

Gaz ze źródeł lokalnych – tarnowskie źródło wytwarzania wodoru

Artur KOPEĆ, Wiesław KOZIOŁ – Zakłady Azotowe w Tarnowie – Mościcach S.A.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 10, 1095-1102

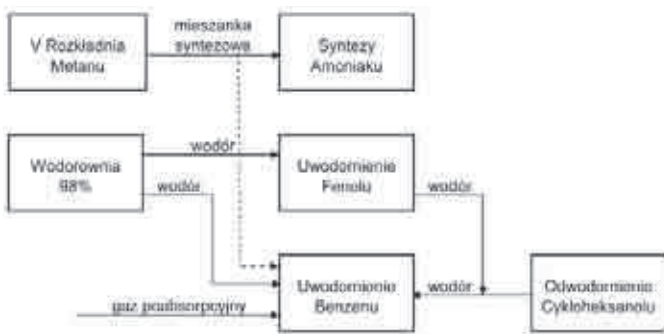
Wstęp

Wodór jest jednym z najważniejszych półproduktów wykorzystywanych w procesach produkcyjnych realizowanych w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach SA. Jest on używany jako składnik mieszanki syntezowej do produkcji amoniaku oraz w procesach uwodorniania na instalacjach wytwarzania cykloheksanu.

Aktualnie w Azotach Tarnów wytwarzany jest w dwóch instalacjach, w procesach reformingu parowego gazu ziemnego. Począwszy od 2005 r. elementem odróżniającym tarnowskie instalacje wytwarzania wodoru i gazu syntezowego od innych tego typu instalacji w kraju, jest wykorzystanie jako surowca zaazotowanego gazu ziemnego ze źródeł zlokalizowanych w rejonie Tarnowa.

Gaz ze źródeł lokalnych jako wyróżnik Azotów Tarnów na tle polskiego przemysłu chemicznego

Przed 2000 r. Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA dysponowały zdolnościami produkcyjnymi wodoru i amoniaku zbilansowanymi w stosunku do potrzeb kompleksu. Punktem zwrotnym w zakresie bilansu wodoru w firmie było wyłączenie w 2001 r. ze względów ekonomicznych, Wytwórni Polichlorku Winyli oraz będącej jednym z dwóch źródeł gazu syntezowego, Instalacji Półspalania Metanu. Zakłady stanęły wobec konieczności funkcjonowania w warunkach trwałego, strukturalnego niedoboru amoniaku, będącego konsekwencją deficytu zdolności produkcyjnych gazu syntezowego.



Rys. 1. Aktualny schemat blokowy wytwarzania i zużycia wodoru w kompleksie produkcyjnym w Tarnowie

W nowych warunkach firma stosunkowo szybko nabyła kompetencje umożliwiające efektywną realizację zakupów amoniaku, zarówno w kraju jak i na rynkach wschodnich. Decyzje odnośnie do strategii zabezpieczenia wodoru i amoniaku dla Zakładów po wyłączeniu z eksploatacji Instalacji Półspalania Metanu przygotowywane były w warunkach wielokrotnych zmian koncepcji prywatyzacji, zarówno samej firmy jak i całego sektora wielkiej syntezy chemicznej. Zmiany tych koncepcji oddziaływały na bilans amoniaku w docelowych konfiguracjach funkcjonowania Zakładów i w konsekwencji na planowane zdolności produkcyjne nowego źródła wodoru w Tarnowie.

W prowadzonych analizach ścierały się koncepcje odbudowy źródła gazu syntezowego zapewniającego pełne wykorzystanie zain-

stalowanych w Tarnowie instalacji produkcyjnych syntezy amoniaku oraz koncepcje oparte na zabezpieczeniu części potrzebnego amoniaku ze źródeł zewnętrznych. Ostateczne decyzje odnośnie do zdolności produkcyjnych budowanego w Tarnowie nowego źródła wodoru zostały podjęte z uwzględnieniem ilości dostępnego gazu ze złóż lokalnych oraz przy założeniu częściowej konsolidacji przemysłu nawozowego w Polsce. Istotą przyjętej ostatecznie strategii zabezpieczenia wodoru i amoniaku dla Zakładów Azotowych w Tarnowie jest maksymalizacja udziału wodoru i gazu syntezowego wytwarzanego na bazie tańszego, w porównaniu do gazu systemowego, gazu zaazotowanego ze złóż lokalnych oraz uzupełniające dostawy amoniaku, głównie z kontrolowanych przez Grupę Azoty Tarnów spółek zależnych – ZAK SA i ZCh Police SA.

Relatywnie niższa cena gazu ze źródeł lokalnych wynika z jego składu chemicznego. Zawarte w tym gazie zanieczyszczenia uniemożliwiają bowiem skierowanie go do sieci. Warunkiem koniecznym wykorzystania tego surowca w procesach reformingu parowego było odpowiednie zaprojektowanie i przystosowanie instalacji.

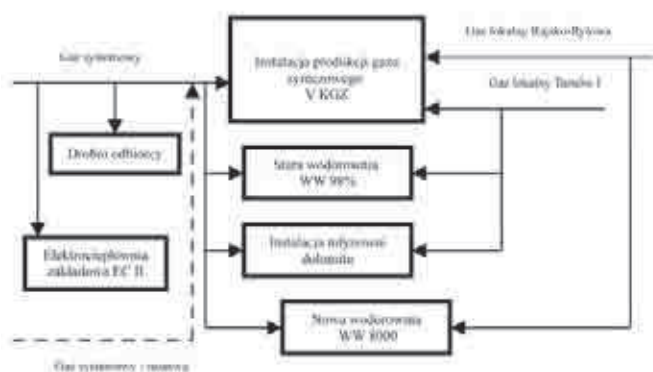
Modernizacja pracujących instalacji pod kątem wykorzystania gazu ze złóż lokalnych

Idea wykorzystania gazu ze źródeł lokalnych do procesów chemicznych w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach dyskutowana była już od lat 90. ub. stulecia, kiedy to rosnące ceny gazu z tzw. koszyka rosyjskiego oraz sukcesy w poszukiwaniu gazu ziemnego w rejonie Tarnowa, pozwalały na szukanie rozwiązań alternatywnych, które przynosiłyby określone korzyści ekonomiczne. Pierwsze prace nad wdrożeniem rozwiązań pozwalających wykorzystywać gaz zaazotowany rozpoczęto na początku 2004 r., podpisaniem Umowy z Biurem Projektów Biprozat na wykonanie Projektu Budowlanego i Projektu Technicznego dla zadania „Wykorzystanie gazu ziemnego ze źródeł lokalnych”. Pierwotnym założeniem było wykorzystanie gazu zaazotowanego tylko i wyłącznie jako gazu opałowego na głównej instalacji w ciągu amoniakalnym, tj. instalacji produkcji gazu syntezowego. Postanowiono podzielić zadanie na dwa etapy: w pierwszym kroku piec reformera instalacji produkcji gazu syntezowego będzie zasilany gazem zmieszany, by w drugim podejściu całkowicie zastąpić gaz wysokometanowy gazem ze złóż lokalnych, po wcześniejszej modernizacji palników pieca.

Prace projektowe trwały do czerwca 2004 r., następnie przystąpiono do koniecznych prac modernizacyjnych, aby na przełomie października i listopada rozpocząć próby kompleksowe i rozruch technologiczny. Powodzenie zadania oraz uzyskane wymierne efekty skłoniły inżynierów do modernizacji kolejnych instalacji zasilanych gazem ziemnym wysokometanowym. I tak na przełomie 2005 i 2006 roku udało się zmodernizować instalację produkcji wodoru 98% jak również instalację młynowni kamienia dolomitowego.

Kolejnym krokiem, który pozwolił na uzyskanie ponad 45% wykorzystania gazu ze złóż lokalnych w ogólnym bilansie zużycia gazu przez Zakłady, był projekt wykorzystania tego gazu do procesu technologicznego produkcji gazu syntezowego. Zadanie to udało się zrealizować w 2007 r. z pomocą Instytutu Nawozów Sztucznych, który opracował

projekt technologiczny takiego rozwiązania. Wdrożone rozwiązania techniczne i technologiczne pozwalają obecnie na znaczne korzyści ekonomiczne, wynikające wprost z różnicy w koszcie obu gazów. Dodatkowo można w pewnym sensie powiedzieć, że zakłady mają zdyswersyfikowaną strukturę dostaw gazu ziemnego, co pozwoliło kilkakrotnie uchronić je od czasowych ograniczeń dostaw gazu ze strony wschodniej. Zakłady stały się również dla PGNiG głównym odbiorcą sporych ilości gazu, którego jakość nie pozwala na podanie do systemu gazowego dla odbiorców indywidualnych.



Rys. 2. Schemat ideowy zasilania instalacji wykorzystujących gaz ziemny wysokometanowy i lokalny w Azotach Tarnów

Na bazie tych doświadczeń oraz wykorzystując możliwości, jakie dają nowe odwierty i sukcesy w poszukiwaniu złóż gazu w rejonie Tarnowa, można było podjąć decyzję o kolejnych zadaniach inwestycyjnych, takich jak budowa nowej instalacji produkcji wodoru, której uruchomienie sprawiło, że udział gazu azotowanego wykorzystywanego przez Zakłady wynosi obecnie ponad połowę całkowitego zużycia tego surowca w ogólnym bilansie zużycia metanu w fabryce.

Budowa nowej wytwórni wodoru Technologia procesu jako przykład instalacji przygotowanej do korzystania z alternatywnych źródeł zasilania

Proces produkcji wodoru można podzielić na 4 węzły technologiczne:

- odsiarczanie gazu ziemnego
- konwersja gazu ziemnego (metanu) z parą wodną
- wysokotemperaturowa konwersja CO
- oczyszczanie wodoru – absorpcja zmiennociśnieniowa (PSA).

Odsiarczanie gazu ziemnego

Proces odsiarczania gazu ziemnego prowadzony jest w celu usunięcia z gazu ziemnego związków siarki, takich jak: siarkowodor, tlenosiarczki węgla, siarczki, dwusiarczki, merkaptany, których maksymalne stężenie może osiągać 40 ppm. Związki te są bardzo silnymi truciznami, w szczególności katalizatorów parowego reformingu. Zaleca się, aby gaz ziemny, przetwarzany w nowoczesnych reformerach pracujących przy wysokich obciążeniach cieplnych i pod wysokim ciśnieniem, nie zawierał więcej niż 0,02 ppm siarki.

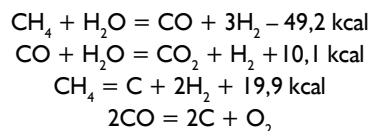
Niskie stężenie siarki może zapewnić klasyczny wysokotemperaturowy proces hydroodsiarczania (HDS), w którym organiczne związki siarki są najpierw uwodorniane na katalizatorze NiMo, a powstający siarkowodor jest następnie absorbowany na aktywnym tlenku cynku. Uwodornienie związków siarki prowadzi się w temperaturach 350÷400°C pod ciśnieniem 2÷4 MPa, przy obciążeniu 100÷3000 h⁻¹ i stężeniu wodoru 2÷5%.

Konwersja CH₄ i CO z parą wodną

Proces konwersji CH₄ z parą wodną zachodzi w temp. ok. 740÷850°C na katalizatorze niklowym w piecu rozkładczym,

a proces konwersji tlenku węgla w temp. 320÷420°C na katalizatorze Fe-Cr-Cu w konwertorze wysokotemperaturowym. W produkcji reakcji mogą występować następujące indywidualia chemiczne: CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂, C.

Dla powyższych procesów można zastosować następujący model stechiometryczny:

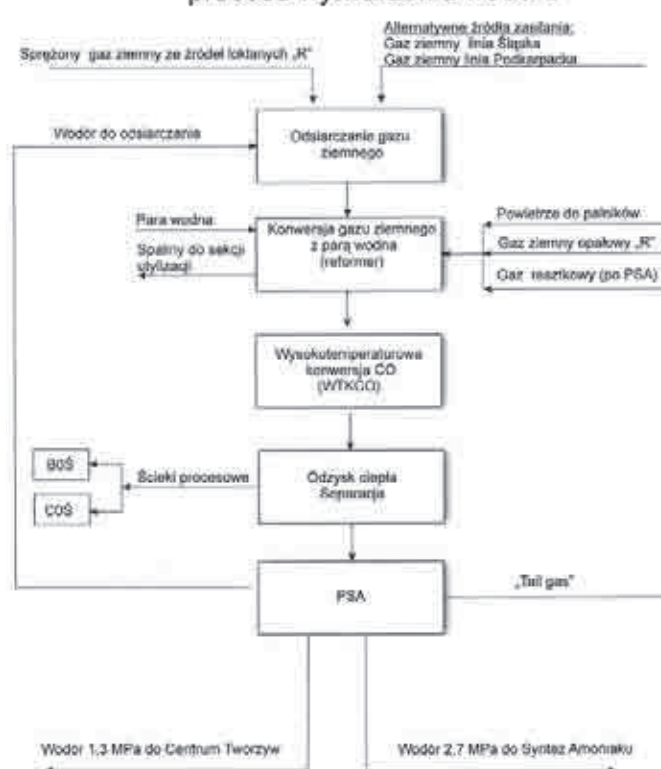


Reakcja konwersji metanu jest reakcją endotermiczną, a ciepło potrzebne do jej zajścia dostarczane jest przez przeponowe opalenie rur katalitycznych gazem resztkowym oraz gazem ziemnym lokalnym wg następujące reakcji:



Aby zmniejszyć stężenie CH₄ w gazie skonwertowanym, należy stosować duży nadmiar pary wodnej w substratach i wysoką temperaturę procesu konwersji. Wartości tych parametrów ustala się biorąc pod uwagę ekonomię procesu i wytrzymałość aparatury. Konwersja metanu z parą wodną prowadzi do powiększenia objętości produktów w stosunku do objętości substratów. Ciśnienie wpływa więc hamująco na przebieg reakcji.

rys. 3. Schemat ideowy procesu wytwarzania wodoru



Rys. 3. Schemat ideowy procesu wytwarzania wodoru

Wytwórnia Wodoru 8000 Nm³/h została zaprojektowana do pracy w trzech wariantach zasilania:

- wariant I – praca wytwórni na gazie ziemnym zaazotowanym ze złoża Rajska – Rylowa
- wariant II – praca wytwórni na gazie ziemnym systemowym (wysokometanowym)
- wariant III – oczyszczanie w węźle PSA gazu syntezowego podawanego z instalacji VRM

Głównym surowcem dla Wytwórni Wodoru jest gaz ziemny lokalny ze złoża Rajska – Rylowa.

Gaz ziemny procesowy w stosownej ilości, pod ciśnieniem oraz o określonej temperaturze, wprowadzany jest do podgrzewacza gazu zasilającego, gdzie jest podgrzewany, kosztem ciepła gazu procesowego. Tak podgrzany gaz kierowany jest do węzła hydroodsiarczania składającego się z dwóch reaktorów – reaktora wypełnionego katalizatorem NiMo, który katalizuje proces uwodornienia organicznych związków siarki do H_2S , oraz reaktora wypełnionego sorbentem cynkowym ZnO. W wyniku reakcji siarkowodoru z tlenkiem cynku powstaje siarczek cynku, który jest absorbowany w złożu katalitycznym. Wodór do uwodornienia pobierany jest z kolektora wodoru po PSA i dodawany do gazu ziemnego kierowanego na kompresor zasilający instalację.

Odsiarczony gaz ziemny kierowany jest do mieszalnika. Do mieszalnika doprowadzona jest również nasycona para wodna. Mieszanka pary wodnej i gazu ziemnego o odpowiednim stosunku i temperaturze, podgrzewana jest w przegrzewaczu mieszkankowym i wprowadzana do rur katalitycznych reformera. Reformer ma konstrukcję walcową. Na jego obwodzie rozmieszczone jest 48 rur katalitycznych wypełnionych katalizatorem niklowym. Opalenie pieca odbywa się od dołu i realizowane jest przez trzy centrycznie rozmieszczone palniki. Podstawowym paliwem w tych palnikach jest gaz resztkowy po węźle PSA oraz gaz ziemny zaazotowany. Powietrze zużywane w procesie spalania zasysane jest z otoczenia poprzez dmuchawę i następnie podgrzewane w wymiennikach do odpowiedniej temperatury.

Gazy spalinowe opuszczające piec wpływają do sekcji utylizacji ciepła, gdzie wykorzystuje się to ciepło do podgrzewania surowców.

Gaz procesowy opuszczający reformer zbiera się w kolektorze zbiorczym, gdzie następnie kierowany jest do poszczególnych aparatów, w których wykorzystuje się ciepło do produkcji pary wodnej. Wytwarzanie pary wodnej prowadzi się w trzech kotłach zasilanych wodą zdemineralizowaną, która uprzednio poddawana jest obróbce chemicznej przez dodatek stosownych preparatów uzdatniających wodę kotłową, w celu zabezpieczenia układów kotłowych przed korozją. Gaz procesowy, po wymiennikach o odpowiedniej temperaturze kierowany jest do reaktora wysokotemperaturowej konwersji CO. Reaktor wypełniony jest katalizatorem żelazowo-chromowym. W wyniku egzotermicznej reakcji konwersji CO spada jego stężenie i podnosi się temperatura gazu. Ciepło gazu skonwertowanego wykorzystywane jest w kolejnych wymiennikach aż do uzyskania stosownej temperatury umożliwiającej podanie gazu do końcowego układu oczyszczenia w węźle PSA.

Układ oczyszczania wodoru metodą PSA (adsorpcji zmiennociśnieniowej) wykorzystuje proces adsorpcji do wytwarzania wysokiej czystości wodoru. Zanieczyszczony wodór jest oczyszczany w procesie adsorpcji podczas przepływu przez adsorber wypełniony adsorbentem. Adsorbent jest materiałem ziarnistym, który wychwytuje (adsorbuje) zanieczyszczenia z surowego wodoru. Układ oczyszczania wodoru wykorzystuje tlenek glinowy, węgiel aktywny i sito molekularne do selektywnej adsorpcji wszystkich zanieczyszczeń zawartych w gazie bogatym w wodór.

Układ zawiera pięć identycznych adsorberów, z których każdy składa się z trzech złożów. Pierwsze złożo (dolne) zawiera tlenek glinowy, który absorbuje wodę; drugie złożo (środkowe) zawiera węgiel aktywny, który absorbuje dwutlenek węgla i metan; trzecie (górne) zawiera sito molekularne dla usuwania tlenu węgla i poprawy czystości gazu.

Czysty wodór po układzie PSA dostępny jest na dwóch poziomach ciśnienia. Strumień niskociśnieniowy jest dostępny pod ciśnieniem ok. 1,3 MPa dla potrzeb instalacji ciągu kaprolaktamowego, a strumień wysokociśnieniowy (pod ciśnieniem ok. 2,70 MP) dla potrzeb instalacji ciągu amoniakalnego. Podczas procesu oczyszczania gazu, w fazie obniżania ciśnienia i przedmuchu poszczególnych adsorberów, wytwarza się gaz, który magazynowany jest w zbiorniku gazu resztkowego. Gaz ten jest głównym źródłem opału w reformerze.

Wytwórnia Wodoru została również zaprojektowana pod kątem możliwości wykorzystywania bogatego w wodór gazu syntezowego z instalacji V Rozkładni Metanu (V RM) do zasilania węzła PSA i produkowania czystego wodoru.

Realizacja inwestycji – etapy budowy

Decyzją Zarządu Spółki w 2010 r. rozpoczęto prace nad projektem budowy nowej wytwórni wodoru, której rozwiązania technologiczne miały pozwolić na otrzymywanie określonych ilości czystego produktu na bazie alternatywnych źródeł zasilania gazem ziemnym, gdzie dedykowanym gazem był w głównej mierze gaz zaazotowany dostarczany do Zakładów z złoż lokalnych zlokalizowanych wokół Tarnowa.

Celem projektu inwestycyjnego była budowa instalacji wodoru o zdolności produkcyjnej $8000 \text{ Nm}^3/\text{h H}_2$ wp. 100% w oparciu o Projekt Techniczny opracowany przez Biuro Projektów ZAT – BIPROZAT. Wyprodukowany wodór jest przeznaczony na potrzeby Instalacji Uwodornienia Fenolu i Instalacji Uwodornienia Benzenu w Centrum Tworzów oraz instalacji Syntezy Amoniak w Centrum Nawozów.



Fot. I. Wytwórnia wodoru $8000 \text{ Nm}^3/\text{h H}_2$

Dostawcą Instalacji Wodoru jest firma Hydro-Chem, należąca do Selas Fluid Processing Corporation – Linde Engineering Division USA. Instalacja została zlokalizowana na terenie Centrum Nawozów w Azotach Tarnów, w pobliżu istniejącej instalacji V Konwersji Gazu Ziemnego (V KGZ). Dla potrzeb instalacji wodoru zabudowano kompresor gazu ziemnego francuskiej firmy Howden. Kompresor zabudowano w istniejącym obiekcie Hali Kompresorów F-67 na adaptowanym fundamencie po byłym kompresorze Skoda. Także w ramach tego zadania wykonano podłączenia technologiczne mediów niezbędnych dla pracy instalacji, w tym rurociąg gazu ziemnego ze źródeł Rajska-Rylowa ze stacją pomiarowo-redukcyjną oraz rurociąg wodoru do instalacji Centrum Tworzów.

Zadanie inwestycyjne zostało podzielone na cztery etapy:

- prace I etapu obejmowały przystosowanie V Rozkładni Metanu (V RM) do współpracy z nową instalacją produkcji wodoru jako dodatkowego źródła wodoru dla potrzeb syntez amoniaku
- prace etapu II obejmowały wykonanie podłączeń zewnętrznych do nowej instalacji wraz zabudową stacji gazowej pomiarowo-redukcyjnej
- prace III etapu obejmowały zabudowę nowego kompresora gazu będącego źródłem zasilania wodorowni
- IV etap obejmował budowę wytwórni wodoru.

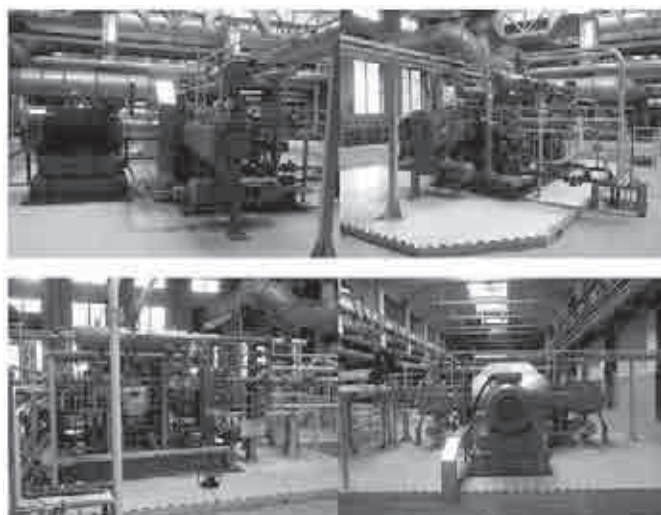
Dokumentację techniczną opracowało Biuro Projektów ZAT – BIPROZAT. Prace montażowe wykonały spółki: ZWRI, ELZAT, AUTOMATYKA, INSAF, WIEZAT i JRCh.



Fot. 2. Reformer wytwórni wodoru



Fot. 3. Węzeł PSA wytwórni wodoru



Fot. 4. Kompresor metanu firmy Howden

W kwietniu bieżącego roku Komisja Bezpieczeństwa Technicznego dopuściła instalację do prób kompleksowych i rozruchu technologicznego. W okresie maja i czerwca br. prowadzono próby mechaniczne, elektryczno-pomiarowe i technologiczne, sprawdzające poprawność montażu i wykonania instalacji. Na początku lipca instalacja była przygotowana do wykonania ruchów testowych w celu odbioru i zakończenia zadania inwestycyjnego. Finalnie nową wytwórnię wodoru po pozytywnych wynikach ruchów testowych przekazano do eksploatacji wstępnej w sierpniu br.

Podsumowanie

Gaz ze źródeł lokalnych wykorzystywany przez Azoty Tarnów jest niewątpliwie wyróżniającym się elementem funkcjonowania firmy na tle innych zakładów przemysłu chemicznego w Polsce. Udowodniono, że odpowiednio prowadzone modernizacje instalacji oraz prawidłowo realizowane przez Zakład strategię przynoszą oczekiwane rezultaty. Wdrożenie koncepcji wykorzystania gazu ze źródeł lokalnych w Tarnowie pozwala na budowanie przewagi konkurencyjnej w zakresie kosztów wytwarzania wodoru i amoniaku. Dodatkowo, Zakład w Tarnowie jest bardziej odporny na ewentualne problemy podaży gazu ziemnego ze strony wschodniej, kwalifikując się na niższych pozycjach odnośnie do wolumenu odbieranego gazu systemowego w stosunku do pozostałych zakładów w branży petrochemicznej.

Mgr inż. Artur KOPEĆ jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (2002), studium menedżerskiego organizowanego przez Rudzką Agencję Rozwoju i Training Partners (2008) oraz studiów podyplomowych z zakresu przedsiębiorczości prowadzonych przez Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie i Krakowską Szkołę Biznesu (2008). W 2010 r. ukończył kurs dla członków rad nadzorczych spółek Skarbu Państwa. Pracuje w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach SA od 2003 r. Jako kierownik rozruchu brał udział w uruchamianiu nowych instalacji w Tarnowie, m.in. granulacji mechanicznej nawozów oraz instalacji produkcji wodoru. Jest współautorem patentu technologii wytwarzania saletrosiarczanu amonu. Obecnie kierownik Wydziału Amoniak i jednocześnie członek zarządu Grupy Kapitałowej Azoty Tarnów.

e-mail: artur.kopec@azoty.tarnow.pl

Mgr inż. Wiesław KOZIOŁ jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Ukończył również studia podyplomowe w Katedrze Zarządzania w Gospodarce Szkoły Głównej Handlowej w Warszawie. Pracę zawodową rozpoczął w roku 1985 w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach SA. Do roku 1994 pracował w Biurze Projektów, przechodząc przez kolejne stanowiska od asystenta projektanta do starszego projektanta. W okresie tym był zaangażowany głównie w projekty Wytwórni Krzemu Polikrystalicznego, Wytwórni Tarnoformu oraz Wytwórni Poliamidu 6. W roku 1994 rozpoczął pracę w Dyrekcji Rozwoju, pełniąc tam kolejno funkcje od kierownika działu poprzez głównego inżyniera rozwoju do dyrektora departamentu. Opracowywał w tym okresie projekty strategii rozwoju Firmy, programy i plany rozwojowe oraz przygotowywał do realizacji najważniejsze projekty inwestycyjne, m.in.: intensyfikację Wytwórni Poliamidu 6 do 45 tt/rok, Instalację Stężonego Kwasu Azotowego, Wytwórnię Tworzyw Modyfikowanych, Instalację Granulacji Mechanicznej Nawozów, Intensyfikację Wytwórni Kaprolaktamu do 101 tt/rok oraz Instalację Wodoru. Jest współautorem kilku patentów. Aktualnie pełni funkcję Dyrektora Departamentu Korporacyjnego Strategii i Rozwoju.