Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng

Research
Green Chemical Engineering—Article

柴油催化裂解制备高选择性“翡翠氢”

李博凡[a,#]，焦瑞敬[a,#]，崔超婕[a,*]，于翔[a]，汪剑[a]，马云海[b]，骞伟中[a,*]，金涌[a]

[a] Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
[b] Refining Department, SINOPEC, Beijing 100728, China

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 May 2023
Revised 13 August 2024
Accepted 18 March 2025
Available online 20 October 2025

关键词
翡翠氢
制氢
绿色指数
碳纳米管

摘要

在碳中和背景下，清洁氢（H_2）能是社会可持续发展的重要支撑。然而，当前绿氢、蓝氢主要依赖水电解与甲烷（CH_4）蒸汽重整技术制备，受限于制备成本高、技术难放大及操作风险高等问题，其产能难以提升。本研究提出柴油在纳米铁基催化剂作用下催化裂解制备“翡翠H_2”的清洁路线，并将柴油中的碳元素以碳纳米管（CNTs）形式固定。通过调控催化剂类型、空速及反应时间等参数，系统探究副产物CH_4的抑制机理。该技术的绿色指数（定义为GI，指H_2与含碳气态产物的摩尔比）最大值超过42，远优于以往报道的化学气相沉积（CVD）方法。此外，其碳足迹（CFP）显著低于灰氢、蓝氢及其他制氢技术。与上述技术相比，本技术在能耗（基于每摩尔氢气）与反应器放大方面更高效且更具可行性。

© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. 引言

绿氢（H_2）不仅可用于化学品清洁加氢反应，还能直接作为交通燃料及家庭烹饪能源，是实现碳中和的关键支撑[1–4]。绿氢的理想制备路径是利用可再生能源（太阳能、风能）驱动水电解[5–6]，但目前该技术的产能远低于化石燃料（煤炭、天然气以及柴油等液体燃料）制备的灰氢（图1），全球灰氢年产量超过5×10^7 t [2–3]。工业上灰氢的制备常需水（H_2O）或氧气（O_2）的辅助转化，导致大量二氧化碳（CO_2）排放[7–9]。通过化学气相沉积法（CVD）的烃类直接裂解，理论上可实现气相产物中仅含H_2（图1），但实际过程中会生成大量甲烷（CH_4），其温室效应强度远超CO_2 [1–2]。更关键的是，大多数烃类CVD裂解为高温吸热反应，需消耗大量能源，造成大量间接CO_2排放（即燃料燃烧供能过程的排放）。

本文提出以廉价柴油[轻质循环油（LCO）]为原料直接催化裂解制备“翡翠H_2”的新技术，该路线在热力学上有利且为放热反应。LCO主要由萘系化合物组成，氢/碳（H/C）比与煤接近。相比于多采用铑（Rh）、铂（Pt）、钯（Pd）等贵金属催化剂，通过蒸汽重整裂解制备灰氢的技术[8,10–12]，本技术选用廉价但高活性的纳米级铁（Fe）基催化剂，将LCO高选择性转化为H_2和碳纳米管（CNTs）。本文定义氢气与甲烷等气态烃的摩尔比为绿色指数（GI），用于量化不同制氢技术的清洁度。与已报道的烃类CVD裂解制H_2相比，本技术GI值最高。此外，与甲烷热解（MP）制备绿松石氢、化石能源辅助水电解制

* Corresponding authors.
E-mail addresses: cuicj06@tsinghua.edu.cn (C. Cui), qianwz@tsinghua.edu.cn (W. Qian).
# These authors contributed equally to this work.

2095-8099/2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)
英文原文：Engineering 2025, 55(12): 175–181
引用本文：Bofan Li, Ruijing Jiao, Chaojie Cui, Xiang Yu, Jian Wang, Yunhai Ma, Weizhong Qian, Yong Jin. Highly Selective Production of “Jadeite Hydrogen” from the Catalytic Decomposition of Diesel. *Engineering*, https://doi.org/10.1016/j.eng.2025.03.041

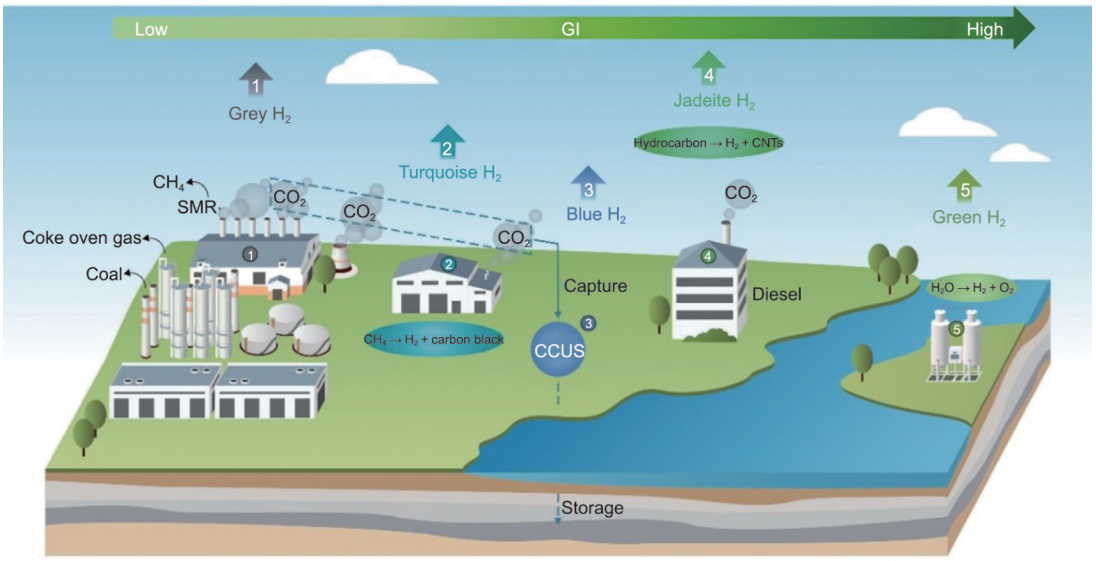

图1. 按照GI值从低到高排序的不同制氢路线。灰氢为化石燃料经甲烷蒸汽重整（SMR）制备且不进行碳捕集与封存；蓝氢为化石燃料经甲烷蒸汽重整制备并实施碳捕集与封存；绿松石氢通过CH_4热解制备；翡翠氢通过催化裂解非CH_4烃类制备；绿氢通过可再生能源驱动水电解制备。CCUS：碳捕集、利用与封存。

备H_2等工业路线相比，本技术具有能耗低、操作温度温和的优势，实际可行性强。同时，与烃类CVD转化法相比，本技术副产的CNTs能够有效分担碳排放量，使得碳足迹（CFP）值降至最低，实现净零碳甚至负碳效应。柴油产量丰富，且具有高密度和易运输的优点[13–14]，因此本技术制备的清洁H_2有望成为一种分布式清洁氢源，在可再生能源水电解获取绿氢的产能完全释放前，有效填补当前绿氢的市场缺口，助力实现碳中和目标。

2. 材料和方法

2.1. Fe/Mo/Al_2O_3催化剂的制备

采用共沉淀法制备纳米级Fe基催化剂。首先，将$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$和$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$溶解于500 mL去离子水中，同时将$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$和$(NH_4)_2CO_3$溶解于200 mL水中。随后在80~100 ℃下将两种溶液混合搅拌，搅拌速度为1.5 g·min^{-1}。生成沉淀后过夜，用去离子水洗涤5次以去除NH_4^+，过滤得到沉淀物。沉淀物在120 ℃下干燥12 h，并在450 ℃下煅烧6 h，最终制得Fe∶Mo∶Al_2O_3摩尔比为4∶5∶15的催化剂。镍（Ni）基催化剂的制备参照文献[15]中报道的方法。

2.2. 翡翠氢和碳纳米管的制备

以LCO为碳源，氮气（N_2）为惰性载气。将10~30 g催化剂粉末置于内径为50 mm的不锈钢流化床（FB）反应器中，反应温度为700~800 ℃，空速为0.025~0.15 h^{-1}，反应器出口压力为环境压力。收集的固体产物用200 mL盐酸（10 wt%）浸泡24 h，再用50 mL去离子水洗涤3次，120 ℃下干燥4 h，最终得到CNTs产物。为了验证本技术的高GI值（原料为LCO），同时选择了1-甲基萘、液化石油气（LPG）和戊烷作为碳源进行对比实验。

2.3. 表征

反应过程中每30 min采集一次气相产物，使用在线气相色谱仪（Agilent 7890B, Agilent，美国）进行组分分析。通过扫描电子显微镜（SEM; GSM-7401; JEOL，日本）和透射电子显微镜（TEM; JEM-2010; JEOL，日本）观察固体产品的形貌；利用拉曼光谱仪（Labram-800; HORIBA JOBIN YVON，法国）表征碳纳米管的结构。采用TGA/DSC 1同步热分析仪（STAR^e; Mettler Toledo，瑞士）测定碳纳米管的纯度。利用X射线衍射仪（XRD; D8 Advance; Bruker，德国）分析催化剂和固体产物的结构。通过程序升温还原（H_2-TPR）和程序升温脱附（NH_3-TPD）（Chembet PULSAR TPR/TPD，美国）表征催化剂的氧化还原性与酸性。利用X射线光电子能谱仪（250XI, Thermo Scientific，美国）分析催化剂的表面结构。

3. 结果和讨论

3.1. 柴油催化分解中的技术问题

如图2（a）所示，翡翠氢通过流化床化学气相沉积法（FB-CVD）制备。原料LCO [一种由C_{10}~C_{20}的烷烃、烷基苯、萘、联苯、蒽和菲等组成的液态混合物；详见图2（b）和附录A中的表S1]从反应器底部进入，在700~

800 ℃下通过纳米级Fe/Mo/Al_2O_3催化剂[图2（c）和附录A中的图S1]时裂解，高效制备碳纳米管和气相产物[主要是H_2和CH_4，图2（a）]。固相产物主要为外径为8~15 nm、内径为6~10 nm的多壁CNTs [图2（d）和（e）]。如图2（f）所示，CNTs纯度约为84%，热重分析（DTG）曲线在470 ℃处出现失重峰，表明没有生成无定形碳。如图2（g）所示，CNTs产物拉曼光谱中D峰与G峰的强度比约为0.5~0.6，2D峰的峰值强度较高，2D/G峰强度比也较大（0.57）。以上结果表明利用LCO成功制备了高质量（即缺陷较少）的CNTs [16–17]。

由于CNTs是由LCO裂解制备的，因此Fe基催化剂表现出极高的活性[图3（a）和（b）]。气体产物分布随反应时间的变化而变化[图3（a）]。反应初期甲烷（CH_4）选择性为25%，但在1 h内迅速降低到2%，并在1~12 h内保持在低水平。此外，在反应过程中，其他C_2~C_6烃的体积比低于0.1%。根据质量守恒定律，碳（C）、氢（H）和硫（S）的质量平衡分别为86.2%、136.3%和94.4%（附录A中的表S2）。以1-甲基萘作为原料时，C_3~C_5烃得到有效转化，而LCO组分复杂，使得C_2~C_6烃类副产物转化为碳纳米管和氢气更具挑战（附录A中的图S2）。产物分布的稳定性表明催化剂活性优异，无明显失活趋势。

LCO通过CVD转化的过程中，主反应为气-液-固（VLS）机理下碳-碳键的断裂并逐渐脱氢生成纯碳产物[18–20]；副反应是中间产物加氢，形成CH_4、乙烯（C_2H_4）、乙烷（C_2H_6）和丙烯（C_3H_6）等。其中，高活性的C_2~C_6烃生成后可进一步转化为碳产物与H_2 [21–24]，因此，抑制CH_4副产物的生成是实现高选择性H_2的关键。

相比之下，Ni基催化剂也能有效地将LCO转化为CNTs（附录A中的图S3至图S5）。如图3（c）和（d）所示，Ni基催化剂裂解LCO产生的气态产物组成类似，但选择性存在差异。反应初期，CH_4选择性为10%，略优于Fe基催化剂，随后从10%（反应1 h）持续增加到20%（反应10 h）、30%（12 h）。同时，氢气初始选择性仅为87%，在10 h后逐渐降低至80%，12 h后进一步降低到60%。值得注意的是，LCO在反应12 h后完全转化，但H_2的选择性急剧下降。如附录A中的图S5所示，Ni基催化剂制备的CNTs直径更大（20~60 nm），大于Fe基催化剂的产物直径（8~15 nm）。拉曼光谱也表明Ni基催化剂制备的CNTs，其D峰与G峰的强度比（I_D/I_G）高于Fe基催化剂制备的CNTs，缺陷程度更高（附录A中的图S6）。

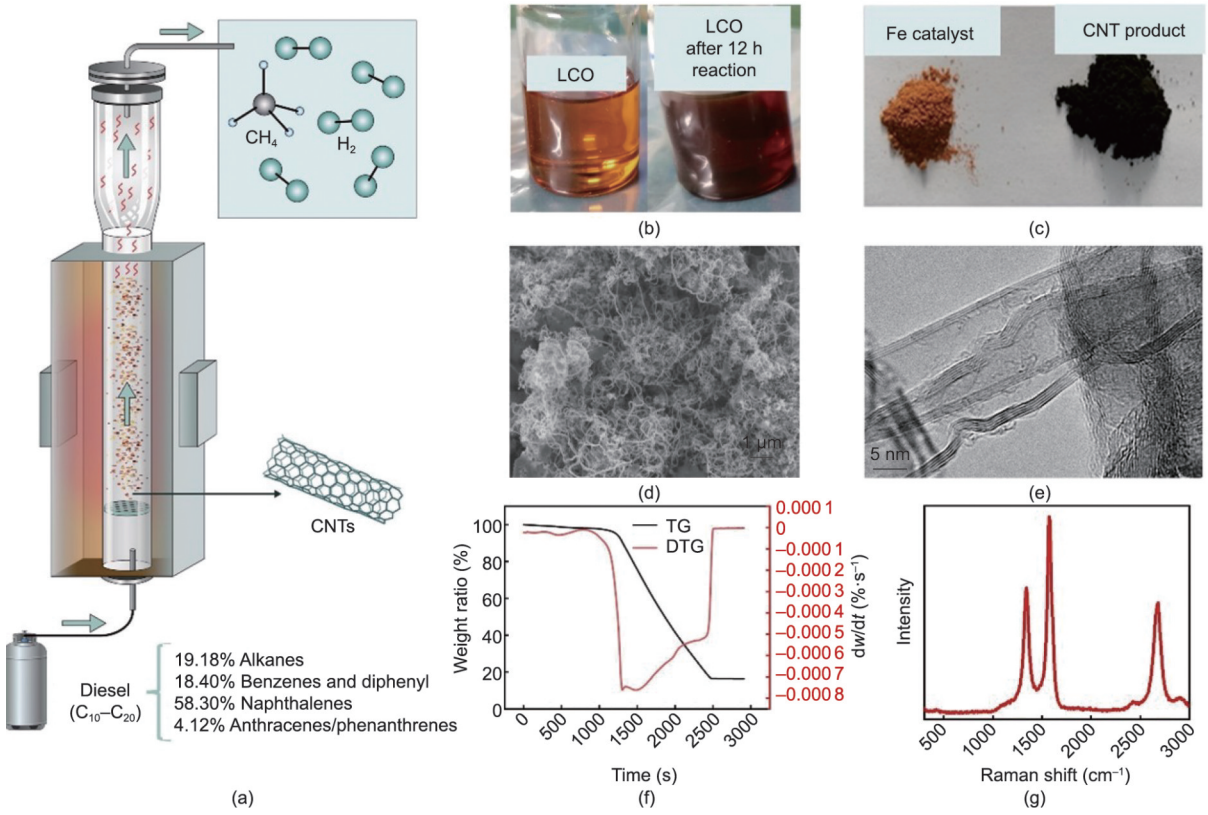

图2. 柴油催化裂解制备氢气和碳纳米管。（a）柴油在流化床反应器中转化为H_2和CNTs的示意图；（b）柴油（LCO）初始形态及反应12 h后的图片；（c）Fe基催化剂和CNTs产物的图片；（d）酸洗后CNTs产品的扫描电子显微镜图像；（e）酸洗后CNTs产品的透射电子显微镜图像；（f）收集到的固体产品（酸洗后的样品）的热重曲线（升温条件：以20 ℃·min^{-1}的升温速率从30 ℃加热到800 ℃，然后在800 ℃下保持10 min）；（g）酸洗后CNTs产品的拉曼光谱，*w*：质量比，*t*：时间。（b）~（e）、（g）中的样品是在750 ℃条件下制备的。

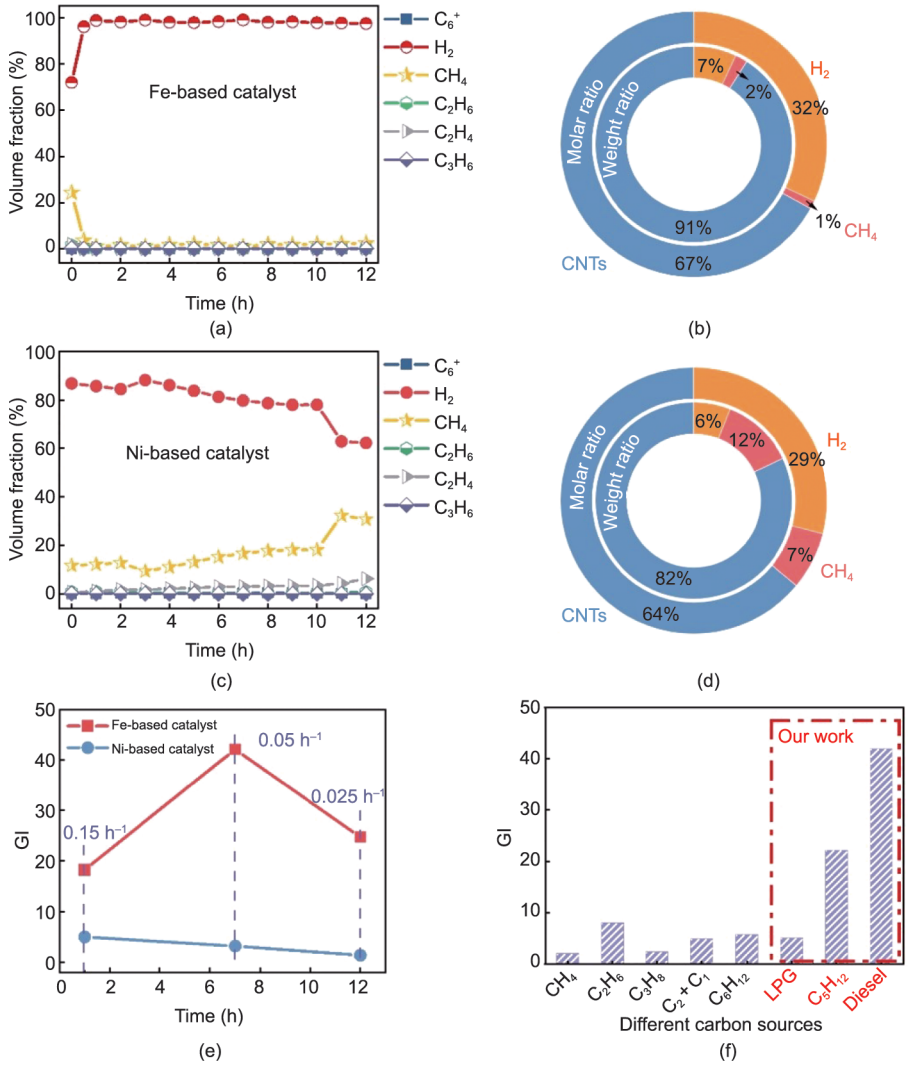

图3. 不同催化剂及技术的H_2选择性对比。（a）Fe基催化剂下柴油裂解的气态产物分布随时间的变化；（b）Fe基催化剂产物H_2、CH_4与CNTs的质量比/摩尔比；（c）Ni基催化剂下柴油裂解的气态产物分布随时间的变化；（d）Ni基催化剂产物H_2、CH_4与CNTs的质量比/摩尔比；（e）不同空速下Fe基与Ni基催化剂的GI值随时间的变化；（f）本工作路线与已报道文献[25–32]路线的GI值对比。

CH_4和其他烃类副产物都属于挥发性有机化合物，且其温室效应远高于二氧化碳。为此，本研究将烃类产物总摩尔比折算为甲烷当量（CH_4 eq）进行控制，并定义H_2与CH_4 eq的摩尔比为GI。GI值不仅从原子经济的角度反映催化剂或工艺的效率，也可用于评估不同制氢工艺的碳排放水平。

具体而言，当LCO的空速为0.05 h^{-1}时[图3（e）]，Fe基催化剂作用下GI最大值接近42；将空速提高至0.15 h^{-1}时，GI最大值降低至20，表明提高空速会导致过量碳与金属催化剂结合形成金属碳化物。碳扩散不足及碳沉淀加剧了竞争性加氢反应，带来副产物CH_4 [17–18,20]。同样，将反应时间延长至12 h，催化剂的状态发生变化，在空速0.025 h^{-1}下，GI最大值为25。显然，随着失活，催化剂的碳扩散和碳沉淀能力逐渐减弱，进一步加剧竞争性加氢反应，甲烷生成量显著增加。

如图3（e）所示，Ni基催化剂的GI值几乎不超过6，并随着反应时间的增加持续下降，反应12 h后降低至2.7。在已报道的催化剂克级及以上规模的CVD工艺中，烃类原料涵盖CH_4 [25–26]、C_2H_6 [27–28]、丙烷（C_3H_8）[28–29]等，同时获得高选择性的氢气和高质量的CNTs极具挑战性。如图3（f）和附录A中的表S3所示，已报道工艺的GI值多集中在2~7之间。本研究中Ni基催化剂的GI值也处于此范围内，但Fe基催化剂的GI值则远超该范围[图3（f）][25–32]。GI值越高，表明该技术制备的氢气越清洁。与其他制氢技术（附录A中的图S7）相比，本文报道的柴油催化裂解技术展现出最优GI值（5~42），高于灰氢（1~3）[6,33–37]、绿松石氢（5~7）[5]和蓝氢（3~13）[5,33]，仅低于水电解制氢（1~∞）[5–6,33]。理论上，采用绿电制备

绿氢，其GI值趋于无穷大。鉴于本技术制备的氢气具有极高绿色性，其GI值为5~42，故将其命名为“翡翠氢”。

质量平衡计算显示，LCO经Fe基催化剂转化后，产物质量比为：91% CNTs、7% H_2和2% CH_4 [图3（b）]，对应摩尔比为：67% CNTs、32% H_2和1% CH_4。相比之下，Ni基催化剂的产物质量比为：82% CNTs、6% H_2和12% CH_4 [图3（d）]，对应摩尔比为：64% CNTs、29% H_2和7% CH_4。因此，Fe基催化剂显著优于Ni基催化剂，能够在抑制CH_4生成的同时获得高比例的CNTs与H_2产物。

3.2. 不同制氢技术的碳足迹对比

不同制氢技术的产物存在差异，本研究采用生命周期法计算并对比各技术的CFP值（单位为t CO_2·t^{-1}产品）。如图4（a）[4–6,33–45]和附录A中的表S4所示，煤气化工艺的CFP值最高（29.33 t CO_2·t^{-1}产品），因为煤中氢含量较低且气化过程的能耗较高[33,38]。其次，甲烷蒸汽重整（SMR）工艺的CFP值约为7.33~21.86 t CO_2·t^{-1}产品[37,40,46]。相比之下，丙烷脱氢（PDH）和乙烷脱氢（EDH）的CFP值为1.4~3.01 t CO_2·t^{-1}产品，因为生成的C_2~C_3烯烃产物能够分担碳排放[42–45]。CH_4热解制备绿松石氢的单程转化率较低，且其循环转化会消耗大量能量[47–48]，因此其CFP值为0.83~5.54 t CO_2·t^{-1}产品[5,40]。值得注意的是，甲烷和煤电制备的蓝氢并非预期的清洁，假设通过碳捕集、利用与封存技术（CCUS）捕获并封存了56%~90%的CO_2，则其碳足迹值在0.92~19.26之间显著变化[6,37,39–40]。利用灰电（#1）进行水电解制备的氢气同样也不够清洁，其CFP值为7~39.52 t CO_2·t^{-1}产品[34,39]。只有利用绿电（#2）可将CFP值大幅降低至0.1 t CO_2·t^{-1}。本技术中，CNTs产物质量比高，能够分担碳排放，因此其CFP值仅为0.27~0.30 t CO_2·t^{-1}产品。此外，本技术所用LCO原料硫元素含量为6960 μg·g^{-1}，而本文

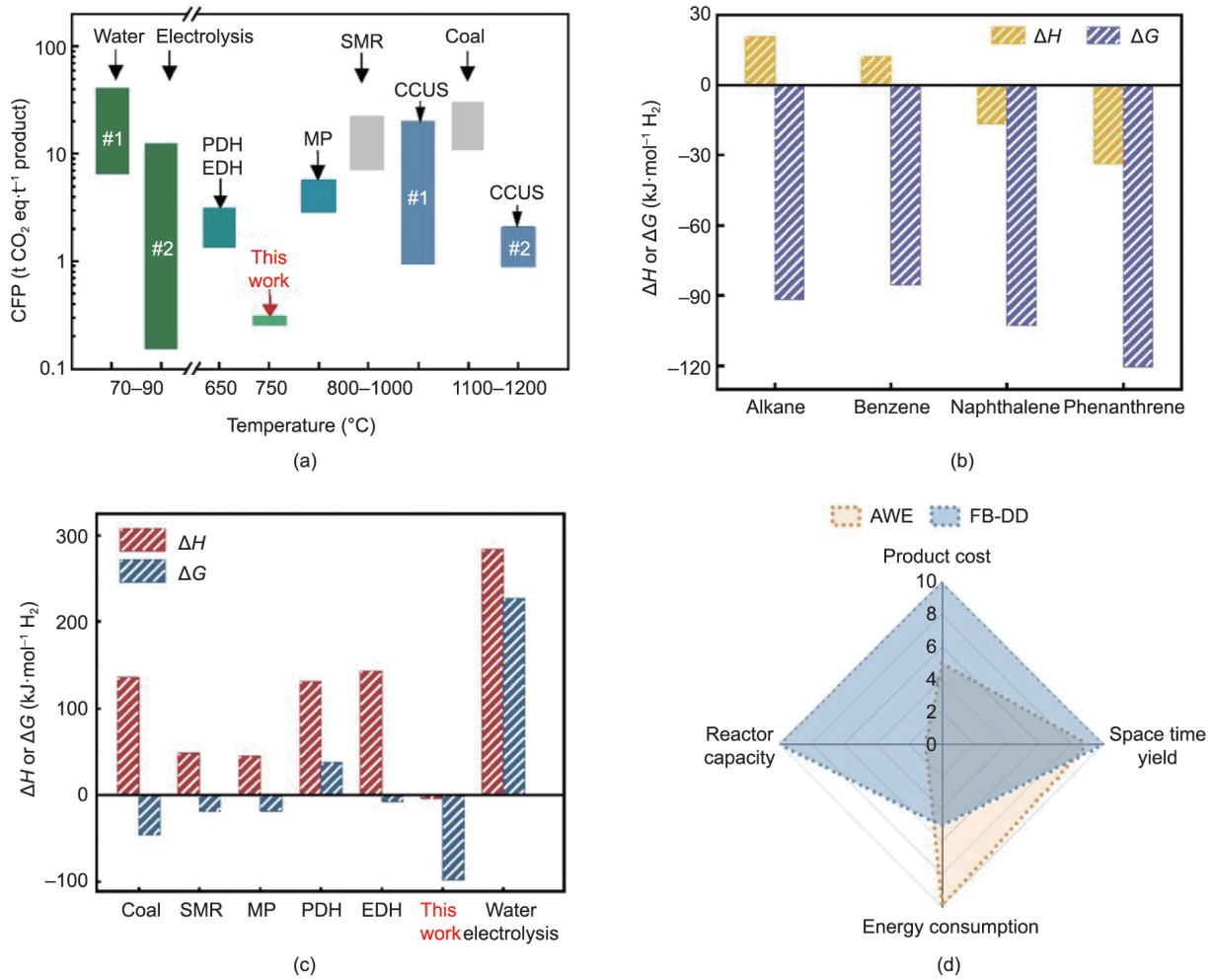

图4. 不同制氢技术的对比。（a）不同技术的CFP值，其中，水电解#1和#2分别指利用灰电和绿电水电解[4–6,33,35–36,39–41]；PDH和EDH分别指丙烷和乙烷（来自页岩气和石脑油）的脱氢反应[42–45]；MP指的是CH_4热解生成氢气和炭黑[35,40]；SMR是CH_4蒸汽重整反应[34,36-37,39–41,45]；Coal是煤气化制氢[38]；CCUS #1和#2分别指带CCUS的SMR [37,40]和煤气化制氢工艺[6,38]。（b）LCO不同组分转化为碳和氢气的反应焓变（Δ*H*）和吉布斯自由能变（Δ*G*）。（c）不同制氢路线的Δ*H*和Δ*G*对比。（d）碱性水电解槽（AWE）与用于柴油催化沉积的流化床反应器（FB-DD）的比较。

中CFP计算并未考虑脱硫的能耗，因为脱硫后LCO催化裂解制备的氢气绿色指数会更高，能够抵消脱硫反应能耗。尽管LCO和煤的氢碳比相近，但生成的碳产物的不同，导致LCO的直接裂解和煤气化工艺的CFP值截然不同，未来应用有望实现负碳效应。

3.3. 关于能耗和反应器规模放大的实际可行性评估

从操作温度和能耗（以单位摩尔H_2计）两方面评估本技术的实际可行性。首先，不同制氢工艺的操作温度关联结果显示[图4（a）]，操作温度越高，热回收利用的能量损失越大，能耗与CO_2排放量也越高。与MP、SMR和煤气化制氢相比，本工艺的操作温度较低（700~800 ℃），更易实现工业化。其次，通过HSC Chemistry软件计算各工艺的吉布斯自由能变（ΔG）和焓变（ΔH）[图4（b）和（c）]。LCO由四种集总组分组成：烷烃（19.2%）、苯系物（18.4%）、萘系化合物（58.3%）和菲系化合物（4.1%）。每种集总组分转化为碳和H_2时，其ΔG均为负值；其中前两种集总组分的转化是吸热反应（ΔH>0），而后两种为放热反应（ΔH<0）[图4（b）]。结合各组分的质量比及高GI值，LCO转化总焓变ΔH（−4.8～−8.5 kJ·mol^{-1} H_2）略小于零，对应ΔG为−98～−107 kJ·mol^{-1} H_2 [图4（c）和附录A中的表S5]。如图4（c）所示，本技术是所有制氢工艺中唯一的放热反应。其他吸热制氢工艺ΔH的顺序为：水电解（>300 kJ·mol^{-1} H_2）>>PDH、EDH和煤气化（120~130 kJ·mol^{-1} H_2）>SMR（<60 kJ·mol^{-1} H_2）。SMR、MP、EDH和煤气化制氢工艺的ΔG值虽为负值但数值较小，水电解和PDH的ΔG值为正值，表明其在操作条件下是非自发反应。LCO自发放热裂解源于其低氢碳比，化学平衡受H_2的影响小于MP工艺，且LCO氢含量较低，这是本工艺绿色指数高于其他烃类CVD转化过程的重要原因[图3（f）]。上述热力学分析结果表明，本技术具有较高的自发性和可行性。

反应器一直是清洁氢规模化生产的主要瓶颈。本文对比了LCO裂解与水电解反应器，因为这两种技术获得的氢气产物具有相似的质量比（9%~11%）。如图4（d）和附录A中的表S6所示，碱性水电解槽（AWE）的时空收率为22.65~31.36 m^3 H_2·m^{-3}（即每立方米反应器可产生的氢气体积），产能为500~1500 Nm^3·h^{-1} H_2；而流化床（FB）反应器的时空收率为29.49~40.44 m^3 H_2·m^{-3}，产能为500~10 000 Nm^3·h^{-1} H_2。两种工艺的H_2时空收率相近，但单个FB反应器的绝对产能可能是AWE的60~100倍，规模化生产更具优势。图4（d）从能耗、单个反应器产能、H_2时空收率和产品成本四方面总结，证明了本技术未来的应用潜力显著。以中国为例，LCO每年产量超过4000万吨，若完全裂解每年可生产3×10^6 t H_2，约占中国当前H_2总产量（3×10^7~3.5×10^7 t·a^{-1}）的近9%~10%。结合现有炼厂分布及柴油易运输的特性，翡翠氢可以满足本地炼厂的加氢需求，节省储存和运输成本，或可用于构建分布式清洁氢供应网络。

4. 结论

本研究开发柴油高选择性制备清洁H_2的新路线，并提出了绿色指数（GI，H_2/CH_4 eq摩尔比，也等于H_2/CO_2摩尔比），用于评估不同制氢技术的绿色程度。本研究中，基于纳米级Fe基催化剂技术的GI最佳值高达42，反应12 h GI平均值超过25。对比研究表明，H_2选择性受催化剂类型、空速和催化剂失活趋势影响。与工业灰氢、蓝氢、PDH、EDH等工艺以及以灰电进行水电解制氢相比，本技术具有最高的GI值和最低的CFP值，单位摩尔H_2能耗与反应器放大计算也表明本技术易于规模化且具备经济竞争力。

CRediT authorship contribution statement

Bofan Li: Investigation, Writing-original draft, Data curation, Methodology, Formal analysis. **Ruijing Jiao:** Investigation, Methodology. **Chaojie Cui:** Funding acquisition, Conceptualization, Writing-review & editing. **Xiang Yu:** Methodology, Investigation. **Jian Wang:** Methodology, Investigation. **Yunhai Ma:** Methodology, Investigation. **Weizhong Qian:** Supervision, Conceptualization, Project administration, Writing-review & editing, Funding acquisition. **Yong Jin:** Supervision, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

致谢

本研究由国家自然科学基金（22109085和21975142）以及清华大学-中国石油化工集团有限公司绿色化工联合研究院（123068和20232930013）资助。

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.eng.2025.03.041.

References

[1] Yukesh Kannah R, Kavitha S, Preethi, Parthiba Karthikeyan O, Kumar G, Dai-Viet NV, et al. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods—a review. Bioresour Technol 2021;319:124175.

[2] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. Renew Sustain Energy Rev 2017;67:597–611.

[3] Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: an overview. Int J Hydrogen Energy 2020;45(7):3847–69.

[4] Valente A, Iribarren D, Dufour J. Harmonised life-cycle global warming impact of renewable hydrogen. J Clean Prod 2017;149:762–72.

[5] Dufour J, Serrano DP, Gálvez JL, González A, Soria E, Fierro JLG. Life cycle assessment of alternatives for hydrogen production from renewable and fossil sources. Int J Hydrogen Energy 2012;37(2):1173–83.

[6] Bhandari R, Trudewind CA, Zapp P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis—a review. J Clean Prod 2014;85:151–63.

[7] Achouri IE, Abatzoglou N, Fauteux-Lefebvre C, Braidy N. Diesel steam reforming: comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. Catal Today 2013;207:13–20.

[8] Boon J, van Dijk E, de Munck S, van den Brink R. Steam reforming of commercial ultra-low sulphur diesel. J Power Sources 2011;196(14):5928–35.

[9] Masnadi MS, El-Houjeiri HM, Schunack D, Li Y, Englander JG, Badahdah A, et al. Global carbon intensity of crude oil production. Science 2018;361(6405):851–3.

[10] Xue Q, Yi H, Li Z, Jiang Z, Chen M, Wang Y, et al. Experimental and DFT studies on diesel-steam-reforming to hydrogen over a bimetallic Rh−Ni-based $MgO–Al_2O_3$ microsphere catalyst. Fuel 2022;318:123632.

[11] Lee J, Yeon C, Oh J, Han G, Yoo JD, Yun HJ, et al. Highly active and stable catalyst with exsolved PtRu alloy nanoparticles for hydrogen production via commercial diesel reforming. Appl Catal B 2022;316:121645.

[12] Granlund MZ, Jansson K, Nilsson M, Dawody J, Pettersson LJ. Evalu ation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of c ommercial diesel: aging and characterization. Appl Catal B 2015;172–173:145–53.

[13] Saadi MASR, Advincula PA, Thakur MSH, Khater AZ, Saad S, Shayesteh Zeraati A, et al. Sustainable valorization of asphaltenes via flash joule heating. Sci Adv 2022;8(46):eadd3555.

[14] Ashok J, Das S, Dewangan N, Kawi S. Steam reforming of surrogate diesel model over hydrotalcite-derived $MO–CaO–Al_2O_3$ (M = Ni & Co) catalysts for SOFC applications. Fuel 2021;291:120194.

[15] Li Y, Chen J, Chang L. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. Appl Catal A 1997;163(1–2):45–57.

[16] Zhang R, Zhang Y, Wei F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications. Chem SOC Rev 2017;46(12):3661–715.

[17] Dong Z, Li B, Cui C, Qian W, Jin Y, Wei F. Catalytic methane technology for carbon nanotubes and graphene. React Chem Eng 2020;5(6):991–1004.

[18] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. J Catal 1997;169(1):240–9.

[19] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst. J Catal 1997;169(1):250–62.

[20] Ding F, Larsson P, Larsson JA, Ahuja R, Duan H, Rosén A, et al. The importance of strong carbon−metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. Nano Lett 2008;8(2):463–8.

[21] Wang J, Xu H, Xie K, Yu H. Research progress on kinetic models of ethane pyrolysis. Chin J Proc Eng 2021;21(7):752–61. Chinese.

[22] Martínez-Latorre L, Ruiz-Cebollada P, Monzón A, García-Bordejé E. Preparation of stainless steel microreactors coated with carbon nanofiber layer: impact of hydrocarbon and temperature. Catal Today 2009;147(Suppl):S87–93.

[23] Donato MG, Messina G, Milone C, Pistone A, Santangelo S. Experiments on C nanotubes synthesis by Fe-assisted ethane decomposition. Diam Relat Mater 2008;17(3):318–24.

[24] Gulino G, Vieira R, Amadou J, Nguyen P, Ledoux MJ, Galvagno S, et al. C_2H_6 as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition. Appl Catal A 2005;279(1–2):89–97.

[25] Shen W, Huggins FE, Shah N, Jacobs G, Wang Y, Shi X, et al. Novel Fe−Ni nanoparticle catalyst for the production of CO- and CO_2-free H_2 and carbon nanotubes by dehydrogenation of methane. Appl Catal A 2008;351(1):102–10.

[26] Shah N, Ma S, Wang Y, Huffman GP. Semi-continuous hydrogen production from catalytic methane decomposition using a fluidized-bed reactor. Int J Hydrogen Energy 2007;32(15):3315–9.

[27] Shen W, Wang Y, Shi X, Shah N, Huggins F, Bollineni S, et al. Catalytic nonoxidative dehydrogenation of ethane over Fe–Ni and Ni catalysts supported on Mg(Al)O to produce hydrogen and easily purified carbon nanotubes. Energy Fuels 2007;21(6):3520–9.

[28] Shah N, Wang Y, Panjala D, Huffman GP. Production of hydrogen and carbon nanostructures by non-oxidative catalytic dehydrogenation of ethane and propane. Energy Fuels 2004;18(3):727–35.

[29] Wang Y, Shah N, Huffman GP. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructures by decomposition of propane and cyclohexane over alumina supported binary catalysts. Catal Today 2005;99(3–4):359–64.

[30] Siriwardane R, Riley J, Atallah C, Bobek M. 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. Int J Hydrogen Energy 2023;48(38):14210–25.

[31] Yun YH, Lee SC, Jang JT, Yoon KJ, Bae JW, Han GY. Thermo-catalytic decomposition of propane over carbon black in a fluidized bed for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2014;39(27):14800–7.

[32] Solovyev EA, Kuvshinov DG, Ermakov DY, Kuvshinov GG. Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane. Int J Hydrogen Energy 2009;34(3):1310–23.

[33] Simons A, Bauer C. Life cycle assessment of hydrogen production. In: Wokaun A, Wilhelm E, editors. Transition to hydrogen: pathways toward clean transportation. Cambridge: Cambridge University Press; 2011. p. 13–57.

[34] Wulf C, Kaltschmitt M. Life cycle assessment of hydrogen supply chain with special attention on hydrogen refuelling stations. Int J Hydrogen Energy 2012;37(21):16711–21.

[35] Machhammer O, Bode A, Hormuth W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale. Chem Eng Technol 2016;39(6):1185–93.

[36] Valente A, Iribarren D, Dufour J. Prospective carbon footprint comparison of hydrogen options. Sci Total Environ 2020;728:138212.

[37] Howarth RW, Jacobson MZ. How green is blue hydrogen? Energy Sci Eng 2021;9(10):1676–87.

[38] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. Renew Sustain Energy Rev 2008;12(2):553–63.

[39] International Energy Agency. The future of hydrogen. Paris: IEA; 2019.

[40] Beuse M, Steffen B, Dirksmeier M, Schmidt TS. Comparing CO_2 emissions impacts of electricity storage across applications and energy systems. Joule 2021;5(6):1501–20.

[41] Reiter G, Lindorfer J. Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology. Int J Life Cycle Assess 2015;20(4):477–89.

[42] Keller F, Lee RP, Meyer B. Life cycle assessment of global warming potential, resource depletion and acidification potential of fossil, renewable and secondary feedstock for olefin production in Germany. J Clean Prod 2020;250:119484.

[43] Zhao Z, Liu Y, Wang F, Li X, Deng S, Xu J, et al. Life cycle assessment of primary energy demand and greenhouse gas (GHG) emissions of four propylene production pathways in China. J Clean Prod 2017;163:285–92.

[44] Yang M, You F. Comparative techno-economic and environmental analysis of ethylene and propylene manufacturing from wet shale gas and naphtha. Ind Eng Chem Res 2017;56(14):4038–51.

[45] Yang M, Tian X, You F. Manufacturing ethylene from wet shale gas and biomass: comparative technoeconomic analysis and environmental life cycle assessment. Ind Eng Chem Res 2018;57(17):5980–98.

[46] Susmozas A, Iribarren D, Dufour J. Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2013;38(24):9961–72.

[47] Serban M, Lewis MA, Marshall CL, Doctor RD. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas. Energy Fuels 2003;17(3):705–13.

[48] Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels. Int J Hydrogen Energy 2001;26(11):1165–75.