

Dekarbonizacja metanu – kierunki zagospodarowania węgla popirolitycznego

Decarbonisation of methane – directions of post-pyrolytic coal management

Wojciech Krasodomski, Michał Wojtasik, Jarosław Markowski, Grażyna Żak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Prezentowany przegląd literaturowy dotyczy możliwych kierunków zagospodarowania węgla będącego produktem ubocznym procesu pirolizy metanu (dekarbonizacji metanu). Piroliza metanu jest coraz częściej rozpatrywaną metodą będącą alternatywną technologią produkcji wodoru bez emisji CO₂ – tak zwanego niebieskiego wodoru. Piroliza/dekarbonizacja stosowana jest do produkcji sadzy od lat trzydziestych XX wieku (np. znany proces firmy Hüls). Piroliza metanu jest procesem endotermicznym, który wymaga, w celu uzyskania wysokiej wydajności, zastosowania temperatur rzędu 1000°C i więcej, co powoduje, że jest to proces mocno energochłonny i kosztowny w porównaniu z aktualnie stosowanymi metodami produkcji wodoru, np. reformingiem parowym. Największą jednak zaletą metody pirolizy/dekarbonizacji metanu / gazu ziemnego jest brak konieczności wychwytywania i składowania CO₂ (sekwestracji), co znacznie upraszcza proces i zbliża ekonomiczny koszt wytworzenia wodoru tą metodą do kosztu jego wytwarzania wcześniej wspomnianymi „klasycznymi” metodami. Co więcej, produkcja wodoru tą metodą charakteryzuje się nie tylko mniejszą emisją CO₂, ale też pozwala na uzyskanie wodoru o wysokiej czystości, zbliżonego przydatnością do stosowanego w ogniwach paliwowych. Dużym ograniczeniem procesu oprócz wspomnianej wysokiej temperatury jest powstawanie produktu ubocznego w postaci węgla; jeśli w przyszłości wódór będzie pozyskiwany w tym procesie na skalę przemysłową, powstaną duże jego ilości, dlatego znalezienie nowych zastosowań węgla jest kluczowym czynnikiem dla rozwoju tej technologii jako wykonalnej metody produkcji wodoru. Możliwości wykorzystania węgla będą zależeć od jego natury i właściwości. Przeanalizowano dostępne artykuły naukowe i specjalistyczne pod kątem rodzajów powstającego węgla, ze szczególnym uwzględnieniem jego struktury. Podjęto próbę zebrania informacji dotyczących korelacji pomiędzy zastosowaną metodą dekarbonizacji metanu a strukturą powstającego węgla.

Słowa kluczowe: piroliza metanu, sadza, niebieski wódór, dekarbonizacja.

ABSTRACT: The presented literature review concerns possible directions of coal management, which is a by-product of the methane pyrolysis process (methane decarbonization). Methane pyrolysis is more and more often considered as an alternative technology for the production of hydrogen without CO₂ emission – the so-called blue hydrogen. Pyrolysis/decarbonization has been used in the production of carbon black since the 1930s (e.g. the well-known Huels process). Methane pyrolysis is an endothermic process that requires, in order to obtain high efficiency, the use of temperatures of 1000°C and more, which makes it a highly energy-consuming and expensive process compared to the currently used methods of hydrogen production, e.g. steam reforming. However, the greatest advantage of the methane/natural gas pyrolysis/decarbonization method is the lack of the need to capture and store CO₂ (sequestration), which significantly simplifies the process and brings the economic cost of hydrogen production by this method closer to the cost of its production to the previously mentioned “classic” methods. Moreover, the production of hydrogen by this method is not only characterized by lower CO₂ emissions, but also allows to obtain hydrogen of high purity, similar to that suitable for use in fuel cells. A major limitation of the process, in addition to the aforementioned high process temperature, is the formation of a carbon by-product. If hydrogen is obtained from this process on an industrial scale in the future, large amounts of this by-product will be produced, therefore the development of new coal applications is a key factor in the development of this technology as a viable method of hydrogen production. The possibilities of using coal will depend on its nature and properties. The available scientific and specialist articles were analyzed in terms of the types of produced coal, with particular emphasis on its structure. An attempt was made to collect information on the correlation between the applied methane decarbonisation method and the structure of the generated coal.

Key words: methane pyrolysis, soot, blue hydrogen, decarbonisation.

Wprowadzenie

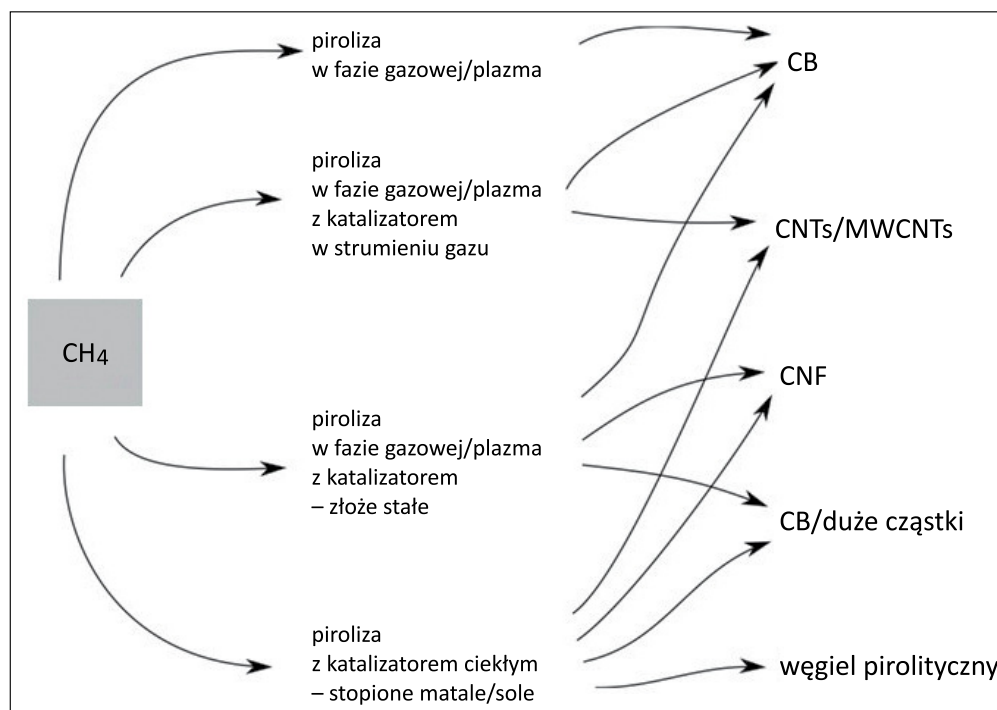
Dekarbonizację metanu można prowadzić różnymi metodami, przy czym obecnie najczęściej rozpatrywane są trzy: metoda termiczna, metoda katalityczna oraz metoda z zastosowaniem stopionego metalu lub soli. Pierwsza z nich ze względu na wysokie oczekiwane temperatury procesu jest trudna do wdrożenia na dużą skalę. Dodatkowo jej wadami są słaba selektywność H_2 i trudności w usuwaniu węgla, który może zatykać reaktor. Wymagane wysokie temperatury robocze ograniczają również opcje materiałowe i zwiększają ślad węglowy ze względu na wysokie zapotrzebowanie na energię do ogrzewania, co dodatkowo zmniejsza atrakcyjność tej metody. Pewne nadzieje niesie ze sobą wspomaganie tego typu dekarbonizacji metodami plazmowymi. Druga metoda katalityczna to rozwinięcie metody termicznej, w którym zastosowanie odpowiednich katalizatorów pozwala na obniżenie temperatury procesu dla rozszczepienia wiązania C–H i poprawia selektywność H_2 . Wadą tej metody jest szybka dezaktywacja katalizatora przez odkładanie na jego powierzchni węgla, który utrudnia dalsze działanie katalityczne (Otsuka et al., 2004). Mechanizm obu powyższych metod opiera się na rozkładzie metanu w fazie gazowej. Trzecią z rozpatrywanych metod jest rozkład w stopionych metalach lub solach. Zastosowanie cieczy jako medium reakcyjnego pozwala na wytwarzanie H_2 w niższych temperaturach roboczych niż w przypadku niekatalitycznej

pirolizy metanu. W tych układach utworzony węgiel można oddzielić przez flotację lub filtrację ze stopionego medium. Największą zaletą metody pirolizy/dekarbonizacji metanu/gazu ziemnego jest brak konieczności sekwestracji CO_2 , co znacznie poprawia ekonomię procesu (Poirier i Sapundzhiev, 1997; Steinberg, 1998).

W procesie pirolizy metanu (i innych węglowodorów lekkich) uzyskuje się, w zależności od sposobu prowadzenia procesu i zastosowanych warunków, różne rodzaje węgla (rysunek 1).

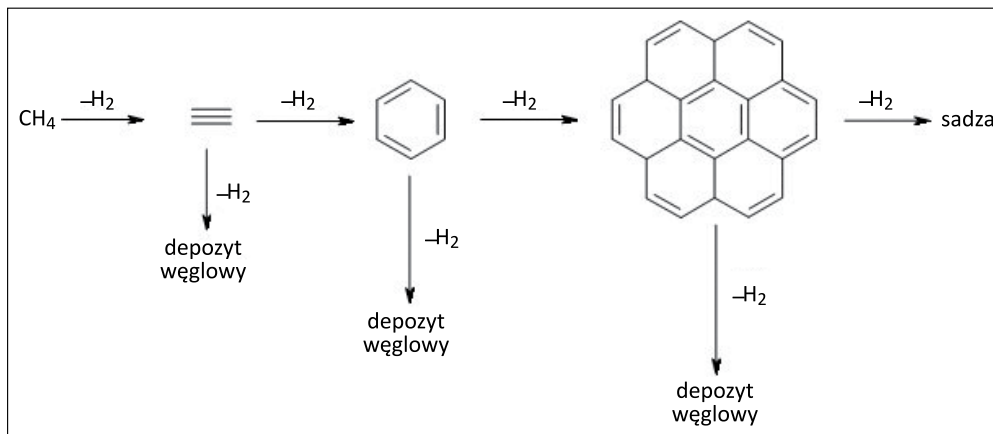
Proces prowadzony w fazie gazowej lub plazmie

Zachodząca podczas pirolizy przemiana metanu w fazie gazowej w warunkach CVD (ang. *chemical vapor deposition*) przebiega najprawdopodobniej według mechanizmu rodnikowego poprzez wiele reakcji pośrednich. Kluczowym związkiem pośrednim jest acetylen, ponieważ jako reaktywny związek o niskiej masie cząsteczkowej może reagować bezpośrednio z rosnącą powierzchnią węgla. Struktura depozytu węglowego zależy od temperatury, ciśnienia, czasu prowadzenia procesu pirolizy i właściwości podłoża; może on mieć zarówno postać sadzy, jak i depozytów o różnej granulacji czy porowatości. Rysunek 2 przedstawia uproszczony mechanizm pirolizy, który pokazuje, że węgiel i wodór nie są jedynymi możliwymi produktami reakcji pirolizy metanu.



Rysunek 1. Różne formy węgla powstające w procesach pirolizy metanu (BS – sadza czarna, ang. *black soot*; CNTs – nanorurki węglowe; MWCNTs – wielościenne rurki węglowe; CNF – nanowłókna węglowe; CB – sadza amorficzna)

Figure 1. Various forms of carbon produced in methane pyrolysis processes (BS – black soot; CNTs – carbon nanotubes, MWCNTs – multi-walled carbon nanotubes, CNF – carbon nanofibers, CB – carbon black)



Rysunek 2. Uproszczony mechanizm pirolizy metanu z uwzględnieniem narastania węgla
Figure 2. Simplified methane pyrolysis mechanism including carbon build-up

Jednostopniowa piroliza metanu bez katalizatora w temperaturze 1290–1540°C prowadzi do powstania depozytów węglowych typu black soot (BS) przy stopniu konwersji metanu dochodzącym do 90% (Abanades i Flamant, 2006). Analogiczny produkt, BS o rozwiniętej powierzchni, uzyskano, prowadząc proces w reaktorze plazmowym (Maśláni et al., 2021).

W przypadku zastosowania związków żelaza jako katalizatora pirolizy metanu w temperaturze 950–1050°C w reaktorze przepływowym otrzymuje się nanorurki węglowe (SWCNT i MWCNT) o różnych wymiarach w zależności od warunków procesu (Krestinin et al., 2008).

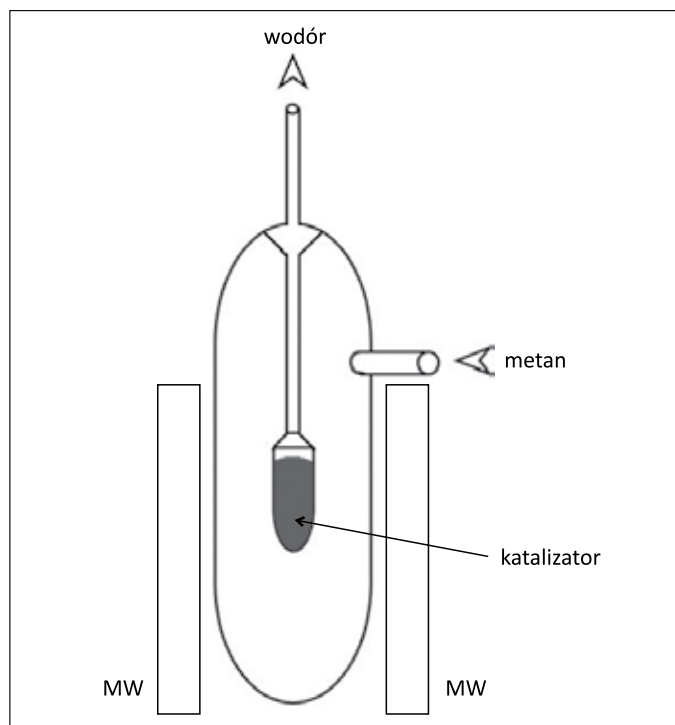
W przypadku pirolizy metanu w obecności stopu niklu z dodatkiem miedzi i cynku osadzonego na tlenku glinu w reaktorze ze złożem fluidalnym uzyskano konwersję wynoszącą ponad 90% oraz otrzymano wysokiej jakości CNT (o średnicy 60–80 nm i długości 5 μm) (Parmar et al., 2021).

W innej pracy dotyczącej pirolizy metanu opisano proces wspomagany mikrofalami (MW) prowadzony w obecności węgla aktywnego (rysunek 3).

Badano wpływ rozcieńczenia metanu gazem obojętnym – azotem. Przy krótkich czasach reakcji konwersja w MW dla dowolnego stosunku CH₄/N₂ była wyższa niż konwersja w warunkach pirolizy termicznej. Forma powstającego depozytu węglowego zależała od stosunku metanu do gazu obojętnego – im większa zawartość gazu obojętnego, tym większe rozwinięcie powierzchni oraz stopień złożoności powstających struktur węglowych (Fidalgo et al., 2008).

Interesującym przypadkiem jest powstawanie włókien kwarcowych pokrywanych węglem podczas pirolizy metanu w reaktorze z wypełnieniem z włókniny kwarcowej (Sharma et al., 1999). W obecnej fazie badań jest to ciekawostka, ale tego typu włókna mogą znaleźć zastosowanie np. w komponowaniu betonu – włókna mineralne (w tym kwarcowe), stalowe czy polimerowe poprawiają właściwości mechaniczne betonu,

a problemem są ich interakcje chemiczne i mechaniczne z innymi składnikami betonu (Zych i Krasodomski, 2016).

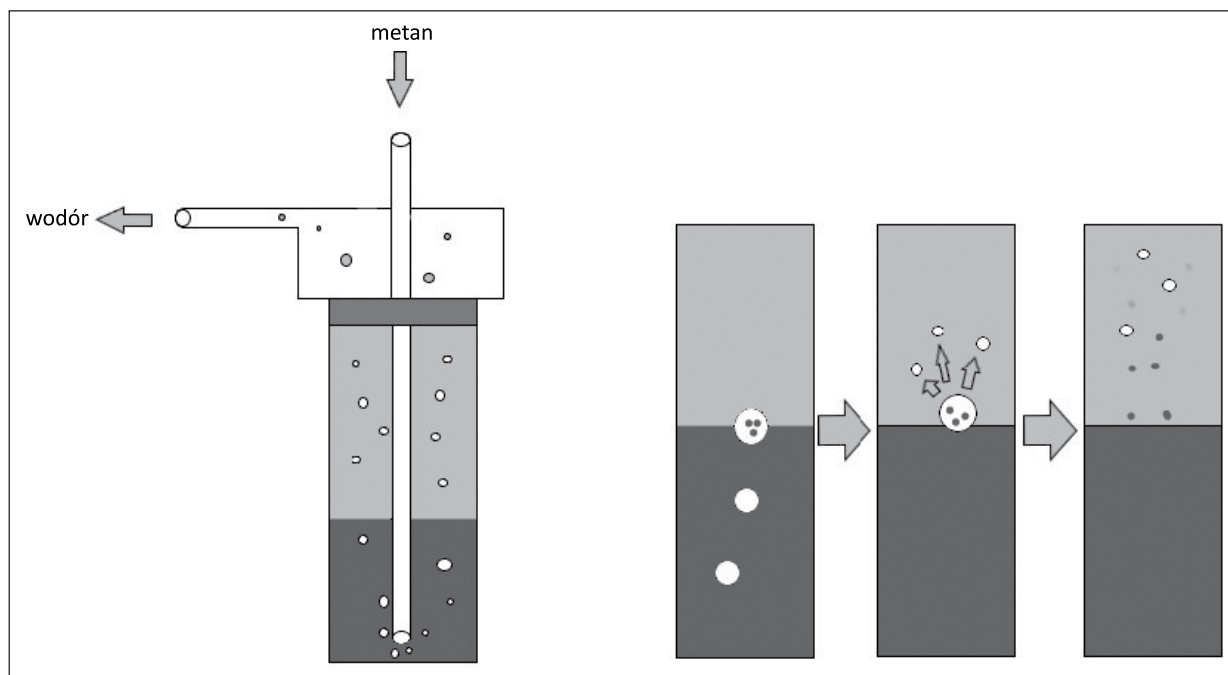


Rysunek 3. Reaktor do badania pirolizy metanu wspomaganiej mikrofalami MW

Figure 3. Microwave-assisted methane pyrolysis test reactor

Proces prowadzony w obecności katalizatorów ciekłych

W przypadku prowadzenia procesu z katalizatorem ciekłym, jakim są stopione metale, powstający w środowisku stopionego metalu nierozpuszczalny proszek węglowy o małej średnicy ziaren unosi się na powierzchni, skąd można go łatwo usunąć.



Rysunek 4. Schemat procesu pirolizy metanu z katalizatorem ciekłym, jakim jest układ stopiony metal–sól
Figure 4. Scheme of the methane pyrolysis process with a liquid catalyst which is a molten metal/salt system

W przypadku prowadzenia procesu z katalizatorem ciekłym, jakim są stopione sole typu halogenki metali alkalicznych, powstaje węgiel porowaty o niskiej gęstości ($<1 \text{ g/cm}^3$), charakteryzujący się powierzchnią właściwą w granicach $1,84\text{--}3,14 \text{ m}^2/\text{g}$ i niskim stopniem uporządkowania.

Surowy produkt otrzymany w pirolizie prowadzonej metodą w stopionych solach zawiera przed odmyciem pozostałości soli około 90% czystego węgla. Aby umożliwić wykorzystanie takiego węgla porowatego w przemyśle, konieczne jest dodatkowe oczyszczanie na drodze wymywania wodą lub roztworami kwasów, które pozwala na częściowe usunięcie zanieczyszczeń solami.

Stwierdzono, że czystość węgla wzrasta liniowo wraz ze spadkiem odległości pomiędzy jonami soli (wielkość cząsteczki). Zauważono dodatkowo zależność pomiędzy strukturą soli, ułamkiem masowym i stopniem uporządkowania struktur węglowych oraz morfologią powierzchni i porów (Parkinson et al., 2018).

Innym procesem wykorzystującym stopione sole jest piroliza metanu w obecności mieszaniny stopionych soli KCl/MnCl_2 w temperaturach $700\text{--}1050^\circ\text{C}$. Węgiel jest oddzielany na powierzchni stopu w ciągu 30 godzin poprzez sedymentację. Po odmyciu wodą uzyskuje się produkt o czystości do 96% czystego węgla o charakterze grafitu/grafenu wielowarstwowego (~ 30 warstw). Produkt jest polikrystaliczny, podczas gdy w przypadku zastosowania samego KCl stwierdzono przewagę węgla amorficznego (Kang et al., 2019). Podobnym procesem jest wykorzystanie stopionego metalu (stop NiBi), na którego

powierzchni znajduje się warstwa stopionej soli (KBr lub NaBr) (Krestinin et al., 2008) (rysunek 4).

W powyższych badaniach stwierdzono różnice strukturalne między węglem wytwarzanym w reaktorze z katalizatorem ciekłym jednofazowym (stopiony metal NiBi) i dwufazowym (stopiony metal z warstwą stopionej soli). Węgiel wytwarzany w reaktorach dwufazowych metal–sól zawierał agregaty sadzy i struktury nanorurek węglowych, podczas gdy w reaktorze jednofazowym NiBi wykryto jedynie płatki węgla grafitowego / grafenu. Płynię stąd wniosek, że przemiany strukturalne i mikrostrukturalne węgla mogą zachodzić dwufazowo, gdy pęcherzyk unosi się przez fazę solną do powierzchni cieczy.

W literaturze patentowej w ostatnich latach pojawiły się doniesienia o różnych strukturach węglowych powstających podczas pirolizy metanu z katalizatorem ciekłym. Przykładem może być patent (Patent CA3096297A1), w którym opisane jest wykorzystanie dyspersji metali w stopionych solach. Solami przywołanymi w patencie są chlorek litu, chlorek sodu, chlorek potasu, chlorek cezu, chlorek magnezu, chlorek wapnia, chlorek strontu, chlorek baru lub ich mieszaniny, natomiast zdyspergowanymi cząstkami są metale takie jak żelazo, molibden, nikiel, kobalt, cynk lub miedź lub ich tlenki i węgliki. Końcowa morfologia produktu węglowego jest kontrolowana przez dobór soli, zdyspergowanych w nich cząstek i warunków reakcji. Np. metale takie jak żelazo, kobalt i nikiel pozwalają na otrzymanie struktur typu włókna i nanorurek węglowych o średnicy od 1 nm do 15 nm . Miedź natomiast sprzyja tworzeniu się węgla z dominującymi planarnymi strukturami typu grafen.

Krestinin et al. (2008) opisali w swoim artykule sposób prowadzenia pirolizy w stopionych solach, metalach i ich kombinacjach z wytworzeniem cząstek węgla o średnicy od 0,2 mm do 0,4 mm i większych. Pirolizę prowadzono w reaktorze zasilanym energią słoneczną w temperaturze 1023–1373 K w stopionym metalu. Otrzymano depozyt porowatego węgla o strukturze zależnej od zastosowanej temperatury (Krestinin et al., 2008).

Rodzaje materiałów węglowych i ich potencjalne zastosowania

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę oraz potencjalne zastosowania różnych materiałów węglowych, które mogą powstawać w opisanych w niniejszej pracy procesach pirolizy metanu lub są podobne do powstających w takich procesach.

Carbon black (CB) – rodzaj sadzy, wytwarzany w procesie technologicznym polegającym na niecałkowitym spalaniu ciężkich produktów ropopochodnych, takich jak smoła po fluidalnym krakingu katalitycznym, smoła węglowa lub smoła powstająca podczas krakingu etylenu. Jest formą węgla parakrystalicznego o wysokim stosunku powierzchni do objętości – niższym niż typowy dla węgla aktywnego, natomiast wyższym niż w przypadku sadzy klasycznej (*soot*). W odróżnieniu od sadzy (*soot*) zawiera znacznie mniej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Według danych IARC (2010) CB zakwalifikowano do grupy 2B i jest on prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi.

Typowe zastosowania:

- wypełniacz w oponach i innych produktach gumowych (>80%) (Hassan et al., 2021);
- dodatek antystatyczny i poprawiający przewodność tworzyw sztucznych, elastomerów, klejów i farb;
- pigment barwiący w tworzywach sztucznych, farbach i tuszach;
- dodatek pochłaniający promieniowanie ultrafioletowe dodawany do polimerów w celu ograniczenia ich degradacji (Milenov et al., 2021);
- dodatek pochłaniający promieniowanie elektromagnetyczne w materiałach typu stealth (Wu et al., 2009);
- związek modelowy sadzy do silników Diesla w eksperymentach z utlenianiem oleju napędowego.

Węgiel pirolityczny jest materiałem podobnym do grafitu. Charakteryzuje się anizotropią płaszczyzny rozszczepienia, podobnie jak mika. Arkusze grafenu, będące elementem struktury węgla pirolitycznego, krystalizują w kolejnych płaszczyznach w przeciwieństwie do grafitu, który tworzy mikroskopijne, losowo zorientowane strefy. Węgiel pirolityczny wykazuje charak-

terystyczne właściwości anizotropowe (np. silne przewodnictwo cieplne, diamagnetyzm). Silny diamagnetyzm węgla pirolitycznego sprawia, że jego próbki mogą lewitować nad mocnymi magnesami (silne pole magnetyczne magnezu trwałego).

Typowe zastosowania:

- w postaci włókien – do wzmacniania tworzyw sztucznych i metali (włókna węglowe i tworzywa sztuczne wzmocnione grafitem);
- w biomedycynie – dodatek do polimerów lub powłoki protez (nie tworzą się na nim łatwo zakrzepy krwi) (Xi et al., 2020);
- w stożkach czołowych pocisków i jako wykładzina w silnikach raketowych ablacyjnych;
- moderator neutronów w reaktorach jądrowych pokrywający poszczególne elementy paliwowe;
- do powlekania grafitowych kuwet (rur) w piecach wysokotemperaturowych, np. analizatorów ICP i AAS;
- rozpraszacze ciepła w elektronice, rozpraszacze ciepła (arkusze) i radiatory (zebra) (Li et al., 2021);
- produkcja fajek;
- struktury kratowe w lampach próżniowych dużej mocy;
- monochromatory w badaniach rozpraszania neutronów i promieniowania rentgenowskiego. Wysoko zorientowany grafit pirolityczny (HOPG) jest stosowany jako pierwiastek dyspersyjny w spektrometrach HOPG, które są wykorzystywane w spektrometrii rentgenowskiej.

Włókna węglowe (carbon fibers, CF) – włókna o średnicy od około 5 do 10 mikrometrów składające się głównie z atomów węgla. Włókna węglowe mają kilka zalet, w tym wysoką sztywność, dużą wytrzymałość na rozciąganie, wysoką odporność chemiczną, wysoką tolerancję temperaturową i niską rozszerzalność cieplną, są lekkie. Właściwości te są użyteczne w projektowaniu materiałów stosowanych w lotnictwie, inżynierii lądowej, wojsku i sportach wyczynowych. CF są stosunkowo drogie w porównaniu z podobnymi włóknami szklanymi czy polimerycznymi. Włókna węglowe są zwykle łączone z innymi materiałami, polimerami i żywicami w celu utworzenia kompozytów.

Typowe zastosowania:

- kompozyty z włóknami aramidowymi, np. z Kevlarem – poliamidem firmy DuPont, ochrona ciała i pojazdów; warstwy kompozytu mogą zatrzymać pociski o dużej mocy ze względu na wysoką wytrzymałość włókien na rozciąganie (Karthik et al., 2021);
- w przemyśle lotniczym i kosmicznym – zastąpienie stopów aluminium i tytanu;
- artykuły sportowe – produktami powszechnie wytwarzanymi z kompozytów wzmocnionych włóknem węglowym są rakietki tenisowe, kije golfowe, kije do softballu, kije hokejowe oraz strzały i łuki (Yee et al., 2014);

- łopaty turbin wiatrowych – większość łopat turbin wiatrowych wykorzystuje włókno szklane, natomiast na dużych łopatach (często ponad 150 stóp długości) znajduje się żebro usztywniające biegnące wzdłuż łopaty często w 100% wykonane z węgla; włókno węglowe zapewnia niezbędną sztywność bez dodawania wagi (Zhu et al., 2021);
- przemysł samochodowy.

Nanowłókna węglowe (*carbon nanofiber, CNF*), **nanorurki węglowe** (*carbon nanotubes, CNT*) – nanorurki węglowe są to zwinięte, cylindryczne powierzchnie grafenu, których zakończeniami są kopuły zbudowane z pierścieni węglowych, sześci- i pięciocłonowych. Nanorurki można podzielić na dwie grupy: nanorurki jednowarstwowe (ang. *single-walled carbon nanotubes, SWCNT*), które zbudowane są z jednej warstwy grafenu, o średnicy rzędu nanometra, i nanorurki wielowarstwowe (ang. *multi-walled carbon nanotubes, MWCNT*), zawierające wiele zwiniętych warstw grafenu. Tego rodzaju materiały łatwiej ulegają modyfikacji powierzchni. Nanorurki węglowe są materiałem o niezwykłych właściwościach. Ich wytrzymałość na rozciąganie jest niemal sześćdziesięciokrotnie wyższa niż hartowanej stali – przy sześciokrotnie niższej gęstości. Wykazują właściwości przewodników lub półprzewodników w zależności od rodzaju symetrii struktury powierzchni (chiralności), w określonych warunkach mają cechy nadprzewodników, są także idealnymi przewodnikami ciepła.

Typowe zastosowania:

- nanorurki węglowe (CNT) są materiałami o dużym potencjale technologicznym w wielu dziedzinach, takich jak nanomedycyna, elektronika (sensory, półprzewodniki), energetyka (magazynowanie energii, wodoru, urządzenia do konwersji energii). CNT wykorzystywane są również jako składnik kompozytów (Dong et al., 2021);
- nanowłókna węglowe (CNF) są materiałami o dużym potencjale technologicznym w wielu dziedzinach, takich jak energetyka (baterie, ogniwa paliwowe i fotokatalizatory), elektronika (ekranowanie EMI, odprowadzanie ciepła i przewodniki), nauki przyrodnicze i medycyna (inżynieria tkankowa, transport leków, implanty). CNF wykorzystywane są również jako składniki kompozytów (materiały filtracyjne, ceramika, szkło, polimery, tworzywa sztuczne i żywice) oraz jako składniki zaczynów cementowych (Kędziński i Rzepka, 2021; Kędziński et al., 2021).

Koks naftowy (*petroleum coke, petcoke*) – typowy koks jest produktem przeróbki węgla, natomiast koks naftowy jest końcowym produktem rafinacji ropy naftowej i jednym z rodzajów paliw określanych jako koks. Koks naftowy pochodzi z końcowego procesu krakingu – termicznego. Istnieją co najmniej cztery podstawowe rodzaje koksu naftowego, a mianowicie: koks igłowy (ang. *needle coke*), koks o strukturze plastra

miodu (ang. *honeycomb coke*), koks gąbczasty (ang. *sponge coke*) i koks śrutowy (ang. *shot coke*). Koks igłowy to wysoce krystaliczny koks naftowy używany do produkcji elektrod dla przemysłu stalowego i aluminiowego i jest szczególnie cenny. Koks o strukturze plastra miodu to koks pośredni o równomiernie rozmieszczonych elipsoidalnych porach. W porównaniu z koksem igłowym koks o strukturze plastra miodu ma niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej i niższe przewodnictwo elektryczne.

Typowe zastosowanie:

- paliwo – około 80 procent światowej produkcji koksu ponaftowego to koks ponaftowy używany do wytwarzania energii elektrycznej oraz w piecach cementowych;
- metalurgia – kalcynowany koks ponaftowy jest niezbędny do produkcji anod do wytapiania aluminium, jest także częściowym zamiennikiem węgla hutniczego jako surowiec do baterii koksowniczych oraz jako częściowy substytut pyłu węglowego wtlaczanego bezpośrednio do wielkich pieców;
- farby i barwniki – kalcynowany koks ponaftowy jest wykorzystywany w produkcji dwutlenku tytanu (TiO_2), minerału używanego jako substytut ołowiu w farbach;
- ceramika budowlana i szkło – kalcynowany koks ponaftowy jest używany przez producentów cegieł i szkła, ponieważ ma znacznie niższą zawartość popiołu w porównaniu z innymi paliwami (Wu et al., 2021);
- przemysł papierniczy – kalcynowany koks ponaftowy jest zgazowywany w procesach produkcji amoniaku i azotanu mocznikowo-amonowego, które są wykorzystywane w produkcji masy celulozowej i papieru;
- kalcynowany koks ponaftowy jest stosowany w produkcji amoniaku i saletry mocznikowo-amonowej.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu stwierdzono, że istnieje zapotrzebowanie na węgiel porowaty o rozwiniętej powierzchni do produkcji cementu, betonu (Da Silva et al., 2019), ogniwi do akumulatorów lub nawozów, jednakże potrzebne są prace technologiczne, aby uzyskać produkt nadający się do takich zastosowań i spełniający wymagania, zwłaszcza dotyczące niskich poziomów zanieczyszczenia solami, jak i obecnych struktur węglowych oraz morfologii produktu.

Innym obszarem są produkty wysokomarżowe, takie jak materiały węglowe typu nanorurki, włókna węglowe czy kompozyty. O dużym potencjale tych ostatnich może świadczyć publikacja (Hu et al., 2020) w „Chinese Journal of Aeronautics” dotycząca teoretycznych podstaw tworzenia się kompozytów składających się z węgla pirolitycznego osadzającego się na włóknach węglowych podczas pirolizy metanu.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Rozwój technologii pozyskiwania wodoru w procesie pirolizy metanu. Ocena stanu techniki oraz możliwości badawczych* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN, nr zlecenia: 0013/TC/2021, nr archiwalny: DK-4100-0001/2021.

Literatura

- Abanades S., Flamant G., 2006. Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor. *Solar Energy*, 80(10): 1321–1332. DOI: 10.1016/j.solener.2005.11.004.
- Da Silva E.B., Sanches A.E., Barbosa de Alencar D., Izel M.J.B., Oliveira Bezerra C.M.V., Tavares Amorim F.C., Pedraça A. dos S., 2019. Study of the Physical and Chemical Behavior of Activated Carbon in the Permeable Concrete for Light Traffic Paving. *International Journal for Innovation Education and Research*, 7(9): 175–192. DOI: 10.31686/ijer.vol7.iss9.1723.
- Dong Z., Sun B., Zhu H., Yuan G., Li B., Guo J., Li X., Cong Y., Zhang J., 2021. A review of aligned carbon nanotube arrays and carbon/carbon composites: fabrication, thermal conduction properties and applications in thermal management. *New Carbon Materials*, 36(5): 873–892. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60090-2.
- Fidalgo B., Fernández Y., Domínguez A., Pis J.J., Menéndez J.A., 2008. Microwave-assisted pyrolysis of CH₄/N₂ mixtures over activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1): 158–162. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.03.004.
- Hassan A.A., Zhang Z., Formela K., Wang S., 2021. Thermo-oxidative exfoliation of carbon black from ground tire rubber as potential reinforcement in green tires. *Composites Science and Technology*, 214: 108991. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108991.
- Hu C., Shen H., Zhang S., Li H., 2020. Methane pyrolysis in preparation of pyrolytic carbon: Thermodynamic and kinetic analysis by density functional theory. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33(3): 1064–1073. DOI: 10.1016/j.cja.2019.02.015.
- IARC, 2010. Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 93. Lyon, France. <https://publications.iarc.fr/_publications/media/download/2856/bf06ffe99ebb4b29b5feebe09604a6e5920d2927.pdf> (dostęp: 31.05.2021).
- Kang D., Rahimi N., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W., 2019. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254: 659–666. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.026.
- Karthik K., Rajamani D., Raja T., Subramani K., 2021. Experimental investigation on the mechanical properties of Carbon/Kevlar fibre reinforced epoxy LY556 composites. *Materials Today: Proceedings*. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.10.077.
- Kędzierski M., Rzepka, M., 2021. Zaczyny cementowe z dodatkiem nanorurek węglowych do uszczelniania otworów wiertniczych o wysokiej temperaturze i ciśnieniu złożowym (150°C, 90 MPa). *Nafta-Gaz*, 77(5): 323–331. DOI: 10.18668/ng.2021.05.05.
- Kędzierski M., Rzepka M., Kremieniewski M., 2021. Wpływ nanorurek węglowych (CNTs) na parametry mechaniczne kamieni cementowych w warunkach HPHT. *Nafta-Gaz*, 77(2): 106–117. DOI: 10.18668/ng.2021.02.05.
- Krestinin A.V., Raevskii A.V., Kislov M.B., 2008. Growth rate of carbon filaments during methane pyrolysis on an iron catalyst with analysis using a kinetic-thermodynamic approach. *Carbon*, 46(11): 1450–1463. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.06.025.
- Li K., Zou Y., Bourbigot S., Ji J., Chen X., 2021. Pressure effects on morphology of isotropic char layer, shrinkage, cracking and reduced heat transfer of wooden material. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(3): 5063–5071. DOI: 10.1016/J.PROCI.2020.07.072.
- Mašláni A., Hrabovský M., Křenek P., Hlína M., Raman S., Sikarwar V.S., Jeremiáš M., 2021. Pyrolysis of methane via thermal steam plasma for the production of hydrogen and carbon black. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(2): 1605–1614. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.105.
- Milenov T.I., Avramova I.A., Dikovska A., Karaivanova D., Terziyska P., Kolev S.K., Karashanova D., Georgieva B., Dimov D., Atanasov V., Valcheva E.P., 2021. Modification of graphene-like, hydrogenated amorphous, hydrogenated tetrahedral amorphous carbon and amorphous carbon thin films by UV-C light. *Surfaces and Interfaces*, 24: 101073. DOI: 10.1016/J.SURFIN.2021.101073.
- Otsuka K., Takenaka S., Ohtsuki H., 2004. Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported-Ni-based catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 273: 113–124. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.06.021.
- Parkinson B., Tabatabaei M., Upham D.C., Ballinger B., Greig C., 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.
- Sharma P.K., Rapp D., Rahotgi N.K., 1999. Methane Pyrolysis and Disposing off Resulting Carbon. *ISRU III Technical Interchange Meeting*.
- 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.
- Wu K.H., Chang Y.C., Yang C.C., Gung Y.J., Yang F.C., 2009. Synthesis, infrared stealth and corrosion resistance of organically modified silicate-polyaniline/carbon black hybrid coatings. *European Polymer Journal*, 45(10): 2821–2829. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.07.008.
- Wu X., Ranglack-Klemm Y., Hubáľková J., Solarek J., Aneziris C.G., Weidner A., Biermann H., 2021. Impact of high temperature on the compression behavior of carbon-bonded alumina filters with functionalized coatings. *Ceramics International*, 47(3): 3920–3927. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2020.09.255.
- Xi K., Li J., Guo M., Hu B., Li K., 2020. Characteristics of chemical vapour deposition in micro pore structure in char layer of polymer composites. *Polymer Degradation and Stability*, 178: 109222. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109222.
- Yee J., Sherwood J.A., Fitzgerald S., 2014. Batted-ball Performance of a Composite Softball Bat as a Function of Ball Type. *Procedia Engineering*, 72: 465–470. DOI: 10.1016/J.PROENG.2014.06.081.
- Zhu P., Feng X., Liu Z., Huang M., Xie H., Soto M.A., 2021. Reliable packaging of optical fiber Bragg grating sensors for carbon fiber composite wind turbine blades. *Composites Science and Technology*, 213: 108933. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108933.
- Zych T., Krasodomski W., 2016. Polyolefin Fibres Used in Cementitious Composites-Manufacturing, Properties and Application. *Czasopismo Techniczne, Budownictwo*, 3-B(9): 155–177. DOI: 10.4467/2353737XCT.16.223.5972.

Akty prawne i dokumenty normatywne

Patent CA3096297A1 Pyrolysis of methane with a molten salt based catalyst system, 4.04.2019.



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt, kierownik Laboratorium Analiz Dodatków
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



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



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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU ANALIZ NAFTOWYCH

- ekspertyzy w zakresie wykrywania i diagnozowania przestępstw związanych z fałszowaniem paliw i innych produktów naftowych;
- ekspertyzy i opinie związane z doradztwem w zakresie nomenklatury scalonej CN w obszarze produktów naftowych
- orzecznictwo o jakości paliw i plynów eksploatacyjnych, środków smarowych samochodowych i przemysłowych oraz innych produktów naftowych;
- ropa naftowa i jej przerób:
 - » kompleksowe analizy rop naftowych i kondensatów gazu naturalnego dla potrzeb doskonalenia procesów przerobu ropy,
 - » analiza składu strumieni zasilających reaktory pod kątem zawartości zanieczyszczeń mających szkodliwy wpływ na katalizator,
 - » diagnozowanie przyczyn nieprawidłowej pracy węzłów odsalania,
 - » diagnozowanie przyczyn nieprawidłowej pracy węzłów aminowych,
 - » inne badania, dotyczące poprawy jakości strumieni,
 - » badania stabilności i kompatybilności rop naftowych;
- daktyloskopia chemiczna;
- chemia analityczna branży naftowej i petrochemicznej;
- monitorowanie jakości paliw na stacjach paliwowych:
 - » akredytowany komplet metod badań paliw, w tym LPG,
 - » akredytowany pobór próbek i specjalistyczny transport,
 - » powyższe usługi również dla stacji samoobsługowych;
- kawerny solne – testy symulacyjne przechowywania rop i paliw bazowych.



Kierownik: dr inż. Beata Altkorn Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 00 Faks: 12 617 75 22 E-mail: beata.altkorn@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy