

Piroliza metanu na tle wybranych metod otrzymywania wodoru

Methane pyrolysis against the background of selected hydrogen production methods

Jarosław Markowski, Michał Wojtasik

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Piroliza metanu jest alternatywną do reformingu parowego metodą przetwarzania metanu (gazu ziemnego) do wodoru. Największą różnicą między tymi technologiami jest brak emisji ditlenku węgla w przypadku pirolizy metanu, co biorąc pod uwagę konieczność sekwestracji tego groźnego gazu cieplarnianego w technologii reformingu parowego, powoduje, że piroliza metanu staje się metodą wysoce konkurencyjną, a zainteresowanie nią wśród koncernów paliwowych, firm chemicznych i petrochemicznych stale wzrasta. W niniejszym artykule przedstawiono porównanie wybranych istotnych, perspektywicznych metod otrzymywania wodoru z metodą pirolizy metanu (gazu ziemnego). W porównaniu uwzględniono takie metody jak: reforming parowy, elektroliza wody, piroliza biomasy, fotofermentacja czy gazyfikacja węgla kamiennego. Na podstawie wybranych dostępnych źródeł literaturowych przeanalizowano koszty wytworzenia wodoru poszczególnymi metodami, obejmujące nie tylko cenę surowców, koszt energii, zużycie wody, ale również opłaty za emisję gazów cieplarnianych, koszt dodatkowych surowców i procesów. Pokróćce nakreślono też zalety i wady wybranych metod otrzymywania wodoru. Przeprowadzono analizę ekologiczną wytypowanych technologii wytwarzania wodoru. Przedstawione wyniki analiz ekonomicznych i ekologicznych wykazały wysoką przewagę konkurencyjną pirolizy metanu (gazu ziemnego) między innymi nad reformingiem parowym oraz nad elektrolizą wody. Potwierdzeniem korzystnej oceny procesu termicznego rozkładu metanu (gazu ziemnego) jest rosnące zainteresowanie tą technologią wśród dużych zagranicznych koncernów. W artykule zaprezentowano przegląd postępów wybranych istotnych projektów inwestycyjnych, mających na celu budowę przemysłowych instalacji dekompozycji metanu (gazu ziemnego). Opisano rodzaj zastosowanej metody pirolizy przez każdą z firm prowadzących inwestycję w tym zakresie. Obecnie, według wiedzy autorów, żadna z instalacji nie produkuje wodoru metodą pirolizy metanu w skali przemysłowej, największych postępów dokonały firmy BASF, Hypro, Hazar i Gazprom.

Słowa kluczowe: piroliza metanu, reforming parowy, czysty wodór.

ABSTRACT: Methane pyrolysis is an alternative to steam reforming method of converting methane (natural gas) to hydrogen. The biggest difference between these technologies is the lack of carbon dioxide emissions in the case of methane pyrolysis, which, taking into account the need to sequester this dangerous greenhouse gas in steam reforming technology, makes methane pyrolysis a highly competitive method, and interest in it among fuel concerns, chemical and petrochemical industries is constantly increasing. This article presents a comparison of selected, prospective and important methods of hydrogen production using the method of methane (natural gas) pyrolysis. Methods such as steam reforming, water electrolysis, biomass pyrolysis, photofermentation and hard coal gasification were used for comparison. On the basis of selected available literature sources, the hydrogen production costs by methods were analyzed, including not only the raw materials price, the cost of energy, water consumption, but also fees for greenhouse gas emissions and the cost of additional raw materials and processes. The advantages and disadvantages of selected methods of hydrogen production are also briefly outlined. Economic analysis of selected hydrogen production technologies is presented. The presented results of economic and ecological analyses showed a high competitive advantage of methane pyrolysis, among others, over steam reforming and water electrolysis. The positive assessment of the process of thermal decomposition of methane (natural gas) is confirmed by the growing interest in this technology among large concerns. The article presents an overview of the progress of selected significant investment projects aimed at the construction of industrial methane decomposition installations. The type of pyrolysis method used by each of the companies carrying out the investment in this area was described. Currently, according to the authors' knowledge, none of the installations produces hydrogen by pyrolysis of methane on an industrial scale, the most advanced progress is made by BASF, Hypro, Hazar and Gazprom.

Key words: methane pyrolysis, steam reforming, pure hydrogen.

Wstęp

Przewiduje się, że globalny popyt na energię pierwotną będzie wzrastał o 1,3% każdego roku do 2040 r. (International Energy Agency, 2009), co jest wynikiem światowego wzrostu gospodarczego, wzrostu liczby ludności i postępu technologicznego. Obecnie głównym źródłem energii na świecie są paliwa kopalne (ropa naftowa, gaz ziemny i węgiel) i przewiduje się, że będą one dominowały co najmniej do 2050 r. (Brockway et al., 2019), jednak wykorzystanie paliw kopalnych do produkcji energii lub chemikaliów powoduje emisję gazów cieplarnianych (np. ditlenek węgla), tlenków azotu i innych lotnych związków oraz cząstek stałych do atmosfery, przyczyniając się do globalnych zmian klimatycznych (Shindell i Smith, 2019), dlatego kolejne wiążące porozumienie Unii Europejskiej skupia się na redukcji emisji ditlenku węgla poprzez stosowanie wodoru jako czystego paliwa. W tym kontekście rośnie liczba krajów, w których polityka bezpośrednio wspiera inwestycje w technologie wodorowe (International Energy Agency, 2009).

Ponadto, biorąc pod uwagę, że głównym obszarem wykorzystania wodoru są obecnie zastosowania przemysłowe, w interesie Unii Europejskiej leży przestawienie się na produkcję ekologicznego wodoru, aby osiągnąć cele w zakresie zerowej emisji ditlenku węgla netto (Handwerker et al., 2021).

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym gazem we wszechświecie i ma maksymalną zawartość energii na jednostkę masy w porównaniu z jakimkolwiek innym znanym paliwem (Dincer, 2012; Abdin et al., 2020). Wykorzystanie wodoru do produkcji energii nie powoduje emisji zanieczyszczeń, ponieważ wytwarzane jest tylko ciepło i para wodna, co zmniejsza emisję gazów cieplarnianych (Jaworski et al., 2019). Poza zastosowaniami energetycznymi wodór jest szeroko wykorzystywany w przemyśle chemicznym i naftowym (Dincer, 2012; Wang et al., 2019; Abdin et al., 2020). Pomimo obfitości wodoru

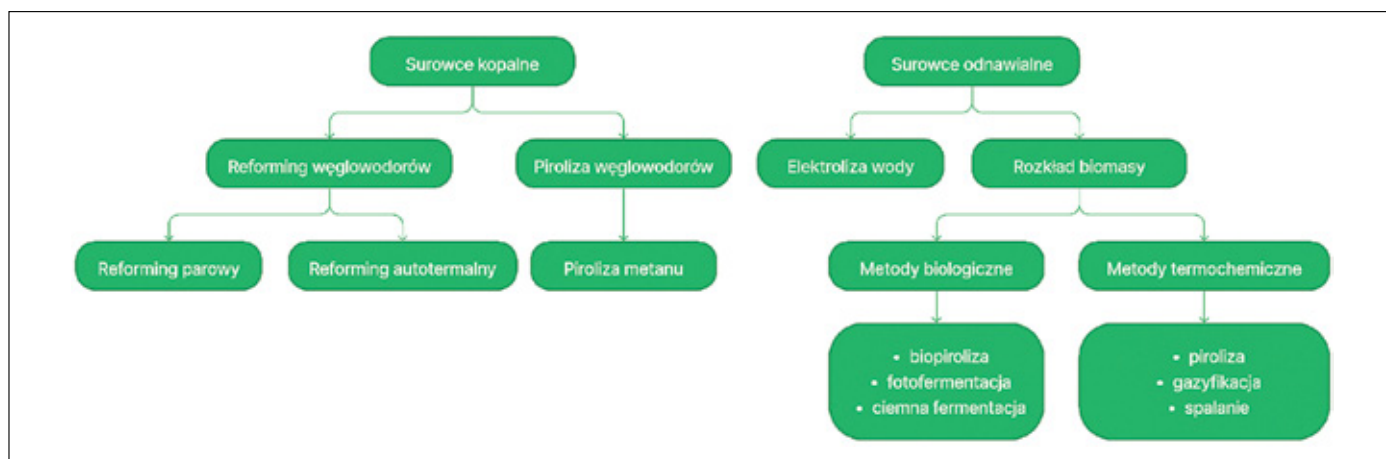
nie jest on dostępny w naturze w postaci wolnej (Nikolaidis i Poullikkas, 2017). Obecnie wodór jest wytwarzany głównie w procesach termochemicznych z wykorzystaniem paliw kopalnych: reformingu węglowodorów, zgazowania węgla, pirolizy węglowodorów i reformingu plazmowego (Król et al., 2022).

Metody otrzymywania wodoru

Istnieją dwa główne źródła wykorzystywane do produkcji wodoru: paliwa kopalne i biomasa. Na rysunku 1 przedstawiono metody otrzymywania wodoru używane w gospodarce oraz możliwe do zastosowania w najbliższych latach.

Spośród wielu przedstawionych metod obecnie to reforming parowy gazu ziemnego jest najczęściej stosowaną przemysłową metodą produkcji wodoru (Steinberg, 1999). Polega on na przemianie metanu i wody w wodór i tlenki węgla (CO i CO_2). Produkcja wodoru z parowego reformingu gazu ziemnego obejmuje etap wysokotemperaturowego reformingu metanu w celu produkcji gazu syntezowego, niskotemperaturowej katalitycznej reakcji konwersji CO w CO_2 oraz separacji mieszaniny H_2 - CO_2 metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Na proces składają się również inne etapy, takie jak np.: odsiarczanie, usuwanie CO oraz coraz częściej wychwytywanie i składowanie CO_2 , wytwarzanego na każdym etapie. Koszt ekonomiczny i energetyczny tych dodatkowych operacji zmniejsza ogólną wydajność, zwiększając cenę wodoru wytwarzanego w danym procesie, dlatego też w poszukiwaniu alternatywy wzrasta zainteresowanie takimi metodami jak elektroliza wody czy piroliza metanu.

Piroliza metanu to proces znany od lat, dotychczas jednak używany był do produkcji czystego chemicznie węgla. Metoda ta polega na wysokotemperaturowym rozkładzie metanu na wodór oraz węgiel. Obecnie rozpatrywane są trzy ścieżki pirolizy metanu: proces termiczny (prowadzony głównie w reaktorach



Rysunek 1. Metody otrzymywania wodoru

Figure 1. Methods of hydrogen obtaining

plazmowych), proces katalityczny z zastosowaniem stałego katalizatora oraz proces katalityczny z zastosowaniem złoża ciekłych metali. Jeśli w przyszłości wodór będzie pozyskiwany w tym procesie na skalę przemysłową, powstaną duże ilości węgla, dlatego rozwój nowych zastosowań węgla jest kluczowym czynnikiem dla konsolidacji tej technologii jako wykonalnej metody produkcji wodoru. Największą zaletą tej metody jest brak konieczności wychwytywania i składowania CO₂ (sekwestracji), co znacznie upraszcza proces i zbliża ekonomiczny koszt wytworzenia wodoru tą metodą do kosztu jego wytwarzania z procesu reformingu parowego (Poirier i Sapundzhiev, 1997; Steinberg, 1998).

Przeciwnicy pirolizy metanu jako argument przeciwko rozwojowi tej metody podają jej wysokie koszty, jednak w literaturze dostępne są liczne analizy opłacalności produkcji wodoru metodą pirolizy metanu (Voldsund et al., 2016; Dincer i Acar, 2017; Navas-Anguila et al., 2020), zgodnie z którymi koszt wytworzenia wodoru tą metodą jest zbliżony do innych tradycyjnych metod. W tabeli 1 przedstawiono porównanie kosztów (na podstawie literatury) wytwarzania wodoru wybranymi metodami.

Jak widać z przytoczonej analizy, koszt kilograma wodoru wytworzonego metodą pirolizy metanu jest niższy o kilkanaście

procent od kosztu wytwarzania wodoru z reformingu parowego, a porównując go z kosztem wodoru otrzymanego metodami elektrolitycznymi – jest nawet kilkakrotnie niższy.

W literaturze można również odszukać porównania metod uwzględniające kluczowe czynniki ekologiczne, takie jak: koszt produkcji w całym cyklu życia czy zużycie energii. Jedną z takich ciekawych analiz zaprezentowano w tabeli 2.

Jak pokazali Rodat et al. (2011), pomimo wysokich kosztów składowych piroliza metanu w całym cyklu życia jest metodą ponad trzykrotnie tańszą niż elektroliza wody.

Ciekawe wyliczenia przedstawili Machhammer i Maaß (2019). W swoim artykule wprowadzili pojęcie ekologii, czyli sposób podejścia do ekonomii z innej niż do tej pory strony – połączenia jej z ekologią i próba wykazania, że „zielone” podejście do wszelkiego typu produkcji przemysłowej jest opłacalne. Jest wyrażana jako stosunek kosztu wytworzenia jednostki produktu, w tym przypadku tony wodoru, do liczby ton ditlenku węgla wyemitowanego w trakcie produkcji tej jednostki produktu. Na rysunku 2 przedstawiono wykres dotyczący ekologii różnych metod wytwarzania wodoru.

Pod kątem ekologii pirolizę metanu należy ocenić bardzo wysoko, jako jedną z najbardziej opłacalnych metod wytwarzania wodoru.

Jak zauważyła firma Breakthrough Energy Ventures, ważnym czynnikiem oceny oddziaływania technologii na środowisko jest również zużycie wody. W reformingu parowym, czyli obecnie najczęściej stosowanej metodzie wytwarzania wodoru, zużywa się około 4,5 tony wody na wyprodukowanie każdej tony wodoru, natomiast w przypadku elektrolizy ilość zużytej (zawieszanej z obiegu) wody wynosi około 9 ton na 1 tonę wodoru.

Piroliza metanu – rozwój metod przemysłowych

Obecnie tylko proces pirolizy termicznej ma zastosowanie na skalę przemysłową. Od lat trzydziestych ubiegłego wieku proces pirolizy metanu jest wykorzystywany do otrzymywania wysokiej jakości sadzy (ang. *carbon black*). W literaturze (Drogin, 1968) opisano instalację wytwarzającą sadzę, działającą we Franklin w stanie Luizjana w USA. Proces pirolizy metanu w tej instalacji prowadzony jest w temperaturze

Tabela 1. Porównanie kosztów wyprodukowania wodoru (Lemus i Martínez Duart, 2010; Rodat et al., 2011)

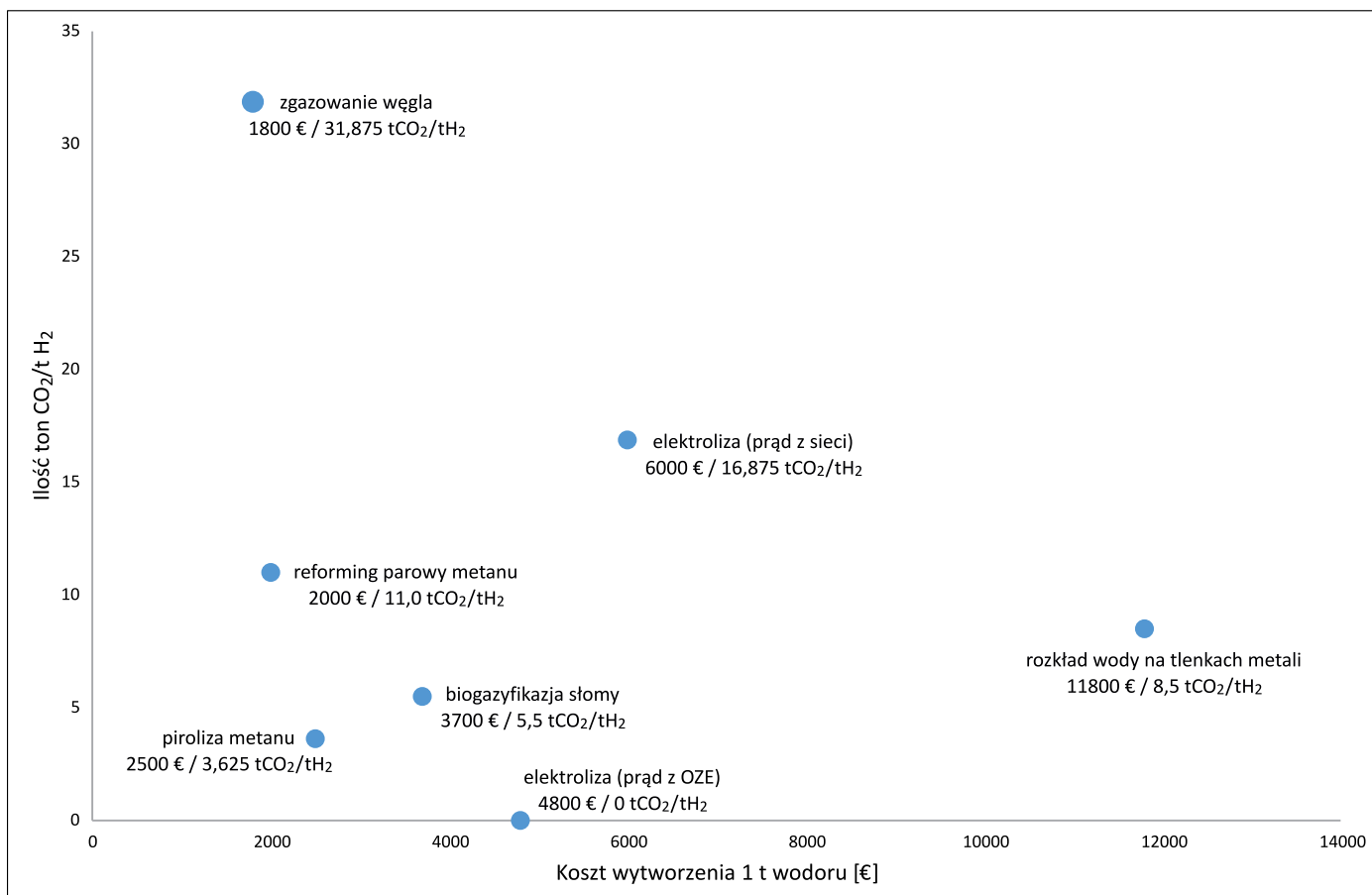
Table 1. Comparison of hydrogen production costs (Lemus and Martínez Duart, 2010; Rodat et al., 2011)

Technologia	Surowiec	Koszt produkcji [\$/kg H ₂]
Piroliza metanu	metan	1,59–1,70
Reforming parowy	gaz ziemny	2,08–2,27
Gazyfikacja węgla	węgiel	1,34–1,63
Piroliza biomasy	biomasa – drewno	1,25–2,20
Bezpośrednia biopiroliza	biomasa	2,13
Fotofermentacja	biomasa	2,83
Elektroliza – prąd z energii wiatrowej	woda	5,89–6,03
Elektroliza – prąd z energii jądrowej	woda	4,15–7,00
Elektroliza – prąd z energii słonecznej	woda	5,10–10,49

Tabela 2. Porównanie metod otrzymywania wodoru – koszty energii i koszt w pełnym cyklu życia (Rodat et al., 2011)

Table 2. Comparison of hydrogen production methods – energy costs and full life cycle cost (Rodat et al., 2011)

Technologia	Zużycie energii [MJ/kg H ₂]	Koszt w cyklu życia [\$/kg H ₂]
Piroliza metanu	165–360	10,4–27,6
Gazyfikacja biomasy	4–20	9,7–22,2
Gazyfikacja węgla	190–325	8,3–19,5
Elektroliza	30–80	36,6–61,3



Rysunek 2. Ekonologia (koszty produkcji i ślad węglowy) technologii produkcji wodoru na podstawie założeń dla Niemiec (Pregger et al., 2008; Wolf et al., 2008; Patel i Patel, 2013; Ball i Weeda, 2015)

Figure 2. Econology (production costs and carbon footprint) of hydrogen production technology based on assumptions for Germany (Pregger et al., 2008; Wolf et al., 2008; Patel and Patel, 2013; Ball and Weeda, 2015)

1315–1538°C w piecach, w których znajdowały się nagrzane przez spalanie, m.in. powstałego w procesie gazu, do odpowiedniej temperatury cegły szamotowe. W tabeli 3 podano skład gazu będącego produktem ubocznym procesu.

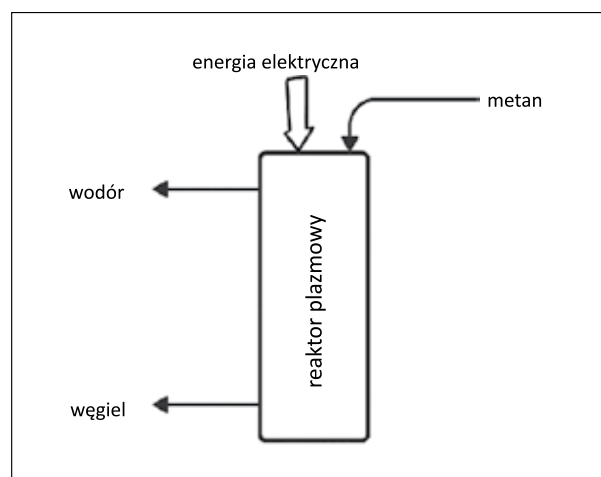
W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku norweska firma Kvaerner (Lee, 2015) zmodyfikowała proces otrzymywania sadzy i zastosowała reaktory plazmowe, których zaletą jest to,

Tabela 3. Skład gazu ziemnego zasilającego proces i gazu będącego produktem ubocznym w procesie produkcji sadzy (Drogin, 1968)

Table 3. Composition of natural gas feed to the process and by-product gas in the carbon black production process (Drogin, 1968)

Technologia	Gaz ziemny [% v/v]	Produkt gazowy pirolizy [% v/v]
Wodór	–	85,4
Ditlenek węgla	0,4	0,9
Tlenek węgla	–	1,1
Metan	93,8	5,0
Wyższe węglowodory	–	1,3
Azot	5,1	6,3

że produktami prowadzonego w nich procesu są tylko wodór i węgiel w postaci sadzy wysokiej jakości, bez takich ubocznych produktów jak tlenek, ditlenek węgla czy tlenki azotu. Temperatura pracy takiego reaktora wynosi 2100°C, schemat procesu zamieszczono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat pirolizy plazmowej metanu

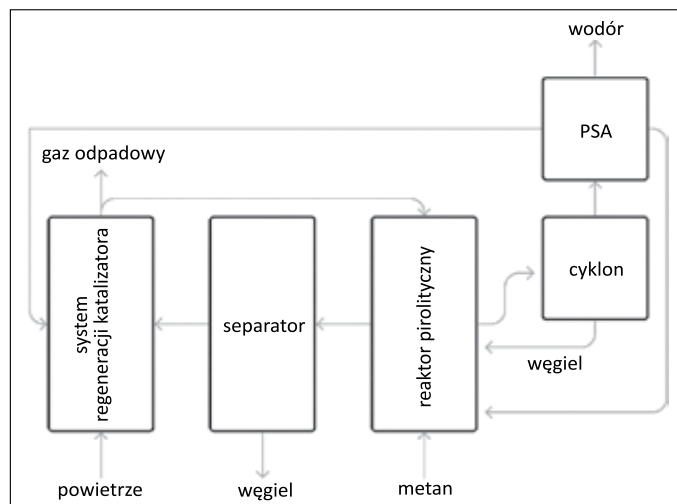
Figure 3. Diagram of methane plasma pyrolysis

W 1998 roku firma Kværner otworzyła wspólnie z władzami kanadyjskiej prowincji Quebec fabrykę wykorzystującą opracowany przez siebie proces plazmowy do produkcji sadzy i wodoru (Bakken et al., 1998), ale została ona zamknięta w 2003 roku. Obecnie planowane jest otwarcie tego typu fabryki w stanie Nebraska w USA (McCoy, 2015) przez firmę Monolith. Rozpoczęcie produkcji przewidziano na pierwszy kwartał 2021 roku, jednak nie udało się utrzymać tego terminu i nowe rozpoczęcie produkcji było planowane na drugi kwartał 2023 roku (Monolith Carbon Black facility). Firma Monolith planuje w 2023 roku wyprodukowanie 194 000 ton węgla i proporcjonalnej ilości czystego wodoru.

Wszystkie wymienione poniżej technologie pirolizy metanu są w mniej lub bardziej zaawansowanym stadium badań, jednak w przypadku żadnej z nich nie określono dokładnej daty rozpoczęcia produkcji na skalę przemysłową.

Najbardziej zaawansowane badania, poza procesem plazmowym, prowadzone są nad procesem pirolizy katalitycznej na katalizatorze żelazowym (Fe_2O_3/Fe_3O_4). Firma Hazer zaplanowała budowę instalacji pilotażowej na 2021 rok (Pre-pilot testing yields strong improvements in Hazer Group's „clean” process), jednak również w przypadku tej firmy nie udało się dotrzymać terminu inwestycji. Nowy plan rozpoczęcia produkcji jest nieokreślony. Schemat procesu firmy przedstawiono na rysunku 4 – polega on na przeciwnym, w stosunku do ruchu katalizatora, przepuszczeniu gazu ziemnego przez baterię reaktorów fluidalnych. Temperatura procesu wynosi od 600°C do 1000°C, natomiast stopień przereagowania metanu 92%. Technologia ta została zastrzeżona w postaci zgłoszeń patentowych.

Zbliżonym do procesu opracowanego przez firmę Hazer jest proces HYPRO (rysunek 5), który polega na pirolizie lekkich węglowodorów na fluidalnym złożu katalitycznym

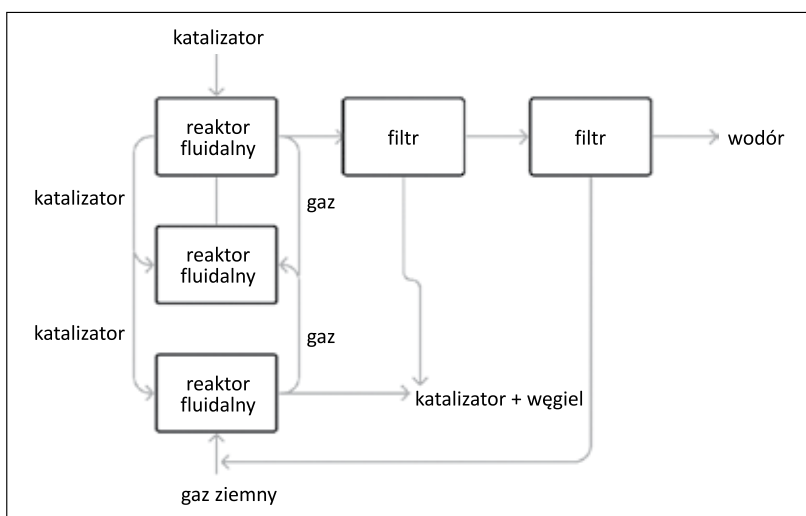


Rysunek 5. Schemat procesu HYPRO
Figure 5. Diagram of the HYPRO process

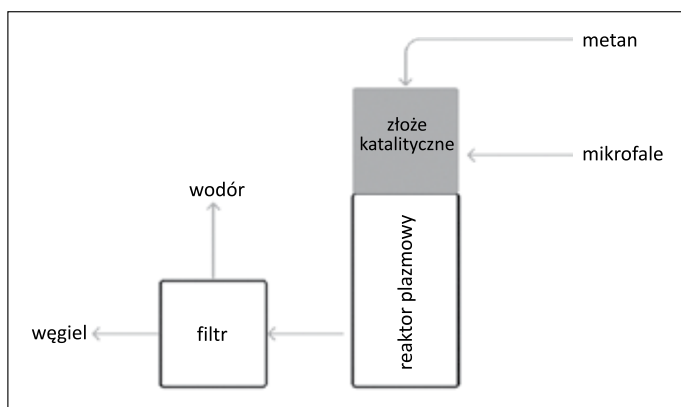
(katalizator Ni) w temperaturze 800–1100°C (Muradov, 1993; Choudhary i Goodman, 2002; Choudhary et al., 2003).

Największą wadą tego procesu jest to, że w procesie regeneracji katalizatora, który odbywa się w drugim z reaktorów, wykorzystywane jest ciepło pochodzące ze spalania produktów powstających w procesie pirolizy, co powoduje, że proces ten nie może być zaliczany do procesów „CO₂ free”. Metoda ta jest na etapie badań laboratoryjnych, nie ma danych na temat daty zastosowania jej na skalę przemysłową.

Równie zaawansowane prace prowadzone są przez Uniwersytet Techniczny w Tomsku w kooperacji z firmą gazowniczą Gazprom. Opracowany przez nich proces polega na połączeniu konwersji gazu ziemnego na katalizatorze metalicznym (Ni, Fe, Mo, TiNi, AlNi) o wielkości ziarna od 0,1 mm do 2,0 mm i działania na gaz pola mikrofalowego z rozkładem w palniku plazmowym (schemat procesu przedstawiono na rysunku 6). Zastosowanie promieniowania mikrofalowego powoduje wstępne podgrzanie gazu i zapoczątkowanie rozkładu w złożu katalitycznym oraz podtrzymuje strumień plazmy, w którym zachodzi dalszy rozkład metanu. Największy stopień konwersji uzyskiwany jest przy zastosowaniu katalizatora niklowego (powyżej 84% v/v wodoru w strumieniu produktów) (Korolev et al., 2009; Galanov et al., 2011; Zherlitsyn et al., 2016; Medvedev et al., 2018). Produktem węglowym są różnego typu nanorurki węglowe. Metoda została opatentowana (Patent RU2317943C2, 2005), jednak nie został określony termin jej wykorzystania na skalę przemysłową, chociaż nadal znajduje się w strategii rozwoju firmy Gazprom (Gazprom: innovations in environmental safety and efficient nature management).

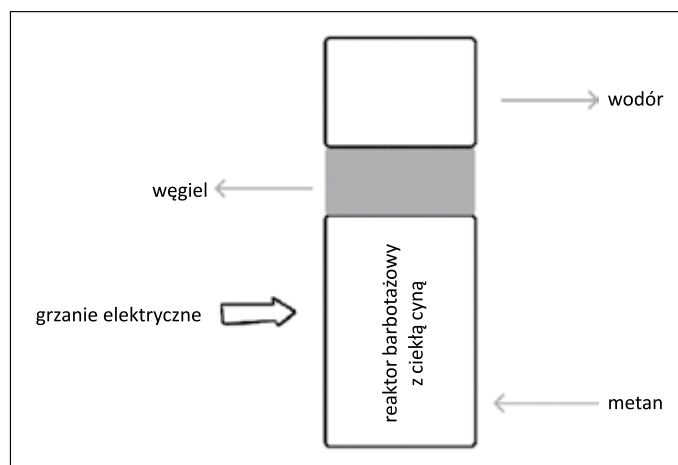


Rysunek 4. Schemat procesu firmy Hazer
Figure 4. Hazer's process diagram



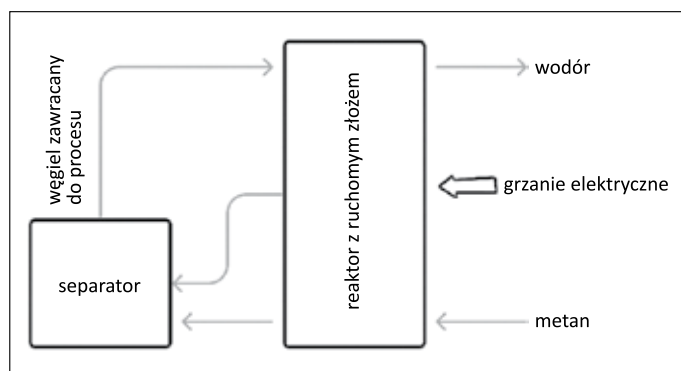
Rysunek 6. Schemat reaktora plazmowego ze złożem katalitycznym

Figure 6. Diagram of a plasma reactor with a catalytic bed



Rysunek 8. Schemat barbotażowego reaktora do pirolizy metanu

Figure 8. Scheme of a bubble reactor for pyrolysis of methane



Rysunek 7. Schemat ogrzewanego elektrycznie reaktora ze złożem fluidalnym firmy BASF

Figure 7. Diagram of an electrically heated BASF fluidized bed reactor

Natomiast firma BASF AG prowadzi badania nad wdrożeniem na skalę przemysłową technologii otrzymywania wodoru z gazu ziemnego w reaktorze fluidalnym wypełnionym karbonizatem, powstającym w procesie pirolizy (rysunek 7). Do utrzymywania temperatury pracy reaktora na poziomie 1000–1400°C wykorzystywane są grzałki elektryczne (Kellenbenz et al., 2017). W projekcie zakończono badania w skali laboratoryjnej i w kwietniu 2019 roku rozpoczęto budowę instalacji testowej w skali półtechnicznej, jednak nie określono, kiedy prace zostaną zakończone (Interview Methane Pyrolysis – BASF).

Konsorcjum utworzone przez Karlsruhe Institute of Technology oraz firmę gazowniczą Wintershall Dea GmbH w 2019 roku rozpoczęło badania nad pirolizą metanu w reaktorze barbotażowym wypełnionym ciekłym metalem – cyną (schemat technologii i reaktora zamieszczono na rysunku 8). W procesie tym produktami rozkładu metanu są wodór oraz węgiel pierwiastkowy, którego cienka warstwa powstaje na powierzchni ciekłej cyny. Pierwsze prace nad tym procesem zostały opisane w 2015 roku (Geißler et al., 2015), wtedy zakres temperatur

pracy reaktora wynosił od 820°C do 1000°C, a wydajność procesu: 40%. W trakcie prac badawczych zwiększono temperaturę pracy reaktora do 930–1175°C, natomiast stopień przereagowania metanu zwiększono do 78% (Geißler et al., 2016). Pomimo pewnych sukcesów technologia ta w dalszym ciągu jest na etapie badań laboratoryjnych i nie została określona nawet przybliżona data wprowadzenia jej do przemysłu. Metoda ta została zastrzeżona w europejskim urzędzie patentowym (Patent EP3521241, 2021).

Podsumowanie

Piroliza metanu jest obiecującą metodą otrzymywania czystego wodoru, będącą – wbrew panującej opinii – technologią, której całkowity koszt jest zbliżony do kosztów konkurencyjnych technologii wdrożonych w przemyśle (reforming parowy) oraz znacznie niższy niż koszt elektrolizy wody. Jak wykazano w artykule, piroliza metanu jest również wyjątkowo konkurencyjną metodą w podejściu ekologicznym. Wszystko to sprawia, że na świecie zyskuje ona coraz większą popularność. Obecnie kilka wielkich koncernów chemicznych (między innymi BASF, Gazprom) pracuje nad wdrożeniem tej technologii w skali przemysłowej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wstępne badania nad otrzymaniem wodoru metodą dekarbonizacji metanu*, praca INIG – PIB; nr zlecenia: 0046/TC/2022, nr archiwalny: TC-4101-0046/2022.

Literatura

Abdin Z., Zafaranloo A., Rafiee A., Mérida W., Lipiński W., Khalilpour K.R., 2020. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120: 109620. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109620.

- Bakken J.A., Jensen R., Monsen B., Raaness O., Wærnes A.N., 1998. Thermal plasma process development in Norway. *Pure and Applied Chemistry*, 70(6): 1223–1228. DOI: 10.1351/pac-199870061223
- Ball M., Weeda M., 2015. The hydrogen economy – Vision or reality? *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25): 7903–7919. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.032.
- Brockway P.E., Owen A., Brand-Correa L.I., Hardt L., 2019. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources. *Nature Energy*, 4(7): 612–621. DOI: 10.1038/s41560-019-0425-z.
- Choudhary T.V., Goodman D.W., 2002. CO-free fuel processing for fuel cell applications. *Catalysis Today*, 77(1–2): 65–78. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00233-X.
- Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W., 2003. Production of COx-free hydrogen for fuel cells via step-wise hydrocarbon reforming and catalytic dehydrogenation of ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 93(1): 69–80. DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00110-9.
- Dincer I., 2012. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2): 1954–1971. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- Dincer I., Acar C., 2017. Innovation in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22): 14843–14864. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.107.
- Drogin I., 1968. Carbon Black. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 18(4): 216–228. DOI: 10.1080/00022470.1968.10469118.
- Galanov S.I., Zherlitsyn A.G., Medvedev Y.V., Sidorova O.I., Shiyani V.P., 2011. Production of a highly dispersed carbon material and hydrogen from natural gas in a microwave reactor with metallic catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(6): 997–1002. DOI: 10.1134/S1070427211060176.
- Gazprom: innovations in environmental safety and efficient nature management. <<https://www.gazprom.com/f/posts/49/676410/presentation-en.pdf>> (dostęp: styczeń 2023).
- Geißler T., Abánades A., Heinzl A., Mehravaran K., Müller G., Rathnam R. K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzl T., 2016. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 299: 192–200. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.066
- Geißler T., Plevan M., Abánades A., Heinzl A., Mehravaran K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzl T., 2015. Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(41): 14134–14146. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.102.
- Handwerker M., Wellnitz J., Marzbani H., 2021. Comparison of Hydrogen Powertrains with the Battery Powered Electric Vehicle and Investigation of Small-Scale Local Hydrogen Production Using Renewable Energy. *Hydrogen*, 2(1): 76–100. DOI: 10.3390/hydrogen2010005.
- International Energy Agency, 2009. World energy outlook. OECD/IEA.
- Interview Methane Pyrolysis – BASF. <<https://www.basf.com>> (dostęp: styczeń 2023).
- Jaworski J., Kukulka-Zajac E., Kulaga, P., 2019. Selected issues concerning the impact of hydrogen addition to natural gas on the gas network components. *Nafta-Gaz*, 75(10): 625–632. DOI: 10.18668/NG.2019.10.04.
- Kellenbenz J., Klingler D., Bode A., 2017. Methane pyrolysis – Innovative process for the coupled production of hydrogen and carbon. *Annual Meeting of the ProcessNet High Temperature Technology Group*.
- Korolev Y.D., Frants O.B., Landl N.V., Geyman V.G., Zerlitsyn A.G., Shiyani V.P., Medvedev Y.V., 2009. Nonself-sustained microwave discharge in a system for hydrocarbon decomposition and generation of carbon nanotubes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(12): 2298–2302. DOI: 10.1109/TPS.2009.2032546.
- Król A., Kukulka-Zajac E., Holecwa-Rataj J., Gajec M., 2022. Hydrogen as part of the energy transformation. *Nafta-Gaz*, 78(7): 524–534. DOI: 10.18668/NG.2022.07.04.
- Lee D.H., 2015. Hydrogen production via the Kvaerner process and plasma reforming. [W:] Subramani V., Basile A., Nejat Veziroglu T. (eds.). Compendium of Hydrogen Energy. Hydrogen Production and Purification: 349–391. Elsevier. DOI: 10.1016/b978-1-78242-361-4.00012-1.
- Lemus R.G., Martínez Duart J.M., 2010. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9): 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.034.
- Machhammer O., Maaß H.-J., 2019. Hydrogen as the basis for mobility with a low carbon footprint: from a fundamental, technological, economic and ecological perspective. *Springer Vieweg, Wiesbaden*: 271–292. DOI: 10.1007/978-3-658-26528-1_16.
- McCoy M., 2015. Monolith Plans Shake-up Of Carbon Black World. *Chemical & Engineering News*, 93(20).
- Medvedev J.V., Levashkin A.G., Sorochan, D.V., 2018. Carbon And Hydrogen Production Technology From Natural Gas. *Tomsk State University*.
- Monolith Carbon Black facility. <<https://monolith-corp.com>> (dostęp: styczeń 2023).
- Muradov N.Z., 1993. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18(3): 211–215. DOI: 10.1016/0360-3199(93)90021-2.
- Navas-Anguila Z., García-Gusano D., Dufour J., Iribarren D., 2020. Prospective techno-economic and environmental assessment of a national hydrogen production mix for road transport. *Applied Energy*, 259, 114121. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.114121.
- Nikolaidis P., Poullikkas A., 2017. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67: 597–611. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- Patel K., Patel B., 2013. Biomass Gasification. *PERP Report 2013S11, Nexant Thinking, San Francisco, CA*.
- Poirier M.G., Sapundzhiev C., 1997. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(4): 429–433. DOI: 10.1016/S0360-3199(96)00101-2.
- Pre-pilot testing yields strong improvements in Hazer Group's „clean” process. <<https://smallcaps.com.au>> (dostęp: styczeń 2023).
- Pregger T., Graf D., Krewitt W., Sattler C., Möller S., 2008. Perspektiven solarthermischer Verfahren zur Wasserstoffherzeugung. *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Stuttgart*.
- Rodat S., Abanades S., Flamant G., 2011. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype. *Solar Energy*, 85(4): 645–652. DOI: 10.1016/j.solener.2010.02.016.
- Shindell D., Smith C.J., 2019. Climate and air-quality benefits of a realistic phase-out of fossil fuels. *Nature*, 573(7774): 408–411. DOI: 10.1038/s41586-019-1554-z.
- Steinberg M., 1998. Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO₂ emission. *International Journal*

- of Hydrogen Energy*, 23(6): 419–425. DOI: 10.1016/s0360-3199(97)00092-x.
- Steinberg M., 1999. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(8): 771–777. DOI: 10.1016/S0360-3199(98)00128-1.
- Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R., 2016. Hydrogen production with CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9): 4969–4992. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.009.
- Wang Y., Wang C., Chen M., Tang Z., Yang Z., Hu J., Zhang H., 2019. Hydrogen production from steam reforming ethanol over Ni/attapulgitite catalysts – Part I: Effect of nickel content. *Fuel Processing Technology*, 192: 227–238. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.04.031.
- Wolf M.A., Pennington D.W., Pant R., Chomkham Sri K., Pretato U., 2008. European Reference Life Cycle Database (ELCD). *Database*: 1–30.
- Zherlitsyn A.G., Shiyan V.P., Demchenko P.V., 2016. Microwave plasma torch for processing hydrocarbon gases. *Resource-Efficient Technologies*, 2(1): 11–14. DOI: 10.1016/j.refit.2016.04.001.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- Patent No. EP3521241, 2021. Process and device for direct thermal decomposition of hydrocarbons with liquid metal in the absence of oxygen for the production of hydrogen and carbon.
- Patent No. RU2317943C2, 2005. Process of producing carbon and hydrogen from hydrocarbon gas and apparatus.



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków
E-mail: jaroslaw.markowski@inig.pl



Dr Michał WOJTASIK
Adiunkt w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków
E-mail: michal.wojtasik@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU ZRÓWNOWAŻONYCH TECHNOLOGII CHEMICZNYCH

- Opracowywanie, doskonalanie i wdrażanie innowacyjnych technologii:
 - wytwarzania benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych i opałowych, biopaliw klasycznych i zaawansowanych, paliw syntetycznych, paliw stałych (odpadowych, RDF, biomasowych itp.) i gazowych oraz komponentów paliw;
 - otrzymywania wodoru z surowców kopalnych, odnawialnych i odpadowych;
 - wytwarzania materiałów (katalizatory, sorbenty, modyfikatory) dedykowanych dla zrównoważonych procesów i technologii;
 - zagospodarowania produktów ubocznych/pozostałościowych powstających w procesach wytwarzania paliw ciekłych, stałych i gazowych.
- Obszar naszego działania obejmuje również:
 - ocenę technologii pod kątem spełnienia kryteriów zrównoważonego rozwoju w oparciu o analizę cyklu życia produktów (LCA);
 - opracowywanie wodorowych procesów katalizacyjnych, ocenę testową i procesową katalizatorów stosowanych w procesach hydrokonwersji;
 - nadzór technologiczny nad opracowanymi i/lub wdrożonymi technologiami;
 - badania skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji oraz dystrybucji paliw i biopaliw ciekłych.



Kierownik: dr hab. Grażyna Żak, prof. INiG – PIB Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 90 Faks: 12 617 75 22 E-mail: grazyna.zak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy