

**TNO-rapport**

**R 99/262**

**Bepalen van emissies (Thema Verspreiding)  
van raffinaderijen**

Datum	september 1999
Auteurs	Ir. D.C. Heslinga Ir. P.W.H.G. Coenen Ing. W.J. Jonker
Projectnummer	29167
Trefwoorden	
Bestemd voor	Ministerie van VROM Directie Lucht en Energie

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst. Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

## Samenvatting

In een studie<sup>1</sup> naar prioritering van het milieubeleid ten aanzien van de verspreiding van stoffen is vastgesteld dat voor een aantal stoffen landelijke of lokale overschrijdingen plaatsvinden van de normen voor immissie. Voor een deel worden deze overschrijdingen toegerekend aan de doelgroep raffinaderijen. Door de raffinaderijen wordt de basisinformatie, te weten de gegevens uit het bestand 'Emissieregistratie Individueel' aan de hand waarvan die overschrijdingen zijn bepaald, niet in alle gevallen erkend als de werkelijke geëmitteerde c.q. juiste emissie. Ten tweede is in het kader van de verplichting tot het maken van een milieujaarverslag (AMvB Milieueverslaglegging) duidelijkheid gewenst over het bepalen van emissies naar de lucht bij raffinaderijen.

Het doel van het onderhavige project, dat in opdracht van het Ministerie van VROM en in samenwerking met de Nederlandse raffinaderijen is uitgevoerd, is dus tweeledig:

- a) na te gaan of de emissiegegevens op basis waarvan de bovengenoemde overschrijdingen werden bepaald, juist zijn, en;
- b) de emissiefactoren en vaststellingsmethoden te bepalen voor de emissies van een aantal voor de doelgroepmonitoring relevante stoffen, geldig voor de Nederlandse situatie.

Om dit tweeledige doel te bereiken heeft TNO inzicht gegeven in de methodiek(en) die in het verleden voor het vaststellen van de emissies (in het kader van de Emissieregistratie) gebruikt werden en aangegeven op welke gegevens de methodiek gebaseerd was. In het kader van het onderzoek is een aantal malen overleg gevoerd met de raffinaderijen om te onderzoeken of de deze vaststellingmethode overeenkomt met de door de raffinaderijen opgestelde gegevensverzameling en -bewerking, en of verbeteringen in de methodiek mogelijk dan wel noodzakelijk worden geacht.

Het onderzoek is gericht op de emissies naar de lucht van volgende stoffen:

- Vluchtige organische stoffen met name: etheen, benzeen, toluen;
- PAK's
- H<sub>2</sub>S;
- Fluoride;
- Zware metalen;
- CO<sub>2</sub>.

De vluchtige organische stoffen treden op als procesemissie en als verbrandingsemissie.

## Bevindingen en conclusies

---

<sup>1</sup> Wesselink, L.G. en A. van de Bovenkamp: Emissiereductiepercentages voor prioritaire stoffen, RIVM, september 1997.

De totale emissie van VOS uit processen is bekend, maar de samenstelling (opsplitting naar individuele componenten) wordt meestal niet door de raffinaderijen gerapporteerd. Bovendien is de samenstelling van de geëmitteerde vluchtige koolwaterstoffen product/proces afhankelijk. De door raffinaderijen getroffen maatregelen hebben geleid tot een vermindering van de emissies van VOS uit processen en op- en overslag en mogelijk ook tot wijziging in de samenstelling van de emissies. Bij de raffinaderijen is informatie voorhanden voor het bepalen van de voor de eigen raffinaderij specifieke emissies. Zo zal in de toekomst het benzeengehalte in benzine afnemen en zal dus ook de emissie van benzeen uit op- en overslag van benzine dalen.

Nieuwe informatie met betrekking tot de emissies van benzeen, toluene en etheen uit de verbrandingsemissies is niet naar voren gekomen in dit project. Door de raffinaderijen werden in het verleden de emissies van koolwaterstoffen uit verbrandingsprocessen niet als zodanig gerapporteerd. Uit de door TNO beschikbaar gestelde informatie is naar voren gekomen dat rapportage via een profiel mogelijk is; bij de raffinaderijen bestaat twijfel over de juistheid van de tot op heden gehanteerde profielen.

Voor PAK's blijken aanzienlijke verschillen te bestaan tussen de in Emissieregistratie berekende emissies, die zijn gebaseerd op een standaard profiel op koolwaterstoffen uit verbrandingsprocessen, en door de raffinaderijen uitgevoerde emissiemetingen. De conclusie is dat alleen voor fenantreen een emissie boven de drempelwaarde uit de AMvB voor milieuverslaggeving verondersteld kan worden; deze kan op basis van de emissiefactor worden berekend. Voor de overige PAK's, zowel individuele als PAK's als totaal, liggen de emissies onder de drempelwaarde. Daaruit en uit de gemeten waarden kan de voorlopige conclusie worden getrokken dat de bijdrage van de raffinaderijen aan de overschrijdingen van de immissiewaarden waarschijnlijk te verwaarlozen zijn.

Uit de inventarisatie van de emissies en emissiebronnen en de werkwijze bij raffinaderijen ten aanzien van emissies van H<sub>2</sub>S en HF kan de conclusie getrokken worden dat de emissies van deze stoffen te laag zijn om verder in rapportages mee te nemen, mede in het licht van de drempelwaarde uit de AMvB voor rapportage.

Voor zware metalen in crude-residu is er een ordegrrootte overeenstemming tussen recent analytisch onderzoek en gegevens die zijn ontleend aan meetrapporten van de raffinaderijen.

Conclusie is dat:

- a) de emissies van zware metalen van de raffinaderijen berekend kunnen worden uit de gemeten concentraties zware metalen in ruwe olie en de voor het residu

- van de betrokken raffinaderij van toepassing zijnde “indikkingsfactor”,<sup>1</sup> berekend als jaargemiddelde;
- b) de emissies van Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn en As in het algemeen lager zijn dan de emissies die in het verleden door TNO zijn gerapporteerd, maar ook dat;
  - c) de emissies van Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn en As boven de voor de milieurapportage geldende drempelwaarde liggen.

In het onderzoek is voorts eenduidigheid verkregen over de hoogte van de CO<sub>2</sub> emissies en de wijze waarop de CO<sub>2</sub> emissies door de raffinaderijen bepaald worden aan de hand van de in het verleden vastgestelde emissiefactoren voor elk van de soorten ingezette brandstof. (zie paragraaf 4.5)

---

<sup>1</sup> Indikkingsfactor: de jaargemiddelde verhouding tussen de hoeveelheid ruwe olie die in de raffinaderij wordt verwerkt, en het uit de hoeveelheid ruwe olie verkregen residu dat voor ondervuring in de raffinaderij wordt gebruikt.  
Rekenvoorbeeld: Stel gemiddeld bedraagt het residu 20% van de in de raffinaderij verwerkte ruwe olie, dan is de indikkingsfactor 5.

## Inhoudsopgave

	Samenvatting .....	2
1.	Inleiding .....	6
2.	Het vaststellen en rapporteren van emissies .....	9
3.	Emissies per raffinaderij.....	11
4.	Wijze van bepalen van emissies voor negen stoffen.....	12
4.1	Koolwaterstoffen.....	12
4.2	H <sub>2</sub> S .....	15
4.3	Waterstoffluoride .....	16
4.4	Zware metalen.....	16
4.5	CO <sub>2</sub> .....	17
5.	Literatuur.....	19
5.	Verantwoording .....	20

### Bijlagen

1. Toelichting bij de TNO emissieregistratie
2. Emissiefactoren
3. Resultaat gesprekken met raffinaderijen
4. Evaluatie berekeningsgrondslagen
5. Stoffenlijst Raffinaderijen

## 1. Inleiding

In een studie naar prioritering van het milieubeleid ten aanzien van de verspreiding van stoffen is door het RIVM op basis van gegevens uit Emissieregistratie vastgesteld dat voor een aantal stoffen landelijke of locale overschrijdingen plaatsvinden van de normen voor immissie die in Nederland voor die stoffen gelden [1]. In die RIVM studie naar de emissiereductiepercentages voor prioritaire stoffen wordt een deel van de overschrijdingen toegekend aan de doelgroep raffinaderijen. Door de raffinaderijen wordt de basisinformatie, te weten de gegevens uit het TNO-ERI (Emissieregistratie Individueel) bestand aan de hand waarvan die overschrijdingen zijn bepaald, niet in alle gevallen erkend als de werkelijk geëmitteerde c.q. juiste emissie. Een tweede reden waarom dit project is gestart is de verplichting tot het maken van een milieujaarverslag (AMvB milieoverslaglegging) en het kunnen bepalen of kunnen berekenen van de emissies van voor de raffinaderijen relevante stoffen aan de hand van emissiefactoren. In een aantal gevallen worden de in het verleden door TNO gehanteerde emissiefactoren door de raffinaderijen als onjuist of als onwaarschijnlijk gekwalificeerd, en wordt derhalve de daadwerkelijke bijdrage van de raffinaderijen aan de totale emissies bestreden dan wel niet zonder meer erkend. Voor het maken van afspraken over taakstellingen en concrete maatregelen ter vermindering van de emissies, alsmede voor het rapporteren van de door de raffinaderijen geëmitteerde stoffen is het gewenst inzicht te krijgen in de juistheid van de in het verleden gerapporteerde emissiegegevens, de wijze waarop die gegevens zijn berekend en de wijze waarop in de toekomst t.b.v. het milieoverslag berekening van bepaalde emissiegegevens zou kunnen plaatsvinden.

TNO MEP heeft dit project mede uitgevoerd ter validatie van de methodes voor het bepalen van de emissies. Het doel van het project was dus het vaststellen van emissiefactoren en vaststellingsmethoden voor de emissies van een aantal voor de doelgroepmonitoring relevante stoffen, geldig voor de Nederlandse situatie. Meer specifiek:

- na te gaan welke informatie in het verleden is gehanteerd voor het bepalen van de emissiefactoren;
- vast te stellen of deze emissiefactoren toepasbaar zijn op de Nederlandse situatie (processen/grondstoffen), dan wel te bezien of recentere informatie beschikbaar is en/of te gebruiken is;
- mede op grond van feitelijke (al beschikbare) emissiemetingen, waar dat nodig blijkt te zijn, dan wel anderszins overeenstemming te bereiken over de voor Nederland van toepassing zijnde emissieprofielen en de daarvoor geldende berekeningsmethode.

Om dit doel te bereiken zijn de methodiek(en) die voor het vaststellen van de emissies in het kader van de Emissieregistratie 1995 gebruikt zijn en de achtergrondinformatie die daar aan ten grondslag ligt onderzocht, en vervolgens daarbij recente inzichten geëvalueerd en waar dat aan de orde is toegepast.

Het onderzoek was gericht op de emissies naar de lucht van volgende stoffen:

- Vluchtige organische stoffen:
  - benzeen;
  - etheen;
  - toluen;
- PAK's
- H<sub>2</sub>S;
- Fluoride;
- Zware metalen;
- CO<sub>2</sub>.

Het resultaat van het project is een set emissiefactoren en berekeningswijzen voor emissies. In het algemeen is over de emissiefactoren overeenstemming bereikt met de doelgroep raffinaderijen. Om die overeenstemming te bereiken en om informatie van de raffinaderijen te verkrijgen die behulpzaam zou kunnen zijn bij de opstelling van het onderzoek is een aantal malen overleg geweest met vertegenwoordigers van de doelgroep, t.w. de OCC (Olie Contact Commissie) en de IRMO (Inter Raffinaderijen Milieu Overleg), en de raffinaderijen. Over CO<sub>2</sub> heeft bovendien een kennisuitwisseling plaatsgevonden met het CBS en het RIVM. Niet over alle emissiefactoren is overeenstemming bereikt. De onderbouwing van de emissiefactor voor etheen uit VOS-verbranding is naar mening van de raffinaderijen onvoldoende. Ook de emissiefactoren voor de koolwaterstofemissies uit verbranding worden door de raffinaderijen niet onderschreven, en door hen met de kwalificatie “waarschijnlijk onjuist” voorzien.

Voor een aantal stoffen (etheen, H<sub>2</sub>S en fluoride) is door de raffinaderijen het belang van de emissies in het kader van de totale emissies in Nederland in twijfel getrokken. Hierbij spelen twee vragen:

- (1) is de emissie per raffinaderij hoger dan de drempelwaarde uit de AMvB milieuverslaglegging?
- (2) is de emissie wel relevant in het kader van de geformuleerde reductiedoelstellingen?

Met betrekking tot deze vragen is een aparte discussie gevoerd in overleg met de directie ‘Stoffen, veiligheid en straling’ van VROM en RIVM. De aan te houden lijn als resultaat van deze discussie is dat vastgesteld moet worden:

- a) wat de emissies voor de genoemde stoffen zijn (kloppen de cijfers ?);
- b) of de emissies al dan niet relevant zijn in relatie tot de landelijke doelstelling;
- c) of voor de sector de voor de afzonderlijke stoffen genoemde reductiedoelstellingen relevant zijn.

Onderhavige project heeft uitsluitend gegeven over punt a).

Voor de rapportage van het onderzoek is gekozen voor het presenteren van de resultaten op een zodanige wijze zoals die ook van belang zijn voor de werkwijze die de

raffinaderijen zullen gaan toepassen voor de jaarlijkse milieurapportage. In het project is ook de vroegere werkwijze uitvoerig besproken en geëvalueerd. Alle inhoudelijke informatie die van belang is voor het kunnen interpreteren van de historische gegevens, maar die niet direct van belang is voor de (nieuwe) werkwijze, is in de bijlagen opgenomen.

In hoofdstuk 2 van dit rapport zal worden ingegaan op de (nieuwe) bepalingwijze van emissies. De meest relevante emissies voor de bedrijfspgroep zijn in hoofdstuk 3 opgenomen. De uitleg van de TNO werkwijze voor de Emissieregistratie voor 1995 en eerdere jaren is beschreven in bijlage 1. De individuele gegevens over emissies zijn aan de individuele raffinaderijen verstrekt en met hen doorgesproken maar zijn niet in deze rapportage opgenomen.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten weergegeven van het onderzoek per stof, met een beschrijving van de resulterende methode. Dit kan de bestaande bepalingwijze zijn maar ook een andere.



## 2. Het vaststellen en rapporteren van emissies

De eisen die aan het verplichte overheidsverslag in het kader van het besluit Milieoverslaglegging worden gesteld zijn als uitgangspunt genomen. In het ‘format’ voor deze verslaglegging is aangegeven voor welke stoffen gerapporteerd moet worden en welke drempelwaarden daarvoor gelden. Emissies van stoffen onder de drempelwaarden behoeven niet te worden gerapporteerd.

De volgende elementen spelen een belangrijke rol bij de bepalingswijze van emissies:

1. De vaststelling van de inrichting waarover gesproken wordt;
2. De lijst van relevante stoffen waarover gerapporteerd wordt;
3. De bepalingswijze;
4. Omrekeningen naar te rapporteren stoffen.

Ad 1.

Alle relevante installaties en activiteiten in de inrichting (moeten) worden meegenomen, ook als voor de vergunning geen eisen gesteld zijn aan de emissie. Voor activiteiten waarin in de vergunning middelvoorschriften zijn afgesproken betekent dit dat de bedrijven emissies vanwege deze activiteiten zelf zullen moeten gaan rapporteren.

Ad 2.

Voor de doelgroepmonitoring conform het Besluit Milieoverslaglegging een stoffenlijst (bijlage 5) opgesteld die alle te rapporteren stoffen naar water, lucht en afval omvat. Deze lijst is gebaseerd op het belang van stoffen in het milieubeleid. De bijdrage van de inrichting aan de totale industriële emissie van die stof bepaalt de noodzaak om over die stof te rapporteren. In de AMvB Milieoverslaglegging zijn drempelwaarden naar lucht opgenomen per stof. Overschrijdt de emissie van een inrichting de drempelwaarde dan dient deze in het milieujarverslag te worden gerapporteerd. Daarnaast kunnen in de vergunning additionele rapportageverplichtingen zijn opgenomen. In discussies met de raffinaderijen over de invulling van de rapportageverplichting blijkt de beïnvloedbaarheid van de emissie (kan een inrichting maatregelen treffen om de emissies te beperken?) ook een rol te spelen in de keuze van de te rapporteren emissiecijfers. Nut en noodzaak om emissies van sommige stoffen te rapporteren zijn bij de totstandkoming van de drempelwaarden in het verplichte milieujarverslag besproken. Daarbij is geconcludeerd dat elke emissie boven de drempelwaarde behoort te worden gerapporteerd.

Ad 3.

Emissies kunnen op diverse manieren vastgesteld worden. Over de toe te passen methode kan verschil van mening bestaan. In hoofdstuk 4 staan de bepalingsmethoden voor de emissies beschreven die van belang zijn voor de in het onderhavige project meegenomen stoffen.

**Ad 4.**

Er bestaat een verschil tussen de te rapporteren stoffen (of stofgroepen) en de stoffen waarover de primaire gegevens worden verzameld. Zo zal een emissie van damp in een opslagtank, bijvoorbeeld benzinedamp, als koolwaterstoffen gerapporteerd worden in het kader van KWS 2000. Deze emissie kan, en moet, verder worden verdeeld in de te rapporteren stoffen te weten de emissie van benzeen, toluen en andere te onderscheiden koolwaterstoffen waaruit de benzinedamp bestaat. Hiertoe is een groepering en omrekening noodzakelijk. In het milieujarverslag wordt naar rapportagestoffen (of beter beleidsrelevante stoffen) gevraagd. Dit houdt onder andere in dat diverse stoffen in de rapportage dienen te worden verbijzonderd (benzeen in de groep VOS en als benzeen).

### 3. Emissies per raffinaderij

In tabel 1 zijn de voor dit onderzoek relevante emissies van de raffinaderijen in Nederland, zoals geregistreerd in de Emissieregistratie van 1995, weergegeven.

*Tabel 1: Emissie hoeveelheden (in kg) per raffinaderij zoals opgenomen in de Emissieregistratie van 1995.*

Raffinaderij	VOS	Benzeen	Tolueen	Etheen	PAK	HF	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
1	5.619.733	60.244	267.865	160.647	849	258	13.909	4.779.457.372
2	1.266.549	317	5.452	5.739	15	-	5.703	2.209.197.146
3	1.106.704	19.376	38.567	7.045	46	-	4.064	1.335.560.568
4	1.617.867	18.669	35.865	23.736	72	-	2.693	1.464.849.000
5	1.326.225	19.594	37.580	21.924	165	-	5.603	646.832.390
6	661.658	6.136	11.026	17.104	129	-	438	579.291.460
<b>TOTAAL</b>	<b>11.598.736</b>	<b>124.335</b>	<b>396.355</b>	<b>236.195</b>	<b>1.276</b>	<b>258</b>	<b>32.409</b>	<b>11.015.187.937</b>

#### Drempelwaarden

De drempelwaarden voor deze stoffen zijn (kg/jaar):

- VOS 100.000
- benzeen 500
- tolueen 10.000
- etheen 1.000
- PAK 500
- HF 1.000
- H<sub>2</sub>S 1.000
- CO<sub>2</sub> 100.000

## 4. Wijze van bepalen van emissies voor negen stoffen

Het project is uitgevoerd voor de emissies naar de lucht van de volgende stoffen:

- Vluchtige organische stoffen (VOS):
  - etheen;
  - benzeen;
  - toluen;
- PAK's
- H<sub>2</sub>S;
- Fluoride;
- Zware metalen;
- CO<sub>2</sub>.

De emissies van fijn stof dragen bij aan de emissies van zowel PAK's als zware metalen en zijn daarom ook geëvalueerd, zij het slechts in globale zin.

In dit hoofdstuk worden de resultaten van het onderzoek naar methoden voor vaststelling beschreven. In bijlagen 2 tot en met 4 zijn de achtergronden in detail beschreven.

### 4.1 Koolwaterstoffen

#### Algemeen

Er kunnen twee 'soorten' emissies van koolwaterstoffen onderscheiden worden: procesemissies (met nadere onderverdeling in proces, opslag en belading) en verbrandingsemissies. In het kader van KWS 2000 werden door de raffinaderijen tot op heden steeds de VOS emissies uit op- en overslag en de procesemissies van de koolwaterstoffen gerapporteerd. De verbrandingsemissies werden tot dusver niet door de raffinaderijen gerapporteerd maar in het kader van Emissieregistratie wel ingeschat (als deel van VOS). Daarnaast speelt dat de samenstelling van de KWS emissies, proces- én verbrandingsemissies, van belang is voor de rapportage van specifieke stoffen (etheen, benzeen, toluen e.a.).

Tijdens het onderzoek is, voor wat de emissie van koolwaterstoffen betreft, geen specifieke informatie naar voren gekomen die noodzaakt tot of bijdraagt aan een betere berekening van de emissies van totaal koolwaterstoffen. De raffinaderijen beschikken zelf over de meest relevante informatie ten aanzien van de productsamenstelling die voor het berekenen van emissies van specifieke stoffen van belang/noodzakelijk is. De relevantie van de emissie van koolwaterstoffen uit verbranding blijft echter een punt van discussie.

## VOS

De vluchtige organische stoffen worden door de raffinaderijen opgegeven in het kader van KWS 2000. Deze opgave wordt gespecificeerd naar bronsoort (opslag, proces, belading) maar niet verder onderverdeeld naar soort stof. In het milieujaarverslag wordt dit wel gevraagd. Koolwaterstoffen uit verbrandingsprocessen bestaan o.a. uit PAK's en etheen. Een uitgebreid schema voor de rapportage van VOS staat in de toelichting van het basismodel voor het overheidsverslag 1999. De drempelwaarde voor rapportage van totaal VOS volgens de AMvB Milieuverslaglegging bedraagt 100.000 (kg/jaar). De bepalingwijze voor emissies van VOS zijn bij de raffinaderijen bekend en worden al enige jaren toegepast.

De emissie van koolwaterstoffen uit verbranding is afhankelijk van het type brandstof. TNO stelt voor de volgende factoren te gebruiken:

vloeibare brandstoffen	: 40 mg/kg brandstof in fornuizen
	120 mg/kg brandstof in stoomketels
Raffinaderijgas	: 200 mg/kg gas
Raffinaderijgas (laag molecuair)	: 400 mg/kg gas (bevat hoog H <sub>2</sub> gehalte)
Aardgas	: 160 mg/m <sup>3</sup> gas in fornuizen
	: 60 mg/m <sup>3</sup> gas in stoomketels

Indien de bedrijven beschikken over metingen heeft het de voorkeur om deze te gebruiken voor de rapportage.

---

**Noot:** De raffinaderijen blijven van mening dat de onderbouwing van de emissiefactoren verbetering behoeft. Er is overleg met het Ministerie van VROM om in deze behoefte te voorzien.

## Benzeen en toluen

De emissies van benzeen en toluen zijn het gevolg van de verdamping van benzine uit opslag en belading, en uit de koolwaterstoffen die ontstaan en worden geëmitteerd bij verbrandingsprocessen. In beide gevallen worden de emissies berekend uit een profiel op de emissies van VOS. Naast gebruik van standaard profielen (toegepast door de Emissieregistratie) zijn 'eigen' samenstellingsprofielen van de damp in gebruik bij sommige raffinaderijen. De op- en overslagemissies zijn sterk gerelateerd aan de produktsamenstelling.

De verbrandingsemissies van deze stoffen worden niet als zodanig door de raffinaderijen gerapporteerd. In het milieujaarverslag worden deze wel gevraagd. Verwezen wordt naar wat hierboven is opgemerkt.

De drempelwaarden voor benzeen en toluen bedragen respectievelijk 500 kg/jaar en 10.000 kg/jaar. Deze worden door bijna alle raffinaderijen overschreden (één raffinaderij emitteert minder dan de drempelwaarden, e.e.a. op basis van de ERI 1995).

Tijdens het onderzoek is geen nieuwe uniform toepasbare informatie betreffende de te hanteren factoren naar voren gekomen. Voor de berekening van de emissies van benzeen en toluen emissies worden de methodiek en factoren uit Publicatie Nr. 8 van de Publicatiereeks Emissieregistratie voorgesteld. Op basis van kennis van het bedrijf kan de fractie benzeen c.q. toluen worden gebruikt om de emissie van deze componenten te berekenen. Indien geen specifieke gegevens aanwezig zijn kan worden uitgegaan van de volgende waarden:

*Op- en overslag*

van crude: 1 % toluen in geëmitteerde VOS

van benzine: 2,5% benzeen en 5% toluen in geëmitteerde VOS

Opgemerkt dient te worden dat de vermindering van het benzeengehalte in de benzine niet vanzelfsprekend impliceert dat de benzeen niet elders in de inrichting geëmitteerd wordt.

*Verbrandingsemissies*

Toluën: 2% in onverbrande koolwaterstoffen bij oliestook, en 1% in onverbrande koolwaterstoffen bij gasstook.

Benzeen: 2% in onverbrande koolwaterstoffen bij oliestook, en 1% in onverbrande koolwaterstoffen bij gasstook

**Etheen**

De emissie van etheen kunnen berekend worden uit een profiel op de emissie van koolwaterstoffen uit verbranding. Het aandeel etheen in de koolwaterstoffenemissie uit verbranding is 10% van de onverbrande koolwaterstoffen bij gasstook en 11% van de onverbrande koolwaterstoffen bij oliestook. Voor (eventuele) procesemissies is geen standaard informatie beschikbaar. Ten aanzien van deze berekening uit een profiel staan de raffinaderijen op het standpunt dat een dergelijke berekening beter op landelijk niveau uitgevoerd kan worden. Hiervoor is echter in het Besluit Milieuverslaglegging niet gekozen, omdat de bedrijven zelf verantwoordelijk zijn voor de rapportage over de door de eigen inrichting veroorzaakte emissies.

De drempelwaarde voor de rapportage bedraagt 1.000 (kg/jaar) etheen. De berekende etheen emissies van de afzonderlijke raffinaderijen liggen alle boven deze drempel (ERI 1995).

**PAK's**

Een kleine fractie van de onverbrande koolwaterstoffen wordt beschouwd als PAK's waarbij zowel de groep PAK's al geheel wordt berekend, als de individuele PAK's. Dit is dus een profiel op de emissie van onverbrande koolwaterstoffen. In 1995 is door Emissieregistratie de emissie van PAK's van de gezamenlijke raffinaderijen op deze wijze vastgesteld op 1290 kg/jaar. Voor één van de raffinaderijen lag de via deze systematiek berekende emissie van PAK totaal in 1995 ruim boven

de drempelwaarde van 500 kg/jaar zoals voorgesteld in de AMvB Milieuverslaglegging. Voor de overige raffinaderijen lag de emissie beneden de drempelwaarde.

In het kader van dit onderzoek is via het Ministerie van VROM informatie verkregen van alle raffinaderijen (5 rapportages) betreffende metingen aan zware metalen en PAK's. In bijlage 4 is uit deze meetrappen c.q. samenvattingen daarvan, informatie gedestilleerd om de keuzes die in Emissieregistratie zijn gemaakt voor profielen van deze stoffen te evalueren, te ondersteunen dan wel verbeteren.

Uit die evaluatie blijkt dat de emissie van PAK's van de raffinaderijen veel lager is dan berekend in de Emissieregistratie. De vroeger gekozen emissiefactor voor 'verbrandingsproces motoren' blijkt niet representatief te zijn voor de verbrandingsprocessen in fornuizen en ketels en dus niet representatief voor de emissie van PAK's bij raffinaderijen.

De emissiefactor voor PAK's (gebaseerd op de meetrappen van de raffinaderijen) bedraagt 0,071 g/ton residu; deze bestaat voor 90% uit fenantreen. Voor de overige PAK's samen is de emissiefactor lager dan 0,013 g/ton residu. Uitgaande van deze emissiefactoren en een jaarlijkse totale hoeveelheid residu dat in de raffinaderijen wordt verstoofd van  $1 \times 10^6$  ton, wordt de drempelwaarde van PAK totaal door geen van de raffinaderijen overschreden.

Voor fenantreen is het mogelijk dat de drempelwaarde van 1 kg/jaar wordt overschreden. De emissie van de gezamenlijke raffinaderijen kan berekend worden op 64 kg (90% van  $0,071 \times 10^6$ )

De emissies van benzo(a)pyreen zullen beneden de drempel liggen.

De bepalingen van PAK's gehalten in fijn stof vertonen een aanzienlijke spreiding. De totale emissie is echter zodanig laag dat een overschrijding van de drempelwaarde onwaarschijnlijk is (berekend aan de hand van de totale fijn stofemissie uit raffinaderijen).

## 4.2 H<sub>2</sub>S

De emissies van H<sub>2</sub>S van raffinaderijen kunnen berekend worden uit twee typen bronnen: opslag van crude en lekverliezen uit procesapparatuur (met name afsluiters). Door Emissieregistratie werd de totale emissie van de raffinaderijen in 1995 becijferd op 32,4 ton. Die emissie berekening voor H<sub>2</sub>S is nader toegelicht in bijlage 4.

Door de raffinaderijen wordt als standaardpraktijk een aantal maatregelen getroffen om de emissies uit procesapparatuur te minimaliseren. Uitgaande van de standaardpraktijk van H<sub>2</sub>S detectie en lekpreventie zal de gehanteerde emissiefactor voor H<sub>2</sub>S lekkages gekoppeld aan die van koolwaterstoffen zeer laag zijn. Lekkages

van H<sub>2</sub>S worden reeds bij zeer lage concentratieniveau's (2,5 µg/m<sup>3</sup>) organoleptisch gedetecteerd of bij 1ppm via sensoren in de installaties gesignaleerd. Hierdoor zullen eventuele lekkages tijdig worden gesignaleerd en zullen derhalve niet continue kunnen voorkomen. Deze informatie noodzaakt tot aanzienlijke bijstelling benedenwaarts van de emissiefactor.

De emissie van H<sub>2</sub>S bij de raffinaderijen zullen gezien bovenstaande beneden de drempelwaarde van 1000 kg/jaar te liggen, en komt derhalve niet in aanmerking voor rapportage.

### **4.3 Waterstoffluoride**

De totale door Emissieregistratie berekende emissie van HF van de raffinaderijen in 1995 bedroeg 258 kg, vrijwel volledig bepaald door de HF emissie uit een verbrandingsinstallatie.

De totale emissie van de raffinaderijen ligt beneden de drempelwaarde van 1000 kg/jaar voor de rapportage conform de AMvB Milieuverlaggeving en komt derhalve niet in aanmerking voor rapportage.

Verder geldt ook voor deze stof dat door de raffinaderijen als standaardpraktijk een aantal maatregelen getroffen wordt om de emissies uit procesapparatuur te minimaliseren. Uitgaande van de standaardpraktijk van HF detectie en lekpreventie zal de gehanteerde emissiefactor voor HF lekkages gekoppeld aan die van koolwaterstoffen zeer laag zijn. Deze informatie noodzaakt dus ook voor HF tot aanzienlijke bijstelling benedenwaarts van de emissiefactor.

### **4.4 Zware metalen**

De emissies van zware metalen zijn in het verleden in de Emissieregistratie steeds gekoppeld geweest aan de emissie van roet bij de verbranding van olie. De emissie werd berekend via een emissieprofiel.

Op basis van een nieuwe publicatie inzake de metaalgehalten in de residuen (stookolie) [2] en beschikbare metingen bij diverse raffinaderijen, in zowel residu als rookgassen is een nadere evaluatie van de emissiewaarden in bijlage 4 opgesteld.

Het blijkt dat berekende emissies op basis van het meest recente rapport (m.b.t. residu) in orde van grootte goed overeenstemmen met een aantal rapporten van de raffinaderijen, en voor de meeste metalen duidelijk onder de schattingen van de Emissieregistratie 1995 liggen. In tabel 2 zijn de belangrijkste gegevens uit het onderzoek samengevat.



Tabel 2: Emissie bepalende factoren voor zware metalen.

Metaal	Metaalgehalte in crude* (µg/kg)	Emissieprofiel op roet** (mg/kg)
Cd	1,31	<0,8 -37,4
Cr	60	400 - 747
Cu	58	124 - 374
Hg	-	<0,3 - 22,4
Ni	2940 - 9140	11700 - 22000
V	4630 - 26800	22000 -75000
Zn	401	747 - 1200
As	15,5	37 -37,4
Pb	-	51 -374

\* Deze gehalten vermenigvuldigd met de indikkingsfactor<sup>1</sup> leveren de emissiefactoren per ton verstoekt residu.

Het blijkt ( zie bijlage 4) dat het gebruik van emissiefactoren tot aanzienlijk lagere emissies leidt dan het gebruik van het profiel op roet. De emissiefactoren op basis van analyses in de aangevoerde crude zijn eenduidiger in de herkomst dan de emissieprofielen op roet.

Een goede verklaring van de verschillen die bestaan met de uit roet berekende emissies kon in het onderhavige onderzoek niet gevonden worden.

Bij het vaststellen van de emissies van roet blijken aanzienlijke verschillen tussen gebruik en emissiefactoren en metingen op te kunnen treden. Bedrijfsspecifieke factoren spelen daarbij een grote rol (bijvoorbeeld type brander).

## 4.5 CO<sub>2</sub>

De emissies van CO<sub>2</sub> kunnen berekend worden aan de hand van de emissiefactoren zoals die door de DCMR zijn opgesteld en sinds jaar en dag door de Nederlandse raffinaderijen worden gehanteerd. In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de in Nederland gehanteerde CO<sub>2</sub> emissiefactoren.

<sup>1</sup> Indikkingsfactor: de jaargemiddelde verhouding tussen de ruwe olie die in raffinaderij wordt verwerkt, en het uit de ruwe olie verkregen residu dat voor ondervuring in de raffinaderij wordt gebruikt.

Rekenvoorbeeld: Stel gemiddeld bedraagt het residu 20% van de in de raffinaderij verwerkte ruwe olie, dan is de indikkingsfactor 5.

Tabel 3: CO<sub>2</sub> emissiefactoren [9].

	Koolstof- gehalte %	Stookwaarde GJ/ton	Emissiefactor gr CO <sub>2</sub> /kg of /m <sup>3</sup>	Emissie- factor kg CO <sub>2</sub> /GJ
Steenkool				
Huishoudens	90	32,0	3300	103
Metall. Ind.	74	27,0	2720	101
Overige act.	69	27,0	2540	94
Cokes	84	28,5	3080	103
Petro-Cokes	99	35,2	3630	103
Bruinkool	58	21,0	2130	101
Hout		15,5	1610	104
Huishoudelijk afval		10,5	780	74
Benzine	86	44,0	3180	73
Diesel	86	42,7	3130	73
Petroleum	87	43,1	3190	73
H.B.O. I	86	42,7	3130	73
H.B.O. II	86	42,7	3130	73
Zware stookolie	86	41,0	3160	77
Aardgas	58	31,65	1768	56
LPG	82	45,2	3000	66
Cokesovengas		19,7	870	44
Raff. Gas Algemeen <sup>1</sup>		38,1	1676	46
Chemisch restgas <sup>1</sup>		31,65	2109	46
HO- gas				200

Voor individuele raffinaderijen wordt geen bijschatting (meer) uitgevoerd. Van belang is dat de verdeling van de emissies van CO<sub>2</sub> over proces- en verbrandingsemissies wordt aangegeven. Hierbij geldt dat de bijvoorbeeld de emissies van fakels als procesemissie worden beschouwd.

<sup>1</sup> Voor specifieke gassen zoals Raffinaderij Gas en chemische restgas hangt de emissiefactor af van de precieze samenstelling van het gas; vooral de gehalten CH<sub>4</sub> en H<sub>2</sub> zijn daarin bepalend. De in de tabel gepresenteerde waarden kunnen inmiddels gedateerd zijn.

## 5. Literatuur

- [1] Wesselink, L.G. en A. van de Bovenkamp  
Emissiereductiepercentages voor prioritaire stoffen  
RIVM, december 1997
- [2] Determination of Zinc, Arsenic, Copper and Chromium content of various types of Crude Oil  
Stigter, J.B. , H.P.M de Haan and R Guicherit  
TNO report R97/095
- [3] Emissies in Nederland - Trends, thema's en Doelgroepen  
1995 en ramingen 1996  
VROM  
Publikatiereeks Emissieregistratie, nr 38., aug. 1997
- [4] ER-NR 8, 1993  
Emissiefactoren, Lekverliezen van apparaten en verliezen bij op- en overslag.  
Publikatiereeks Emissieregistratie, nummer 8, VROM-DGM, W. Mulder, A. Verbeek en P.G. Eggels, april 1993.
- [5] ER-NR. 10, 1993  
Emissiefactoren, Vluchtige organische stoffen uit verbrandingsmotoren.  
Publikatiereeks Emissieregistratie, nummer 9, VROM-DGM, C. Veldt, april 1993.
- [6] Gasunie, 1980  
Basisgegevens aardgassen, N.V. Nederlandse Gasunie, Groningen, 1980.
- [7] Kiers, 1987  
Onderzoek naar de emissies van met afgewerkte olie gestookte garagekachels,  
TNO, Rapportnr. 87-115, A. Kiers, Den Haag, mei 1987.
- [8] TNO 1997 (niet gepubliceerd)  
Uittreksel van de interne TNO-handleiding voor het vaststellen van verbrandingsemissies (herziening januari 1997), C.B. Scheffer en W.J. Jonker, Intern TNO rapport, Apeldoorn, januari 1997.
- [9] ER-NR. 37, 1997  
Methode voor het berekening van broeikasgasemissies. Publicatiereeks Emissieregistratie, nummer 37, VROM-DGM, J. Spakman, M. van Loon e.a., juli 1997.

## 6. Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Ministerie van VROM

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Ir. D.C. Heslinga

Ir. P.W.H.G. Coenen

Ing. W.J. Jonker

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

-

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

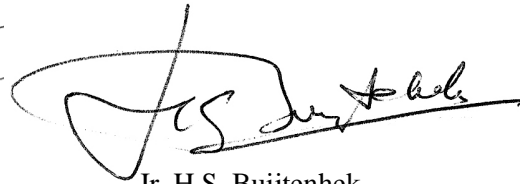
april 1998 - september 1999

Ondertekening:

Goedgekeurd door:



Ir. D.C. Heslinga  
projectleider



Ir. H.S. Buijtenhek  
afdelingshoofd

## Bijlage 1 Toelichting bij de TNO emissieregistratie

In deze bijlage wordt een korte beschrijving gegeven van de werkwijze van TNO bij de registratie van de emissies naar de lucht van de raffinaderijen. Het betreft met name een toelichting op de door TNO gevolgde berekeningswijze van de emissies. Hierbij dient onderscheid te worden gemaakt in de periode voor 1995 en de periode na 1995.

Voor 1995 werd de registratie uitgevoerd op basis van gedetailleerde informatie zoals die in de beginperiode van de Emissie Registratie bij de bedrijven was verzameld. De betreffende informatie betrof proces- en apparaat informatie, inclusief benamingen van bronnen. Voor elk van de bronnen bevatte de Emissie Registratie een set data waarmee de emissie van de afzonderlijke bron kon worden berekend. Elk jaar werden de individuele raffinaderijen benaderd om de dataset te actualiseren (en met name die gegevens die de jaarlijkse variaties in emissie bepalen zoals brandstofinzet en productdoorzet).

Wanneer onvoldoende of geen informatie door de raffinaderijen werd aangeleverd werden veelal de data van voorgaande jaren overgenomen. Derhalve zijn de thans in de Emissie Registratie opgeslagen gegevens betreffende specifieke bron- en apparaatnamen soms gedateerd en zullen niet altijd meer overeenstemmen met de huidige benamingen in het bedrijf.

Vanaf 1995 krijgt de Emissie Registratie jaarlijks van de raffinaderijen een opgave van de emissies voor de gehele plant waarin de volgende punten zijn gespecificeerd :

- Totaal koolwaterstoffen emissie, al dan niet gespecificeerd naar lek- en of procesverliezen, opslag en verladings emissies
- Brandstof inzet, al dan niet gespecificeerd naar type brandstof
- NO<sub>x</sub> emissie
- SO<sub>2</sub> emissie

In die gevallen waar bovengenoemde items niet zijn uitgesplitst naar individuele bronnen of emissieoorzaken wordt de verdeling en informatie uit voorgaande jaren gebruikt.

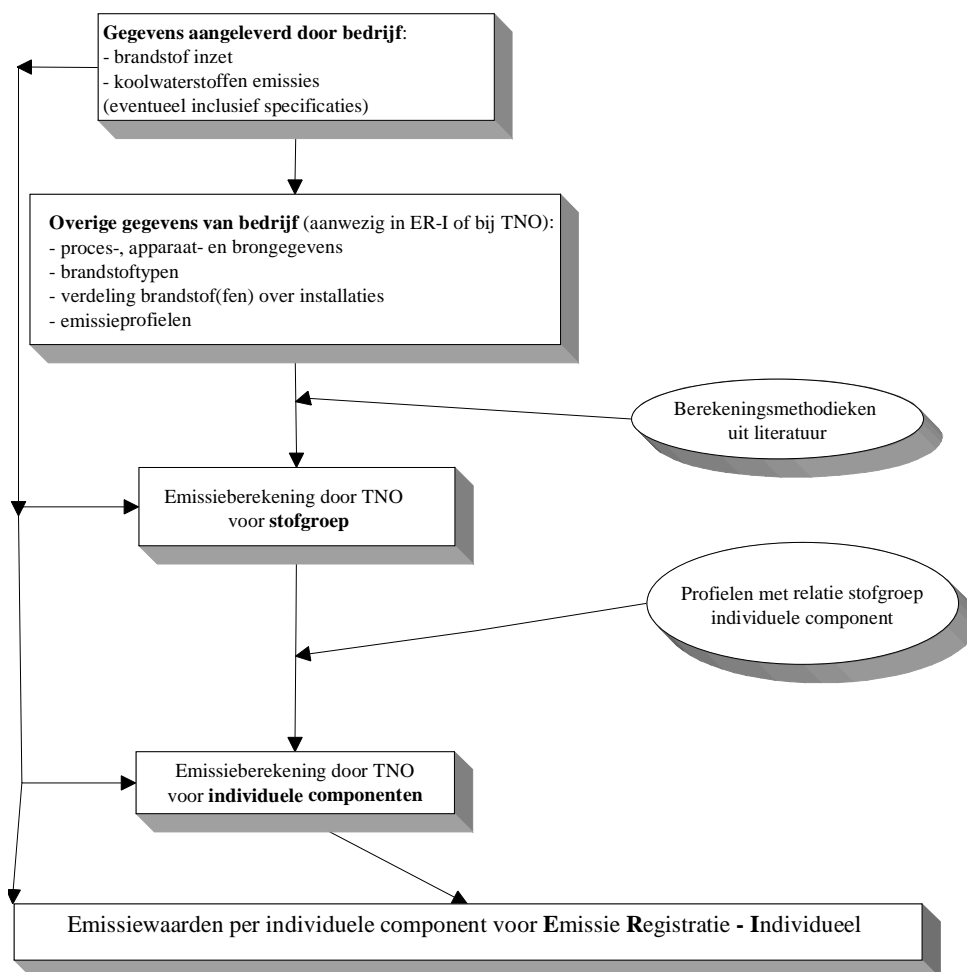
Daar de berekeningswijze afhangt van de beschikbare informatie zal hierna worden volstaan met een aantal voorbeelden om de methodiek inzichtelijk te maken.

### *Voorbeeld 1:*

*De opgave van het brandstofverbruik van een raffinaderij bevat de term raffinaderijgas. Verder is geen nader specificatie toegevoegd. De registrateur gaat na in welke fornuizen in het verleden het gas werd gebruikt en bepaalt de verdeling. Verder wordt in het Emissie Registratie bestand gekeken welke brandstoftypering*

*in het verleden werd gebruikt. Voornoemde historische verdelingen worden vervolgens gebruikt om de emissies uit de brandstofinzet te berekenen (zie ook verder).*

Schematisch kan de huidige data verwerking van de Emissie Registratie als volgt worden weergegeven:



### Lekverliezen

Bij de raffinage worden producten verpompt via leidingen waarbij pompen en afsluiters emissies (kunnen) hebben. Voor de berekening van deze emissies werden binnen de Emissie Registratie in het verleden de berekeningsmethoden uit een handboek [4] gebruikt, waarbij de opgave van het aantal pompen en afsluiters veelal door het bedrijf is opgegeven of door TNO geschat. Via emissiefactoren kan vervolgens de emissie (van het medium zoals dat door de leidingen in het betreffende proces stroomt) worden berekend. Thans worden de lekverliezen of opgege-

ven door de bedrijven of door TNO afgeleid op basis van het emissieaandeel vanuit historische informatie.

*Voorbeeld 2:*

*Een raffinaderij geeft alleen op dat in het jaar 1996 100 ton koolwaterstoffen zijn geëmitteerd. De registrateur zoekt in het ER bestand van 1995 op wat de verdeling van de koolwaterstoffen toen was: 10 % lekverliezen, 60 % opslag en 30 % verlading. Vervolgens wordt voor het jaar 1996 10 ton emissie geregistreerd bij de lekverliesbronnen zoals die in 1995 bekend waren, 60 ton emissie bij de verschillende tanks en 30 ton bij de verladingpunten.*

In de emissieregistratie is ook de emissie van de afzonderlijke componenten (voorkomend in mengsels) van belang, derhalve wordt gebruik gemaakt van (stof)profielen om de emissie van specifieke componenten te berekenen. De berekende koolwaterstoffenemissie uit het voorbeeld wordt vervolgens op basis van de expertise van de registrateur toegeschreven aan een of meerdere stoffen of stofgroepen, bijvoorbeeld Benzine. Als voorbeeld worden hieronder de profielen van benzines gegeven zoals die in de Emissieregistratie worden gebruikt:

**Benzine (zonder BTX):**

- 99 % alifatische niet gehalogeneerde koolwaterstoffen
- 1 % aromatische niet gehalogeneerde koolwaterstoffen

**Benzine:**

- 92 % alifatische niet gehalogeneerde koolwaterstoffen
- 8 % aromatische niet gehalogeneerde koolwaterstoffen
  - = 2,5 % Benzeen
  - = 5,0 % Tolueen

*Gebruikmakend van het laatst genoemde profiel wordt uit de lekverliezen emissie uit **Voorbeeld 2** van 10.000 kg, een benzeen emissie van  $10.000 \cdot 0,025 = 250$  kg per jaar berekend, en in de Emissie Registratie opgenomen.*

**Op- en overslag**

*De aangevoerde crude wordt opgeslagen in tanks. Bij de op- en overslag uit tanks ontstaan eveneens emissies. In dit geval kan de emissie berekend worden met behulp van formules in hoofdstuk 3 van het handboek [4]. Ook hier geldt dat de berekende koolwaterstoffen emissie betrekking heeft op het opgeslagen mengsel. Emissies van specifieke componenten worden via profielen berekend.*

*In **voorbeeld 2** werden de opslagemissies berekend op 60 ton. Uit de historische gegevens van de Emissie Registratie blijkt dat de helft van de opslag emissies toegerekend moet worden aan de benzineopslag en de andere helft aan de opslag van crude. Voor crude wordt in de Emissie Registratie een emissieprofiel aangehouden van 10 gram benzeen per kg koolwaterstoffenemissie. De benzeen emissie uit de opslag van crude wordt dan  $60.000 \cdot 0,5 \cdot 0,01 = 300$  kg per jaar.*

In de Emissie Registratie wordt de emissie van H<sub>2</sub>S ook voor de opslag van crude berekend. Allereerst wordt zoals hierboven beschreven de emissie van koolwaterstoffen ten gevolge van de opslag van crude bepaald. Vervolgens wordt het H<sub>2</sub>S profiel voor crude er op toegepast (0,5gram per 1000 gram koolwaterstoffen emissie).

*In Voorbeeld 2 levert dat een H<sub>2</sub>S emissie op van  $60.000 * 0,5 * 0,0005 = 15$  kg per jaar*

### **Verbrandingsemissies**

Bij de verbranding van brandstoffen zal naast CO<sub>2</sub>, CO en NO<sub>x</sub> altijd een bepaalde fractie koolwaterstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>: onverbrand of onvolledig verbrand) worden geëmitteerd. De emissies zijn afhankelijk van het type brandstof, het type ketel en de bezettingsgraad.

Wanneer metingen of een jaaropgave van de verbrandingsemissies van een raffinaderij beschikbaar zijn worden deze zonder meer in de Emissieregistratie opgenomen.

Als geen metingen of opgaven beschikbaar zijn worden de emissies berekend op basis van emissiefactoren. Uit het brandstofverbruik per stookinstallatie, of indien niet gespecificeerd, van de totale raffinaderij wordt door vermenigvuldiging met de verschillende emissiefactoren de emissies van CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> en C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> berekend. Wanneer alleen het totale brandstofverbruik bekend is worden de emissies vervolgens toebedeeld aan de afzonderlijke in de Emissie Registratie bekende bronnen.

### **Voorbeeld 3**

*Het brandstofverbruik van een raffinaderij wordt opgegeven als zijnde 20 ton asfalt residu (TPA uit de overzichten) en 400.000 kg laag molecuulair raffinaderij gas. De verbranding van 1 kg teer levert 320 mg C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> oftewel in dit voorbeeld  $20.000 \text{ kg} * 320 \text{ mg/kg} = 6,4 \text{ kg C}_x\text{H}_y$  per jaar. De verbranding van het raffinaderij gas levert  $400.000 \text{ kg} * 400 \text{ mg/kg} = 160 \text{ kg C}_x\text{H}_y$ . De C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> wordt in de Emissie Registratie weergegeven als Koolwaterstoffen uit verbranding. Ook voor deze stofgroep(en) wordt een emissie profiel gehanteerd. Bijvoorbeeld 1kg KWST. VERBR. VASTE BRANDSTOF komt overeen met  $2 \cdot 10^{-4}$  kg benzeen. In dit voorbeeld is de emissie van benzeen uit de verbranding van teer  $6,4 * 2 \cdot 10^{-4} = 0,00128$  kg per jaar. Voor de verbranding van raffinaderij gas wordt volgens het profiel een emissie van  $160 * 0,1 = 16$  kg etheen berekend.*



## Bijlage 2 Emissiefactoren

Indien specifieke emissiegegevens ontbreken kunnen emissies geschat worden m.b.v. een emissiefactor, welke een karakteristiek emissiekental voor een bepaalde activiteit omvat. Emissieschattingen zijn in een aantal gevallen gebaseerd op emissiefactoren gerelateerd aan brandstofdoorzet. De in ER-I onderscheiden brandstof-typen zijn weergegeven in tabel 1. Deze brandstofcoderingen corresponderen met de codes gehanteerd in eerder toegezonden materiaal.

Tabel 1: In ER-I onderscheiden brandstoftypen.

Code	Omschrijving
AG	AARDGAS (SLOCHTEREN)
CIRG	RAFFINADERIJGAS (CHEM.IND.)
HBO2	HBO-II, LICHTE OLIE
LMRG	RAFFINADERIJGAS (LOW MOL)
LSO	LICHTE STOOKOLIE (MDO)
PTK	PETROLEUMKOOKS
RHG	RESTGAS(CAL.WRD.>25MJ/M3)
RLG	RESTGAS(CAL.WRD.<25MJ/M3)
RVS	RESTVLOEISTOF
TPA	TEER, PITCH, ASFALT
ZSO	ZWARE STOOKOLIE

Voor het schatten van verbrandingsemissies van koolwaterstoffen wordt bij afwezigheid van nadere informatie (zoals emissiemetingen) veelal gebruik gemaakt van emissiefactoren zoals gerapporteerd in [Scheffer et al. '97]. De hierin gerapporteerde emissiefactoren zijn vastgesteld aan de hand van metingen uitgevoerd aan soortgelijke installaties in Nederland en waarvan de resultaten opgeslagen zijn in het bestand van de emissieregistratie. Tevens is er gebruik gemaakt van historische Nederlandse literatuur. Emissiefactoren zijn regelmatig onderhevig aan wijzigingen en "updates" naar aanleiding van nieuw beschikbare informatie en of veranderende inzichten om zo door middel van "expert judgement" representativiteit te waarborgen. Voor de brandstoffen zoals boven weergegeven zijn de voor de Nederlandse raffinaderijen gebruikte emissiefactoren voor koolwaterstoffen ( $C_xH_y$ ) samengevat in de derde kolom van tabel 2.

In diverse rapportages op Europese schaal worden soortgelijke emissiefactoren vermeld. In tabel 2, in de vierde kolom is één van de belangrijkste geciteerd, namelijk [EMEP '98]. Afhankelijk van het type vuurhaard wordt het bereik gerapporteerd waarin de emissiefactoren blijken te liggen. De hier gerapporteerde emissiefactoren zijn het resultaat van een compilatie van talrijke recente emissie-meetcampagnes en literatuurstudies uit diverse landen in Europa. Voor het merendeel van de in ER-I onderscheiden brandstoffen zijn emissiefactoren gerapporteerd. Er wordt gesteld dat deze afhankelijk zijn van de soort vuurhaard en de capaciteit. De gerapporteerde maxima en minima voor deze factoren zijn vergeleken met de

ER-I factoren in tabel 2. Andere (eveneens onafhankelijke) literatuurbronnen rapporteren binnen dezelfde bereiken.

Tabel 2: *Vergelijking koolwaterstof emissiefactoren tussen ER-I en [EMEP '98].*

Code	Omschrijving	Emissiefactor koolwaterstoffen, ER-I, (mg/kg brandstof)	Emissiefactor koolwaterstoffen, [EMEP '98], (mg/kg brandstof)
AG	AARDGAS (SLOCHTEREN)	50-550 <sup>1)</sup>	80-300 <sup>2)</sup>
CIRG	RAFFINADERIJGAS (CHEM.IND.)	200	120-200 <sup>2)</sup>
HBO2	HBO-II, LICHTE OLIE	50-900 <sup>1)</sup>	65-770 <sup>2)</sup>
LMRG	RAFFINADERIJGAS (LOW MOL)	400	90-1100 <sup>2)</sup>
LSO	LICHTE STOOKOLIE (MDO)	50-900 <sup>1)</sup>	-
PTK	PETROLEUMKOOKS	- <sup>3)</sup>	60
RHG	RESTGAS(CAL.WRD. >25MJ/M <sup>3</sup> )	1580 <sup>3)</sup>	65-375 <sup>2)</sup>
RLG	RESTGAS(CAL.WRD. <25MJ/M <sup>3</sup> )	220 <sup>3)</sup>	125
RVS	RESTVLOEISTOF	205	160-800 <sup>2)</sup>
TPA	TEER, PITCH, ASFALT	320	-
ZSO	ZWARE STOOKOLIE	40-1200 <sup>1)</sup>	70-2500 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Afhankelijk van de capaciteit, het type vuurhaard en bezettingsgraad (zie [Scheffer et al. '97] voor details)

<sup>2)</sup> Afhankelijk van de capaciteit en het type vuurhaard (zie [EMEP '98] voor details)

<sup>3)</sup> Niet relevant in verband met niet voorkomen in raffinaderij-overzichten

Hoewel in individuele gevallen uiteraard afwijkingen geconstateerd kunnen worden van deze emissiefactoren, kan uit de vergelijking geconcludeerd worden dat de in ER-I gehanteerde emissiefactoren globaal goed overeen komen met hetgeen elders wordt gerapporteerd. Hiermee wordt het beoogde effect om in ER-I, bij ontbreken van specifieke informatie, een orde-van-grootte-emissieschatting te kunnen geven bereikt.

## **Bijlage 3      Resultaat gesprekken met raffinaderijen**

Deze notitie beschrijft de resultaten van de gesprekken die in week 46 zijn gevoerd met de afzonderlijke raffinaderijen. Doel van de gesprekken was het verkrijgen van consensus met betrekking tot de emissiegegevens voor 1995 en waar mogelijk te bezien of op basis van gegevens (van de raffinaderijen) de data kunnen/dienen te worden bijgesteld.

### **1. Algemeen**

Als eerste zullen een aantal algemene aspecten, die in alle gesprekken met de raffinaderijen naar voren kwamen worden behandeld;

- Voor de stoffen: fijn stof, CO<sub>2</sub>, totaal koolwaterstoffen zijn de totaal cijfers in de ER in het algemeen correct (gebaseerd op de opgave van de raffinaderijen).
- TNO verdeelt de totale emissie van een stof over de verschillende installaties van een raffinaderij. Deze toedeling kan niet altijd worden onderschreven door de raffinaderijen.
- De emissies van H<sub>2</sub>S (en HF) vormen volgens de raffinaderijen een “non-issue” in de context van het project. Het toepassen van de standaard methodiek voor het berekenen van lekverliezen leidt tot een overschatting van de emissies. De bedrijven bewaken in verband met ARBO het proces met H<sub>2</sub>S analyzers zodat eventueel optredende lekken direct worden gedetecteerd en kunnen worden gedicht. Er zal dan ook nooit sprake zijn van een significante continue emissie.
- Het berekenen van de emissies van benzeen, toluen, etheen en PAK uit de emissies van overige componenten (het omstoffen) roept veel discussie op. Hierbij kan onderscheid worden gemaakt in de twijfel die bestaat over de gebruikte omrekeningsfactoren en daarmee de hoogte van de emissie (wordt onder 2. behandeld) en het ontbreken van mogelijkheden die de raffinaderijen tot beschikking staan om de emissie van deze stoffen te beïnvloeden. Wat dit laatste betreft is de mening van de raffinaderijen dat zij noch in technische, noch in procesmatige zin de emissies van bijvoorbeeld etheen of PAK kunnen beïnvloeden. Zij zijn immers gebaat bij een optimale verbranding van de brandstoffen en zullen daar te allen tijde naar streven, waarmee de emissies van etheen en PAK (voor zover die al optreden) worden beperkt (of in elk geval op een constant niveau worden gehouden). Emissiereductie is niet aan de orde.

### **2. Stof specifiek**

Naast algemene aspecten is in de gesprekken nader ingegaan op de emissiecijfers voor de individuele componenten. De gemaakte opmerkingen zijn in het navolgende samengevat.

- Benzeen en toluen:** De emissies van deze stoffen worden met name bepaald door de aanname betreffende het benzeen- en toluengehalte in de benzine (en crude). Deze zijn thans (in ER) gesteld op 2,5 en 5 %. Opgemerkt wordt dat de gehalten naar verwachting zullen fluctueren en niet eenvoudig in één getal kunnen worden vervat.  
Nadrukkelijk werd gewezen op het feit dat in de toekomst het benzeen gehalte in benzine zal afnemen naar 1 % (autonome reductie van benzeen emissie). Verder zijn sinds 1995 bij een aantal raffinaderijen dampretour systemen gerealiseerd op de tanks waardoor de huidige emissies van benzinedamp (en dus van benzeen en toluen) reeds significant zijn gereduceerd.
- VOS:** Totaal cijfers kloppen in het algemeen. Toedeling aan installaties is voor rekening van TNO.
- Etheen en PAK:** Beoordeling van omrekeningsfactoren kan niet worden gegeven daar geen specifieke gegevens betreffende (eventuele) etheen en PAK emissies uit verbranding bij raffinaderijen beschikbaar zijn. De profielen zoals die thans in ER worden gebruikt worden in twijfel getrokken. Het emissiecijfer uit ER is thans niet verifieerbaar (geen eigen emissiecijfers of -metingen beschikbaar). De relevantie van de stoffen wordt in twijfel getrokken met name omdat de raffinaderijen niet in staat zijn de emissies van deze stoffen te beïnvloeden.
- H<sub>2</sub>S en HF:** De emissie van deze stoffen wordt door de raffinaderijen al in vergaande mate gereduceerd in verband met de ARBO, en worden mede gezien de geringe emissiehoeveelheden beoordeeld als niet relevant in het kader van dit project.
- Fijn stof:** Stofemissies uit verbranding worden in de meeste gevallen behandeld als fijnstofemissies. Dit lijkt juist in die gevallen waar het rookgas een stoffilter of ESP heeft doorlopen. In die gevallen waar de rookgassen ongereinigd worden gemitteerd zou een fractie van de stofemissie als grof-stof kunnen worden gekwalificeerd.  
De emissiefactor van 1,3 kg roet per ton verstoekt gas lijkt hoog.
- CO<sub>2</sub> :** De emissiecijfers in ER komen goed overeen met de opgave van de raffinaderijen. De verdeling over de installaties is voor rekening van TNO.

Een aantal bedrijven heeft aangeboden intern na te gaan of meer specifieke data betreffende de gehalten van benzeen en toluen in benzine en crude bekend zijn en/of een nadere detaillering van bepaalde emissiecijfers kan worden gegeven.

## Bijlage 4    Evaluatie berekeningsgrondslagen

### PAK

Via VROM is informatie verkregen van alle raffinaderijen (5 rapportages) betreffende metingen aan zware metalen en PAK's. In het navolgende zal uit deze meetrapporten c.q. samenvattingen daarvan informatie gedestilleerd worden om de keuzes die in Emissieregistratie zijn gemaakt voor profielen van deze stoffen te evalueren, te ondersteunen dan wel verbeteren.

De emissiemetingen naar PAK's betreffen metingen van concentraties in de rookgassen (gasvormig en stofgebonden (roet)).

#### *Emissies gerelateerd aan roet*

Op basis van een aantal meetrapporten is het mogelijk de concentratie PAK's in het geëmitteerde stof te berekenen. Een eerste indicatieve berekening geeft een emissie in de orde van enkele kilogrammen voor alle raffinaderijen samen. Deze indicatieve berekening is uitgevoerd op basis van de aanname dat de fijn-stofemissie van de raffinaderijen volledig bestaat uit roet met een in de meetrapporten genoemd PAK gehalte.

#### *Gasvormige emissies*

Op basis van concentratiemetingen van PAK in de gasfase (rapport Shell) kan een gemiddelde emissiefactor voor PAK-totaal worden berekend van 0,071 g/ton verstoekt residu.

Deze PAK emissie wordt in hoofdzaak, meer dan 90 %, bepaald door fenantreen. Verder is antraceen significant meetbaar. De overige individuele PAK's zijn niet boven een detectiegrens van ongeveer 0,013 g/ton residu gevonden (gemiddeld over alle PAK); voor naftaleen ligt de detectiegrens ongeveer een factor vijf hoger.

Bij een totaal verbruik door de raffinaderijen van 1 miljoen ton residu bedraagt de emissie van PAK in de gasfase 71 kg/jaar (exclusief naftaleen). De emissie van naftaleen gebaseerd op de detectiegrens bedraagt minder dan 65 kg/jaar.

Uitgaande van deze gegevens de emissie van PAK's veel lager dan berekend in de Emissieregistratie.

### H<sub>2</sub>S

De emissies van H<sub>2</sub>S van raffinaderijen zijn verdeeld over twee brontypen: opslag van crude en lekverliezen uit procesapparatuur (met name afsluiters).

De emissie uit opslagtanks werd in de emissieregistratie van 1995 berekend onder aanname dat de H<sub>2</sub>S emissie gelijk is aan 0,5 % van de geëmitteerde hoeveelheid koolwaterstoffen uit de tank.

De H<sub>2</sub>S emissies uit lekverliezen werden in de emissieregistratie 1995 berekend op basis van de standaard methodiek voor lekverliezen. Daar de stof sterk geurend is werd een gemiddelde emissiefactor voor afsluiters gehanteerd die een factor 5 lager ligt dan de emissiefactor voor koolwaterstoffen. Door deze benaderingswijze wordt een continue emissie van H<sub>2</sub>S verondersteld.

Hoewel in de berekening van de emissies reeds rekening is gehouden met het feit dat H<sub>2</sub>S lekkages snel zullen worden waargenomen wordt hiermee toch onvoldoende rekening gehouden met de lage geurdrempel en wordt voorbij gegaan aan de uitgebreide maatregelen die de raffinaderijen worden getroffen om de H<sub>2</sub>S emissies tot een minimum te beperken. In het kader van de wetgeving voor veiligheid en arbeidsomstandigheden is het beleid van de raffinaderijen er op gericht H<sub>2</sub>S emissies zoveel mogelijk te voorkomen. Hiertoe zijn alle relevante procesinstallaties voorzien van een monitor-netwerk welk reeds een alarm in werking zet wanneer concentraties van 1 ppm in de buitenlucht worden gedetecteerd.

Volgens de raffinaderijen zal er derhalve er nooit sprake zijn van een relevante continue emissie van H<sub>2</sub>S. Mocht er ondanks de voorzorgsmaatregelen op een gegeven moment H<sub>2</sub>S in de buitenlucht worden gedetecteerd zal de bron snel worden opgespoord en worden gerepareerd. Daarnaast geldt dat wanneer H<sub>2</sub>S houdende gasstromen (bijvoorbeeld bij storingen) worden afgefakkeld dit altijd gebeurt met toevoer van additioneel stookgas waardoor de verbranding wordt geoptimaliseerd.

Uitgaande van deze informatie van de raffinaderijen zou de conclusie moeten zijn dat de in de Emissieregistratie opgenomen H<sub>2</sub>S emissies te hoog zijn. Indien wordt aangenomen dat de tijdspanne tussen het ontstaan van een lekkage en de detectie daarvan maximaal een dag is, dan is de emissie reeds ruim driehonderd maal lager dan de thans in de emissieregistratie opgenomen emissie van ruim 32 ton per jaar. Dit zou er toe leiden dat de totale emissie van alle raffinaderijen dan ook beduidend lager is dan de drempelwaarde van 1000 kg/jaar uit de AMvB.

## **HF**

De totale geregistreerde emissie van HF van de raffinaderijen in 1995 bedroeg 258 kg. Hiervan was circa 50 % het gevolg van het verbranden van afval. De andere helft is het gevolg van lekverliezen. Door de raffinaderijen wordt gesteld dat, met het oog op aspecten veiligheids- en arbeidsomstandigheden, ook voor HF reeds alle mogelijke maatregelen worden getroffen om de emissies te beperken.

## **Zware metalen**

De emissies van zware metalen zijn in de Emissieregistratie gekoppeld aan de emissie van roet bij de verbranding van olie. De emissie wordt berekend via een emissieprofiel.

Op basis van een nieuwe publicatie inzake de metaalgehalten in de residuen (stookolie) [2] en beschikbare metingen bij diverse raffinaderijen, in zowel residu als rookgassen kan een nadere evaluatie van de emissiewaarden worden opgesteld.

De fractie zware metalen in crude-residu is gegeven in drie rapporten. Eén rapport geeft resultaten van metingen van metaalgehalten in petroleum-cokes, deze zijn hier niet verder beschouwd omdat deze niet als brandstof gebruikt worden maar als afval worden afgevoerd. De andere twee rapporten geven de metaalgehalten bepaald in (geëmitteerd) stof. In de navolgende evaluatie zijn deze gerelateerd aan de OM factor voor 'roet, verbranding olie'.

In tabel 3 is een vergelijking gemaakt tussen de verschillende gemeten gehalten.

Tabel 3: *Vergelijking metaalgehalten in residu.*

Metaal	Metaalgehalten in vacuüm residu			In crude	
	Raffinaderij rapport 1 ug/kg	Raffinaderij rapport 2 ug/kg	Raffinaderij rapport 3 ug/kg	TNO R97/095 ug/kg*	TNO R97/095 ug/kg
Cd	< 1000	5	-	4,6	1,31
Cr	< 1000	60	-	210	60
Cu	<1000	110	-	203	58
Hg	<100	3	-	-	-
Ni	31000	32000	10300	-	-
V	94000	58000	16200	-	-
Zn	-	-	-	1400	401
As	<100	-	-	54	15,5
Pb	<100	-	-	-	-

\*: Berekende waarde, gebaseerd op een gemiddelde indikkingsfactor (verhouding crude/residu) van 3,5

-: niet gemeten

In tabel 4 is de berekende emissie van metalen op basis van de voornoemde gehalten gegeven. Hierbij is aangenomen dat per jaar circa 1 miljoen ton residu door de raffinaderijen wordt verbrand. Tevens is in de tabel de emissie volgens de emissie-registratie 1995 opgenomen.

Tabel 4: *Berekende emissie van metalen.*

Metaal	Raffinaderij rapport 1 kg/jaar	Raffinaderij rapport 2 kg/jaar	Raffinaderij rapport 3 kg/jaar	TNO R97/095 kg/jaar	Emissieregistratie raffinaderijen 1995 kg/jaar
Cd	< 1000	5	-	4,6	124
Cr	< 1000	60	-	210	2530
Cu	<1000	110	-	203	1260
Hg	<100	3	-	-	74,4
Ni	31000	32000	10300	-	75100
V	94000	58000	16200	-	-
Zn	-	-	-	1400	-
As	<100	-	-	54	-
Pb	<100	-	-	-	1250

De berekende emissies op basis van TNO R97/095 (metalen in crude) stemmen qua orde van grootte goed overeen met eerdere rapporten. Voor de meeste metalen liggen de emissies duidelijk onder de schattingen van de Emissieregistratie 1995 te weten een factor 5 tot 20 lager.

In rapport 2 wordt verondersteld dat 85% van de metalen uit het residu via de verbranding geëmitteerd wordt.

### Metalen in stof (roet uit verbranding olie)

Raffinaderijen rapport 3 geeft de volgende zware metalen gehalten in roet: voor Ni 0,7 gew % en voor V 0,55 gew %. De corresponderende profielen in Emissieregistratie zijn: Ni 2,2 gew% (dat is een factor 3,1 hoger) en V 7,5 gew % (factor 14 hoger).

In het Raffinaderijen rapport 4 worden andere metaalgehalten in roet gegeven. Deze zijn in onderstaande tabel 5 weergegeven samen met de ER profielen en de verschilfactor.

Tabel 5: Metaalgehalten in roet.

Metaal	Metaalgehalten in roet*	ER Emissieprofiel	Verschilfactor
Cd	<0,8 mg/kg (3 monsters)	37,4 mg/kg	> 46
Cr	400 mg/kg (3 monsters)	747 mg/kg	1,9
Cu	124 mg/kg (3 monsters)	374 mg/kg	3,0
Hg	<0,3 mg/kg (1 monster )	22,4 mg/kg	> 75
Ni	11700 mg/kg (3 monsters)	22000 mg/kg	1,9
V	22000 mg/kg (2 monsters)	75000 mg/kg	3,4
Zn	1200 mg/kg (1 monster )	747 mg/kg	0,62
As	37 mg/kg (3 monsters)	37,4 mg/kg	1,0
Pb	51 mg/kg (1 monster )	374 mg/kg	7,3

\*: op basis van metingen van roetmonster uit ketel en schoorsteen kanaal

Het blijkt dus dat de profielen op stof (roet uit verbranding olie) voor een deel overeenkomen, voor een deel in orde van grootte vergelijkbaar zijn en voor een deel niet vergelijkbaar met de bestaande factor voor roet uit de ER. De grote verschillen voor Hg en Cd zouden kunnen worden verklaard uit het feit dat de lage waarden worden gevonden in stof dat zich gedurende lange tijd verzameld heeft in de ketel en het afgaskanaal en daar is blootgesteld aan hoge temperaturen waardoor de mogelijkheid bestaat dat deze metalen zijn vervluchtigd.

Uitgaande van de roetemissie van de gezamenlijke raffinaderijen (4775 ton) en voornoemde profielen worden de in tabel 6 gepresenteerde emissies berekend.



Tabel 6: *Berekende metalen emissie (o.b.v. verschillende profielen).*

<b>Metaal</b>	<b>Raffinaderij rapport 4 kg/jaar</b>	<b>Emissieregistratie raffinaderijen 1995 kg/jaar</b>	<b>Drempelwaarden AMVB kg/jaar</b>
Cd	<4	124	1
Cr	1900	2530	10
Cu	590	1260	5
Hg	<1	74,4	1
Ni	55900	75100	50
V	105000	-	-
Zn	-	-	100
As	180	-	1
Pb	240	1250	50

Conclusie uit bovenstaande vergelijkingen is dat de emissies van de raffinaderijen voor de meeste metalen boven de drempelwaarde uit de AMvB uitkomen en dat voor deze stoffen gerapporteerd zal moeten worden.

Qua emissieprofiel kan worden aangesloten op de emissies en emissiefactoren die resulteren uit het TNO rapport R97/095 en de op die basis ingeschatte emissie per kg residu.

## Bijlage 5    Stoffenlijst Raffinaderijen

Stof en categorie	Drempel (kg/jaar)
CFK's (totaal) uit voorraad/nieuw	1.000
Halonen (totaal) uit voorraad/nieuw	1.000
HCFK's (totaal) uit voorraad/nieuw	1
HFK (totaal)	1
PFK totaal	1
N <sub>2</sub> O	10.000
Kooldioxyde (CO <sub>2</sub> totaal)	100.000
SF <sub>6</sub>	10
Koolmonoxide (CO)	10.000
SO <sub>2</sub> totaal	20.000
SO <sub>2</sub> verbranding	zie totaal
SO <sub>2</sub> zwavelterugwinning	zie totaal
NO <sub>x</sub> totaal	10.000
NO <sub>x</sub> verbranding (ex WKK)	zie totaal
NO <sub>x</sub> niet-verbranding (ex WKK)	zie totaal
NO <sub>x</sub> WKK	zie totaal
NH <sub>3</sub>	5.000
NMVOS	100.000
Koolwaterstoffen (totaal VOS)	100.000
VOS emissie tanks	zie totaal
VOS beladingsemissies	zie totaal
VOS emissies puntbronnen	zie totaal
VOS emissies overige bronnen	zie totaal
Cadmium	1
Chroom	10
Koper	5
Kwik	1
Lood	50
Nikkel	50
Zink	100
Selenium	1
Niet gehalogeneerd totaal	100.000
Niet gehalogeneerde alifaten totaal	100.000
Etheen	1.000
Formaldehyde	1000
Niet gehalogeneerde aromaten totaal	10.000

<b>Stof en categorie</b>	<b>Drempel (kg/jaar)</b>
Benzeen	500
PAK's (10 van VROM)	500
Fluorantheen	100
Tolueen	10.000
Fijn stof (< 10 µm)	10.000
Grof stof (> 10 µm)	10.000