

Protocol 0055 Salpeterzuur
t.b.v. NIR 2010
uitgave maart 2010

2B2 N₂O-Emissie bij salpeterzuurproductie



Voorwoord

Onder het Kyoto Protocol is Nederland verplicht om een nationaal systeem op te zetten en te onderhouden voor de monitoring van broeikasgassen. Een van de elementen hierin is een transparante en controleerbare beschrijving van de methoden en processen, die daarbij gehanteerd worden. De methoden moeten daarbij voldoen aan de internationale richtlijnen, welke zijn vastgesteld door de Verenigde Naties (UN) en de Europese Unie (EU).

In Nederland wordt aan deze eisen onder meer invulling gegeven in de vorm van Monitoring Protocollen, waarin de methoden en werkprocessen zijn beschreven voor de vaststelling van emissies en de hoeveelheid vastlegging (sinks) van broeikasgassen. Er zijn protocollen voor ongeveer 40 verschillende bronnen of sinks van broeikasgassen. Dit document beschrijft het protocol voor een van deze bronnen of sinks.

De protocollen zijn opgesteld in een nauw samenwerkingsverband tussen experts vanuit diverse sectoren van de Nederlandse samenleving. Met name de experts van de Emissieregistratie (ER) zijn hier bij betrokken. De ER is een samenwerkingsverband van onder meer CBS, WUR, RIVM en PBL. Tot 31 december 2009 werd dit gecoördineerd door het Planbureau voor de Leefomgeving; per 1 januari 2010 is de coördinatie overgegaan naar RIVM. Aan de protocollen is verder bijgedragen door Agentschap NL, het Ministerie van Landbouw, Natuur & Voedselkwaliteit en het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu (VROM).



Agentschap NL
Ministerie van Economische Zaken



Inhoudsopgave

1	SCOPE EN BELANG VAN EMISSIEBRONNEN/ACTIVITEITEN	4
1.1	OMSCHRIJVING EMISSIEBRONNEN/ACTIVITEITEN	4
1.2	BELANG EN INVLOEDSFACTOREN	4
1.2.1	<i>Bijdrage aan de totale nationale emissie</i>	<i>4</i>
1.2.2	<i>Relevante factoren van invloed op de emissie.....</i>	<i>4</i>
2	METHODIEK, EMISSIEFACTOREN EN ACTIVITEITENDATA	5
2.1	BEREKENINGSMETHODIEK	5
2.2	EMISSIEFACTOREN.....	6
2.3	RELEVANTE ACTIVITEITENDATA.....	7
3	WERKPROCESSEN.....	7
4	KWALITEIT EN VERIFICATIE.....	8
4.1	ONZEKERHEIDSINSCHATTING	8
4.2	KWALITEITSBEWAKING EN BORGING	9
4.3	VERIFICATIE	9
4.4	VERBETERPUNTEN T.A.V. HUIDIGE BEREKENINGSMETHODE	10
4.4.1	<i>Historie</i>	<i>10</i>
4.4.2	<i>Toekomstige ontwikkelingen.....</i>	<i>10</i>
5	OVERIGE ASPECTEN	10
5.1	PUNTBRONCRITERIA	10
5.2	STOFPROFIELEN	10
5.3	REGIONALISERING	10
5.4	TUJDGEBONDEN VARIATIES IN BRONSTERKTE.....	10
6	REFERENTIES EN AANVULLENDE INFORMATIE.....	10
6.1	REFERENTIES	10
6.2	AANVULLENDE INFORMATIE.....	11



Protocol 2B2:

N₂O-Emissie bij salpeterzuurproductie

IPCC Categorie:	2B2
NFR Code:	n.v.t.
NOSE Code:	n.v.t.
NACE Code 2008	2015 en 201499

1 Scope en belang van emissiebronnen/activiteiten

1.1 Omschrijving emissiebronnen/activiteiten

Dit protocol geeft een beschrijving van de methodiek en de werkprocessen voor de bepaling van de emissie van lachgas (N₂O) die vrijkomt bij de industriële productie van salpeterzuur in Nederland (IPCC-categorie 2B2). Het betreft SBI-codes 2015 (twee productielocaties) en 201499 (één productielocatie).

Een belangrijke andere industriële bron van N₂O-emissie in Nederland is de productie van caprolactam. De monitoring hiervan wordt in een apart protocol beschreven.

In Nederland wordt salpeterzuur geproduceerd ten behoeve van de productie van kunstmest (bijv. KalkAmmonSalpeter). De productie heeft tot en met 2000 plaatsgevonden door drie verschillende bedrijven in zeven verschillende fabrieken in Nederland. In 2000 heeft een van de bedrijven de productie gestaakt en resten er nog twee bedrijven met zes fabrieken op drie productielocaties. Deze emissiebronnen dekken volledig (=100%) de emissie van N₂O door de salpeterzuurindustrie in Nederland.

De productie van salpeterzuur begint met de omzetting (verbranding) van ammoniak (NH₃) met lucht naar stikstofmonoxide (NO), onder invloed van een platina katalysator. Hierna volgt een verdere oxidatie naar stikstofdioxide (NO₂) en absorptie in water, waarbij salpeterzuur (HNO₃) wordt gevormd. N₂O ontstaat als ongewenst bijproduct bij de katalytische oxidatie van ammoniak met zuurstof. De hoeveelheid N₂O die wordt gevormd, is voornamelijk afhankelijk van de temperatuur en de verblijftijd in de reactor, omdat N₂O onstabiel is bij hoge temperaturen (850 – 950 °C). Bij de meeste salpeterzuurfabrieken worden de procesgassen na de verbranding gekoeld, met terugwinning van de daarbij vrijkomende warmte. De verblijftijd bij hoge temperatuur (850-950 °C) is daarbij relatief kort. (Infomil, Novem, 2001) Doordat de reactiviteit van de platinanetten afneemt in de loop van een campagne fluctueert de hoeveelheid N₂O die wordt gevormd. In het begin zijn de platinanetten zeer actief (weinig N₂O gevormd), daarna wordt dit minder (hoeveelheid N₂O neemt toe) en dienen de netten te worden gewisseld (productiestop).

1.2 Belang en invloedsfactoren

1.2.1 Bijdrage aan de totale nationale emissie

De N₂O-emissie die vrijkomt bij de industriële productie van salpeterzuur in Nederland levert een bijdrage van enkele procenten aan de totale Nederlandse broeikasgasemissies (CO₂-equivalenten).

1.2.2 Relevante factoren van invloed op de emissie

In theorie zijn verschillende maatregelen mogelijk om de hoeveelheid N₂O die wordt gevormd als ongewenst nevenproduct te beperken:



- 1) Primaire maatregelen: maatregelen die de vorming van N₂O tijdens de katalytische omzetting beperken, zoals:
 - a) het optimaliseren van conventionele op platina gebaseerde katalysatoren, of
 - b) het gebruik van alternatieve katalysatoren.
- 2) Secundaire maatregelen: dit zijn maatregelen die getroffen kunnen worden in de procesgasstroom
 - a) afkomstig van de oxidatiekatalysator tot aan de absorptietoren, zoals:
 - b) thermische decompositie van N₂O door vergroting van de reactiekamer, of
- 3) katalytische ontleding van N₂O bij hoge temperaturen (850 - 900°C).
Tertiaire maatregelen: maatregelen die getroffen kunnen worden tussen de absorptietoren en de expansieturbine, zoals:
 - a) katalytische ontleding van N₂O bij temperaturen in de range van 400-450 °C, of
 - b) selectieve katalytische reductie (SCR) van N₂O met propaan of methaan als reagens, eventueel gecombineerd met de reductie van NO_x, of
 - c) niet selectieve katalytische reductie (NSCR) van NO_x (met gelijktijdige N₂O-reductie).
- 4) End of pipe maatregelen (nageschakelde technieken). De onder 3 beschreven technieken (vooral a en b) kunnen ook na de expansieturbine worden geplaatst.

Met de meeste van deze technologieën kan een hoge reductie worden bewerkstelligd (ca. 80-90%), met uitzondering van 1a, hiervan is het rendement ca. 30%. (Infomil, Novem, 2001)

Veel van genoemde maatregelen zijn nog in ontwikkeling en derhalve nog niet beschikbaar op commerciële schaal. Eén van de bedrijven heeft nog geen maatregelen getroffen in Nederland. Het concern is echter wel bezig met het ontwikkelen en demonstreren van technologieën om de uitstoot van N₂O te beperken. Een ander bedrijf heeft in het jaar 2000 haar op platina gebaseerde katalysatornetten geoptimaliseerd en is ook bezig met het ontwikkelen van technologieën om de uitstoot van N₂O te beperken. De fabriek, waarvan in 2000 de productie is gestaakt, beschikte over een NSCR.

2 Methodiek, emissiefactoren en activiteitendata

2.1 Berekeningsmethodiek

De wijze waarop de emissie van N₂O door de salpeterzuurindustrie in Nederland wordt berekend, is gebaseerd op onderstaande formule:

$$N_2O \text{ emissie [kg/jaar]} = \text{Specifieke Emissiefactor [kg N}_2\text{O/ton salpeterzuur]} * \text{Productie [ton salpeterzuur/jaar]} * [1 - (N_2O \text{ Destructiefactor} * \text{Bedrijfstijdfactor})]$$

De productie van salpeterzuur wordt uitgedrukt in ton HNO₃ 100%.

Bovenstaande formule wordt per installatie toegepast. Daarbij wordt gebruik gemaakt van installatiespecifieke meetgegevens. De som van de emissies van de verschillende installaties is het nationale totaal aan N₂O-emissie van de salpeterzuurindustrie.

Hierbij wordt aangetekend dat bovenstaande berekening is gebaseerd op meetgegevens van de (gereinigde) uitgaande afgasstroom. Daarom wordt het effect van N₂O-emissiereducerende maatregelen, alsmede de bedrijfstijdfactor, meegenomen in de specifieke emissiefactor van N₂O. Gegevens die betrekking heb-



ben op de efficiëntie van N₂O-emissiereducerende maatregelen worden derhalve niet gebruikt in de berekening, maar wel ter informatie gebruikt. Bovenstaande formule kan hiermee worden vereenvoudigd tot:

$$N_2O \text{ emissie [kg/jaar]} = \text{Specifieke Emissiefactor [kg N}_2\text{O/ton salpeterzuur]} * \text{Productie [ton salpeterzuur/jaar]}$$

Dit is conform de gewenste methode voor N₂O emissie van salpeterzuurproductie volgens box 4, zoals beschreven in de IPCC GPG § 3.2.1 (IPCC, 2001, p. 3.31 e.v.). Er wordt gebruik gemaakt van installatiespecifieke emissiefactoren.

2.2 Emissiefactoren

De specifieke emissiefactor per installatie wordt door de producent vastgesteld door vermenigvuldiging van de volgende elementen (afgezien van eventuele omrekeningsfactoren):

- Concentratie N₂O in het afgas van de installatie [mg N₂O/Nm³];
- Specifieke debietfactor [Nm³/ton salpeterzuur].

De specifieke emissiefactor wordt als volgt berekend:

$$EF_{\text{specifiek}} = C_{N_2O} * F_{p \rightarrow a} * F_{v \rightarrow m}$$

C_{N_2O} : gemiddelde N₂O emissie in het afgas (ppm)

$F_{p \rightarrow a}$: omrekenfactor van salpeterzuurproductie naar afgasdebiet (Nm³/ton zuur)

$F_{v \rightarrow m}$: omrekenfactor van volume naar massa (ton/Nm³ gas)

De jaarlijkse N₂O emissie kan vervolgens worden berekend door de specifieke emissiefactor te vermenigvuldigen met de jaarlijkse salpeterzuurproductie. Een voorbeeldberekening is opgenomen in bijlage 1.

De specifieke emissiefactor is installatiespecifiek en vertrouwelijk. De wijze waarop deze is bepaald wordt in een rapportage door de producent vastgelegd en gearhiveerd.

De concentratie N₂O in het afgas van de installatie stijgt gedurende een normale campagne (periode tussen vervanging van platinanetten). Om de concentratie N₂O in het afgas vast te stellen wordt tijdens een normale campagne (tussen vervanging van platinanetten) om de twee à drie weken een concentratiemeting uitgevoerd in de afgasstroom van de installatie. Per campagne worden minimaal tien concentratiemetingen verkregen, gelijkmatig verdeeld over de looptijd van de campagne. Uit de trendlijn wordt de gemiddelde concentratie vastgesteld gedurende de campagne.

Bij wijzigingen in de installatie of in de procescondities die van belang zijn voor N₂O-emissies wordt de emissiefactor opnieuw vastgesteld. Dit is van belang om de emissiereductie door maatregelen te onderbouwen. Factoren die de emissiefactor kunnen beïnvloeden zijn vooral:

- Wijzigingen in de reactietemperatuur
- Wijzigingen in het type en structuur van de ammoniak oxidatiekatalysator
- Wijziging van het NH₃-gehalte in de inputmix
- Installatie van specifieke reductiemaatregelen

Wijzigingen in de doorzet hebben geen invloed op de specifieke emissiefactor.



Beschikbaarheid van meetgegevens

De sector heeft in het kader van de werkgroep N₂O salpeterzuur van het ROB aangegeven dat meetgegevens van N₂O beschikbaar gesteld kunnen worden aan ENINA om de internationale rapportages over broeikasgassen te verbeteren. Meetgegevens zijn beschikbaar vanaf medio jaren negentig (met beperkte nauwkeurigheid). De emissiegegevens van de bedrijven van voor die tijd berusten op schattingen op basis van de productieomvang.

Als referentiejaar geldt voor de salpeterzuurindustrie 1990. Voor het verkrijgen van een consistente reeks vanaf 1990 tot 1995 kan dus geen gebruik worden gemaakt van meetgegevens. Omdat de variatie vooral in de productieomvang zit en niet in de technologie (laatste 10 jaar geen wijzigingen van belang) zijn de emissies tot het referentiejaar berekend door extrapolatie van gegevens.

2.3 Relevante activiteitendata

N.v.t.

3 Werkprocessen

Proces voor raming (t-1)

Indien op een bepaald moment voorlopige cijfers nodig zijn wordt het onderstaande proces gevolgd om tot een raming van t-1 te komen. De voorlopige data van de werkveldtrekker zijn berekend door extrapolatie van de cijfers van het voorgaande jaar op basis van prognoses in de ontwikkelingen in de belangrijkste activiteitendata (afkomstig uit CBS- of andere statistieken).

INPUT	PROCES	OUTPUT	WIE
Voorlopige data werkveldtrekker (t-1)	Opnemen t-1 gegevens in Emissieregistratiedatabase	ER-db met (t-1) data	Werkveldtrekker
ER-db met (t-1) data	Controle emissiecijfers: vergelijking met vorige jaren (trend) eventueel aanpassen en documenteren van het geheel	ER-db (t-1) met eventueel aangepaste cijfers	Taakgroep

Proces voor definitieve vaststelling (t-2)

De definitieve emissiecijfers (zoals beschreven in dit protocol) worden berekend volgens het onderstaande proces.

INPUT	PROCES	OUTPUT	WIE
Binnen bedrijf vastgestelde emissiecijfers	Rapporteren in MJV	MJV	Bedrijven
MJV's	Valideren MJV	Gevalideerd MJV	Bevoegd Gezag (Provincie)
Gevalideerd MJV	Opnemen in bestand FOI	Bestand FOI	FOI



INPUT

Bestand FOI

PROCES

Controle emissiecijfers:
vergelijking MJVs met MJVs uit
voorgaande jaren (trend)
Bij niet onderbouwde afwijkingen in
tekst MJV contact met Provincie
en/of Bedrijf opnemen →
emissiecijfer eventueel aanpassen
en documenteren van het
geheel.

OUTPUT

Definitieve data
werkveldtrekker (t-2)

WIE

Werkveldtrekker

Definitieve data
werkveldtrekker (t-2)

Opnemen t-2 gegevens in
Emissieregistratiedatabase

ER-db met (t-2) data

Werkveldtrekker

ER-db met (t-2) data

Controle en trendanalyse lucht-
emissies: afwijkingen verklaren of
cijfers aanpassen

Definitief vastgestelde
emissiecijfers t-2

Taakgroepen en
PBL-
deskundigen

Aanleveren gegevens via MJV

De bedrijven rapporteren de emissies per fabriek als onderdeel van hun milieujarverslag (MJV), met onderscheid in vertrouwelijke gegevens en openbare gegevens. Dit wordt uiterlijk 1 april van het jaar volgend op het rapportagejaar ingediend bij het bevoegd gezag voor de betreffende vestiging.

Per bedrijf worden de gebruikte methoden, (meet)resultaten en -frequenties, calibratierecords, de karakteristieken en eventueel de efficiency van de gebruikte technologieën voor N₂O-reductie, en andere belangrijke aannames of gegevens bijgehouden en vastgelegd. Bedrijven kunnen ook een onderbouwde inschatting maken van de betrouwbaarheid van de gegevens als hier reden voor is, bijvoorbeeld bij afwijkingen. Vertrouwelijke gegevens over gebruikte technologie worden binnen het bedrijf vastgelegd en bijgehouden. Deze gegevens zijn volgens procedure in te zien door bevoegd gezag/ ENINA / reviewteams.

4 Onzekerheid en kwaliteit

4.1 Onzekerheidsinschatting

Jaarlijks wordt voor submittie van de NIR door de ER een Tier 1 onzekerheidsanalyse uitgevoerd op de broeikasgasinventarisatie volgens de IPCC richtlijnen. De gebruikte aannames en resultaten worden beschreven in een achtergrondrapport bij het National Inventory Report (NIR). In aanvulling hierop worden, voorzover opgenomen in het QA/QC programma voor de betreffende periode, regelmatig in specifieke situaties extra analyses uitgevoerd, waaronder eventuele actualisering van Tier 2 onzekerhedenanalyses. In 2006 is de Tier 2 onzekerheidsanalyse geactualiseerd. Deze analyse toonde aan dat de Tier 1 onzekerheidsanalyse voldoende betrouwbaar is en dat de Tier 2 onzekerheidsanalyse slechts met een tussenpoos van ongeveer 5 jaar hoeft te worden uitgevoerd, tenzij een grote verandering bij een belangrijke bron aanleiding geeft tot een eerdere actualisatie.

Bronspecifieke onzekerheid

De onzekerheidsinschatting_{-totaal} betreft de wortel van de optelsom van onzekerheid in de gebruikte databronnen (AD_{onz}) in het kwadraat en de onzekerheid van de emissiefactor (EF_{onz}) in het kwadraat. De grootte van de totale onzekerheid wordt hierbij voornamelijk bepaald door de grootste AD- of EF-onzekerheid.



$$\text{Onzekerheidschatting}_{\text{totaal}} = \sqrt{EF_{\text{onz.}}^2 + AD_{\text{onz.}}^2}$$

De onzekerheidsschattingen ten aanzien van de gebruikte databronnen (AD) en emissiefactoren (EF) en totale onzekerheidsschatting is terug te vinden in onderstaande tabel.

IPCC	Categorie	Gas	AD _{onz.}	EF _{onz.}	Onzekerheid schatting _{totaal}
2B2	Salpeterzuur productie	N ₂ O	10	50	51

De onzekerheid in de N₂O-emissie uit salpeterzuur werd geschat op ongeveer 50%, als gevolg van een onzekerheid in de activiteitendata van 10% en 50% in de N₂O-emissiefactor. De onzekerheidsschattingen zijn gebaseerd op *expert judgements*, omdat er geen accurate informatie beschikbaar was voor het vaststellen van de onzekerheden in de emissies die door de producent van salpeterzuur zijn gerapporteerd.

4.2 Kwaliteitsbewaking en –borging (QA/QC)

De werkveldtrekkers van de ER checken:

1. of basisdata goed zijn gedocumenteerd en overgenomen (check op typfouten, gebruik van juiste eenheden en goede omrekening);
2. of de berekeningen juist zijn uitgevoerd;
3. of aannames consistent zijn, alsmede of specifieke parameters (zoals activiteiten data) consistent zijn gebruikt;
4. of complete en consistente datasets zijn aangeleverd.

Eventuele hieruit voortvloeiende acties worden bijgehouden op een ‘actielijst’. Alvorens de dataset wordt vastgesteld, wordt gecheckt of de relevante acties op deze lijst en de QC checks zijn afgehandeld. Vaststelling hiervan vindt plaats in de Werkgroep Emissie Monitoring (WEM), dan wel schriftelijk door een e-mail van de instituutvertegenwoordigers aan de projectleider ER bij PBL.

Bij het toevoegen van nieuwe data wordt door de werkveldtrekker een documentatiesheet ingevuld. Om efficiencyredenen geldt een ondergrens voor verplichte documentatie van wijzigingen van 5% op doelgroepniveau en 0,5% op niveau van het nationale totaal. Deze documentatiesheets vormen een onderdeel van de trendanalyse en van de uiteindelijke vaststelling van de dataset.

De werkveldtrekkers van de ER communiceren per e-mail over deze QC-checks, resultaten en acties. Zij sturen daarvan een afschrift aan de secretaris van de ER, die een logboek bijhoudt en deze e-mails bundelt in een “actielijst”. Daarmee wordt expliciet gemaakt dat de benodigde checks en correcties zijn uitgevoerd.

4.3 Verificatie

Om de kwaliteit van de emissiecijfers voor de bronnen in dit protocol te checken worden algemene QA/QC-procedures gevolgd in lijn met de IPCC guidelines. Deze zijn nader beschreven in het QAQC programma voor het National System en de jaarlijkse werkplannen van de Emissieregistratie.

- Sectorspecifieke QC

Voor de bronnen in dit protocol worden daarnaast geen aanvullende specifieke verificatieprocedures uitgevoerd.



4.4 Verbeterpunten t.a.v. huidige berekeningsmethode

4.4.1 Historie

In bijlage 2 is beschreven hoe tot en met 2000 emissiecijfers zijn berekend.

In bijlage 3 is een werkblad opgenomen voor de bedrijven. Na een succesvolle pilot in 2005 is het werkblad toegevoegd aan het overheidsdeel van het Milieujaarverslag (MJV). Het werkblad bleek goed bruikbaar te zijn voor de validatie van het Milieujaarverslag door het bevoegd gezag en voor de bepaling van de jaaremmissies door het Milieu- en Natuurplanbureau. Wat betreft de te volgen werkwijze is besloten dat de bedrijven het ingevulde formulier voor hun eigen administratie bewaren en beschikbaar stellen als bevoegd gezag of een reviewer hier naar vraagt.

4.4.2 Toekomstige ontwikkelingen.

Op dit moment zijn er geen eenduidige gegevens over de onzekerheid van de berekeningsmethode. De onzekerheid zal nog nader onderbouwd worden.

5 Overige aspecten

5.1 Puntbroncriteria

N.v.t.

5.2 Stofprofielen

N.v.t.

5.3 Regionalisering

N.v.t.

5.4 Tijdgebonden variaties in bronsterkte

De concentratie N₂O in het afgas van de installatie stijgt gedurende een normale campagne (periode tussen vervanging van platinanetten). Zie ook paragraaf 2.2.

6 Referenties en aanvullende informatie

6.1 Referenties

Infomil en Novem, Reduction of nitrous oxide (N₂O) in the nitric acid industry, Den Haag/Utrecht, the Netherlands, october 2001.

IPCC, 1997: Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Emission Inventories, Three volumes: Reference Manual, Reporting Guidelines and Workbook. IPCC/OECD/IEA. IPCC WG1 Technical Support Unit, Hadley Centre, Meteorological Office, Bracknell, UK



IPCC, 2001: Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, IPCC-TSU NGGIP, Japan

Mertens, P.R, Munnichs, N. Aanzet tot N₂O meetprotocol; memo d.d. 17 mei 2001.

Olivier J.G.J., L.J. Brandes and R.A.B. te Molder, 2009 (in print) Uncertainty in the Netherlands' greenhouse gas emissions inventory: Estimate of annual and trend uncertainty for Dutch sources of greenhouse gas emissions using the IPCC Tier 1 approach, PBL-Report 500080013, Bilthoven

UNFCCC, 2004, Guidelines for the preparation of national communications by Parties included in Annex I to the convention, Part I: UNFCCC reporting guidelines on annual inventories, UNFCCC/SBSTA/2004/8, 3 september 2004

6.2 Aanvullende informatie

Bijlagen:

- 1) Aanzet tot N₂O meetprotocol bedrijven; memo d.d. 17 mei 2001
- 2) Beschrijving wijze van monitoren tot en met 2000
- 3) Werkblad bedrijven



MEMO

Aan : J. van Damme; Th. Huurdeman

Van : P.R. Mertens, N. Munnichs

Datum : 17 mei 2001

Betreft : Aanzet tot N₂O meetprotocol

Cc : R. Coster

Enige tijd geleden is in de werkgroep N₂O salpeterzuurindustrie afgesproken dat wij met een voorzet zouden komen op welke wijze de N₂O emissie vanuit een salpeterzuurfabriek het beste kan worden vastgesteld.

In de discussie die er toen is gevoerd heeft de salpeterzuurindustrie aangegeven dat zij de vaststelling van die emissie, door de bepaling van de N₂O-concentratie in het afgas om deze vervolgens met het debiet te vermenigvuldigen, ongewenst zouden vinden. Er werd de voorkeur uitgesproken om voor de betreffende installatie een bepaling uit te voeren van de N₂O-emissie per ton geproduceerde salpeterzuur (in tonnen N). Door vermenigvuldiging van deze installatie gebonden parameter met de geproduceerde tonnen salpeterzuur kan dan de N₂O emissie worden vastgesteld.

De uitgesproken voorkeur was gebaseerd op de overwegingen dat de nauwkeurigheid waarmee het afgasdebiet kan worden bepaald, aanzienlijk kleiner is dan die van de tonnen salpeterzuur. Op basis van discussies met zowel productie- als mede instrumentatie mensen kom ik tot de conclusie dat dit een orde kan zijn. De jaarproductie kan door materiaalbalansen met een nauwkeurigheid van 1% worden vastgesteld, terwijl de onnauwkeurigheid in het debiet, doordat dit altijd een momentopname in een turbulente gasstroom is, boven de 10% zal liggen.

Eén van de bedrijven heeft in haar beide salpeterzuurfabrieken een zeer uitgebreide dataset verzameld. Uit deze informatie blijkt, zoals ook verwacht, dat de N₂O-concentratie in het afgas redelijk lineair stijgt naarmate de katalysator langer in bedrijf is. Dit betekent dus dat, teneinde tot een betrouwbare bepaling van de emissiefactor van de betreffende fabriek te komen, er gedurende de een complete, maar vooral ook representatieve, productierun meerdere metingen dienen te worden gedaan. Uit de analyse van de beschikbare data kan worden geconcludeerd dat, teneinde een behoorlijke nauwkeurigheid te halen, er minimaal 7, maar bij voorkeur meer concentratie metingen tijdens een campagne worden uitgevoerd. Met behulp van een trendanalyse kan dan voor de betreffende productie installatie de gemiddelde N₂O emissie van die campagne met een nauwkeurigheid van beter dan ±5% worden bepaald.

De installatie parameter die men dan nog nodig heeft om deze representatieve N₂O concentratie naar een jaarlijkse N₂O emissie te vertalen, is de factor die de relatie aangeeft tussen de productie en het afgasdebiet. Voor een salpeterzuurfabriek op basis van het "dual pressure" concept is dit 3200 Nm³ per ton salpeterzuur (op basis van 100% concentratie). Deze parameter is afhankelijk van de conversie-efficiency van ammoniak en de hoeveelheid O₂ in het afgas. Onder normale omstandigheden heeft dit getal een nauwkeurigheid van beter dan 2%.



Rekenvoorbeeld

C_{N_2O} : (gemiddelde N_2O emissie); bedraagt voor deze installatie 1393 ppm

$F_{p \rightarrow a}$: (omrekenfactor van salpeterzuurproductie naar afgasdebiet) is 3165 Nm^3 /ton zuur

$F_{v \rightarrow m}$: (omrekenfactor van volume naar massa) is $1,964 \cdot 10^{-3}$ ton/ Nm^3 gas

P : de salpeterzuurproductie per jaar is 181.233 ton (100%)

De jaarlijkse N_2O -emissie kan vervolgens met de volgende formule worden berekend:

$$E_{N_2O} = C_{N_2O} * F_{p \rightarrow a} * F_{v \rightarrow m} * P = 1570 \text{ ton } N_2O$$



Bijlage 2 Beschrijving wijze van monitoren tot en met 2000

In Nederland is tot en met 2000 salpeterzuur geproduceerd door drie verschillende bedrijven. Eén van de bedrijven heeft in 1999 de productie in Pernis gestaakt en in 2000 de productie in Rozenburg, zodat er nu nog twee bedrijven resten met drie productielocaties en zes fabrieken. Bij het productieproces komt N₂O vrij. De hoeveelheid N₂O wordt bij alle drie met enige regelmaat gemeten¹. De N₂O-concentratie varieert naar de productieomstandigheden. De emissiebepalingen waren tot Kyoto (1997) vooral van belang voor de bedrijven zelf. Vanaf Kyoto (1997) is N₂O een belangrijk item in het Nederlandse en Europese klimaatbeleid en zijn deze bepalingen van groter belang voor externen. Tot op heden zijn de meetgegevens vrijwillig gerapporteerd in kader van Bedrijfs Milieu Plan (BMP) door één van de bedrijven en verplicht in kader van de milieuvergunning door één van de andere bedrijven. Het derde bedrijf rapporteert de N₂O-emissies op concernniveau en dus niet voor salpeterzuurproductie afzonderlijk.

De jaarlijkse N₂O-emissies werd daarom tot en met het jaar 2000 berekend binnen het systeem van de Nederlandse Emissieregistratie. Deze berekening is gebaseerd op geaggregeerde emissiefactoren en productievolumina van salpeterzuur (productieindex via CBS). De methode is als volgt:

$$\text{N}_2\text{O-emissie (kton)} = \text{emissiefactor (kg N}_2\text{O/ton HNO}_3) * \text{productie (kton HNO}_3) * 10^{-3}$$

Uit een onderzoek in 1995 in opdracht van VROM, waarbij N₂O-procesemissies zijn gemeten bij salpeterzuurfabrieken in Nederland, is gebleken dat de Nederlandse emissies van N₂O uit salpeterzuurfabrieken 24 tot 29 kton N₂O bedroeg. Op basis hiervan is de emissiefactor op 9,0 kg N₂O per ton salpeterzuur vastgesteld. Hierbij is ervan uitgegaan dat in Nederland geen nageschakelde NSCR-techniek (niet-selectief katalytische-reductietechniek) is toegepast (Spakman et al., 1997).

In het kader van de werkgroep N₂O salpeterzuur van het programma ROB (opgericht in augustus 2000) is geconcludeerd dat deze veronderstelling onjuist is, omdat bij één van de bedrijven wel een NSCR-techniek werd toegepast. Hierdoor is de N₂O-emissie door de salpeterzuurindustrie jarenlang te hoog bepaald in de Nederlandse Emissieregistratie.

Literatuurverwijzingen

- Spakman et al. 1997. Methode voor de berekening van broeikasgasemissies. VROM. Emissieregistratie 37. Den Haag.

¹ De hoeveelheid lachgas die wordt gevormd fluctueert omdat de reactiviteit van platinanetten afneemt in de loop van een campagne. In het begin zijn de platinanetten zeer actief (weinig lachgas gevormd) daarna wordt dit minder (hoeveelheid lachgas neemt toe) en dienen de netten te worden gewisseld (productiestop).



Bijlage 3 Werkblad bedrijven

(N.B.: Per installatie één werkblad invullen op te nemen in overheidsdeel van Milieujaarverslag)

1. Algemene gegevens

- | | |
|---------------------------------------|---|
| • <i>Broncategorie:</i> | N ₂ O bij salpeterzuur productie |
| • <i>Doelgroep ER-proces:</i> | Industrie |
| • <i>ER codes:</i> | RAPcode 8900903 SBI(2415 of 24142) |
| • <i>IPCC categorie:</i> | Table 2(l) Sectoral report for industrial processes B.
(Chemical industry 2. Nitric acid production) |
| • <i>IPCC methode:</i> | Box 4, IPCC Good Practice Guidance Chapter 3.2 |
| • <i>Andere emissierapportages:</i> | MJV |
| • <i>Geldigheidsperiode protocol:</i> | Vanaf 1 januari 2004, herbeoordeling uiterlijk in 2007 |
| • <i>Rapportagejaar :</i> | |

2. Gegevens ten behoeve van emissie monitoring

Installatiegegevens

Naam bedrijf	
Locatie installatie	
Contactpersoon	
Telefoonnummer	
e-mail	
Codering installatie	
Type installatie: <ul style="list-style-type: none">• Single pressure plant (Medium or High pressure)• Dual pressure plant (Medium/High or Atmospheric/Medium pressure)	

Emissiegegevens

Gegeven	waarde	Kwalificatie
Specifieke emissiefactor [kg N ₂ O/ton salpeterzuur]		Vertrouwelijk, niet openbaar (1)
Productie [ton salpeterzuur/jaar]		Vertrouwelijk, niet openbaar
Berekende jaaremissievracht aan N ₂ O [kg N ₂ O/jaar]		Openbaar
Reductiemaatregel (type bijvoorbeeld, NSCR, SCR, katalytische decompositie)		Vertrouwelijk, niet openbaar
Geschatte destructiefactor van de reductiemaatregel [%]		Vertrouwelijk, niet openbaar
Bedrijfstijdfactor van de reductiemaatregel [%] (percentage van de bedrijfstijd van de fabriek waarin de reductiemaatregel in bedrijf was)		Vertrouwelijk, niet openbaar



1) Verwijzing naar rapport waarin emissiefactor is bepaald en waar deze kan worden ingezien
(vertrouwelijk, niet openbaar):

.....
.....
.....
.....

2) Opgave van eventuele wijzigingen in de installatie die effect hebben op de emissie van N₂O
(vertrouwelijk, niet openbaar):

.....
.....