

Alternativní paliva – možnosti výroby syntetických pohonných hmot Prof. Ing. Gustav Šebor, CSc., Doc. Ing. Milan Pospíšil, CSc.

Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, tel.: 220444162, e-mail: gustav.sebor@vscht.cz

Úvod

Předpokládané zvyšování celosvětové spotřeby energie, stav a rozložení světových zásob zdrojů fosilního uhlíku a snaha o zlepšení kvality ovzduší jsou příčinou hledání alternativních energetických zdrojů, které by mohly alespoň částečně fosilní zdroje energie nahradit a současně i určitou měrou přispět ke snížení emisní zátěže, především pak snížení emisí skleníkových plynů. I v dopravě se hledá alternativa ke klasickým pohonným hmotám, benzínu a motorové naftě, vyráběným na bázi ropy. Jednu z alternativ představují syntetická kapalná paliva, která lze vyrobit společně s některými důležitými chemikáliemi z různých surovin technologií označovanou obecně jako XTL, kde X je označení pro výchozí surovinu, kterou může být zemní plyn, nebo uhlí a výhledově i biomasa. Očekává se, že ve střednědobém časovém horizontu se uplatní syntetická kapalná paliva vyrobená na bázi zemního plynu (Gas to Liquids), později zemní plyn nahradí uhlí (Coal to Liquids) a v dlouhodobém časovém horizontu by se měla uplatnit biomasa (Biomass to Liquids).

Zatímco v případě zemního plynu a uhlí se jedná o v technologické praxi již prověřenou variantu výroby pohonných hmot, využití biomasy pro tyto účely je považováno za perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivní výzkumné činnosti. Nepřímý postup výroby kapalných paliv a chemikálií ze zemního plynu, uhlí, resp. biomasy zahrnuje v prvním kroku výrobu syntézního plynu a jeho následné čištění. Vyčištěný plyn je pak použit pro výrobu motorových paliv, resp. syntetické ropy Fischer – Tropšovou (FT) syntézou. Ze syntézního plynu lze dále vyrobit také methanol, dimethyléter, lehké alkeny, kyselinu octovou, čpavek a další důležité petrochemikálie, tj. chemické látky, které jsou zatím vyráběny převážně na bázi ropy. V následujícím textu jsou stručně shrnuty možnosti výroby syntetických kapalných paliv a pokroky, kterých bylo při této výrobě dosaženo.

Výroba syntézního plynu

Pro průmyslovou výrobu syntetické ropy a výše uvedených chemikálií ze zemního plynu je nutné mít k dispozici provozně spolehlivou velkokapacitní výrobu syntézního plynu, tj. směsi H_2 a CO , a ta je investičně náročná. Proto je vhodné, aby instalovaná kapacita výrobní byla co největší. Jako surovina pro výrobu syntézního plynu, resp. vodíku se používá především zemní plyn, ale uplatňují se i ropné zbytky a uhlí a za perspektivní surovinu je považována biomasa.

Parní reformování zemního plynu. Parní reformování zemního plynu je technologie původně určená pro výrobu vodíku; 90 % z celkového množství ve světě produkovaného vodíku je vyráběno tímto způsobem. Pro výrobu syntézního plynu se odsířený zemní plyn obvykle reformuje ve dvou stupních. U dvoustupňového reformování zemního plynu se v prvním stupni zemní plyn a pára reformují v trubkovém reaktoru, naplněném Ni katalyzátorem, při 900 - 1000 °C a tlacích 1,5 - 2 MPa. Ve druhém stupni se po přidavku kyslíku zvýší reakční teplota např. na 1065 °C a bez náplně reformovacího katalyzátoru případně i na vyšší teplotu, např. 1300 °C. Dosud největší výrobní syntézních plynů byla postavena v rafinerii Moosgas v Jižní Africe, ve které se vyrábí syntetická ropa ze zemního plynu. 3 linky dvoustupňového reformování produkují 880 000 Nm³/h syntézního plynu.

Proces parního reformování zaznamenal v posledních letech různá zdokonalení, která se týkají především zlepšení výměny tepla v reformovacím reaktoru tzv. EHTR (Enhanced Heat Transfer Reforming). Jejich podstatou je, že část potřebného reakčního tepla je pokryta teplem vyráběného syntézního plynu a šetří se tak palivo. Aktivní v této oblasti je řada firem, např. Air Products, Kellog, Haldor Topsoe a další. Tyto systémy nejen zlepšují ekonomiku výroby vodíku resp. syntézního plynu, ale současně také významně snižují exhalace oxidů dusíku do atmosféry.

Důležitým parametrem kvality syntézního plynu je hodnota molárního poměru obou plynů, H_2 a CO . Při úpravě poměru H_2/CO na požadovanou hodnotu je nutné podle potřeby zařadit další technologické stupně výroby a upravit reakční podmínky reformování. Ověřeny byly následující možnosti:

- oddělení přebytečného vodíku (membrány, adsorpce na zeolitech, kryogenní dělení),
- recyklace resp. přidavek CO_2 k zemnímu plynu do reformování,
- přidavek CO z jiného zdroje.

Z uvedených možností se nejčastěji uplatňuje recyklace, resp. přidavek CO_2 k zemnímu plynu.

V 1. polovině 90. let byl vývoj konverze methanu na syntézní plyn soustředěn na procesy parciální oxidace a suchého reformování a to zejména proto, že poskytují syntézní plyn s vyšším obsahem CO než parní reformování. Suché reformování navíc vzbudilo i zájem ekologů, protože používá jako vstupní suroviny dva skleníkový efekt způsobující plyny, methan a oxid uhličitý.

Parciální oxidace zemního plynu. Provozně se uplatnila i termická parciální oxidace. Proces je autotermní, zpracováváný zemní plyn se nemusí odsiřovat a molární poměr $H_2/CO = 2$ u vyráběného plynu je ideální pro FT syntézu. Vyrobený syntézní plyn má vyšší tlak (3 – 8 MPa). Při procesu se do speciálního hořáku vedou předehřátý zemní plyn, substechiometrické množství předehřátého kyslíku a zpravidla i malé množství vodní páry. Hlavní substechiometrická oxidační reakce produkující CO a H_2 a další simultánní reakce probíhají v turbulentní zóně plamene a dokončují se v prázdném vyzdřeném reaktoru při teplotě 1250 – 1500 °C a době zdržení pod 5 s. Hlavní nevýhodou procesu je vysoká spotřeba čistého kyslíku, tvorba sazí a nutnost odstraňovat s recyklovaného methanu oxid uhličitý. Parciální oxidace může ekonomicky soutěžit s parním reformováním jen tehdy, je-li k dispozici levný kyslík dodávaný tzv. „přes plot“.

Parciální oxidace methanu může být realizována i jako heterogenní katalytická reakce. Ačkoliv termická parciální oxidace methanu se již desítky let provozuje jako průmyslový proces, katalytická varianta procesu se dostala do popředí zájmu teprve v posledních letech a v současnosti je ve stadiu extenzivních laboratorních studií. Její hlavní předností je snížení reakční teploty na 700 – 800 °C. Na vhodných katalyzátorech je možno dosáhnout při době kontaktu několika milisekund selektivity reakce na CO a H_2 přes 90 % při téměř úplných konverzích methanu. Jako katalyzátor přichází v úvahu alumina impregnovaná niklem nebo kobaltem nebo platinovými kovy (Pd, Ir, Rh, Ru, Pt) a také např. oxidy typu $Ln_2Ru_2O_7$ a typu $LaMeO_3$ (Me může být Ni, Ru, Co, Cr). Vedle sypaných katalyzátorů se osvědčují i katalyzátory na monolitických nosičích.

Kombinované postupy výroby syntézního plynu ze zemního plynu. Pro ekonomickou syntézu syntézního plynu z methanu je výhodné kombinovat endotermní reakci parního reformování, popř. suchého reformování, s vysoce exotermní parciální oxidací methanu. Takové kombinované procesy jsou energeticky soběstačné, neboť reakční teplo reformování je plně kryto teplem z exotermní oxidace methanu. V kombinovaných procesech se dá snadněji regulovat podle potřeby molární poměr H_2/CO vyráběného syntézního plynu a kromě

toho přítomnost vodní páry, resp. CO₂ v reakční směsi snižuje nebezpečí přehřátí reakční směsi a tedy i nebezpečí výbuchu.

Na tandemovou variantu se dvěma reaktory navazuje efektivní varianta tzv. kombinovaného autotermního reformování CAR (Combined Autothermal Reforming). Spojuje procesy parciální oxidace methanu a parního reformování do jednoho vyzdřeného reaktoru, ve kterém se směs zemního plynu, páry a kyslíku nebo vzduchu reformuje na pevně uložené vrstvě katalyzátoru (Ni/MgO/alumina) nebo na katalyzátoru ve fluidní vrstvě (Ni/ α -alumině). Hodnota molárního poměru H₂/CO u vyráběného syntézního plynu závisí jak na množství použitého kyslíku, tak i množství přidávané vodní páry. Z ekonomického hlediska je autotermní reformování poměrně výhodný proces. Vzhledem k jednoduché konstrukci reaktoru, energetické úspornosti a možnosti zpracovávat i neodsířený plyn, jsou investiční náklady současných autotermních jednotek nižší než u ostatních procesů reformování.

Zcela revolučním řešením pro reformování zemního plynu představuje vývoj keramických membránových reaktorů umožňujících separaci kyslíku ze vzduchu. Tato problematika je tak slibná ale také tak obtížná, že se na její řešení vytvořila skupina více firem. Jedním je společenství firem Amoco, BP Chemicals, Praxair, Sasol a Statoil. Jejich technologie nazvaná OTM Syngas (Oxygen-Transport-Membrane Synthesis Gas) integruje separaci kyslíku ze vzduchu a autotermní reformování zemního plynu do jednoho stupně. Vývojem keramických membránových reaktorů se současně zabývá i další velké skupiny kolem firmy Air Products and Chemicals Inc. (Chevron, Ceramtech, Elton Research, Penn State, University of Pennsylvania, University of Alaska), vyvíjející tuto technologii pod označením ITM Syngas (Ionic Transport Membrane Synthesis Gas). Materiálem pro membránové reaktory jsou směsné oxidy (např. SrFeCo₅O_x) s vysokou teplotní odolností. Vývoj keramických membránových reaktorů je považován v USA za velmi důležitý a perspektivní. Skupina kolem Air Products and Chemicals Inc. získala od US DOE v roce 1997 pro svůj osmiletý vývojový program finanční podporu ve výši 85 mil. USD.

Parciální oxidace ropných uhlovodíků představuje zavedený a poměrně rozšířený způsob výroby syntézních plynů a vodíku. Jako suroviny lze použít jak plynné, tak kapalné frakce z primárního i sekundárního zpracování ropy. Surovina se zplyňuje vodní parou a kyslíkem při teplotách 1 300 - 1 430 °C. Vysoká teplota a nepřítomnost katalyzátoru umožňuje použít jako surovinu především těžké ropné frakce, mazuty, vakuové zbytky a propanové asfalty, i když jejich použití má za následek zvýšenou tvorbu sazí.

Zplynění uhlí. Také výroba syntézního plynu zplyněním uhlí kyslíkem nebo vzduchem a vodní parou je zavedenou technologií, která byla v posledních letech ještě vylepšena. Výrobní cena plynu je ve srovnání s cenou syntézního plynu vyráběného parním reformováním zemního plynu vyšší. Syntézní plyn je třeba zbavit čištěním popela, prachových částic a sloučenin obsahujících chlor a síru. sloučeniny.

Zplynění biomasy. Jako surovinu pro výrobu syntézního plynu lze použít i jakoukoliv ligno-celulózu biomasu získanou zpracováním zemědělských plodin (sláma, melasa), dále trávu nebo dřevní hmotu. Použít lze i mokrou biomasu jakou jsou tuhé komunální odpady nebo odpady ze zemědělské výroby, i když v tomto případě je dosahováno nižší tepelné účinnosti. Podstatou zplynění biomasy je podobně jako v případě ropných frakcí její parciální oxidace, pro zplynění lze použít jak čistý kyslík, tak vzduch. Výroba syntézního plynu z biomasy na komerční bázi nebyla dosud realizována, v provozu jsou zatím demonstrační jednotky. Aktivity v této oblasti jsou zaměřeny především na optimalizaci reakčních podmínek, minimalizaci potřebného množství kyslíku, dosažení vysokých výtěžků při maximální konverzi uhlíku a nízkých zbytkových obsazích uhlovodíků ve vyráběném plynu a čištění vyrobeného plynu za vysokých teplot. Řešit je třeba i logistiku zpracování biomasy. Velkokapacitní výrobu syntézního plynu zatěžují vysoké náklady na svoz objemné biomasy.

Jedním z možných řešení by mohla být koncepce zplyňování tzv. „biobřečky“ (bioslurry gasification). V jejím rámci by se prováděla rychlá pyrolýza suché ligno-celulozové biomasy v lokálních pyrolyzních stanicích budovaných v místech sběru biomasy. Ze získaných produktů, oleje a koksu, by byla připravena „biobřečka“, která by se svázela do centrální velkokapacitní výroby syntézního plynu. Na druhou stranu v SRN je realizován BTL projekt Choren – Shell, v rámci kterého byla postavena jednotka pro zplyňování biomasy a ve stádiu přípravy je výstavba jednotky pro FT syntézu s technologií firmy Shell. Zařízení by mělo ročně produkovat 45 MW elektrické energie a 16,5 mil. l motorové nafty. Poznatky získané z této zkušební jednotky by měly být využity u dalších 9 jednotek určených pro zpracování dřevní hmoty, výstavba jedné z nich již byla oznámena; bude zpracovávat 1000 kt biomasy ročně, což umožní výrobu 200 kt motorové nafty.

Výroba syntetické ropy a motorových paliv FT syntézou

FT syntéza je silně exotermní reakcí, klíčovým problémem, který je tedy nutné řešit při její praktické aplikaci, je odvod reakčního tepla. Složení reakčního produktu je ovlivněno především reakční teplotou a typem a aktivitou použitého katalyzátoru. Používají se katalyzátory na bázi železa a kobaltu, které jsou citlivé vůči síře a zemní plyn proto musí být hluboce odsířený, protože CO se na síře silně chemicky sorbuje. FT syntéza je provozována v nízkoteplotní (220 – 270 °C) vysokoteplotní variantě (320 – 340 °C). Hlavními složkami reakčního produktu jsou alkany, alkeny a primární alkoholy. Kapalné produkty FT syntézy jsou kvalitní, neobsahují síru, dusík, těžké kovy, asfaltény a ani soli.

FT syntéza má poměrně dlouhou historii. První práci zabývající se katalytickou hydrogenací CO publikovali již v roce 1902 Sabatier a Senderens. V roce 1923 se německým chemikům Fischerovi a Tropschovi podařilo realizovat syntézu vyšších uhlovodíků na Ni a Co katalyzátoru. K průmyslové realizaci pak došlo v první polovině 30. let minulého století.

V současném období se syntetická ropa vyrábí ve třech lokalitách: v Jižní Africe v závodech Sasol a v rafinerii Mossref, nyní PetroSA, a v Malajsii v rafinerii v Bintulu. Zatímco v závodech Sasol je syntézní plyn vyráběn zplyňováním popelnatého hnědého uhlí, v rafineriích PetroSA a Bintulu je surovinou pro výrobu syntézního plynu zemní plyn. Rozsáhlé zkušenosti s výrobou syntetické ropy byly získány především v závodech Sasol I, II a III, kde běží výroba již více než 50 let. Při posuzování technické úrovně FT syntézy se vychází jak z provozních poznatků získaných v závodech Sasol, tak i z poznatků z provozu dvou výše zmíněných rafinerií vyrábějících syntetickou ropu, motorová paliva a petrochemikálie na bázi zemního plynu.

Závody Sasol. Závod Sasol 1 v Sasolburgu byl uveden do provozu v roce 1955. V Secunda zahájily provoz závody Sasol 2 v roce 1980 a Sasol 3 v roce 1983. Roční spotřeba uhlí ve všech třech závodech Sasol činí 40 mil. t. Z toho je pro FT syntézu určeno 53 %, zbývající podíl uhlí je použit k výrobě elektrické energie a páry. Ročně odpadá okolo 9 mil. t popela a škváry. Další vylepšení FT syntézy v závodech Sasol je v posledních letech zaměřeno především na vývoj reaktorů a katalyzátorů pro FT syntézu. V koncernu Sasol byly získány provozní zkušenosti se čtyřmi typy reaktorů: trubkovým reaktorem ARGE s pevným ložem katalyzátoru (TFB), reaktorem Synthol, tj. reaktorem s cirkulujícím fluidním katalytickým ložem (CFB), reaktorem s necirkulujícím fluidním ložem katalyzátoru (FFB) označovaným také jako SAS (Sasol Advanced Synthol) reaktor a reaktorem , u kterého se pracuje se suspenzí katalyzátoru ve vroucím kapalném loži tvořeném kapalnými produkty (SSB). Poslední z uvedených reaktorů je označován také jako SBC reaktor, tj. Slurry Bubble Column Reactor. Porovnání vybraných parametrů reaktorů provozovaných v závodech Sasol je uvedeno v tab. 1.

Nejnovější typem reaktoru pro FT syntézu je reaktor SSB (resp.SBC) provozovaný od roku 1993 bez sebemenších potíží. Má průměr 5 m a je vysoký 22 m. Jeho výhody ve srovnání s reaktory a TFB a CFB jsou obdobné jako v případě reaktoru FFB:

- asi o 45 % nižší investiční náklady ve srovnání s trubkovým reaktorem,
- snazší údržba,
- menší tlaková ztráta, nižší náklady na kompresi plynu,
- lepší kontrola teploty,
- možnost výměny katalyzátoru za provozu,
- lepší ekonomika.

Reaktor SSB je vysoce flexibilní z hlediska selektivity a výtěžku jednotlivých produktů, tzn., že tyto parametry lze měnit v širokém rozmezí změnou reakčních podmínek a vlastností katalyzátoru. S provozním uplatněním tohoto intenzifikovaného reaktoru se počítá ve výrobnách v Norsku, Kataru a Nigérii, které budou vyrábět syntetickou ropu podle licencí firem Sasol, Shell a ExxonMobil. Vedle reaktoru SBC se u nově budovaných výrobních závodů počítá už pouze s reaktory FFB.

Tab. 1: Vybrané parametry reaktorů FT syntézy provozovaných v závodech Sasol

Parametr	Typ reaktoru ^{*)} (resp. uspořádání katalyzátoru reaktoru)			
	CFB	FFB (SAS)	TFB	SSB
Reakční teplota (°C)	320 - 340	320 - 340	220 - 270	220 - 270
Kapacita jednoho reaktoru (bl/den)	6 500 - 7 500	11 000	500 - 700	2 500
Kapacita jednoho reaktoru po intenzifikaci (bl/den)	bude odstaven	16 500 – 20 000	3 000	10 000 – 20 000
Maximální konverze (% hm.)				
Benzin	80	80	30	30
Střední destiláty	70	70	85	85

*)CFB - cirkulující fluidní lože katalyzátoru, FFB (SAS) - necirkulující fluidní lože katalyzátoru,

TFB - pevné lože katalyzátoru, SSB - suspenze katalyzátoru ve vroucím loži

Typ reaktoru resp. jeho výběr je dán požadovanou skladbou reakčního produktu. Vysokoteplotní varianta FT syntézy poskytuje vyšší výtěžky níževroucích produktů, alkenů a benzínu. Motorová nafta se v tomto případě vyrábí oligomerací alkenů. Při této variantě syntézy je dosahováno i relativně vyšších výtěžků kyslíkatých sloučenin. Při nízkoteplotní variantě FT syntézy donedávna ještě realizované v trubkových reaktorech s pevným ložem Fe katalyzátoru, nyní v reaktorech používajících suspenzi Co katalyzátoru ve vroucím loži vzniká více alkanů a produktů s rovným řetězcem a ve zvýšeném výtěžku mohou být získány výševroucí parafinické podíly (wax), které se následně hydrokrakují technologií Isocracking vyvinutou k tomuto účelu firmami Chevron a Texaco. Primární střední destilát a střední frakce získaná hydrokrakováním výševroucího produktu slouží k výrobě vysoce kvalitní motorové nafty. Benzinová frakce má zvýšený obsah lineárních alkanů a její vlastnosti, především oktanové číslo, je třeba dále upravit izomerací a reformováním. Pokud se týká alkenů a kyslíkatých sloučenin, jejich výtěžek je při nízkoteplotní syntéze menší. Údaje

uvedené v tab. 2 charakterizují vliv typu reaktoru, resp. reakční teploty na selektivitu FT syntézy.

Rafinerie PetroSA. Rozsah výroby syntetické ropy FT syntézou v Jižní Africe byl zvětšen výstavbou rafinerie Mossref, nyní PetroSA, na východním pobřeží, která byla uvedena do provozu v roce 1993. Rafinerie je provozována v petrochemické variantě a vyrábí se v ní 30 000 bbl/den motorových paliv, alkoholů a LPG ze syntézního plynu získaného dvoustupňovým reformováním zemního plynu.

Rafinerie Bintulu. Další GTL technologií, která se provozně uplatnila, je technologie SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) firmy Shell. V roce 1994 byla uvedena do provozu rafinerie Bintulu v Malajsii, kterou lze považovat za demonstrační jednotku. Výrobní kapacita byla 12 500 bbl/den syntetické ropy. Syntézní plyn se vyrábí parciální oxidací zemního plynu, Asi polovina vyrobené těžké syntetické ropy se hydrokrakovala na motorovou naftu a petrolej a druhá část se zhodnocovala jako speciální rozpouštědla, surovina pro detergenty a jako tvrdý parafin pro potravinářský průmysl. Z 1 mil. Nm³ zemního plynu se vyrobí cca 500 t kapalných uhlovodíků. Vybrané vlastnosti hlavních frakcí reakčního produktu jsou uvedeny v tab. 3. V roce 2003 byla kapacita rafinérie zvětšena o 20 % a výhledově počítá firma Shell se zvýšením na 50 000 bbl/den, s tím, že hlavním produktem budou střední destiláty.

Tab. 2: Selektivita syntézy v reaktorech TFB a CFB firmy Sasol

Reaktor	TFB	CFB
Teplota syntézy (°C)	220 - 270	320 - 340
Produkty (% hm.)		
Methan	4	7
Alkeny C ₂ - C ₄	4	24
Alkany C ₂ - C ₄	4	6
Benzin	18	36
Střední frakce	19	12
Těžké frakce a vosky	48	9
Kyslíkaté sloučeniny	3	6

Tab. 3. Vybrané vlastnosti hlavních frakcí produktu z procesu SMDS (Shell)

Vlastnost\Frakce	Benzin	Petrolej	Plynový olej
Hustota (kg/m ³) při 15 °C	690	738	780
Destilační rozmezí (°C) 15 - 95 % (obj.)	43 - 154	147 - 247	200 - 358
Obsah síry (ppm)	< 3	< 10	< 15
Obsah aromátů (ppm)	0	< 0,1	< 0,1

Trendy ve výrobě motorových paliv FT syntézou. V současném období se považuje za perspektivní výroba těžké syntetické parafinické ropy, která se následně hydrokrakuje na kvalitní motorovou naftu a ostatní motorová paliva, rozpouštědla, tvrdý parafin a další produkty. Tuto variantu preferují všechny firmy, které se FT syntézou zabývají (Sasol, Shell,

Texaco, ExxonMobil, Chevron, Syntroleum Corp., Syncrude Technology, Rentech Inc. a další). S ohledem na velmi dobrou kvalitu vyráběných produktů, především motorových paliv, lze předpokládat, že tento postup zahrnující tři integrované výrobní stupně, tj. výrobu syntézního plynu, jeho následnou konverzi na těžkou syntetickou ropu a její hydrokrakování se bude uplatňovat i výhledově.

Pro výrobu těžké syntetické parafinické ropy je preferován SBC reaktor, tj. Slurry Bubble Column Reactor (Sasol, Shell, ExxonMobil, Syncrude Technology). Pozornost je věnována i vývoji selektivnějších katalyzátorů, většinou na bázi kobaltu (Sasol, Statoil, ExxonMobil, Shell, Syntroleum Corp., Syncrude Technology), jehož vlastnosti jsou vylepšeny přidávkou malého množství vzácného kovu (Re, Ru), který napomáhá aktivaci a transferu vodíku (hydrogen spill over) potřebného pro hydrogenaci uhlíkatých úsad ukládajících se na povrchu katalyzátoru, což má příznivý vliv na jeho aktivitu, životnost a regeneraci.

V současné době se nachází ve stádiu přípravy, resp. realizace technologie XTL řada projektů. Firma Shell a Sasol staví nové jednotky v Kataru, který má bohaté zásoby zemního plynu. GTL závod Oryx-1 (Sasol a Qatar Petroleum) v Las Raffan, který zahájí výrobu v tomto roce, má zatím výrobní kapacitu 1,3 mil. t/rok. Denně vyprodukuje 24 tis. bl motorové nafty, 9 tis. bl benzínu a 1 tis. bl LPG. Do roku 2009 by měla být jeho kapacita zvětšena na cca 4 mil. t/rok. V rámci GTL projektu Pearl (Shell a Qatar Petroleum) se buduje výrobní s kapacitou cca 3 mil. t/rok, provoz by měl být zahájen v roce 2009. Firma ExxonMobil instalovala v Kataru jednotku s vlastní technologií AGC 21 s kapacitou 6,2 mil. t/rok. Jak to dokumentují údaje uvedené v tab. 4, tato technologie je značně flexibilní z hlediska vyráběných produktů (benzín, střední a vakuové destiláty, vysokomolekulární vosky a chemikálie).

Tab. 4: Složení produktů (% hm.) získaných z procesu AGC-21 firmy ExxonMobil

Produkt	Varianta procesu	
	Max. výtěžek suroviny pro katal. krakování	Max. výtěžek středních destilátů
Benzin	15	30
Střední destiláty	50	70
Surovina pro katal. krakování	35	0
Celkem	100	100

Firmy Sasol a Chevron společně s firmou National Nigerian Petroleum Comp. založili v roce 2000 alianci pro výstavbu GTL závodu v Nigérii (Escavros) s kapacitou 1,3 mil. t/rok, výroba by měla být zahájena v letech 2008/2009. Firmy Shell a Sasol se angažují také v Číně, v tomto případě se ale jedná o projekty FT syntézy založené na bázi uhlí, tj. o technologii CTL. O výstavbě CTL závodu se uvažuje také v Austrálii a SRN (FT proces fy. Syntroleum Corp.).

Ekonomické aspekty technologie XTL. Pro ekonomické rozvahy jsou důležitá následující data: cena ropy a investiční a provozní náklady. V roce 1999 se cena ropy, při které lze provozovat GTL technologii na úrovni nákladů (break-even price) pohybovala v rozmezí 18 – 23 \$/bbl. U CTL technologie je tato cena pochopitelně vyšší. Výrazný nárůst ceny ropy podpořil založení nových GTL, resp. CTL projektů. Je třeba si ovšem uvědomit, že nárůst ceny ropy pochopitelně zvyšuje i ceny zemního plynu a uhlí.

Při úvahách o realizaci XTL projektu hraje významnou roli výše potřebných investic. Na investičních nákladech výroby syntetické ropy resp. paliv technologií GTL se rozhodujícím způsobem podílí náklady na výrobu syntézního plynu, které činí 50 – 60 % celkových nákladů, 25 % pak připadá na FT syntézu a 10 % na úpravu a frakcionaci produktů. Celkovou ekonomiku procesu GTL pochopitelně významně ovlivňuje výrobní kapacita závodu. Zvětšení kapacity výrobní linky a tedy i zvýšení výrobní kapacity závodu je pro snížení investičních nákladů připadajících na 1 bbl denní produkce považováno za klíčové. Údaje publikované o těchto nákladech se pohybují v poměrně širokém rozmezí neodpovídajícím vždy rozdílům ve výrobní kapacitě a významně se na nich tedy podílí i hloubka zpracování reakčního produktu, která není blíže specifikována. Na základě publikovaných dat je možno konstatovat, že výše uvedená technická vylepšení výroby syntézního plynu i FT syntézy umožní snížit investiční náklady na 1 bbl denní produkce z 50 tis. \$/bbl na úroveň cca 35 tis. \$/bbl. Firmy Shell a Sasol shodně předpokládají, že ve střednědobém horizontu bude možné dosáhnout dalšího snížení těchto nákladů až na cca 20 tis. \$/bbl. Pro srovnání u klasické ropné rafinérie se tyto náklady v současné době pohybují v rozmezí 10 – 15 tis. \$/bbl.

V této souvislosti je třeba si uvědomit, že zvětšování výrobní kapacity závodu GTL má svá omezení. Při plánování této kapacity je třeba uvážit, zda bude dlouhodobě k dispozici dostatečné množství zemního plynu. Bylo uvedeno, že pro GTL závod s denní kapacitou 10 resp. 50 tis. bl je třeba zajistit pro jeho 30letý provoz cca 1,1 resp. $5,5 \cdot 10^{12}$ m³ zemního plynu; tuto kapacitu má pouze 7 resp. 2 % ze světových nalezišť zemního plynu.

Závěr

I přes zmenšující se světové zásoby ropy bude tato surovina hrát klíčovou roli při zajišťování spotřeby pohonných hmot, benzínu a motorové nafty, i v příštích dvaceti letech. Výroba syntetických pohonných hmot ze zemního plynu, uhlí a biomasy technologiemi XTL představuje perspektivní variantu, která může výrobu uvedených pohonných hmot z ropy postupně nahradit. Většímu rozšíření tohoto způsobu výroby pohonných hmot zatím brání její výrazně vyšší náklady. Výstavba závodů s technologií GTL, resp. CTL bude realizována v místě těžby zemního plynu a uhlí, kde jsou obě suroviny nejlevnější. Projekt GTL počítá také s využitím zásob zemního plynu pod mořskou hladinou. Výroba syntetických motorových paliv technologií BTL na komerční bázi nebyla dosud realizována, v provozu jsou demonstrační jednotky. Otázkou zůstává, zda je lepší zpracovat biomasu v malých lokálních a nebo velkých centrálních výrobnách. Velkou předností kapalných produktů FT syntézy je jejich kvalita, neobsahují síru, dusík, těžké kovy, asfaltany a ani soli. Jejich přimícháváním do surové ropy a nebo přímo do ropných produktů v rafinériích se vyráběné produkty podstatně zkvalitní.

Poděkování

Práce byla realizována za finanční podpory MŠMT ČR v rámci projektu MSM 6046137304.

Literatura

1. Woodfin W. T.: Hydrocarbon Eng. 1997, 2 (7), 76.
2. Terblanche K.: Hydrocarbon Eng. 1997, 2 (2), 2.
3. Eisenlohr K.H.: Gänsslen R.: Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 35, 37 (1982).
4. Informace od firmy Ruhrgas AG, 1985.
5. Chondhary V.R., Uphade B.S., Belhekan A.A.: J. Catal. 1996, 163, 312.
6. Korchnak J.D., Dunster M: Patent WO 90/06282, 1990.
7. Lezaun L. et al.: Studies in Surface Science and Catalysis, Natural Gas Conversion V,

- Vol. 119, Elsevier, Amsterdam 1998, s. 729.
8. Schmidt L.D., Deutschmann O., Gorelski C.T.: Studies in Surface Science and Catalysis, Natural Gas Conversion V, Vol. 119, Elsevier, Amsterdam 1998, s. 685.
 9. Borowiecki T. et al.: Przemysl chem. 1998, 77(4), 128.
 10. Lywood W.J.: Patent AU-A-29806, 1989.
 11. Christensen T.S., Primdahl I.I.: Hydrocarbon Process. 1994, 73(3), 39.
 12. Ostrowski T. et al.: Chem. Ing. Techn. 1997, 69 (11), 1024.
 13. Appl M.: Nitrogen 1992, No. 200, 27.
 14. Foster E.P. et al.: Studies in Surface Science and Catalysis, Natural Gas Conversion V, Vol. 119, Elsevier, Amsterdam 1998, s. 867.
 15. Van Thuil E., Van Ree R., de Lange T.J.: „Biofuel production chains“, Utrecht University, Report NNES-2001-00619, Utrecht University, Holandsko prosinec 2003.
 16. Dinjus E., Dahmen N., Henrich E.: DGMK/SCI-Conference „Synthesis Gas Chemistry“, Drážďany, SRN, 4.-6. října 2006.
 17. Peckham J.: World Refining 2005, 15 (4) 4.
 18. Frohning C.D., Koebel H., Ralek M., Rotting W., Schnur F., Schulz H.: „Fischer – Tropsch Process, Chemical Feedstocks from Coal, s. 300. John Wiley & Sons, New York 1982.
 19. Sabatier P., Senderens J.B.: Hebd. Seances Acad. Sci. 134, 514 (1902).
 20. Wender I.: Fuel Process. Technol. 1996, 48, 189.
 21. Vosloo A.C.: Fuel Process. Technol. 71, 149 (2001).
 22. Wells M.: “Strategies for World Energy”, Publication of The 17th World Petroleum Congress, s. 100, The Petroleum Economist Ltd., London 2002.
 23. Anon.: Chem. Eng. 1993, No. 546/547, 12.
 24. Cox P.: “Strategies for World Energy”, Publication of The 17th World Petroleum Congress, s. 90, The Petroleum Economist Ltd., London 2002.
 25. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L.: Fuel Process. Technol. 2001, 71, 139.
 26. Kuipers E. W., Jacometti J., Bodewes T., Senden M. M. G.: Hydrocarbon Eng. 1998, 3(4),39.
 27. Haelstead K.: Hydrocarbon Eng. 2006, 7 (11), 18.
 28. Levkoff H.: Oil Gas J. 2006, 104 (24), 12.
 29. Wells M.: Hydrocarbon Process. 2006, 85 (7), 25.
 30. Anon.: Hydrocarbon Process. 2005, 84 (7), 25.
 31. Dittrick P.: Oil Gas J. 2006, 104 (28), 17.
 32. Nimocks R.M.: Proc. “Symposium on Syngas Conversion”, Am. Chem. Soc., Anaheim, CA, USA 1999.
 33. Nakamura D.N.: Oil Gas J. 2006, 104 (20), 15.
 34. Shen S., Yu Ch., Dai X., Pan Z., Jiang Q., Zhang Z.: “Fischer-Tropsch Technology Using Two-Stage Reactor for The Catalytic Oxidation of Methane to Synthetic Gas”, Block 3, Forum 18 „GTL, Alternative Fuels and Syngas; The Latest Developement in Technology“, Rio de Janeiro, Brazilie, 1.–5. září, 2002.
 35. Wilson G.F., Carr N.L.: Hydrocarbon Eng. 1998, duben, 43.
 36. Marriott J.: “Implementation of The Sasol Slurry Phase Distillate Process”, Block 3, Forum 3 “Non – Conventional Natural Gas Application”, Calgary, Kanada, 11.–15. června, 2000.
 37. Agee M.A.: Studies in Surface Science, Vol. 119, Catalysis, Natural Gas Conversion V, Elsevier, Amsterdam 1998, s. 931.