

GTL TECHNOLOGIE

Martin Bajus

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food
Technology, Bratislava, Slovak Republic*

Received November 28, 2006, accepted October 15, 2007

Abstract

In this paper, we focus on the role of natural gas conversion. Natural gas is increasingly being recognized as the „next“ fossil fuel, preferred fuel for the 21st century.

GTL or Gas to Liquid technology has unfortunately become synonymous with Fischer – Tropsch technology. The three process technologies incorporated in the GTL plant will be syngas production, Fischer – Tropsch synthesis over a catalyst bed, and hydrocarbon upgrading with hydrocracking/hydrotreating.

This article has shown that GTL technology is undergoing a renewal of its innovative process. The patents statistics show evidence of the renewal of the process of innovation in the GTL technology. The main operators in the future of GTL technologies will Shell, Exxon Mobil, Syntroleum and Sasol.

The observation of the strategies of the companies involved in the GTL technologies permits identification of two groups of the companies focused on the energy markets and the companies focused on technologies: the petroleum and gas companies are naturally in the first group.

The group of companies that has technologies as its form of participation in the GTL industry is typically represented by Syntroleum, a company of a technological base created to act in this market.

Key words: Natural gas, Synthesis gas, F-T synthesis, GTL technologies, Commercial applications

1. Úvod

Zemný plyn sa už etabloval ako atraktívny ekologický energetický zdroj pre 21. storočie, v ktorom sa očakáva jeho prudký nástup. Svetové ťažiteľné zásoby zemného plynu sú na úrovni 176 biliónov m³ (10¹²m³). Pri súčasnej ročnej ťažbe 2618 miliárd m³ a spotrebe 2591 miliárd m³ by zásoby mali vydržať na 68 rokov. Súčasná svetová spotreba je na hranici 24% z celkového energetického spektra [1]. V súčasnosti sa podieľa zemný plyn v SR asi 30% na primárnych zdrojoch energie. Z Ruska ročne dovážame 6795 miliónov m³, pretože z domácej ťažby máme len 197 miliónov m³. Slovenská republika má však strategickú polohu v doprave zemného plynu z Ruska do západnej Európy. Z tohto pohľadu patrí Slovensku významné miesto v európskej energetickej infraštruktúre [2].

Napriek uvedeným skutočnostiam sa ťažba zemného plynu v porovnaní s predpokladmi ku koncu minulého storočia spomalila takmer o polovicu. Predlžovanie náhrady ropy zemným plynom nie je ani tak prekvapujúce. Prechod od tuhých palív (uhlie a drevo) k palivám z ropy urýchlivali predovšetkým nepochybné prednosti ropných produktov. Vysoká energetická hustota (asi 1,5 – 2 väčšia v porovnaní s uhlím), lepšia kvalita, čistejšie a flexibilnejšie technológie, jednoduchšie skladovanie a lacnejšia doprava. Keďže o cenách jednotlivých druhov fosílnych palív rozhodovali požiadavky trhu, relatívne nízka cena ropy v dôsledku malých nákladov na jej ťažbu, vytvorili veľmi účinnú bariéru proti investíciám do ťažby uhlia, zemného plynu a jadrovej energetiky. I vďaka tomu má v súčasnosti ropa dominantné postavenie v energetickom spektre.

V porovnaní s ropou má zemný plyn oveľa nižšiu energetickú hustotu (okolo 34 MJ/m³ vzhľadom na 34 GJ/m³ pre ropu, čo je 1000 násobný rozdiel). V dôsledku toho je jeho použitie ako paliva v doprave limitované. I cena za kontinentálnu dopravu plynovodmi a jeho uskladnenie je drahšie. Naproti tomu je zemný plyn čistejším palivom než hociktoré ropné palivo. Kým obsah uhlíka v najkvalitnejšom uhlí presahuje 85%, v rope sa pohybuje medzi 84 až 87%, metán má bežne len 75% uhlíka. Z uhlíkovdík má metán najviac vodíka vzhľadom na uhlík. Pri spaľovaní zemného plynu vzniká menej oxidu uhličitého na jednotku uvoľnenej energie v porovnaní s uhlím a ropnými

produktami. Typické emisné pomery pre hnedé uhlie dosahujú 25 kg C/GJ, pre ropné palivá je to 19 kg C/GJ a pre zemný plyn len 14 kg C/GJ. Uvedené prednosti zaradili zemný plyn medzi najžiadanejšie fosilné palivá nielen pre veľkú energetiku (elektrárne), ale aj pre malú energetiku (vykurovanie v teplárňach a varenie v domácnostiach). Tieto priority sú založené na vysokej účinnosti spaľovania, najnižšej produkcii polutantov a skleníkových plynov.

Zemný plyn má veľa predností ako automobilové palivo. Oktánové číslo umožňuje spaľovať zemný plyn pri vysokých kompresných pomeroch, čím sa výrazne zlepšuje efektívnosť spaľovacieho procesu. V porovnaní s automobilovým benzínom alebo motorovou naftou vzniká pri spaľovaní zemného plynu menej nečistôt. Jedným z obmedzujúcich činiteľov využitia zemného plynu pri normálnej teplote a tlaku je jeho plynný stav. Nízka energetická hustota sa nepriaznivo prejavuje napríklad pri jeho aplikácii v doprave, najmä v malom rozsahu. Tieto nedostatky sa obchádzajú do určitej miery využitím zemného plynu pri vyššom tlaku (CNG, bežne pri 20 až 25 MPa) alebo pri nízkej teplote (LNG pri -162°C)^[3].

Propán-bután (LPG) patrí medzi jedno z najčistejších palív. LPG sa dá v požadovanom pomere propánu k butánu destiláciou vydeliť zo zemného plynu pri vhodnej teplote a tlaku. Vo veľkom meradle sa LPG s obľubou využíva napríklad v taxi službe na Ďalekom východe. Najnovšie poznatky z dizajnu spaľovacích motorov vo firme Renault poháňaných LPG hovoria o 50%-nom poklese škodlivých emisií v štandardnom cykle a až 75%-nom poklese pri nízkych teplotách (-7°C). Stlačený zemný plyn (CNG) vykazuje lepšie emisné charakteristiky ako LPG. Svetové ťažiteľné zásoby predurčujú tieto plynné palivá ako reálne dlhodobú alternatívu v porovnaní s palivami ropného pôvodu.

Je zrejmé, že zemný plyn sa dá pohodlne využívať ako palivo v doprave, ak je bežne dostupný v kvapalnom stave. Najľahšie sa získavajú zo zemného plynu molekuly v „kvapalnom“ stave vo forme metanolu. Ako palivo má metanol určité nevýhody, pretože je už čiastočne naoxidovaný a má nižšie spaľovacie teplo.

Oveľa viac si treba želať, aby sa podarilo „spájať“ uhľikové atómy na vyššie homológy, t.j. zvýšiť energetickú hustotu chemickou premenou metánu na ľahko transportovateľné kvapaliny s vyššou mólou hmotnosťou, ktoré sú porovnateľné s ropnými rafinérskymi produktami.

V súčasnosti patrí chemické (petrochemické) využitie zemného plynu medzi najväčšie a najdôležitejšie priemyselné odvetvia. Zo zemného plynu sa vyrába vodík, ktorý slúži hlavne pre rafinérie a na produkciu amoniaku, ktorý je východiskovou surovinou pre výrobu umelých hnojív. Je takmer neuveriteľné, že chemické využitie zemného plynu v smere výroby umelých hnojív je kľúčom k zabezpečeniu potravín pre 6 miliárd ľudí. Medzi ďalšie kľúčové produkty na báze zemného plynu patrí metanol. Zdá sa, že pre začiatok tohto storočia bude zemný plyn dôležitý hlavne ako zdroj vodíka. Možno práve prechod na zemný plyn sa stane premostením od karbochemického využitia uhlia, cez súčasné rafinérské a petrochemické spracovanie ropy až k vodíkovej energetike v budúcnosti.

Ropné krízy spôsobili vzrast záujmu o využitie nízkomolekulových uhľovodíkov zo zemného plynu na petrochemikálie (Tab. 1). Začalo sa to úspešným vývojom procesu oxidácie butánu na anhydrid kyseliny maleinovej^[5].

Tabuľka 1. Súčasný výskum a vývoj technológií priamej transformácie alkánov zo zemného plynu^[5]

Spoločnosť	Transformácia	Katalyzátor
NATURAL RESOURCES	Metán na kyselinu octovú	Rh
AIR PRODUCTS	Etán na acetonitril	Co-zeolit
SABIC	Etán na kyselinu octovú	Kovové oxidy
HÖCHST	Etán na kyselinu octovú	W- vzácne kovy
EVC TECHNOLOGIES	Etán vinylchlorid	Cu-alkalické kovy
SYMYX	Etán na etylén	Mo-V-Nb
CYCLAR PROCESS	Propán/Bután aromatizácia	Ga/zeolit
MITSUBISHI/BP AMOCO	Propán na akrylonitril	VSbO/Al ₂ O ₃
MITSHUBISHI	Propán na kyselinu akrylovú	Te-Mo-V-Nb
ELF ATOCHEM	Izobután na metylkrylát	
DU PONT/BOC-MITSHUBISHI	Bután na kyselinu maleinovú	(VO) ₂ P ₂ O ₇

Nádejná transformácia metánu na kvapalné palivá sa po prvýkrát úspešne realizovala oxidačnou dimerizáciou na etylén a etán^[6]. Konverzie metánu môžu byť založené i na priebehu elektrofilných reakcií. Výskumy nositeľa Nobelovej ceny profesora Olaha (1994) ukázali, že metán sa dá ľahko protonizovať alebo alkylovať v prítomnosti superkyseliny obsahujúcej SbF₅ ako superkyslý katalyzátor.

Pri 50 až 60°C kondenzáciou vznikajú uhľovodíky C_2-C_6 [7, 8]. V súčasnosti sa veľmi intenzívne rieši priama katalytická oxidácia metánu na metanol a formaldehyd, pričom rozhodujúcu úlohu hrajú katalyzátory (MoO_3 , SnO_2), oxidačné činidlá $(NO)_x$ a reaktorové systémy [9-12].

Veľa výskumov sa zaoberá využitím zeolitických katalyzátorov (HZSM-5) na priamu premenu metánu na kvapalné uhľovodíky. Aby sa proces stal ekonomicky lukratívny, musí sa zvýšiť konverzia a selektivita. Za tým účelom sa prešlo na kovové katalyzátory (Mo) na báze zeolitov (ZSM-5) za oxidačných a neoxidačných podmienok [13].

Študuje sa priama katalytická premena metánu a oxidu uhličitého na kyselinu octovú (katalyzátory: 5% Pd uloženom a aktívnom uhlí a 5% Pt/alumina) pri 400°C. Možnosť jednostupňovej transformácie etánu na kyselinu octovú je založená na chemickej stabilite eténu, ktorý je jedným z dôležitých produktov pre následnú oxidáciu [14]. Ďalším príkladom využitia etánu je jedno alebo dvojstupňová oxychlorácia na 1,2 dichloreťan a následne na vinylchlorid (Tab. 1). Napriek tomu, že so štúdiom tohto procesu sa začalo už v 70-tych rokoch minulého storočia, doteraz nedosiahol priemyselnú úroveň.

Popri oxidácii butánu sa očakávalo, že ďalším heterogénnym procesom v plynnej fáze, ktorý bude úspešne komercializovaný je amoxidácia propánu na akrylonitril. Kľúčovým faktorom pri vývoji tohto procesu bola stabilita reakčného medziproduktu, ktorá ho chráni pred neselektívnymi konsekutívnymi reakciami [5].

V súčasnosti publikované práce popisujú príklady jednostupňovej transformácie izobutánu na metakrolein a kyselinu metakrylovú a propánu na kyselinu akrylovú. Záujem časti petrochemického priemyslu o tento druh výroby siaha do 80-tych rokov minulého storočia. Pri týchto reakciách vzniká vážny problém týkajúci sa vysokej reaktivity želaného produktu, ktorý podlieha neselektívnym oxidačným premenám.

Dostupnosť C_5 -alkánov a poznatok, že pentán sa môže konvertovať s neočakávanou selektivitou na maleinanhydrid vytvorili nové príležitosti na využitie nasýtených nízkomolekulových alkánov zo zemného plynu.

2. GTL technológie

GTL technológie (Gas To Liquid Technologies) umožňujú konvertovať zemný plyn chemickou cestou na kvapalné palivá, prísady do palív a petrochemické suroviny [3]. V súčasnosti vedie cesta od zemného plynu k cennejším kvapalným produktom (alebo i tuhým) cez syntézny plyn. Týmto spôsobom sa dajú vyrobiť dva základné typy kvapalných produktov :

- uhľovodíky Fischer- Tropschovou syntézou (F-T) a
 - oxygenáty typu alkoholov (metanol) a éterov (dimetyléter)
- Technologická schéma umožňujúca premenu zemného plynu na želané (trhovo zaujímavé) kvapalné uhľovodíky a oxygenáty obsahuje tri procesové bloky :
- výrobu syntézneho plynu,
 - GTL syntézu,
 - separáciu, rafináciu a distribúciu produktov.

Otvorenie nových technologických možností vyplynulo hlavne zo zmien v enviromentálnych aplikáciách GTL-technológií. Začiatkom 90-tych rokov minulého storočia zvýšenú odozvu našlo v spoločnostiach spracujúcich ropu a zemný plyn. Množstvo patentov [4] priamo alebo nepriamo spojených s GTL-technológiami odráža záujem o čisté technológie už od začiatku 80-tych rokov. V polovici 90-tych rokov sa ich počet zdvojnásobil (Tab. 2).

Tabuľka 2. Nárast patentov spojených s GTL technológiami [4]

Obdobie	Syntézny plyn	F-T syntéza
1996 – 2002	433	1008
1991 – 1995	250	514
1986 – 1990	265	443
1981 – 1985	190	394
1976 – 1980	51	334
Pred r. 1970	0	0
Celkom	1189	2693

2.1. Syntézny plyn

Zemný plyn sa najsamprv vysuší a vyčistí, pričom veľmi dôležité je odstránenie sírnych látok. Sírne látky otravujú katalyzátory (ak sú použité) v procese výroby syntézneho plynu a F-T syntéze. Sírne látky môžu byť tiež príčinou korózie, zníženia bezpečnosti a environmentálnych problémov.

Na výrobu syntézneho plynu sú známe v súčasnosti nasledujúce vysokoteplotné a vysokotlakové procesy ^[3]:

- parné reformovanie,
- parciálna oxidácia,
- autotermný reforming,
- suchý (alebo CO₂ reforming vo vývoji).

Parné reformovanie zemného plynu je už dávnejšie známa technológia. Vodná para reaguje so zemným plynom (metánom) pri vysokých teplotách (800 až 900°C) a zvýšenom tlaku (2 MPa) v prítomnosti niklového katalyzátora. Silne endotermickou reakciou vzniká vodík, oxid uhoľnatý a oxid uhličitý. Parným reformovaním sa dá získať vysoký pomer vodíka k oxidu uhoľnatému.

Parciálna oxidácia patrí medzi ďalšie možné procesy, ktoré slúžia na výrobu syntézneho plynu. V tomto procese sa zemný plyn oxiduje (spaľuje) pri vysokých teplotách (1200 až 1500°C) a veľmi vysokých tlakoch (14MPa).

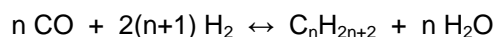
Autotermný reforming je hybridný proces, v ktorom súčasne reaguje zemný plyn s vodnou parou a kyslíkom v prítomnosti vhodného množstva oxidu uhličitého.

Suchý alebo CO₂ reforming je vo vývoji a je založený na reakcii oxidu uhličitého so zemným plynom (metánom) na syntézny plyn, ktorý má veľmi výhodné zloženie ako surovina na výrobu metanolu.

V typickom GTL procese sa syntézny plyn v druhom stupni konvertuje na alkanické a alkenické uhľovodíky s pomerne pestrou dĺžkou uhľovodíkového reťazca. Je len samozrejmosťou, že syntézny plyn sa môže využiť tiež na výrobu ďalších produktov, vrátane metanolu, amoniaku alebo dimetyléteru. Z metanolu sa dajú získať na HZSM-5 katalyzátoroch kvapalné, vysokooktánové benzíny (proces MTG firmy MOBIL).

2.2. F – T syntéza

F – T syntéza je typický proces, ktorý prebieha v prítomnosti katalyzátorov na báze železa alebo kobaltu v teplotnom intervale 200 až 300°C a tlaku 1 až 4 MPa ^[15-20]. Primárnou reakciou je premena syntézneho plynu na uhľovodíky :



Popritom môžu vznikať aj alkény a alkoholy. Niekedy práve tieto vedľajšie reakcie môžu byť prioritné. Veľa pozornosti sa venuje vývoju katalyzátorov s vysokou selektivitou a vhodnými fyzikálnymi vlastnosťami.

Uhľovodíkové reťazce z F – T syntézy majú rozdielnu dĺžku. Prednostne vznikajú alkány a n- α -alkény (olefíny), ak želaním je vyrábať stredné destiláty. V produktoch môžu byť prítomné aj niektoré oxygenáty. Získaná zmes sa ochladí a prepravuje ako syntetická ropa pre ďalšie spracovanie alebo slúži ako východisková surovina pre následné rafinérské procesy. Do úvahy prichádza predovšetkým hydrokrakovanie alebo hydroizomerizácia, ktoré umožňujú rozštiepiť dlhoreťazcové alkány (gáče) na kratšie uhľovodíkové fragmenty za vzniku rovnoreťazcových a rozvetvených alkánov. Tým sa zlepšia najmä ich nízkoteplotné vlastnosti a destilačné rozmedzie. Hydrogenačnými a štiepnymi procesmi sa takto dajú získať kvalitné letecké petroleje a motorové nafty. Eliminujú sa pritom alkény a alkoholy. Záverečné operácie nemusia byť nevyhnutnou súčasťou GTL projektov (ekonomické a trhové podmienky). Vyrobené letecké petroleje a motorové nafty sú prakticky bezsírne, neobsahujú aromáty a majú vysoký cetánový index. Majú veľa predností z hľadiska zmenšenej tvorby uhľovodíkových emisií, oxidu uhoľnatého, tuhých častíc a oxidov dusíka v porovnaní s konvenčnými palivami. Ďalšie využitie týchto produktov umožňuje výroba syntetických olejov a chemických špeciálov.

3. Priemyselné procesy [21-25]

3.1. Sasol

Sasol má významné postavenie medzi GTL firmami pri vývoji technológií výroby syntetických palív v oblasti chudobnej na ropu a bohatej na uhlie (Južná Afrika). Doteraz spoločnosť vybudovala celú sériu Fischer-Tropschových jednotiek produkujúcich syntetickú ropu z uhlia. V súčasnosti patrí medzi špičkové svetové firmy, ktoré majú najviac skúseností s GTL technológiami. Zrealizovala najväčší projekt výroby syntetických palív na báze zemného plynu v MOSSGAS komplexe pri Mossel Bay v Južnej Afrike, ktorý od roku 1993 denne vyrába 4000 m³ vyšších kvapalných uhľovodíkov. Sasol modifikoval vlastný reaktor typu ARGE na podmienky vyššieho tlaku. V súčasnosti Sasol prevádzkuje štyri typy reaktorov s katalyzátorom v suspenznej fáze, ktoré sa vyvinuli len nedávno. Produkty z reaktorov so suspenzným katalyzátorom majú nenasýtenejší charakter v porovnaní s reaktormi s pevne uloženým katalyzátorom. Preto sa musia následne hydrogenovať na rovnoreťazcové alkány. V suspenznej fáze sa syntézny plyn konvertuje na kvapalné palivá, ktoré majú vynikajúce vlastnosti motorových náft. Technológiu firma Sasol vyvinula z konvenčnej technológie využívajúcej rúrkový ARGE reaktor s pevne uloženým katalyzátorom. Motorová nafta je vhodná ako vynikajúca zložka na blendovanie štandardnej motorovej nafty vyrábanej v konvenčných ropných rafinériách. Miešanie takto získanej motorovej nafty s menej kvalitnou motorovou naftou pomáha spĺňať sprísnené požiadavky na pohonné hmoty v Severnej Amerike a Európe.

Ďalšie technológie, ktoré vyvinula firma Sasol umožňujú vyrábať hlavne ľahšie alkény a benzinické frakcie. Reaktor (Sasol Advanced Synthol) (SAS) je naplnený vysokokvalitným katalyzátorom na báze kobaltu a železa. Spoločnosť deklaruje, že jednoduchý modul jednotky (Sasol Slurry Phase Distillate Plant) so suspenzným katalyzátorom spracujúci 2,83 milióna m³ (110 terajoulov zemného plynu denne) zemného plynu na 1500 m³ kvapalných palív denne vyžaduje investície okolo 250 miliónov amerických dolárov.

3.1.1 Sasol – Chevron

V roku 1999 sa Chevron a Sasol dohodli na vytvorení aliancie, ktorá má využívať GTL technológie vyvinuté firmou Sasol. Na základe existujúcich štúdií obidve spoločnosti spoločne postaví GTL jednotku v Nigérii s dennou kapacitou 4770 m³ kvapalných uhľovodíkových palív.

3.1.2 Sasol Qatar General Petroleum Corporation

Sasol v spolupráci s Qatar General Petroleum Corp. zamýšľa postaviť GTL jednotku v Qatare s kapacitou 4770 m³/deň uhľovodíkových palív.

3.2. Statoil

Veľké zásoby zemného plynu v Nórsku sa budú tiež spracovávať GTL technológiami. Nórsky Statoil (v spolupráci so Sasolom?) vyvinul nové katalyzátory a reaktorové systémy pre Fischer – Tropschovu syntézu umožňujúce skvapalňovať zemný plyn na kvalitné stredné destiláty. Proces STATOIL používa reaktor s trojfázovým suspenzným katalyzátorom. Nastrekovaný syntézny plyn reaguje v prítomnosti častíc katalyzátora v uhľovodíkovej suspenzii na finálne produkty. Proces je pozoruhodný z hľadiska vysokoúčinného katalyzátora a schopnosti kontinuálne získavať kvalitné uhľovodíkové palivá.

3.3. Shell

Firma Shell sa už od roku 1940 zaoberá výskumom a vývojom technológií skvapalňovania zemného plynu za účelom jeho lacnejšej dopravy z odľahlých ložísk. Na základe takto získaných výsledkov firma modifikovala F-T syntézu. Vyvinula vlastný proces Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS). Na rozdiel od F-T procesov zameraných na výrobu benzínu ako cieľového produktu, je nový SMDS proces orientovaný na maximálne výťažky stredných destilátov, hlavne petroleja a plynového oleja (Tab. 3) [26].

Shell vybudoval GTL jednotku v Bintulu v Malajzii s výrobnou kapacitou 1908 m³/deň. GTL technológia zahŕňa tri stupne: výrobu syntézneho plynu s pomerom 2 : 1 H₂ : CO; syntézny plyn sa F-T syntézou konvertuje na uhľovodíky s vyššou molovou hmotnosťou na vysokoúčinnom

katalyzátore; hydrokrakovaním a hydroizomerizáciou sa dosahujú maximálne výťažky stredných destilátov. Získané motorové nafty sú vysokoalkanické bez dusíka a sírnych látok

Shell investoval okolo 6 miliárd US dolárov v priebehu desiatich rokov do výstavby štyroch GTL jednotiek. V októbri 2000 oznámil, že sa dohodol s egyptskou vládou o výstavbe jednotky s kapacitou 11 925 m³/deň (3,8 miliónov t/r) kvapalných palív. Má záujem podobnú GTL jednotku vybudovať aj v Trinidade a Tobagu. V apríli roku 2001 Shell oznámil, že má záujem vybudovať rovnaké jednotky i v Austrálii a Argentíne s kapacitou 11 925 m³/deň kvapalných uhľovodíkov v celkovej sume 1,6 miliárd US dolárov.

3.4. Exxon -Mobil

Firma Exxon vyvinula komerčný GTL systém, v ktorom východiskovou surovinou je zemný plyn. V stupni Fisher-Tropschovej syntézy sa používa reaktor naplnený disperzným katalyzátorom. Ten zabezpečuje vysoké výťažky a selektivitu s výrazným ekonomickým prínosom. Exxon využíva trojstupňový proces : syntézny plyn sa vyrába vo fluidnom lôžku katalyzátora parciálnou oxidáciou; F-T syntéza sa realizuje na katalyzátore v disperznej fáze; zlepšenie kvality získaných produktov sa uskutočňuje na hydroizomerizačnom stupni na

Tabuľka 3. SMDS proces : rozmery F-T reaktorov, pracovné podmienky a zloženie produktov z troch typov reaktorov so železným katalyzátorom

Rozmery/podmienky/ produkty	Multirúrkový reaktor s pevným lôžkom katalyzátora	Stupačkový reaktor s fluidným katalyzátorom	Reaktor so suspenným katalyzátorom
Rozmery			
Dĺžka reaktora,m	12	46	22
Priemer reaktora,m	-2,3	5	
Priemer rúrky,m	0,05	-	-
Počet rúrok	> 2000	-	-
Katalyzátor	Extrudáty (1-3 mm)	40 – 50 µm	~ 50 µm
Podmienky			
Vstupná T (K)	496	593	533
Výstupná T (K)	509	598	538
Tlak (MPa)	2,5	2,3	1,3
Pomer H ₂ /CO	1,7	2,54	0,68
Premena, %	60-66	85	87
Produkty (% hm.)			
Metán	2,0	10,0	6,8
Etylén	0,1	4,0	1,6
Etán	1,8	4,0	2,8
Propén	2,7	12,0	7,5
Propán	1,7	2,0	1,8
Butény	2,8	9,0	6,2
C ₅ -C ₁₁ (benzín)	18,0	40,0	18,6
C ₁₂ -C ₁₈ (motorové nafty)	14,0	7,0	14,3
C ₁₉₊ (vosky)	52,0	4,0	37,6
Oxygenáty	3,2	6,0	1,0

pevnom lôžku difunkčného katalyzátora. Proces sa dá nastaviť tak, že poskytuje produkty širokospektrálnej kvality. Len nedávno Exxon znovu vyvinul novú chemickú metódu uplatňujúcu sa vo Fischer-Tropschovej syntéze, ktorá podstatne zefektívňuje celú GTL technológiu. Zdá sa, že k tomu prispeli účinnejšie katalyzátory a vylepšená kyslík extrahujúca metóda. Výrazné zníženie kapitálových nákladov zatriktívilo GTL technológiu na medzinárodnom poli.

Spoločnosť Exxon-Mobil zvažuje zrealizovať GTL projekt na Aljaške s produkciou 16 000 m³/deň kvapalných produktov zemného plynu v horizonte po roku 2005

3.5. Syntroleum

Severoamerická spoločnosť Syntroleum poskytuje trhovo alternatívnu technológiu, ktorá umožňuje premenu zemného plynu na kvalitnú motorovú naftu. Srdcom procesu je F-T syntéza. Firma Syntroleum tvrdí, že jej GTL technológia je konkurencieschopná, pretože má nižšie kapitálové náklady v dôsledku: lepšieho dizajnu reaktora; využívania vzduchu v autotermnom reformingu namiesto kyslíka, čo významnou mierou znižuje kapitálové náklady na separačnú jednotku vzduchu; využívania vysokoaktívnych katalyzátorov, na ktorých sa dosahujú vysoké výťažky kvapalných produktov. Takto získaná syntetická ropa sa môže v ďalšom podrobiť hydrokrakovaniu a frakcionácii na syntetický benzín, petrolej a motorovú naftu v kvalite podľa želania zákazníka.

Syntpetroleum Corp. vo februári 2000 prejavila záujem vybudovať GTL jednotku s kapacitou 1600 m³/deň (vyžadujúca 130 terajoulov/deň alebo 800 000 t/rok zemného plynu) v západnej Austrálii. Stala sa tak prvou jednotkou na svete vybavenou kompletnou vlastnou technológiou. V projekte sa uvažovalo s výrobou syntetických uhľovodíkových špeciálov (polyalkénových mazacích olejov), benzínov, n-alkánov a ťažobných (vftacích) kvapalín. GTL technológia sa navrhla s dennou produkciou od 320 m³ až do 16 000 m³. Súčasnú technológiu využívajú spoločnosti ARCO, Enron, Ker-Mc Gee, Marathon, Texaco, Repsol-YPF a firmy v Austrálii. Syntroleum má „rozpracované plány“ na výrobu špeciálnych kvapalných chemikálií zo zemného plynu. Veľmi úzko spolupracuje s automobilkou Daimler-Chrysler na vývoji superčistých syntetických pohonných hmôt.

Malokapacitná jednotka sa navrhuje preto, že autotermná parciálna oxidácia so vzduchom a reaktor na jeden priechod ešte nie sú optimalizované. Menšia produkcia totiž znižuje trhové riziko umiestnenia veľkotonážnych chemických špeciálov a voskov na trhy kontrované veľkými spoločnosťami, akými sú Sasol a Shell.

Atraktivnosť kvapalných produktov s dominantnou prítomnosťou rovnoreťazcových alkánov spočíva predovšetkým v tom, že neobsahujú síru, aromáty a kovy. Rafinérie tak zaiste nájdu nového pomocníka prakticky v bezsírnych palivách a v environmentálne akceptovateľných štandardoch. Nízkoctánový benzín vyžaduje však, buď izomerizáciu alebo katalytické reformovanie v prípade, že sa použije ako automobilové palivo v zážihových motoroch. V každom prípade je vynikajúcou petrochemickou surovinou. Motorová nafta má vysoké cetánové číslo a je vynikajúcou bledovacou zložkou. Z hľadiska svojej čistoty sa tieto syntetické palivá môžu použiť aj v palivových článkoch namiesto metanolu. Alternatívou k palivám je konverzia časti voskov na mazivá, ťažobné (vftacie) kvapaliny a ďalšie veľmi hodnotné špeciality.

3.6 Rentech

Spoločnosť Rentech of the Colorado USA zefektívnila F-T syntézu vytvorením reakčného systému z roztaveného vosku a disperzného katalyzátora s vyzrážaným železom v reaktore, kde prebieha premena syntézneho plynu a vznikajúceho uhľového materiálu na rovnoreťazcové kvapalné uhľovodíky. V procese firmy Rentech sa vznikajúce dlhoreťazcové uhľovodíky odťahujú ako ťažké kvapalné vosky. Ľahšie uhľovodíky sa odťahujú vo forme pár ako hlavný produkt. Po ochladení vykondenzujú ako mäkké vosky, motorová nafta a benzín.

Firma Rentech v roku 2000 postavila metanolovú jednotku v Colorade s kapacitou 75 000 ton metanolu/rok spolu s jednotkou produkujúcou 130 až 160 m³ nearomatickej motorovej nafty, parafinických voskov a benzínu. GTL zariadenie je prvým v Spojených štátoch, ktorého cena je 20 miliónov dolárov. Je pozoruhodné, že cena GTL jednotky je nižšia takmer o 50% v porovnaní s cenou jednotky postavenej na zelenej lúke. Je tomu tak vďaka metanolovej jednotke, ktorá pre GTL jednotku vyrába syntézny plyn.

3.7. Procesy firiem BP, Conoco a Methanex

Firma BP má v úmysle vybudovať pilotnú GTL jednotku na Aljaške o dennej kapacite 60 m³ kvapalných palív. Na pilotnej jednotke chce odskúšať technológiu výroby syntézneho plynu podľa licencie firmy Kvaermer.

Firma Conoco plánuje vybudovať demonštračnú GTL jednotku v Ponca City v Oklahome. Methanex tiež oznámil, že uvažuje vstúpiť na GTL trhy.

3.8 Kvapalné deriváty

Pomocou GTL technológií zo zemného plynu vyrobené vysokomolekulárne kvapalné podiely sa môžu hydrokrakovať na ľahšie produkty v nízkotlakových procesoch. Získajú sa tak benzíny, petroleje

a motorové nafty bez sírnych látok a aromátov. Syntetické palivá z GTL technológií sú preto potencionálne cennejšie v USA, Európe a Japonsku najmä z environmentálneho hľadiska.

3.8.1. Benzíny z metanolu

Existujú dva spôsoby výroby benzínov na metanolovom podklade. Proces firmy Mobil methanol-to-gasoline (MTG) je založený na zeolitovom ZSM-5 katalyzátore. Priemyselne sa realizoval roku 1985 na jednotke, ktorú v súčasnosti vlastní Methanex na Novom Zélande. V súčasnosti sa začína používať v MTG procese reaktor s fluidným katalyzátorom, na ktorom sa dosahuje vyššia účinnosť pri nižších investičných nákladoch.

3.9. Výhľady a budúce stratégie

Výroba palív a petrochemikálií rozvojom a využívaním GTL technológií bude priaznivo napredovať s rastúcim tlakom vlád na energetické požiadavky v priemysle, vo veľkej energetike, v domácnostiach, v komerčnej sfére a tlakom environmentálnych organizácií a verejnosti na znečisťovanie plynnými a tuhými emisiami už tradične spájaných s konvenčnými palivami.

Podľa nedávnej štúdie (Business Communications Co. Inc.) celková produkcia GTL technológií v r. 2004 dosiahla 120 miliárd amerických dolárov. Ročný prírastok od roku 1999 do roku 2004 bol na úrovni 5,5%.

Odhaduje sa, že súčasná celková výrobná kapacita GTL technológií vo svete je 6 360 m³/deň kvapalných uhľovodíkových produktov. Predpokladá sa, že ak sa bude všetkých jedenásť väčších GTL komplexov úspešne prevádzkovať, v roku 2010 dosiahne hodnotu 93 015 m³/deň kvapalných palív.

4. Záver

GTL technológie nevytvárajú len pridanú hodnotu. Sú spôsobilé vyrábať kvapalné produkty smerujúce buď priamo na energetické trhy alebo sa primiešavajú do rafinérskych výrobkov. Po superčistých palivách z GTL procesov je v súčasnosti enormný dopyt. Motory s vnútorným spaľovaním poháňané takýmito palivami emitujú podstatne menej polutantov.

Vzhľadom na svoj plynný stav sa zemný plyn v GTL procesoch konvertuje na motorové nafty, ktoré majú energetickú hustotu zrovnateľnú s konvenčnou motorovou naftou. Vysoké cetánové číslo predurčuje tieto motorové nafty pre spaľovanie v motoroch s novým dizajnom.

Ďalší „problém“ emisií spájaný s motorovými naftami je tvorba pevných častí (PM). Vznikajú z nespáleného uhlíka, ktorého tvorbu favorizujú aromatické uhľovodíky najmä polyaromáty a zlúčeniny síry. Jemné častice odchádzajúce vo výfukových plynch spôsobujú respiračné ťažkosti. Niektoré polyaromatické uhľovodíky majú karcinogénne účinky. Spaľovanie prakticky bezsírnych palív v rozhodujúcej miere znižuje tvorbu tuhých častí (PM). Nízky obsah aromátov znižuje toxicitu tuhých častí

Z tohto pohľadu GTL technológie zohľadňujú súčasný celosvetový trend prejavujúci sa v redukcii síry a aromátov v palivách ^[27-28].

Literatúra

- [1] BP Statistical Review of World Energy, June 2004.
- [2] Energetika 2004, Štatistický úrad Slovenskej republiky, Bratislava, 2005.
- [3] Bajus M., Organická technológia a petrochémiá, Uhľovodíkové technológie, Vydavateľstvo STU, 178s., Bratislava 2002; Elektronická CD učebnica, Vydavateľstvo DIVYD, Bratislava, 2002.
- [4] www.uspto.gov
- [5] Centi G., Cavani F., Trifiro F.: Selective Oxidation by Heterogenous Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, pp 505, 2001.
- [6] Zaman J.: Fuel Processing Technology, 58, 61-68 (1999)
- [7] Olah G.A., Molnár Á.: Hydrocarbon Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp 632 (1995).
- [8] Arata K., Matsushashi H., Hino M., Nakamura H.: Catal Today 81, 17-30 (2003).

- [9] Takemoto T., Tabata K., Teng Y., Dai L-X, Suzuki E.: *Catal Today* **11**, 47-53 (2001)
- [10] Kawabe T., Tabata K., Suzuki E., Ichikawa Y., Nagasawa Y.: *Catal. Today* **71**, 21-29 (2001).
- [11] Chou L., Cai Y., Zhang B. Niu J., Ji S., Li S.: *Appl.Catal. A., General* **238**, 185-191 (2003).
- [12] Teng. Y., Tabata K., Yamaguchi Y., Takemoto T., Suzuki E.: *Catal. Today* **71**,37-45 (2001).
- [13] Amin N. A. S., Angoro D.D.: *Fuel* **83**, 487-494 (2004).
- [14] Wolcox E.M., Roberts G. W., Spivey J.J.: *Catal. Today* **88**, 83-90 (2003).
- [15] Liu X., Linghu W., Li X., Asami K., Fujimoto K.: *Appl Catal A:* **303**, 251-257 (2006).
- [16] Ratan S., Vales C.F.: *Hydrocarbon Processing*, pp. 57-64, March 2002.
- [17] Know S.H., Shin J.W., Oh J.K., Heaven D.L., Condorelli P.: *Hydrocarbon Processing*, pp 73-75, April 1999.
- [18] *Natural Gas Conversion VI, Studies in Surface Science and Catalysis 136*, Edited by E. Iglesia, J. J. Spivey and T. H. Fleisch, p.p. 561, Elsevier 2001, Amsterdam.
- [19] Olivé G.H., Olivé S.: *The chemistry of the catalyzed hydrogenation of carbon monoxide*, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [20] Sheldon R.A. : *Chemicals from synthesis gas*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holand, 1982.
- [21] Rahmin I. I.: 26th IAEE Annual International Conference, Prague, June 2003.
- [22] ACHEMAMERICA 2005, 2nd International Exhibition on Process Technologies, Mexico City, 12-15 April 2005; www.achemamerica.de.
- [23] Gas to Liquids Technology Worldwide, <http://www.chemolink.com.au/gtl.htm>.
- [24] <http://www.hydrocarbons-technology.com/>
- [25] de Almeida E. L. F., Dunham F. B., Bomtempo J. V., Bicalho R. G.: *The Renewal of Gas to Liquids Technology: Perspectives and Impacts*, Instituto de Economia-UFRJ, Brazil; edmar@ie.ufrj.br.
- [26] Moulijn J. A., Makkee M., Van Diepen A.: *Chemical Process Technology*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 2005.
- [27] Bajus M.: Hydrocarbon technologies for the future current trends in oil petrochemicals Industry, *Petroleum Coal*, **44** (3-4), 102-110 (2002).
- [28] Bajus M.: Hydrocarbon Technologies, *Petroleum and Coal* **45**, (1-2), 10-18 (2003).