

# Piroliza metanu - wpływ wybranych parametrów na przebieg procesu

## Methane pyrolysis – influence of selected parameters on the course of the process

Michał Wojtasik, Zygmunt Burnus, Jarosław Markowski, Grażyna Żak, Jan Lubowicz

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Piroliza metanu jest metodą otrzymywania wodoru z metanu, która coraz częściej zyskuje zainteresowanie naukowców oraz inwestorów z sektora gospodarki. Technologia ta jest alternatywą dla reformingu parowego – obecnie najczęściej stosowanej metody produkcji wodoru. Pomimo wielu zalet reforming parowy jest procesem, w trakcie którego powstają znaczne ilości ditlenku węgla. Dlatego trwają poszukiwania nowej, wydajnej metody produkcji wodoru. Oprócz elektrolizy wody, pirolizy biomasy wydaje się, że to właśnie piroliza metanu jest najbardziej obiecującą technologią. Metoda ta ma wiele zalet, jest prosta, szybka, uzyskany wodór cechuje się wysoką czystością, jednak największą jej zaletą jest brak ubocznej produkcji ditlenku węgla, co korzystnie wpływa na ocenę zrównoważenia tego procesu. Rozkład metanu przeprowadza się w reaktorach rurowych w temperaturze 600–1200°C, w zależności od rodzaju procesu. W procesie pirolizy obok wodoru powstają proporcjonalne ilości czystego węgla o różnorodnej morfologii oraz różnym poziomie grafityzacji. W pracy przedstawiono charakterystykę stanowiska do pirolizy metanu zbudowanego w 2022 r. w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych INiG – PIB. Stanowisko pozwala na prowadzenie prób pirolizy metanu w temperaturze do 1100°C. Maksymalna teoretyczna wydajność tej instalacji to 400 ml H<sub>2</sub>/minutę. Przeprowadzono wstępne próby działania pieca rurowego, wyposażonego w rurowy reaktor kwarcowy o pojemności 6,8 dm<sup>3</sup>. Opisano próby termicznego rozkładu metanu w zakresie temperatur 600–1050°C. Za pomocą metod chromatograficznych zbadano zawartość metanu, wodoru, azotu, tlenu oraz sumy węglowodorów C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub> w gazach poprocesowych. Wytypowano zmienne mogące mieć wpływ na rezultaty pirolizy. Sprawdzone zostały wpływ temperatury, czasu reakcji, strumienia surowca oraz składu mieszanki gazów procesowych w wybranych zakresach. Potwierdzono zależności pomiędzy temperaturą i szybkością przepływu substratu a wydajnością procesu.

**Słowa kluczowe:** piroliza metanu, turkusowy wodór, dekarbonizacja metanu.

**ABSTRACT:** Methane pyrolysis is a method of obtaining hydrogen from methane, which is increasingly gaining the interest of scientists and investors. This technology is an alternative to steam reforming – currently the most used method of hydrogen production. Despite its many advantages, steam reforming is a process that generates significant amounts of carbon dioxide. Therefore, the search for a new, efficient method of hydrogen production is underway. Apart from water electrolysis and biomass pyrolysis, methane pyrolysis is the most promising technology. It is a method with many advantages; it is simple, fast and the hydrogen obtained by it is characterized by high purity, but its greatest advantage is the lack of carbon dioxide emission, which positively affects the assessment of the sustainability of this process. Methane decomposition is carried out in reactors at a temperature of 600–1200°C, depending on the process type. In the pyrolysis process, in addition to hydrogen, proportional amounts of clean carbon, with various morphologies and levels of graphitisation, are produced. The paper presents the characteristics of the methane pyrolysis installation, built in 2022 at the Department of Sustainable Chemical Technologies INiG – PIB. The installation allows for methane pyrolysis tests at temperatures up to 1100°C. The maximum theoretical capacity is 400 ml H<sub>2</sub>/minute. A furnace equipped with a tubular quartz reactor with a capacity of 6.8 dm<sup>3</sup> was used. Methane decomposition, in the temperature range up to 1050°C, has been described. Using chromatographic methods, the content of methane, hydrogen, nitrogen, oxygen and the C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> hydrocarbons in post-process gases was examined. Variables that may affect the pyrolysis results were selected. The influence of temperature, reaction time, raw material flow rate and the composition of the process gas mixture in selected ranges was checked. The dependencies between the temperature and flow rate of the substrate and the efficiency of the process were confirmed.

**Key words:** methane pyrolysis, turquoise hydrogen, methane decarbonization.

## Wstęp

Przewiduje się, że w najbliższych latach wodór stanie się kluczowym niskoemisyjnym paliwem, wykorzystywanym zarówno w transporcie, jak i energetyce. W ostatnich latach prawdziwy renesans przeżywa elektroliza wody. Mimo że rozkład wody znany jest od wielu lat, to metoda produkcji wodoru na skalę przemysłową jest procesem znajdującym się jeszcze w początkowej fazie rozwoju (Abánades et al., 2013; Bakenne et al., 2016). Innym obiecującym źródłem do produkcji wodoru jest biomasa (Muradov i Veziroğlu, 2008; Postels et al., 2016; Bui et al., 2018), której fermentacja prowadzi do bioetanolu, który następnie można poddać reformingowi w kierunku otrzymania wodoru, jednak główną wadą tej metody jest obecność innych, konkurencyjnych reakcji zmniejszających selektywność wodoru, które nakładają poważne ograniczenia na tę technologię (Steinberg, 1999). Ciekawą metodą prowadzącą do produkcji turkusowego wodoru jest piroliza metanu (Holmen et al., 1995; Abánades et al., 2011; Parkinson et al., 2018). Największą zaletą otrzymywania wodoru na drodze rozkładu metanu jest brak konieczności sekwestracji CO<sub>2</sub>, co znacznie upraszcza proces i powoduje, że metoda ta staje się ekonomicznie konkurencyjna (Poirier i Sapundzhiev, 1997; Steinberg, 1998). Co więcej, produkcja wodoru tą metodą charakteryzuje się nie tylko mniejszą emisją CO<sub>2</sub>, ale też pozwala na uzyskanie wodoru o wysokiej czystości, przydatnego do zastosowania w ogniwach paliwowych.

Na podstawie analizy wyników badań z baz literatury (Web of Science, Science Direct, Scopus) można wnioskować, że zainteresowanie tematyką rozkładu metanu nie słabnie. Sumarycznie zapytania do baz ukazały 210 artykułów opublikowanych w 2021 r., a w 2022 r. ich liczba wyniosła już 235. Znaczna część tych prac jest jedynie luźno związana z tematem, poniżej omówiono najciekawsze z nich. Obecnie głównym zagadnieniem poruszonym w literaturze jest możliwość obniżenia temperatur rozkładu metanu za pomocą katalizatora. Jako katalizatory, podobnie jak w latach ubiegłych, badano układy metaliczne; prace skupiały się głównie na związkach zawierających nikiel, kobalt, żelazo i molibden (Parmar et al., 2021; Al Alwan et al., 2022; Kazemi et al., 2022; Shiraishi et al., 2022). Bardzo dobre efekty katalityczne dają również połączenia dwóch lub więcej metali, np. niklu i żelaza (Liu et al., 2022), kobaltu i molibdenu (Ko et al., 2022), a także molibdenu i magnezu (Awadallah et al., 2021).

Publikacje z lat 2021–2022 zawierają również opisy otrzymywania wodoru z metanu z wykorzystaniem katalizatorów węglowych. Geng et al. (2022) badali z powodzeniem takie materiały węglowe jak: węgiel aktywny, węgiel mezoporowaty i sadza bezpostaciowa. Autorzy stwierdzili, że zaletą tych katalizatorów jest ich cena oraz wyższa stabilność w stosunku do

katalizatorów metalicznych. Wykazano również silny związek między liczbą i rodzajem grup funkcyjnych zawierających tlen (stosowanych w materiałach węglowych) a konwersją metanu. Podobne wnioski przedstawili w swoim artykule Kim et al. (2021).

Połączenie katalizatorów węglowych i związków metalicznych opisali Yang et al. (2022).

## Metodyka badań

Instytut Nafty i Gazu - PIB oprócz badań jakości wodoru, sposobów jego magazynowania (Miziołek et al., 2022) oraz możliwości stosowania go w istniejących sieciach gazowniczych (Holewa-Rataj i Kukulska-Zajac, 2020) prowadzi również prace technologiczne nad jego otrzymywaniem metodą pirolizy metanu. Stanowisko do badania procesu pirolizy metanu zostało uruchomione w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego w Krakowie w 2022 r. (rysunek 1).

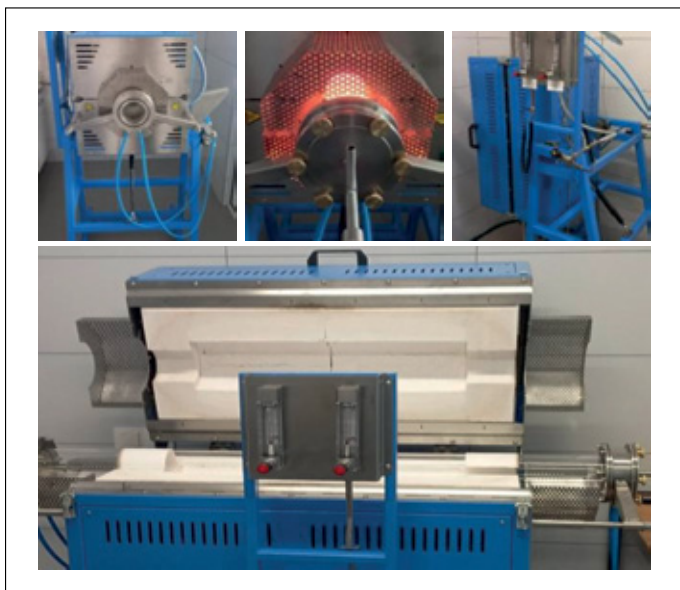
Stanowisko znajduje się w wydzielonym na ten cel pomieszczeniu i składa się z:

- pieca rurowego, dzielonego – model PRW 120 × 600/110 MR (Czylok Sp. z o.o.) o mocy 3,6 kW. Piec pozwala pracować w trybie ciągłym w zakresie temperaturowym 20–1100°C. W piecu zabudowany jest fabrycznie system wodnego chłodzenia korpusu oraz system doprowadzenia gazu procesowego, zaopatrzone w rotametry do azotu i metanu;
- chromatografu procesowego wraz z zaworem trójdrożnym, pozwalającym na pobranie próbki gazów poprocesowych;
- systemu doprowadzenia gazów procesowych i odprowadzenia gazów poprocesowych;
- systemu czujek metanu i wodoru, pozwalającego na bezpieczne użytkowanie stanowiska;
- panelu sterowania.

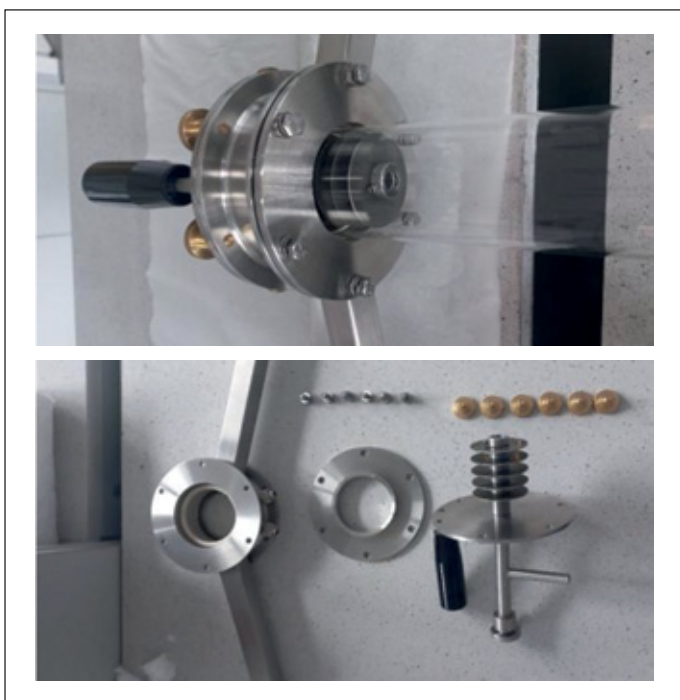
Pirolizę metanu (metan, Air Product, czystość: 99,99% mas.) prowadzono w reaktorze kwarcowym o kształcie walca o długości 1200 mm, średnicy wewnętrznej równej 85 mm i grubości ścianki równej 4 mm. Reaktor zamknięty był z dwóch stron głowicami z uszczelnieniem i chłodzeniem (rysunek 2).

Zamknięty reaktor umieszczano w piecu rurowym. Szybkość grzania pieca ustalono na poziomie 15°C/min. Gazy (metan i azot) wprowadzono poprzez rotametry sterujące składem mieszanki i prędkością jej podawania.

Skład mieszaniny poreakcyjnej badano za pomocą chromatografu gazowego model 7890B (Agilent Technologies), wyposażonego w dozownik typu zawór z pętlą 1 ml oraz detektor ciepłno-przewodnościowy TCD. Zastosowano kolumnę chromatograficzną PLOT Fused Silica Molsieve 5A



**Rysunek 1.** Piec rurowy PRW 120 × 600/110 MR (fot. własne)  
**Figure 1.** Tube furnace PRW 120 × 600/110 MR (author's photos)



**Rysunek 2.** Elementy głowicy kwarcowego reaktora (fot. własne)  
**Figure 2.** Elements of the quartz reactor head (author's photos)

o wymiarach 25 m × 0,53 mm. Termostat chromatografu pracował w warunkach izotermicznych w 180°C, przy strumieniu gazu nośnego helu równym 10 ml/min. Wzorcowanie układu wykonano w oparciu o gazowe mieszaniny (Multax, Polska) oraz wzorce pojedynczych gazów. Wyznaczono współczynniki odpowiedzi detektora ciepłoprzewodnościowego TCD dla poszczególnych gazów. W gazach poprocesowych, zbieranych do worków Tedlar, oznaczano zawartość metanu, wodoru, azotu oraz sumy węglowodorów C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>.

### Wyniki badań laboratoryjnych

Opisane rezultaty są wynikiem przeprowadzonego projektu o charakterze badań wstępnych, który jest pierwszą z szeregu planowanych prac mających w efekcie doprowadzić do opracowania technologii niskotemperaturowej pirolizy metanu w kierunku uzyskania turkusowego wodoru oraz węgla o oczekiwanych właściwościach. Po uruchomieniu stanowiska i przetestowaniu jego działania wytypowano zmienne procesowe, które w późniejszych etapach będą dobierane w celu kontrolowania procesu, zwiększenia jego wydajności i selektywności. Na drodze teoretycznych rozważań ustalono, że takimi parametrami są: temperatura procesu, czas reakcji, strumień gazów procesowych oraz obecność katalizatora. Przeprowadzono eksperymenty mające na celu ocenę wpływu wytypowanych parametrów, a ich wyniki opisano poniżej.

### Wpływ temperatury procesu

Według literatury rozkład metanu rozpoczyna się w temperaturze 527°C, przy czym podaje się, że zadowalającą efektywność rozkładu uzyskuje się dopiero w temperaturze powyżej 900–1000°C (Guéret et al., 1997). W celu weryfikacji tej tezy przeprowadzono kilka prób termicznego rozkładu metanu w różnych temperaturach. Wszystkie próby wykonano, ustalając strumień metanu oraz azotu na sumarycznym poziomie równym 400 Nml/min (1 : 1 metan : azot). Ocenę efektywności wykonano poprzez badanie składu gazu poprocesowego za pomocą chromatografii gazowej. Uzyskane wyniki badań (zawartość metanu, wodoru i węglowodorów C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>) przedstawiono w tabeli 1. Stanowią one średnią z trzech niezależnych prób i są to wyniki po odliczeniu zawartości azotu i tlenu.

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie pokazują znaczący wpływ temperatury procesu na poziom konwersji

**Tabela 1.** Wpływ temperatury procesu na skład gazów poprocesowych

**Table 1.** Influence of the process temperature on the composition of post-process gases

Temperatura procesu [°C]	Skład gazów poprocesowych (średnia z 3 prób)		
	metan	wodór	C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub>
	[% mas.]		
pokojowa	100,00	0	0
600	99,90	0	0
750	98,20	0,95	0
850	97,15	2,31	0,04
950	65,68	32,41	0,19
1050	64,57	35,21	0,71

metanu – przy czym zależność ta jest nieliniowa. Znaczny wzrost rozkładu metanu zaobserwowano dopiero w temperaturze 950°C (obecność wodoru w ilości 32,4% mas.). Warto zauważyć, że wzrost o kolejne 100°C nie zwiększył znacznie konwersji metanu, natomiast zaobserwowano znaczny wzrost obecności cięższych węglowodorów.

Wzrost temperatury procesu dodatkowo wpływa, co oczywiste, na ilość wytwarzanego w procesie węgla, która była proporcjonalna do ilości powstającego wodoru.

### Wpływ czasu reakcji

Długość prowadzenia procesu przy stałym strumieniu gazów procesowych nie powinna wpływać na stopień konwersji metanu, jednak jak podają niektóre źródła literaturowe, wpływ ten jest obserwowany. Tłumaczy się to faktem, że reakcja rozkładu może być katalizowana za pomocą powstającego w procesie węgla, a co za tym idzie – w miarę zwiększania jego ilości w czasie proces powinien przebiegać z większą wydajnością. Przeprowadzono więc ocenę wpływu czasu reakcji na skład gazów poprocesowych. Wszystkie próby wykonano w temperaturze 950°C (potwierdzona w poprzednim podrozdziale temperatura efektywnego rozkładu metanu), ustalając strumień metanu oraz azotu na sumarycznym poziomie równym 400 Nml/min (1 : 1 metan : azot). Oceny efektywności dokonano poprzez badanie składu gazu poprocesowego za pomocą chromatografii gazowej.

**Tabela 2.** Wpływ czasu trwania procesu na skład gazów poprocesowych

**Table 2.** Effect of the process duration on the composition of post-process gases

Czas trwania procesu [min]	Skład gazów poprocesowych		
	metan	wodór	C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub>
	[% mas.]		
0	64,33	33,96	0,16
60	64,00	33,79	0,16
90	64,67	31,32	0,32
120	64,73	32,35	0,33

**Tabela 3.** Wpływ strumieni gazów procesowych na skład gazów poprocesowych

**Table 3.** Influence of process gas flow rate on post-process gas composition

Sumaryczny strumień gazów (N <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> ) 1 : 1 [ml/min]	Obliczony czas przebywania gazów procesowych w reaktorze [min]	Skład gazów poprocesowych		
		metan	wodór	C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub>
		[% mas.]		
200	34,0	64,00	33,01	0,1
400	17,0	64,70	32,55	0,1
800	8,5	77,89	18,59	0,1

Uzyskane wyniki badań (zawartość metanu, wodoru i węglowodorów C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>) przedstawiono w tabeli 2. Zaprezentowano je po odliczeniu zawartości azotu i tlenu. Zapisane wartości czasu są wartościami, w jakich rozpoczynano pobór próbek gazów do badań od momentu osiągnięcia temperatury procesu. Wartości te nie uwzględniają 17-minutowego czasu stabilizacji – czasu potrzebnego do wypełnienia komory reakcyjnej.

Wbrew doniesieniom literaturowym nie zarejestrowano znacznych zmian w składzie gazów poprocesowych podczas wydłużania czasu prowadzenia procesu. Prawdopodobnie powstający w procesie węgiel ma nieznaczny wpływ na katalizowanie reakcji, jest go za mało lub jest za bardzo rozproszony w różnych miejscach w komorze reakcyjnej. W miarę przebiegu procesu zaobserwowano wzrost stężenia gazów C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>.

### Wpływ szybkości strumieni gazów

Strumień gazu w badanym procesie odzwierciedla czas przebywania gazów procesowych w komorze reakcyjnej, a więc powinien wpływać na skład gazów procesowych. Przeprowadzono więc ocenę zależności strumieni (czasu reakcji) na skład gazów poprocesowych. Wszystkie próby wykonano w temperaturze 950°C (potwierdzona temperatura efektywnego rozkładu metanu). Próbki pobierano po 60 minutach od dokonanej zmiany strumienia gazów. Stosunek metanu do azotu pozostawał niezmienny i wynosił 1 : 1. Proces badano przy trzech różnych strumieniach gazu. Oceny efektywności procesu przy różnych strumieniach gazu w reaktorze dokonano poprzez badanie składu gazu poprocesowego za pomocą chromatografii gazowej. Uzyskane wyniki (zawartość metanu, wodoru i węglowodorów C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>) przedstawiono w tabeli 3 i zaprezentowano je po odliczeniu zawartości azotu i tlenu.

Dwukrotne zwiększenie strumienia spowodowało prawie dwukrotny spadek zawartości wodoru w gazach poprocesowych, natomiast dwukrotne zmniejszenie strumienia gazów procesowych nie wpłynęło znacznie na skład gazów poprocesowych.



### Inne czynniki

Analiza literatury wykazała, że badania procesu pirolizy metanu prowadzone są na mieszaninie gazów azot–metan, zazwyczaj w stosunku 1 : 1. Istnieją jednak doniesienia literaturowe, w których badania przebiegają bez udziału azotu, co odzwierciedla proces przemysłowy. Wykonano eksperyment, który potwierdził, że obecność azotu w znacznym stopniu nie wpływa na skład gazów poprocesowych.

Innymi czynnikami mogącymi mieć wpływ na wydajność procesu mogą być: ciśnienie procesu, wstępne podgrzewanie gazów procesowych czy wprowadzenie strumienia burzliwego (turbulentnego), jednak ocena wpływu tych właśnie parametrów na dostępnym stanowisku badawczym nie jest obecnie możliwa do wykonania.

### Wnioski

W ramach projektu uruchomiono stanowisko badawcze pozwalające na badanie procesu pirolizy metanu. Opracowano wytyczne do prowadzenia eksperymentów pod kątem technologicznym oraz bezpieczeństwa. Przeprowadzono próby pirolizy metanu metodą termiczną (metoda odniesienia). Na podstawie tych prób wytypowano zmienne służące do optymalizacji procesu, która zostanie przeprowadzona w ramach kolejnych prac zaplanowanych do realizacji w INiG – PIB.

Zbadano wpływ temperatury procesu, czasu jego prowadzenia, strumienia gazu przepływającego przez komorę reakcyjną oraz składu mieszanki metan–azot na poziom konwersji metanu do wodoru. Ustalono, że największy wpływ na poziom konwersji ma temperatura procesu, przykładowo prowadzenie go w temperaturze 850°C skutkuje tym, że w gazach poprocesowych znajduje się niecałe 2,5% mas. wodoru, natomiast podniesienie tej temperatury o 100°C powoduje zwiększenie stężenia wodoru do około 32% mas. Zaobserwowano również wpływ strumienia gazów przepływających przez reaktor, np. zwiększenie strumienia do 400 ml/min powoduje 50-procentowy spadek stężenia wodoru w gazie poprocesowym, a jego zmniejszenie do 100 ml/min powoduje tylko nieznaczny wzrost tego stężenia w stosunku do procesu prowadzonego przy prędkości gazów wynoszącej 200 ml/min. Nie zaobserwowano za to wpływu czasu prowadzenia procesu i składu mieszanki azot–metan na skład gazów poprocesowych.

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: DK-4100-0034/2022.

### Literatura

- Abánades A., Rubbia C., Salmieri D., 2013. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO<sub>2</sub>-free utilization of natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(20): 8491–8496. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.138.
- 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., 2011. Experimental analysis of direct thermal methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20): 12877–12886. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.081.
- Al Alwan B.A., Shah M., Danish M., Al Mesfer M.K., Khan M.I., Natarajan V., 2022. Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO<sub>x</sub> free hydrogen. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(4). DOI: 10.1016/j.jics.2022.100393.
- Awadallah A.E., Deyab M.A., Ahmed H.A., 2021. Mo/MgO as an efficient catalyst for methane decomposition into CO<sub>x</sub>-free hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5): 106023. DOI: 10.1016/J.JECE.2021.106023.
- Bakken A., Nuttall W., Kazantzis N., 2016. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19): 7744–7753. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.216.
- Bui M., Adjiman C.S., Bardow A., Anthony E.J., Boston A., Brown S., Fennell P.S., Fuss S., Galindo A., Hackett L.A., Hallett J.P., Herzog H.J., Jackson G., Kemper J., Krevor S., Maitland G.C., Matuszewski M., Metcalfe I.S., Petit C., Puxty G., Reimer J., Reiner D.M., Rubin E.S., Scott S.A., Shah N., Smit B., Trusler J.P.M., Webley P., Wilcox J., Mac Dowell N., 2018. Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5): 1062–1176. DOI: 10.1039/c7ee02342a.
- Geng S., Zhang Z., Qian J., Liu J., Yu J., Xu G., 2022. Catalytic behavior in CH<sub>4</sub> decomposition of catalysts derived from red mud: Impact of residual Na<sub>2</sub>O. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(12): 7836–7845. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.149.
- Guéret C., Daroux M., Billaud F., 1997. Methane pyrolysis: Thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, 52(5): 815–827. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00444-7.
- Holewa-Rataj J., Kukulska-Zajac E., 2020. The impact of hydrogen addition on the methane number of natural gas. *Nafta-Gaz*, 76(12): 945–950. DOI: 10.18668/NG.2020.12.08.
- Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A., 1995. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. *Fuel Processing Technology*, 42(2–3): 249–267. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00109-7.
- Kazemi S., Alavi S.M., Rezaei M., 2022. Hydrogen production from CO<sub>x</sub>-Free thermocatalytic decomposition of methane over the mesoporous iron aluminate spinel (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanopowder supported nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(42): 18370–18383. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.050.
- Kim S.E., Jeong S.K., Park K.T., Lee K.-Y., Kim H.J., 2021. Effect of oxygen-containing functional groups in metal-free carbon catalysts on the decomposition of methane. *Catalysis Communications*, 148: 106167. DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106167.
- Ko D.H., Kang S.Ch., Lee Ch.W., Im J.S., 2022. Effects of support porosity of Co-Mo/MgO catalyst on methane catalytic decomposition for carbon and hydrogen production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112: 162–170. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.05.008.
- Liu Q., Wu P., He J., Jiang W., Liu Ch., 2022. NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-frame catalyst for CO<sub>x</sub>-free hydrogen evolution from catalytic decom-

- position of methane: Performance and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 436: 133366. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133366.
- Miziolek M., Filar B., Kwilosz T., 2022. Hydrogen storage in depleted natural gas fields. *Nafta-Gaz*, 78(3): 219–239. DOI: 10.18668/NG.2022.03.06.
- Muradov N.Z., Veziroğlu T.N., 2008. «Green» path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23): 6804–6839. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.054.
- Parkinson B., Tabatabaei M., Upham D., Ballinger B., Greig Ch., Smart S., McFarland E., 2018. Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(5): 2540–2555. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.081.
- Parmar K.R., Pant K.K., Roy S., 2021. Blue hydrogen and carbon nanotube production via direct catalytic decomposition of methane in fluidized bed reactor: Capture and extraction of carbon in the form of CNTs. *Energy Conversion and Management*, 232: 113893. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.113893.
- 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.
- Postels S., Abánades A., von der Assen N., Rathnam R.K., Stückrad S., Bardow A., 2016. Life cycle assessment of hydrogen production by thermal cracking of methane based on liquid-metal technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48): 23204–23212. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.167.
- Shiraishi M., Nakagawa K., Ando T., Nishitani-Gamo M., 2022. The effect of copper on the multiple carbon nanofilaments growths by the methane decomposition over the oxidized diamond-supported nickel–copper bimetallic catalyst. *SN Applied Sciences*, 4(126). DOI: 10.1007/s42452-022-05015-x.
- Steinberg M., 1998. Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> 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.
- Yang X., Yang E., Hu B., Yan J., Shanguan F., Hao Q., Chen H., Zhang J., Ma X., 2022. Nanofabrication of Ni-incorporated three-dimensional ordered mesoporous carbon for catalytic methane decomposition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3): 107451. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107451.



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](mailto:jaroslaw.markowski@inig.pl)



Dr hab. Grażyna ŻAK, prof. INiG – PIB  
Kierownik Zakładu Zrównoważonych Technologii Chemicznych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków  
E-mail: [grazyna.zak@inig.pl](mailto:grazyna.zak@inig.pl)



Dr inż. Jan LUBOWICZ  
Adiunkt w Zakładzie Zrównoważonych Technologii Chemicznych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków  
E-mail: [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@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](mailto:michal.wojtasik@inig.pl)



Dr inż. Zygmunt BURNUS  
Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków  
E-mail: [zygmunt.burnus@inig.pl](mailto:zygmunt.burnus@inig.pl)