализаторов твердый углерод осаждается на стенках разогретого реактора, что препятствует прохождению газового потока или даже приводит к полной его блокировке [11]. Каталитический пиролиз метана в насадочных реакторах или реакторах с псевдоожиженным слоем приводит к осаждению углерода на поверхности катализатора, приводя к дезактивации каталитической системы. Регенерация дезактивированного катализатора выжиганием углерода приводит к эмиссии CO_2 , сравнимой с эмиссией при паровом риформинге [1, 9].

Очевидно, утилизация выделяющегося углерода становится намного проще, если в процесс пиролиза будет имплементирован технологический прием, позволяющий избежать связывание такого углерода с какими бы то ни было твердыми поверхностями (стенками аппаратуры, гранулами катализатора). Таким приемом может являться осуществление пиролиза металла в жидкометаллической среде. При этом барботаж метана осуществляется через среду плавящегося при температурах пиролиза металла, а образующийся углерод агрегируется на поверхности пузырьков и далее поднимается на поверхность металлического слоя.

Целью настоящего обзора являлся анализ литературных данных по использованию расплавов металлов в качестве реакционной среды пиролиза природного газа для получения водорода.

Некаталитический пиролиз метана в жидкометаллических средах

Впервые использование слоя расплавленного металла для отделения пиролизного углерода в процессе термического разложения метана было предложено Д. Тайером в 1931 г. [12]. В качестве жидкометаллической среды в агрегате было предложено использовать расплавленное железо. Однако предложенное Д. Тайером решение осталось без должного внимания, и до 90-х годов XX века экспериментальные исследования по пиролизу в жидкометаллических средах не проводились.

Началом нового этапа исследований по применению расплавленного металла для решения проблемы осаждения углерода в реакционном объеме при некаталитическом пиролизе метана можно считать работы М. Штейнберга [13, 14]. Метан вводился в нижнюю часть реактора, образуя пузырьки, которые поднимались сквозь расплавленный металл. Процесс пиролиза протекал внутри пузырьков. Образующийся при этом углерод поднимался к поверхности расплавленного металла, формируя слой, который непрерывно удалялся. Этот процесс основан на большом различии плотностей образующегося углерода ($2.11 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для графита при 1100°C [15]) и жидкометаллического теплоносителя ($6.41 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для расплавленного олова при 1100°C [16]). Кроме того, низкая вязкость жидких металлов ($0.695 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ для расплавленного олова при 1100°C [16]) благоприятствует хорошему перемешиванию и соответственно эффективному теплопереносу между газовой и жидкой фазами.

Одним из важных технологических аспектов разработки процесса пиролиза метана является используемый источник тепла, что во многом обуславливает конструкцию реактора. Концентрированное солнечное тепло является преимущественной формой энергии, предлагаемой в ряде разработок исследовательских институтов Испании, Швейцарии, США, Франции, Канады, Катара и др. [17]. В качестве других источников тепла предлагалось микроволновое нагревание метана в объеме [18–20] или применение плазменного нагрева [21–25]. В контексте проблемы пиролиза метана в среде жидкого металла следует отметить технологические решения, предложенные в патенте [26]. В ходе производства метанола из природного газа тепло, генерируемое ядерными реакторами IV поколения, применялось для получения водорода и углерода путем прямого контактного пиролиза метана или исходного газа с вовлечением образующегося водорода в реакцию с диоксидом углерода.

Исследования по поиску оптимальной конструкции реактора для осуществления непрерывного технологического процесса проводились, как правило, безотносительно какого-то конкретного способа нагрева. В них в основном изучались реакторы различных конфигураций в условиях электронагрева. Для всех существующих концептуальных решений газофазных реакторов при использовании как неподвижного насадочного слоя, так и псевдоожиженного слоя высоки риски необратимой закупорки реактора образующимся углеродом [27].

Наиболее показательные экспериментальные результаты в области жидкометаллического пиролиза метана, как представляется к настоящему моменту, описаны в работах [17, 28–30] (табл. 2). В [28] метан или природный газ (95% CH_4 и 5% C_2H_6) барботировали через механическую смесь низкоплавкого металла (свинца или олова) и твердого материала (SiC , Al_2O_3 , $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$). Выбор свинца и олова обоснован низкими температурами плавления и отсутствием склонности к образованию карбидов. В качестве единственного продукта при барботировании природного газа через жидкометаллический теплоноситель в областях температур от 600 до 900°C авторы работы [28] указывают водород. Никаких других газообразных продуктов в отходящих газах не обнаруживалось.

Понижение расхода исходного природного газа, а также увеличение уровня металла в агрегате приводили к увеличению конверсии сырья. Это скорее всего можно объяснить в обоих случаях увеличением времени контакта между исходным природным газом и жидким металлом.

Для подтверждения значимости продолжительности контакта между природным газом и теплоносителем были проведены сравнительные эксперименты с использованием в качестве насадки частиц карбида кремния (0.6 мм), что, согласно интерпретации авторов [28], позволило увеличить время контакта в 40 раз. При температуре 750°C и расходе $2 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ конверсия исходного природного газа увеличилась почти в 1.5 раза. Увеличение объемного расхода сырья до $9 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ практически нивелировало разницу в конверсии метана для зоны плавления с насадкой и без нее. Похожие результаты получались при использовании в качестве насадки непористого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с неразвитой поверхностью ($\sim 0.1 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, 0.2 мм). Лучшая конверсия метана наблюдалась при использовании насадок из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($284 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, 0.5 мм) — 26% при расходе $5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Другим способом повышения конверсии метана является уменьшение размеров газовых пузырьков.

Таблица 2

Экспериментальные исследования по некаталитическому пиролизу метана в жидкометаллическом барботажном реакторе

Страна	Зона плавления	Реактор	Устройство ввода газа	Условия процесса (температура, объемная* и линейная скорости газа)	Максимальная конверсия метана (условия таковой)	Литературный источник, год
США	Расплав свинца или олова; механическая смесь расплавленного олова и карбида кремния, α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ . Стакан из нержавеющей стали внутренним диаметром 12.7 мм, уровень заполнения 101.6 или 203.2 мм	Вертикальный микрореактор из нержавеющей стали диаметром 25.4 мм и длиной 355.6 мм	Стальная трубка диаметром 5.33 мм или 0.51 мм; барботер из пористого металла (Mott); вводятся в реактор сверху	600–800°C, 2–15 мл·мин ⁻¹ , 7.8·10 ⁻³ м·с ⁻¹ , метан высокой чистоты или ПГ (95% метана и 5% этана)	57% (750°C, 15 мл·мин ⁻¹) при уровне оловянной ванны 101.6 мм и применении барботера из пористого металла (Mott)	[28], 2003
Германия	Расплав олова. Трубка из нержавеющей стали внутренним диаметром 35.9 мм, уровень заполнения 600 или 1000 мм	Колонный реактор из нержавеющей стали внутренним диаметром 35.9 мм длиной 1150 мм	Одиночное сопло диаметром 1 мм в нижней части реактора	700–950°C, 5–200 мл·мин ⁻¹ , 3.5·10 ⁻⁴ м·с ⁻¹ , метан высокой чистоты	18% (1000°C, 50 мл·мин ⁻¹)	[17], 2015
	Расплав олова или его комбинация с кварцевой насадкой. Кварцевая трубка внутренним диаметром 40.6 мм, уровень заполнения 1150 мм, 850 мм из которых заполнено кварцевой насадкой	Колонный кварцевый реактор внутренним диаметром 40.6 мм длиной 1268 мм (длина обогреваемой части 1150 мм)	Одиночное сопло диаметром 0.5 мм в нижней части реактора	820–1000°C, 50–200 мл·мин ⁻¹ , 3.0·10 ⁻³ м·с ⁻¹ , метан высокой чистоты	32% (1000°C, 50 мл·мин ⁻¹)	[29], 2015
	Расплав олова. Кварцевая трубка внутренним диаметром 40.6 мм, уровень заполнения 1050 мм, насадка из кварцевых колец	Колонный кварцевый реактор внутренним диаметром 40.6 мм длиной 1268 мм (длина обогреваемой части 1150 мм)	Одиночное сопло диаметром 0.5 мм в нижней части реактора	930–1175°C, 50–200 мл·мин ⁻¹ , 3.4·10 ⁻³ м·с ⁻¹ , метан высокой чистоты с разбавлением азотом (0–90 мол%)	78% (1175°C, 50 мл·мин ⁻¹ , метан высокой чистоты)	[30], 2016

* Расход приведен для стандартных условий: T = 0°C, P = 10 кПа.

Сравнительные эксперименты при использовании сопел различного диаметра показали, что при уменьшении размеров пузырьков в 10 раз конверсия метана увеличивалась почти в 5 раз, что авторы [28] интерпретируют как следствие увеличения эффективности межфазного теплопереноса и более равномерного нагрева газовой среды внутри пузырьков. Однако авторы [28] отмечают, что тонкое сопло ($d = 0.51$ мм) полностью забивалось пиролизным углеродом уже через 8 ч работы.

Еще более значительная конверсия метана наблюдалась при использовании в качестве распределительного устройства для введения исходного сырья пористых металлических фильтров (размер пор 0.5 мкм). Максимальная конверсия метана при этом составила 57% для оловянного расплава с насадкой из карбида кремния и 51% для того же расплава без насадок (750°C , $15 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Обнаруженные в работе [28] закономерности показали возможность создания эффективного непрерывного процесса производства водорода пиролизом метана в жидкометаллическом барботажном реакторе.

Как и ожидалось, пиролизный углерод отделяется от жидкого металла за счет разности плотностей [29–31] и собирается в виде слоя на поверхности расплавленного металла. При использовании кварцевых насадок для заполнения зоны плавления показано, что пиролизный углерод частично осаждается в пустотах насадок, но само жидкое олово пиролизным углеродом не загрязнено [29, 30]. Практически все исследования показывают, что пиролизный углерод осаждается на разогретых стенках реактора, но его слой остается достаточно тонким (около 10 мкм за 15 дней работы [30]), а скорость осаждения со временем уменьшается [31].

В работе [17] проведены кинетические исследования и построена термохимическая модель процесса пиролиза. Ввод газа осуществлялся через одиночное сопло в нижней части реактора из нержавеющей стали, заполненного расплавленным оловом без использования насадок. В описанных условиях (температура реакции 900°C , скорость подачи исходного метана $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) максимальная степень конверсии метана составила 18%.

В результате проведения экспериментов была построена численная модель, описывающая тепловое и химическое поведение метана, проходящего через реактор, с учетом слепых горячих зон выше и ниже зоны плавления. Химическая часть модели основывалась на литературных данных по пиролизу метана [27, 32, 33]. Для моделирования кинетики пиролиза

метана рассмотрено и экспериментально апробировано несколько механизмов реакции. Принимая во внимание, что детальный механизм реакции пиролиза очень сложен и до сих пор до конца не изучен, большинство авторов соглашаются с механизмом ступенчатого дегидрирования, предложенного М. Бэком [34], где на первой стадии образуется этан, на второй — этилен, на третьей — ацетилен:



В результате проведенных исследований было выяснено, что использование кинетики реакции первого порядка для всего процесса пиролиза метана возможно только для экспериментов с низкими концентрациями водорода.

В рассматриваемых в работе [17] температурных пределах ($750\text{--}900^\circ\text{C}$) олово не оказывает каталитического влияния на процесс пиролиза метана, однако образование промежуточных продуктов в присутствии олова уменьшается.

Кроме того, в работе [17] было показано, что конверсия метана в жидкометаллическом барботажном реакторе протекает преимущественно в газофазной части над зоной плавления. Для выяснения влияния жидкого олова на процесс пиролиза метана необходимо большее время контакта газа с жидкой фазой и меньшее время пребывания газа в газофазной части реактора.

Экспериментальные исследования по термохимическому моделированию получения водорода в жидкометаллическом барботажном реакторе были продолжены в работе [29]. Для расширения температурных пределов исследования и устранения влияния коррозии для реактора был подобран новый материал — кварцевое стекло. Новое устройство реактора также позволило улучшить распределение температуры вдоль реактора, что избавило от необходимости разбиения реактора на отдельные температурные подсистемы для термохимического моделирования процесса. Наряду с этим зона плавления реактора заполнялась насадкой, которая позволила увеличить время контакта газа с жидкометаллическим теплоносителем, что привело к увеличению выхода водорода.

После непрерывной эксплуатации экспериментальной установки в течение двух недель на стенках реактора было зафиксировано относительно небольшое количество углеродных отложений. В работе исследовалось семь температурных режимов в области от 820 до 1000°C при расходе чистого метана $50\text{--}200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Как и в работе [17], выход водорода увеличивался с повышением температуры и увеличением времени контакта (уменьшением объемного расхода метана). Максимальный выход водорода составил 30% при конверсии метана 32% при температуре реакции 1000°C и линейной скорости подачи исходного метана 50 мл·мин⁻¹. Основными компонентами отходящего газа были метан и водород, содержание побочных продуктов составляло менее 1.6 мол%. В описанных условиях на отводной трубке жидкометаллического реактора и на газовом фильтре было зафиксировано образование следовых количеств полиароматических углеводородов. Для оценки времени контакта были проведены натурные испытания с деминерализованной водой. Образующийся в экспериментах элементарный углерод откладывался в виде тонкой пленки на стенках реактора, а в самом расплаве металла следов углерода не наблюдалось. Каталитического влияния жидкого олова и образующегося углерода на процесс разложения метана авторами работы [29] обнаружено не было.

Выход водорода при разложении метана в аппаратах с насадкой из кварцевых колец с порозностью 84 об% и в аппаратах с насадкой из осколков кварцевого стекла с порозностью 76 об% был практически одинаковым [29]. Большая часть образующегося углерода скапливалась на поверхности жидкого металла в виде порошка с размерами частиц 15–20 мкм. Также тонкий слой, содержащий углеродные нанотрубки, осаждался в зоне плавления между расплавом металла и стенкой кварцевого реактора.

Основными особенностями эксперимента, описанного в работе [30], являются высокая рабочая температура 1175°C, различная геометрия используемых в зоне плавления насадок и разбавление исходного газа азотом.

Эксперимент проводился в температурном интервале 930–1175°C при значениях линейной скорости подачи исходного сырья 50–200 мл·мин⁻¹. В экспериментах на неразбавленном метане максимальный выход водорода составил 78% при температуре реакции 1175°C, линейной скорости подачи метана 50 мл·мин⁻¹. Разбавление метана азотом в пределах от 0 до 90 об% не оказало существенного влияния на выход водорода в изучаемых температурных пределах.

Наконец, целесообразно указать на некоторые работы, в которых охарактеризованы другие подходы к данному процессу: применение нетипичных металлических сред или оригинальных технологических приспособлений для структурирования газожидкостной среды.

В работах [35, 36] описан процесс получения водорода с использованием в зоне плавления тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb–Bi). Отличием данной модификации являлось осуществление подачи метана в нижнюю часть реактора.

В работе [37] опубликованы теоретические исследования пиролиза метана в жидкометаллическом барботажном реакторе с различным типом инжекторов для ввода газа (трубки диаметром 6 и 3 мм, пористые барботеры с порами 7 и 0.5 мкм).

Авторами [38] представлена идея по получению водорода в жидких металлах при использовании капиллярного реактора. В первых экспериментах при 1100°C была достигнута средняя конверсия метана 32%. Следует отметить, что после 5 ч непрерывной работы установки на горячих стенках капилляров не отмечалось образования отложений пиролизного углерода.

Возможен пиролиз метана в жидком магнии [39]. Максимальная конверсия метана достигала 30% при 700°C. Более высокие конверсии оказались недостижимы вследствие активного испарения магния при повышении температуры.

Заключение

Повышение конверсии метана для некаталитических процессов в жидкометаллическом барботажном реакторе достигается за счет подъема температуры, что ожидаемо в соответствии с кинетикой термического разложения метана. Большая часть исследований показывает, что для достижения существенной конверсии метана требуются температуры выше 900°C. Заметным исключением является работа [28], авторы которой сообщают о 57%-ной конверсии метана при относительно невысокой температуре 750°C в расплавленном олове. Авторы объясняют такую высокую конверсию метана использованием металлических пористых фильтров в качестве раскателей для ввода газа в нижнюю часть реактора. Из-за образования мелких пузырьков из тысяч пор на поверхности фильтров увеличивается эффективная поверхность раздела газовой и жидкой фаз и улучшается межфазный тепло- и массоперенос.

Дальнейшие исследования пиролиза метана в жидких металлических средах, как можно ожидать, будут направлены в немалой степени именно на выяснение влияния вышеупомянутых факторов на эффективность процесса. Явления межфазного массопереноса могут оказаться в особенности важными в случае введения в процесс гетерогенных или наноразмерных

катализаторов; важным может оказаться и вопрос о том, до какой степени можно изменять растворимость метана в жидкометаллических носителях (в особенности — сложного состава) и в какой степени реакция пиролиза может протекать непосредственно в объеме металлической фазы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0311.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. У остальных авторов конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье, нет.

Информация об авторах

Парфенов Виктор Евгеньевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0079-5670>
Никитченко Наталья Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1283-5019>
Пименов Андрей Александрович, д.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8923-2550>
Кузьмин Алексей Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2379-1442>
Куликова Майя Валерьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>
Чупичев Олег Борисович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6008-0394>
Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН,
чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Muradov N.* Low to near-zero CO₂ production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 20. P. 14058–14088. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.101>
- [2] *Catalan L. J. J., Rezaei E.* Coupled hydrodynamic and kinetic model of liquid metal bubble reactor for hydrogen production by noncatalytic thermal decomposition of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. N 4. P. 2486–2503. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.143>
- [3] *Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д., Глаголева А.* Водородная экономика — путь к низкоуглеродному развитию. М.: СКОЛКОВО, 2019. С. 8, 21.
- [4] *Muradov N. Z., Veziroğlu T. N.* From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. V. 30. N 3. P. 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.033>
- [5] *Halloran J. W.* Extraction of hydrogen from fossil fuels with production of solid carbon materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. N 9. P. 2218–2224. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.074>
- [6] *Muradov N. Z.* How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1993. V. 18. N 3. P. 211–215. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90021-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90021-2)
- [7] *Trottier D., Flynn M.R., Kostiuk L., Secanell M.* Experimental and numerical analysis of a methane thermal decomposition // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 40. P. 25166–25184. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.134>
- [8] *Amin A. M., Croiset E., Amin A. M., Epling W.* Review of methane catalytic cracking for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. N 4. P. 2904–2935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>
- [9] *Abbas H. F., Wan Daud W. M. A.* Hydrogen production by methane decomposition: A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. N 3. P. 1160–1190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
- [10] *Yan W., Hoekman S. K.* Production of CO₂-free hydrogen from methane dissociation: A review // *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 2014. V. 33. N 1. P. 213–219. <https://doi.org/10.1002/ep.11746>
- [11] *Abánades A., Ruiz E., Ferruelo E.M., Hernández F., Cabanillas A., Martínez-Val J. M., Rubio J. A., López C., Gavela R., Barrera G., Rubbia C., Salmieri D., Rodilla E., Gutiérrez D.* Experimental analysis of direct thermal methane cracking // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. N 20. P. 12877–12886. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.081>
- [12] Pat. US 1803221 A (publ. 1931). Production of hydrogen.
- [13] *Steinberg M.* The Carnol process for CO₂ mitigation from power plants and the transportation sector // *Energy Convers. Manage.* 1996. V. 37. N 6. P.843–848. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00266-9](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00266-9)
- [14] *Steinberg M.* Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. V. 24. N 8. P. 771–777. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00128-1)
- [15] *Senchenko V. N., Belikov R. S.* Experimental investigation of linear thermal expansion of pyrolytic graphite at high temperatures // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. P. 12338. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012338>

- [16] Assael M. J., Kalyva A. E., Antoniadis K. D., Michael Banish R., Egry I., Wu J., Kaschnitz E., Wakeham W. A. Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2010. V. 39. N 3. P. 33105. <https://doi.org/10.1063/1.3467496>
- [17] Abánades A., Mehravarán K., Rathnam R. K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Wetzel Th. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. N 25. P. 8020–8033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.062>
- [18] Domínguez A., Fidalgo B., Fernández Y., Pis J. J., Menéndez J. A. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. N 18. P. 4792–4799. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.041>
- [19] Fidalgo B., Fernández Y., Domínguez A., Pis, J. J., Menéndez J. A. Microwave-assisted pyrolysis of CH₄/N₂ mixtures over activated carbon // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 82. N 1. P. 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.004>
- [20] Chen W.-H., Liou H.-J., Hung Ch.-I. A numerical approach of interaction of methane thermocatalytic decomposition and microwave irradiation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. N 30. P. 13260–13271. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.107>
- [21] Fulcheri L., Schwob Y. From methane to hydrogen, carbon black and water // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1995. V. 20. N 3. P. 197–202. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)E0022-Q](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)E0022-Q)
- [22] Fulcheri L., Probst N., Flamant G., Fabry F., Grivei E., Bourrat X. Plasma processing: A step towards the production of new grades of carbon black // *Carbon*. 2002. V. 40. N 2. P. 169–176. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00169-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00169-5)
- [23] Muradov N., Smith F., Bockerman G., Scammon K. Thermocatalytic decomposition of natural gas over plasma-generated carbon aerosols for sustainable production of hydrogen and carbon // *Appl. Catal. A*. 2009. V. 365. N 2. P. 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.031>
- [24] Tsai C.-H., Chen K.-T. Production of hydrogen and nano carbon powders from direct plasmalysis of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 2. P. 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.061>
- [25] Dors M., Nowakowska H., Jasiński M., Mizeraczyk J. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. N 2. P. 313–326. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9510-4>
- [26] Pat. US 5767165 A (publ. 1998). Method for converting natural gas and carbon dioxide to methanol and reducing CO₂ emissions.
- [27] Rodat S., Abanades S., Coulié J., Flamant G. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 146. N 1. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.008>
- [28] Serban M., Lewis M. A., Marshall C. L., Doctor R. D. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. N 3. P. 705–713. <https://doi.org/10.1021/ef020271q>
- [29] Geißler T., Plevan M., Abánades A., Heinzl A., Mehravarán K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzel Th. Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. N 41. P. 14134–14146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
- [30] Geißler T., Abánades A., Heinzl A., Mehravarán K., Müller G., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzel Th. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
- [31] Upham D. C., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z. R., Gordon M. J., Metiu H., McFarland E. W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // *Science*. 2017. V. 358. N 6365. P. 917. <https://doi.org/10.1126/science.aao5023>
- [32] Kozlov G. I., Knorre V. G. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane // *Combust. Flame*. 1962. V. 6. P. 253–263. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(62\)90103-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(62)90103-7)
- [33] Kevorkian V., Heath C. E., Boudart M. The Decomposition of methane in shock waves 1 // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. N 8. P. 964–968. <https://doi.org/10.1021/j100837a002>
- [34] Chen C. J., Back M. H., Back R. A. The Thermal decomposition of methane. I. Kinetics of the primary decomposition to C₂H₆ + H₂; rate constant for the homogeneous unimolecular dissociation of methane and its pressure dependence // *Canad. J. Chem.* 1975. V. 53. N 23. P. 3580–3590.
- [35] Martynov P. N., Gulevich A. V., Orlov Yu. I., Gulevsky V. A. Water and hydrogen in heavy liquid metal coolant technology // *Prog. Nucl. Energ.* 2005. V. 47. N 1. P. 604–615. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.063>
- [36] Gulevich A. V., Martynov P. N., Gulevsky V. A., Ulyanov V. V. Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb or Pb–Bi // *Energ. Convers. Manage.* 2008. V. 49. N 7. P. 1946–1950. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.12.028>

- [37] Paxman D., Trottier S., Nikoo M., Secanell M., Ordorica-Garcia G. Initial experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production // Energy Procedia. 2014. V. 49. P. 2027–2036.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.215>
- [38] Schultz I., Agar D. W. Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. N 35. P. 11422–11427.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.126>
- [39] Wang K., Li W. S., Zhou X. P. Hydrogen generation by direct decomposition of hydrocarbons over molten magnesium // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2008. V. 283. N 1. P. 153–157.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.018>
-