


Katalytische N₂O-verwijdering in de salpeterzuurindustrie
 – Management samenvatting –

Catalytic Destruction of N₂O in the Nitric Acid Industry
 – Executive Summary –

R.W. van den Brink
 M.J.F.M. Verhaak
 J.W.N. van Lijssel¹
 M.M.C. Gent¹

¹ Stork Engineering Consultancy B.V.

Revisions		
A	Draft version 05-01-2000	
B	Final version 15-02-2000	
Made by:	Approved:	ECN- Clean Fossil Fuels Section Hydrogen Production & Applied Catalysis 
R.W. van den Brink	M.J.F.M. Verhaak	
Checked by:	Issued:	
J.R. Pels	C.A.M. van der Klein	

Samenvatting

De salpeterzuurindustrie in Nederland is een grote industriële bron van lachgas (N₂O), een belangrijk broeikasgas. Het doel van het project was het onderzoeken van de haalbaarheid van de toepassing van een door ECN ontwikkelde katalysator voor de selectieve katalytische reductie (SCR) van N₂O met propaan in de salpeterzuurindustrie. Het project is uitgevoerd door ECN en Stork Engineering Consultancy B.V. in samenwerking met DSM en Hydro Agri.

De ECN-katalysator is in staat N₂O te verwijderen uit een gasmengsel met de samenstelling van de afgassen van een salpeterzuurfabriek, zowel bij atmosferische als bij verhoogde druk. De kosten per ton verwijderde CO₂ equivalenten liggen tussen NLG 5,- en NLG 6,50. Dit maakt de methode voor de verwijdering van N₂O kosteneffectief vergeleken met andere maatregelen om de emissie van broeikasgassen terug te dringen.

Trefwoorden

lachgas, stikstofdioxide, distikstofdioxide, N₂O, broeikasgas, overige broeikasgassen, klimaatbeleid, katalyse, SCR, haalbaarheidsstudie.

Abstract

The nitric acid industry in the Netherlands is a major industrial source of nitrous oxide (N₂O), an important contributor to the greenhouse effect. The project aims at determining the feasibility of the use of a catalyst developed by ECN for the Selective Catalytic Reduction (SCR) of N₂O with propane in a nitric acid plant. The project is a joint effort of ECN and Stork Engineering Consultancy B.V. in cooperation with DSM and Hydro Agri.

The catalyst has been shown to be successful in removing N₂O from model flue gases of a nitric acid plant at both atmospheric pressure and higher pressures. In both cases the total costs are in the range of NLG 5.- to NLG 6.50 per ton CO₂ equivalents removed. This makes the method for N₂O destruction cost effective compared to other measures aimed at the reduction of greenhouse gas emissions.

Keywords

nitrous oxide, laughing gas, N₂O, greenhouse gas, non-CO₂ greenhouse gases, climate change, abatement, catalysis, SCR, feasibility study.

Verantwoording

Aan dit project is in het kader van het Besluit milieusubsidies, Regeling Milieugerichte Technologie een subsidie verleend uit het programma Reductie Luchtemissies Bedrijven 1999 dat gefinancierd wordt door het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Novem beheert dit programma.

Begeleidingscommissie

W. Ch. Glasz (DSM)

M. Pottier (Hydro Agri)

J. Williams-Jacobse (VROM)

W.C. van der Lans (Novem)

INHOUDSOPGAVE / CONTENTS

MANAGEMENT SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
1.1 N ₂ O en klimaatbeleid	7
1.2 N ₂ O-verwijdering in de salpeterzuurindustrie	7
1.3 Doel van het onderzoek	8
2. TECHNISCHE HAALBAARHEID	9
2.1 Atmosferische druk	9
2.2 Verhoogde druk	9
3. ECONOMISCHE HAALBAARHEID	10
3.1 N ₂ O-verwijdering na de expander	10
3.2 N ₂ O-verwijdering voor de expander	10
4. CONCLUSIES	10
5. TOEKOMST	11
EXECUTIVE SUMMARY	13
1. INTRODUCTION	15
1.1 N ₂ O and climate change	15
1.2 N ₂ O abatement in the nitric acid industry	15
1.3 Aim of this study	16
2. TECHNICAL ASSESSMENT	17
2.1 Performance at atmospheric pressure	17
2.2 Performance at higher pressures	17
3. ECONOMIC ASSESSMENT	17
3.1 N ₂ O destruction downstream the expander	18
3.2 N ₂ O destruction upstream the expander	18
4. GENERAL CONCLUSIONS	18
5. FUTURE	19

Katalytische N₂O-verwijdering in de salpeterzuurindustrie

– Management samenvatting –

Haalbaarheidsstudie voor de vermindering van N₂O emissies bij salpeterzuur productie door katalytische omzetting met toevoeging van propaan onder realistische procescondities

R.W. van den Brink
M.J.F.M. Verhaak
J.W.N. van Lijssel¹
M.M.C. Gent¹

¹ Stork Engineering Consultancy B.V.

1. INLEIDING

1.1 N₂O en klimaatbeleid

N₂O (lachgas) staat bekend als een van de belangrijkste broeikasgassen naast CO₂ en methaan. Over een periode van 100 jaar is N₂O in staat 310 maal zoveel warmte vast te houden in de atmosfeer als CO₂, ofwel de *Global Warming Potential* van N₂O is 310.

Bezorgdheid over de mogelijk gevolgen van het versterkte broeikaseffect op het mondiale klimaat heeft geleid tot internationale verdragen om de uitstoot van broeikasgassen te beperken (de Kyoto-afspraken). De Nederlandse overheid heeft zich vastgelegd op een reductie van de broeikasgasemissies van 6% in 2010 ten opzichte van 1990. Dit komt overeen met 50 Mton CO₂-equivalenten, waarvan 25 Mton in Nederland zelf gerealiseerd gaan worden en de andere 25 Mton door middel van emissiebeperkende maatregelen in het buitenland.

Om deze doelstelling te halen is er een nota Uitvoering Klimaatbeleid uitgebracht, waarin diverse maatregelen aangekondigd worden. Om de kosteneffectiviteit van die maatregelen te kunnen vergelijken worden de kosten uitgedrukt in NLG per ton verwijderde CO₂-equivalenten. Een van de belangrijkste voorziene maatregelen, de omschakeling van kolen op aardgas in kolencentrales (reductiepotentieel 3.9 Mton), kost bijvoorbeeld ca. NLG 50 per ton vermeden CO₂-emissie. De kosten van het terugdringen van emissies van HFKs bedragen ongeveer NLG 25 per ton. De kosteneffectiviteit van het invoeren van duurzame vormen van energieopwekking (zonne- en windenergie, biomassa) lopen uiteen van NLG 100 tot 1000 per ton vermeden CO₂ equivalenten.

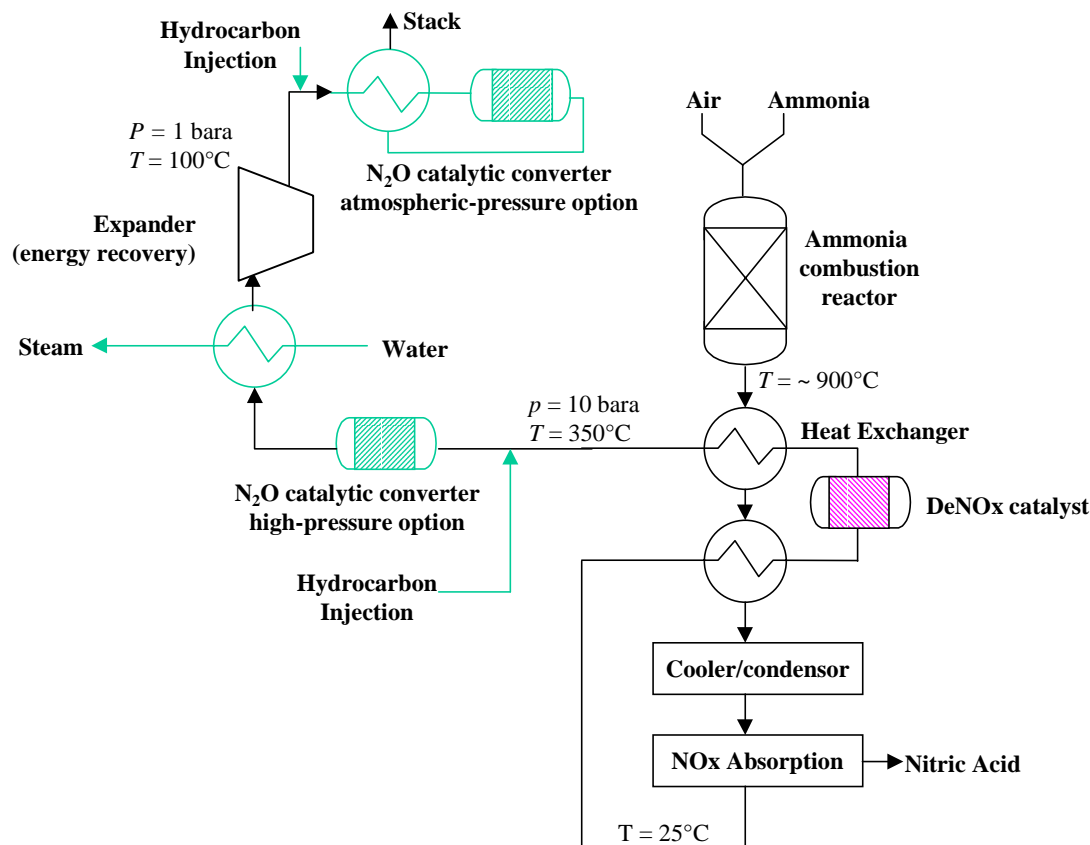
Recent onderzoek geeft aan dat het twijfelachtig is of met de aangekondigde maatregelen de doelen voor 2010 gehaald worden. Het ontwikkelen van nieuwe technieken om de uitstoot van broeikasgassen te beperken wordt derhalve gestimuleerd.

1.2 N₂O-verwijdering in de salpeterzuurindustrie

De gezamenlijke N₂O-emissie van alle salpeterzuurfabrieken in Nederland bedraagt ca. 8.5 Mton CO₂-equivalenten. De salpeterzuurindustrie is daarmee één van de grootste N₂O-bronnen in Nederland. Er zijn slechts 7 salpeterzuurfabrieken in Nederland, eigendom van drie verschillende producenten (DSM, Hydro Agri en Kemira). De grote potentiële reductie in de broeikasgasemissie en het beperkt aantal bronnen maakt N₂O-verwijdering in de salpeterzuurindustrie een aantrekkelijke mogelijkheid om tegemoet te komen aan de Kyoto-afspraken. Er zijn echter nog geen maatregelen aangekondigd gericht op de salpeterzuurindustrie, omdat volwassen technologie voor kosteneffectieve verwijdering van N₂O tot op heden ontbreekt.

De katalytische ontleding van N₂O bij lage temperatuur (bijvoorbeeld 300°C) zou een aantrekkelijke methode zijn. De grote onderzoeksactiviteit op dit gebied heeft echter nog geen katalysator opgeleverd die in staat is bij lage temperatuur N₂O af te breken in de gassenstelling van een salpeterzuurfabriek. De aanwezigheid van NO_x, zuurstof en vooral water remmen de activiteit van de katalysator. De directe ontleding van N₂O is momenteel alleen een optie voor die salpeterzuurfabrieken waar een temperatuur van ongeveer 450°C beschikbaar is.

Bij lagere temperaturen is selectieve katalytische reductie (SCR) van N₂O met behulp van een koolwaterstof een veelbelovende techniek. Een nageschakelde SCR kan toegepast worden in fabrieken met een afgastemperatuur lager dan 450°C. De warmte die vrijkomt bij de reactie van de koolwaterstof kan gebruikt worden om de gassen op te warmen tot de benodigde inlaattemperatuur van de reactor.



Figuur 1: Schema van een salpeterzuurfabriek met een N₂O-verwijderingsreactor geïnstalleerd voor de expander.

Een SCR-systeem voor N₂O-verwijdering kan op twee locaties in een salpeterzuurfabriek geplaatst worden (zie Figuur 1):

- Als een nageschakelde installatie na de expander, vlak voor de schoorsteen (zie *atmospheric-pressure option* in Figuur 1). De druk is atmosferisch en de gastemperatuur is 100 tot 200°C.
- Als een procesgeïntegreerde techniek voor de expander (zie *high-pressure option* in Figuur 1). Hier heerst een druk van ongeveer 10 bara en kan de temperatuur variëren van 250 tot 500°C afhankelijk van de fabriek.

De gemiddelde N₂O-concentratie in de afgassen van een salpeterzuurfabriek is 1500 ppmv. Daarnaast zijn ook NO_x (gemiddeld 200 ppmv), water (0.5%) en zuurstof (2.5%) aanwezig.

1.3 Doel van het onderzoek

ECN heeft een katalysator ontwikkeld voor de selectieve katalytische reductie van N₂O met behulp van propaan. Deze studie richt zich op het vaststellen van de technische en economische haalbaarheid van de toepassing van deze katalysator in de salpeterzuurindustrie, met als doestellingen:

- Het bepalen van de technische haalbaarheid door de ECN-katalysator te testen – zowel bij atmosferische als verhoogde drukken – in een gasmengsel met een samenstelling die representatief is voor de afgassen van een salpeterzuurfabriek.
- Het opstellen (op basis van de katalysator testen) van een conceptueel ontwerp van een katalytische reactor en van een SCR DeN₂O reactor systeem voor toepassing in een salpeterzuurfabriek, zowel voor als na de expander.
- Het berekenen van de investerings- en operationele kosten en de kosteneffectiviteit (in NLG per ton verwijderde CO₂-equivalenten) van de N₂O-verwijderingsinstallatie inclusief de kostentechnische impact de productie van salpeterzuur.

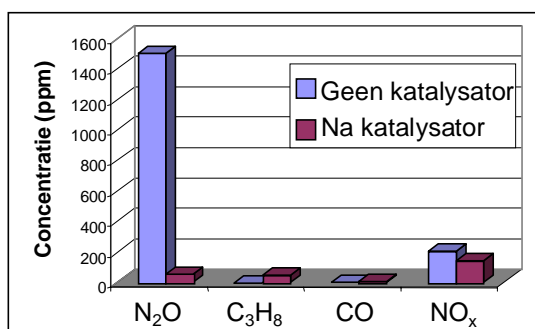
2. TECHNISCHE HAALBAARHEID

De tests van de katalysator zijn uitgevoerd in een testopstelling met een gassenstelling die representatief is voor een salpeterzuurfabriek. De resultaten zijn beschreven in rapport ECN-99-CX-137.

De ECN-katalysator is eveneens actief in de directe ontleding van N_2O (zonder propaan): bij $450^\circ C$ is de omzetting 90%. Bij lagere temperaturen is N_2O -verwijdering mogelijk in aanwezigheid van propaan in een propaan/ N_2O verhouding van ongeveer 1. Het positieve effect van toevoeging van propaan wordt veroorzaakt door een directe reactie tussen N_2O en propaan.

2.1 Atmosferische druk

- De katalysator verwijdert N_2O met behulp van propaan (molverhouding = 1) bij een temperatuur van $300^\circ C$ en hoger.
- De omzetting van N_2O bereikt 90% bij een gemiddelde reactortemperatuur van $350^\circ C$.
- Het verhogen van de space velocity (omgekeerd evenredig met verblijftijd in de katalytische reactor) van 13.000 tot $30.000\ h^{-1}$ heeft een slechts een beperkt negatief effect op de N_2O -omzetting. De N_2O -verwijderingsgraad blijft hoger dan 90% bij $350^\circ C$.
- Bij een space velocity van $30.000\ h^{-1}$ is de emissie van niet-gereageerd propaan ca. 100 ppmv en is de uitstoot van het bijproduct CO minder dan 10 ppmv.
- Naast N_2O , is de katalysator ook in staat NO en NO_2 te verwijderen: bij $350^\circ C$ wordt ongeveer 50% van de aanwezige NO_x verwijderd.



Figuur 2: De toepassing van de ontwikkelde katalysator verlaagt de concentratie N_2O in de afgasen aanzienlijk. $p = 1\ \text{bara}$, $T = 350^\circ C$.

2.2 Verhoogde druk

- Het verhogen van de druk heeft een positief effect op de omzetting van N_2O .
- Bij hogere drukken is de propaan/ N_2O verhouding verhoogd naar 1,27, omdat de propaan omzetting bij hoge druk te snel wordt ten opzichte van die van N_2O .
- Bij een druk van 5 bara wordt 95% van de N_2O verwijderd bij een gemiddelde reactortemperatuur van $350^\circ C$.
- De emissies van niet-gereageerd propaan en van CO nemen sterk af met het toenemen van de druk; de omzetting van NO_x blijft ongeveer gelijk.
- Een N_2O -verwijderingsgraad van boven de 90% blijft gehandhaafd wanneer de space velocity wordt verhoogd naar $45.000\ h^{-1}$.

3. ECONOMISCHE HAALBAARHEID

Het concept-procesontwerp en de economische evaluatie – gebaseerd op een salpeterzuurfabriek met een capaciteit van 200.000 Nm³ per uur – is uitgevoerd door Stork Engineering Consultancy B.V. en is beschreven in rapport **no. 63343-0301**, versie 2, d.d. 28 januari 2000. In het ontwerp is LPG (een mengsel van propaan en butaan) gebruikt in plaats van propaan. Dit heeft geen gevolgen op de verwijderingsgraad van N₂O.

3.1 N₂O-verwijdering na de expander

- De kosten van de atmosferische optie bedragen NLG 5,- per ton verwijderde CO₂-equivalenten.
- De berekeningen zijn gebaseerd op de katalysator testen bij atmosferische druk, bij een propaan/N₂O verhouding van 1 en een space velocity van 19,500 h⁻¹.
- De geproduceerde reactiewarmte ($\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$) wordt gebruikt om de gassen op te warmen tot een reactor-inlaattemperatuur van 305°C.
- De investeringskosten voor deze nageschakelde N₂O-verwijdering zijn ca. NLG 10 miljoen.
- De bijdrage van de kosten van LPG aan de totale jaarlijkse kosten zijn ongeveer 70%.

3.2 N₂O-verwijdering voor de expander

- De kosten van de hoge druk optie liggen tussen NLG 5,- (eenvoudige procesintegratie) en 6,50 (complexe procesintegratie) per ton verwijderde CO₂-equivalenten.
- De investeringskosten voor deze procesgeïntegreerde techniek zijn sterk afhankelijk van de complexiteit van de integratie in het salpeterzuurproces. Voor een salpeterzuurfabriek met een beperkte ruimte om de N₂O-verwijderingsinstallatie in te bouwen werd een retrofit-factor van 3 gebruikt. De totale investeringskosten komen dan op NLG 20 miljoen. Voor een fabriek met meer ruimte (retrofit-factor = 1.5) zijn de investeringskosten NLG 10 miljoen.
- De berekeningen zijn gebaseerd op katalysator testen bij een druk van 4 bara, een propaan/N₂O-verhouding van 1.27 en een space velocity van 45.000 h⁻¹. Op basis van extrapolatie van de resultaten van de katalysator testen bij lagere drukken is aangenomen dat de resultaten bij 4 bara representatief zijn voor die bij 10 bara.
- De bij de reactie vrijkomende warmte wordt weggekoeld in een koeler, waarbij stoom wordt geproduceerd.
- De jaarlijkse kosten worden grotendeels bepaald door het LPG verbruik (55 tot 80%).

4. CONCLUSIES

- De effectiviteit van de door ECN ontwikkelde katalysator voor N₂O-verwijdering met behulp van propaan is groter dan 90% bij een temperatuur van 350°C en hoger. De katalysator werkt zowel bij atmosferische druk als onder hoge druk.
- De kosteneffectiviteit van zowel de atmosferische (NLG 5,- per ton verwijderde CO₂-equivalenten) als de hoge druk optie (NLG 5,- tot 6,50) is hoog vergeleken met die van andere maatregelen gericht op het terugdringen van de uitstoot van broeikasgassen (meestal NLG 25 en hoger).
- De totale jaarlijkse kosten voor N₂O verwijdering bedragen voor één salpeterzuurfabriek (debiet 200.000 Nm³/uur, productief voor 8000 uur/jaar) tussen de NLG 6,5 en 8,5 miljoen.

- De kosten van propaan/LPG vormen de grootste kostenpost: 55 tot 80% van de jaarlijkse kosten. LPG is in het algemeen niet beschikbaar bij een salpeterzuurfabriek, wat hoge kosten voor transport en opslag met zich meebrengt.
- De set-up van de N₂O-verwijderingstechniek lijkt op reeds toegepaste technologie voor de verwijdering van NO_x en VOCs. Dit kan de opschaling van het proces eenvoudiger maken.
- Zolang directe ontleding van N₂O bij lage temperatuur nog niet beschikbaar is, kan de ontwikkelde techniek beschouwd worden als de momenteel meest veelbelovende techniek.
- Voor salpeterzuurfabrieken met een hoge temperatuur voor de expander (> 425°C) lijkt directe ontleding van N₂O een kosteneffectief alternatief.
- Invoering van een systeem voor kostenverevening of verhandelbare emissierechten van broeikasgassen zou een belangrijke stimulans zijn voor de salpeterzuurindustrie om tot invoering van N₂O-verwijderingstechnolgiën over te gaan.

5. TOEKOMST

De keuze van een systeem voor verwijdering van N₂O hangt af van de exacte omstandigheden van een specifieke salpeterzuurfabriek, zoals de temperatuur, de beschikbare ruimte en de beschikbaarheid van reductanten. Directe katalytische ontleding van N₂O lijkt een aantrekkelijke techniek, omdat de kosten van een reductant (55 tot 80% van de jaarlijkse kosten) vermeden worden. Ontleding van N₂O kan echter tot op heden alleen toegepast worden in fabrieken met een afgastemperatuur rond de 450°C. De technische mogelijkheden en de kosteneffectiviteit van deze optie zullen worden onderzocht in een vervolgproject, dat in zomer 2000 zal zijn afgerond.

Voor fabrieken met een lagere afgastemperatuur voor de expander en voor fabrieken met weinig beschikbare ruimte, is aangetoond dat N₂O-verwijdering met behulp van propaan een kosteneffectieve methode is in vergelijking tot andere maatregelen uit de Uitvoeringsnota Klimaatbeleid.

Verlaging van de kosten van het reductant kan een verdere verlaging van de kosten van deze techniek opleveren. Hiertoe zal methaan – doorgaans eenvoudig beschikbaar in de vorm van aardgas – geëvalueerd worden als een alternatief voor propaan.

De meeste salpeterzuurfabrieken in Nederland zijn nog niet uitgerust met een DeNO_x-installatie. Verwijdering van zowel NO_x als N₂O in één reactor door middel van SCR met koolwaterstoffen kan drempelverlagend werken voor de industrie om beide milieumaatregelen in te voeren. In een binnenkort te starten project zal de ontwikkelde N₂O-verwijderingskatalysator gecombineerd worden met een katalysator voor NO_x-verwijdering.

Het is noodzakelijk dat voordat overgegaan wordt tot implementatie van de N₂O-verwijderingstechnologie eerst een pilot-fabriek gebouwd wordt, waarin de ECN-katalysator langdurig getest kan worden onder realistische condities. De pilot zou gevoed moeten worden met een zijstroom van de afgassen van een salpeterzuurfabriek. In dit kader worden er gesprekken gevoerd met partijen die geïnteresseerd zijn in het op de markt brengen van de katalysator.

Catalytic Destruction of N₂O in the Nitric Acid Industry

– Executive Summary –

Feasibility study into the reduction of N₂O emissions in the nitric acid industry by propane-assisted catalytic conversion under realistic process conditions

R.W. van den Brink
M.J.F.M. Verhaak
J.W.N. van Lijssel¹
M.M.C. Gent¹

¹ Stork Engineering Consultancy B.V.

1. INTRODUCTION

1.1 N₂O and climate change

Nitrous oxide (N₂O, laughing gas) has been identified as one of the main compounds contributing to the greenhouse effect next to CO₂ and methane. The Global Warming Potential of N₂O is about 310, i.e. on a 100-years timescale nitrous oxide is 310 times more effective per kg at trapping heat in the atmosphere than CO₂.

To prevent climate change connected to the greenhouse effect, international agreements have been signed with the aim to reduce the emission of greenhouse gases (the so-called Kyoto protocol). The Dutch government has agreed to reduce the emission of greenhouse gases in the Netherlands with 6% in 2010 relative to 1990, which corresponds to 50 Mton CO₂ equivalents. It has been decided that a reduction of 25 Mton has to be achieved within the Netherlands and the other half by joint abatement measures outside the Netherlands.

To reach these targets measures have been issued to reduce CO₂ emissions in several areas. For purpose of comparison of the cost effectiveness, the costs of these measures are expressed in NLG per ton CO₂ equivalents removed. For example, the costs of one of the most important measures, the change over from coal-fired electricity plants to gas-fired ones (reduction potential of 3.9 Mton), will cost about NLG 50 per ton CO₂ equivalents removed. The cost effectiveness of reduction of the emissions of hydro fluoro carbons (HFCs) is about NLG 25 per ton. The costs of the implementation of sustainable energy sources (solar, wind, biomass) range from NLG 100 to 1000 per ton.

Recent studies show that the planned measures are probably not sufficient to meet the targets set for 2010. This calls for the development of new technologies that help to reach the goal of 6% reduction of greenhouse gases in 2010.

1.2 N₂O abatement in the nitric acid industry

Total N₂O emission of the nitric acid plants in the Netherlands is about 8.5 Mton CO₂ equivalents, forming one of the largest contributions to the total N₂O emission in the Netherlands. There are only 7 nitric acid plants in the Netherlands, owned by 3 companies (DSM, Hydro Agri and Kemira). The large N₂O – and thus CO₂ – reduction potential combined with the small number of sources make N₂O abatement in the nitric acid industry a very attractive means to meet the targets set in the Kyoto agreements. However, measures aimed at the nitric acid industry have not been issued, because no mature technology to reduce N₂O emissions exists as yet.

The direct catalytic decomposition of nitrous oxide at low temperature (about 300°C) would be a very attractive option for N₂O abatement. Although much research is conducted in this field, no catalyst has yet been found that works at low temperatures in the gas composition of a nitric acid plant (i.e. in presence of NO_x, oxygen and water, which is especially detrimental). The direct decomposition of N₂O is currently only a serious option for those nitric acid plants with an off-gas temperature upstream the expander of the order of 450°C or higher.

At lower temperatures selective catalytic reduction (SCR) of nitrous oxide would be the technology of choice. It can be used in nitric acid plants with an off-gas temperature well below 450°C as a process-integrated technology upstream the expander, or as an end-of-pipe technology downstream the expander. In the latter case, the heat generated by the reaction can be used to preheat the off gases to the required reactor-inlet temperature (about 300°C).

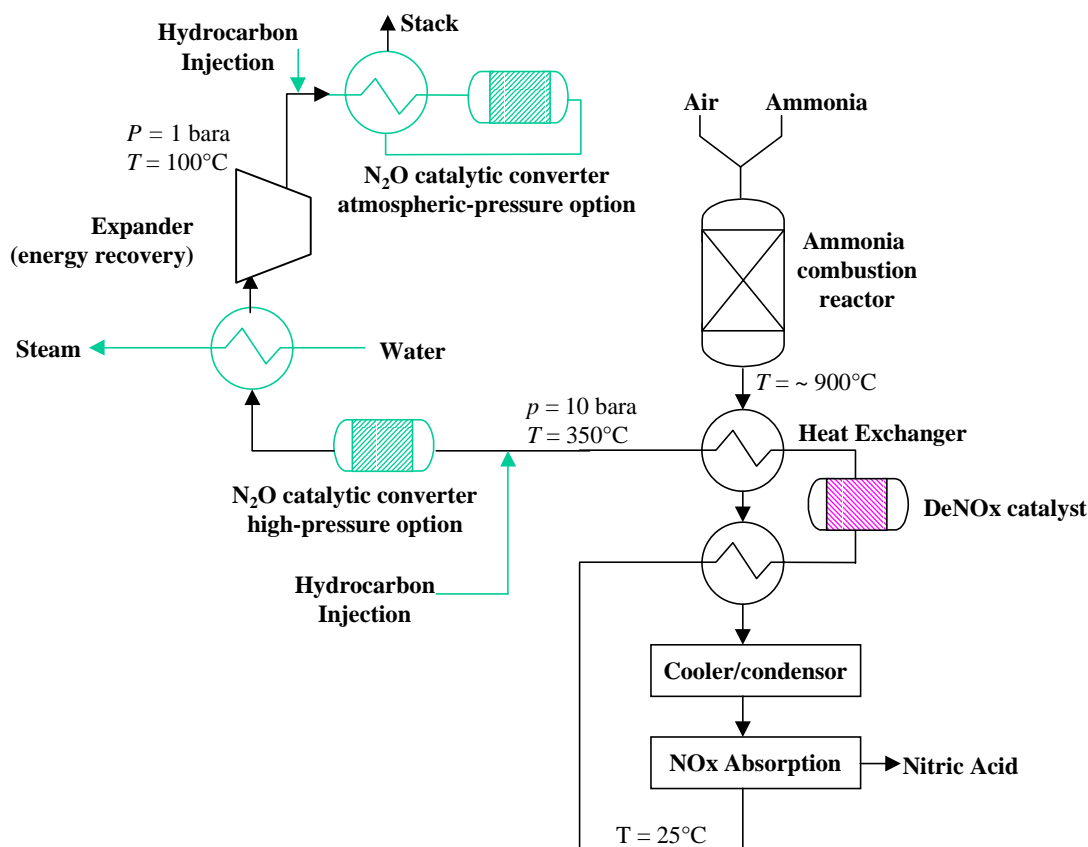


Figure 1: Schematic representation of a nitric acid plant with N₂O abatement system installed upstream the expander.

A system for N₂O abatement can be installed in two places in a nitric acid plant (see Figure 1):

- As an end-of-pipe technique downstream the expander, where the pressure is atmospheric and the temperature of the gases is in the range 100 – 200°C (see atmospheric-pressure option in Figure 1).
- As a process-integrated configuration upstream the expander, where the pressure is around 10 bara and the temperature is 250 – 500°C, depending on the specific plant set-up (see high-pressure option in Figure 1).

The average N₂O concentration in the off gases is 1500 ppmv. Next to nitrous oxide, also NO_x (200 ppmv), water (0.5 vol%) and oxygen (2.5 vol%) are present.

1.3 Aim of this study

ECN has developed a catalyst for the selective catalytic reduction of N₂O using propane as the reductant. The current study aimed at determining the technical and economic feasibility of the use of this catalyst in the nitric acid industry.

Specific aims were:

- To assess the technical feasibility by testing the ECN catalyst in a gas mixture representative for the off gases of a nitric acid plant at both atmospheric and higher pressures.
- To make a conceptual design of a catalytic reactor and an overall process for SCR of N₂O with LPG in the nitric acid industry – both upstream and downstream the expander – based on the catalytic tests.
- To calculate the investment and operational costs and the cost effectiveness (in NLG per ton CO₂ equivalents removed) of the N₂O abatement installation, including its implications on the nitric acid production process.

2. TECHNICAL ASSESSMENT

The catalytic tests were performed by ECN in a test facility using a feed of gases in a composition representative for a nitric acid plant. The results are reported below and presented in detail in report no. ECN-99--CX-137.

In the direct decomposition of nitrous oxide (in the absence of propane) the ECN catalyst showed 90% N₂O conversion at 450°C. At lower temperatures N₂O destruction is achieved by addition of propane in a roughly unimolar ratio to N₂O. Propane acts by reacting directly with N₂O.

2.1 Performance at atmospheric pressure

- The catalyst is active in the reduction of N₂O with propane (molar ratio = 1) from 300°C upward.
- N₂O conversion is above 90% at an average reactor temperature of 350°C.
- Increasing the space velocity from 13,000 to 30,000 h⁻¹ has only a limited negative effect on the conversion of N₂O.
- At a space velocity of 3,000 h⁻¹ emission of unreacted propane is about 100 ppmv and output of by-product CO is below 10 ppmv (see Figure 2).
- The catalyst is also active in the destruction of nitrogen oxides: at 350°C about 50% of the NO_x are removed.

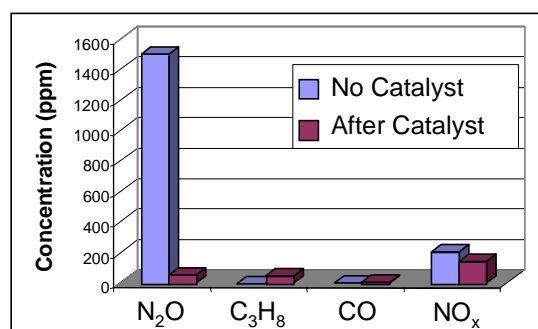


Figure 2: The use of the developed catalyst reduces the N₂O emissions drastically.
 $p = 1$ bara, $T = 350^\circ\text{C}$.

2.2 Performance at higher pressures

- Raising the pressure improves the conversion of N₂O.
- At higher pressures the propane/N₂O molar ratio used has been increased to 1.27 because propane conversion becomes too fast relative to the conversion of N₂O.
- At 5 bara the conversion of N₂O is over 95% at an average reactor temperature of 350°C.
- Propane slip and CO emission are suppressed strongly at higher pressures compared to atmospheric pressure; NO_x destruction activity remains unaltered.
- Conversion of N₂O remains higher than 90% at 350°C when space velocity is increased up to 45,000 h⁻¹.

3. ECONOMIC ASSESSMENT

The conceptual process design and economic evaluation – based on a nitric acid plant with a capacity of 200,000 Nm³ per hour – has been carried out by Stork Engineering Consultancy B.V. and is reported in report no. 63343-0301, issue 2, dated 28.01.2000.

For the purpose of the feasibility study LPG (liquefied petroleum gas, a mixture of propane and butane) has been used as a reductant. This has no implications on the N₂O removal efficiency.

3.1 N₂O destruction downstream the expander

- The costs of N₂O removal downstream the expander are NLG 5.– per ton CO₂ equivalents removed.
- Calculations are based on catalyst performance data at atmospheric pressure, a propane/N₂O molar ratio of 1, and a space velocity of 19,500 h⁻¹.
- The heat produced by the reaction ($\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$) is used to preheat the off gas to a reactor inlet temperature of 305°C. At adiabatic conditions the N₂O destruction efficiency is 90%.
- The total investment costs for this end-of-pipe configuration are about NLG 10 million.
- The contribution of the reductant (LPG) costs to the total annual costs is around 70%.

3.2 N₂O destruction upstream the expander

- The costs of N₂O removal upstream the expander range from NLG 5.– per ton CO₂ equivalents removed (low complexity for process integration) to NLG 6.50 per ton (high complexity).
- The total investment costs for this process-integrated configuration depend on the complexity for integration. For a plant with limited available space for the N₂O abatement system a retrofit factor of 3 has been used, which yields about NLG 20 million total investment costs. For a plant with better access (retrofit factor = 1.5) the total investment costs are NLG 10 million.
- Calculations are based on catalyst performance data at 4 bara, a propane/N₂O molar ratio of 1.27, and a space velocity of 45,000 h⁻¹.
- The heat produced by the reaction ($\Delta T = 130^{\circ}\text{C}$) is dissipated in a tail gas cooler and used to produce steam.
- For the high-pressure option the costs of LPG contribute largely to the annual costs (55 – 80%). Based on the extrapolation of catalytic tests at lower pressures, it is assumed that the results at 5 bara are representative for those at 10 bara.
- The heat released by the reaction is removed in a tail gas cooler, under production of steam.
- The use of LPG is the major contributor to the annual costs (55 – 80%).

4. GENERAL CONCLUSIONS

- The catalyst developed by ECN is over 90% effective at a temperature of 350°C and up in propane-assisted destruction of N₂O under the conditions of a nitric acid plant, both at atmospheric and at higher pressure.
- Implementation of either the atmospheric or the high-pressure option is cost effective (ranging from NLG 5.– to 6.50 per ton CO₂ equivalents removed) in comparison with other possible measures to reduce greenhouse gas emissions (usually more than NLG 25.– per ton).
- For an entire nitric acid plant (total flow 200,000 Nm³/h, operating hours 8,000 h/year) the total annual costs related to N₂O abatement range from NLG 6.5 to 8.5 million.
- The costs of propane/LPG constitute a major part of the total annual costs. LPG or propane are generally not available on site, which entails the costs of transport and storage.
- The set-up of the N₂O destruction technology resembles installations for removal of NO_x and VOC. This will accelerate the process of scaling-up from a lab scale test unit to a pilot plant test facility.
- As long as direct decomposition is not available for low-temperature abatement of nitrous oxide, the system designed for selective catalytic reduction of N₂O is considered as currently the most promising technique.

- In those nitric acid plants that have a high temperature window (425°C and up), direct decomposition of N₂O using the ECN catalyst is probably a more cost-effective alternative.
- Adoption of a system of emission trading for greenhouse gases by the Dutch government would be an important financial impetus for the nitric acid industry to implement N₂O abatement measures.

5. FUTURE

The choice of a system for N₂O abatement may depend on the set-up of a specific nitric acid plant. Factors such as the temperature upstream the expander, the complexity for process integration and the availability of reductants such as propane or natural gas must be considered. Direct catalytic decomposition of N₂O seems an attractive option, because the costs of the reductant are avoided (55 – 80% of the total annual costs). However, direct decomposition seems only feasible for plants with an off-gas temperature around 450°C in front of the expander. The technical and economic feasibility for this option will be explored in detail in a subsequent project, which will be finalized in summer 2000.

For plants with a lower available off-gas temperature window or plants with only limited space upstream the expander, propane-assisted N₂O destruction has been shown to be technically and economically feasible.

Lowering the costs of the reductant can further improve the cost effectiveness of this SCR technology importantly. To this end methane will be tested as a alternative reductant. Methane is always readily available on site in the form of natural gas.

Most nitric acid plants in the Netherlands have no DeNO_x installation as yet. Simultaneous removal of NO_x and N₂O in one reactor using hydrocarbon-assisted selective catalytic reduction can lower the threshold for the industry to implement both important environmental measures at the same time. Development of a reactor concept combining the N₂O abatement catalyst and a catalyst for NO_x destruction will start this spring at ECN.

Before implementation of the N₂O destruction technology is possible, scale up to a pilot plant (e.g. 5% of full scale) is required to test performance of the ECN catalyst under realistic conditions during long run tests. The pilot plant should be fed by a side stream of the real off gases of a nitric acid plant. Discussions have started with industrial parties that must assist in bringing the N₂O removal technology to the market.