

才

体

标

准

T/CECA-G XXXX—XXXX

石化、化工行业氧化亚氮(N₂0)温室气体 排放核算方法学

Accounting Method for Greenhouse Gas Emission Calculation of Nitrous Oxide (N_2O) in Petrochemical and Chemical Industries

(征求意见稿)

2019-XX-XX 发布

2019-XX-XX 实施

前 言

本标准规定了石油、化工行业企业产生的温室气体氧化亚氮(N_2O)排放量的核算方法,包括相关的术语、核算边界、核算方法选择、监测内容、数据质量管理等内容。

本标准由中国节能协会归口。

主要起草单位:中国标准化研究院、北京化工大学、成都益可同创科技有限公司。

主要起草人:刘学之、刘玫、尚玥佟、常艳蕊、段朵朵、刘波、张婷、李永亮、纪滔、梁雪、何蕴玉、杨杰。

本标准为首次发布。

石化、化工行业氧化亚氮(N20)温室气体排放核算方法学

1 范围

本标准提供了石油、化工企业产生的温室气体氧化亚氮(N2O)排放量的核算方法,包括相关的术语、核算边界、核算方法选择、监测内容、数据质量管理等内容。

本标准适用于在中国境内以硝酸生产活动为主营业务的石油、化工企业生产企业计量其设施层面温室气体氧化亚氮(N2O)的统计、计量与核算工作。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 32150-2015 工业企业温室气体排放核算和报告通则

GB/T 32151.10 温室气体排放核算与报告要求第10部分: 化工生产企业

HG/T 4488—2012硝酸生产企业氧化亚氮(N2O)排放量计算方法

ISO 14064-1: 温室气体 第1部分: 组织层面上对温室气体排放和清除量化和报告的规范及指南(Greenhouse gases -- Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3. 1

温室气体 greenhouse gas

大气层中自然存在的和由于人类活动产生的能够吸收和散发由地球表面、大气层和云层 所产生的波长在红外光谱内的辐射的气态成分。

注:如无特别说明,本标准中的温室气体包括二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)氧化亚氮(N_2O)、氢氟碳化物(HFCs)、全氟碳化物(PFCs)、六氟化硫(SF_4)与三氟化氮(NF_3)。

3. 2

报告主体 reporting entity

具有温室气体排放行为的法人企业或视同法人的独立核算单位。

3.3

设施 facility

属于某一地理边界、组织单元或生产过程的,移动的或固定的一个装置、一组装置或一系列生产过程。

3. 4

核算边界 accounting boundary

与报告主体(3.2)的生产经营活动相关的温室气体排放的范围。

3. 5

温室气体源 greenhouse gas sour

向大气中排放温室气体的物理单元或过程。

3.6

温室气体排放 greenhouse gas emission

在特定时段内释放到大气中的温室气体总量(以质量单位计算)。

3.7

氧化亚氮(N₂0)

一种重要的温室效应气体,能够参与大气对流层和平流层的光化学反应,具有很强的温室效应(约为同浓度二氧化碳的 **310** 倍)。

3.8

活动数据 activity data

导致温室气体排放的生产或消费活动量的表征值 注:如各种化石燃料的消耗量,原材料的使用量,购入的电量购人的热量等

3.9

排放因子 emission factor

表征单位生产或消费活动量的温室气体排放的系数。

3. 10

全球变暖潜势 global warming potential GWP

将单位质量的某种温室气体在给定时间段内辐射强迫的影响与等量二氧化碳辐射强度影响相关联的系数(GMP_{N_2O} 为 N_2O 相比 CO_2 的全球变暖潜势(GWP)值。根据 IPCC 第二次评估报告,100 年时间尺度内 1 吨 CH_4 相当于 310 吨 CO_2 的增温能力,因此 GMP_{N_2O} 等于 310)。

3.11

二氧化碳当量 carbon dioxide equivalent CO2e

在辐射强度上与某种温室气体质量相当的二氧化碳的量 注:二氧化碳当量等于给定温室气体的质量乘以它的全球变暖潜势值

4 核算边界与排放源

4.1 核算边界

本核算方法学以企业生产系统产生和排放 N2O 气体排放的主要设施为边界。基于设施 层面,企业可能涉及 N2O 排放的设施主要包括硝酸生产设施。

4.2 硝酸生产过程中 N20 排放源的界定

硝酸生产包括氨 (NH_3) 催化氧化、氧化和吸收三个过程,作为氨气 (NH_3) 高温催化氧化的意外副产品,会生成氧化亚氮 (N_2O) 。 N_2O 的生成取决于反应压力、温度、设备年代和设

备类型等,尤其是反应压力对 N_2O 生产影响最大。另外,设备类型和技术来源以及尾气处理设施状况等也是影响硝酸生产中 N_2O 排放的重要因素。

5 核算步骤与核算方法

5.1 核算步骤

报告主体进行企业温室气体排放核算的完整工作流程包括以下步骤:

- (1)识别排放源:
- (2)收集活动数据;
- (3)选择和获取排放因子数据;
- (4)分别计算燃料燃烧排放量、过程排放量、购入和输出的电力及热力产生的排放量:
- (5)汇总计算企业温室气体排放量。

5.2 缺省排放因子法

缺省排放因子法分为两类,若企业 N_2O 排放没有减排措施,则根据产品、生产装置使用最高缺省排放因子。若企业 N_2O 排放有减排措施,则根据产品、生产技术类型、减排装置选择企业 N_2O 排放因子。

(1) 计算公式:

$$E_{N_20} = \sum_{i,j} \left[EF_i * P_i * (1 - DF_j * AF_j) \right] * 10^{-3} \cdots (1)$$

其中:

 $E_{N_2O} = N_2O$ 排放量,单位为吨(t)

 $EF_i = 技术类型 i 的 N_2O 排放因子,kg N_2O/吨生产的产品$

 P_i = 技术类型 i 的产品产量,单位为吨(t)

DF_i = 减排技术类型 i 的去除因子(减排效率),比例形式

AF_i= 减排技术类型 j 的减排系统使用因子, 比例形式

注意:缺省排放因子包括了对相关减排技术排放的影响,若要使用这些因子,核算者应验证减排技术是否在个别企业中安装且全年运行。

 N_2O 去除因子(减排效率)必须乘以减排系统的使用系数,以便说明排放减排设备的故障时间(即减排设备不运转的时间)。

(2) 活动数据的获取

每种生产技术类型的产品产量应根据企业台账或统计报表来确定。

(3) 排放因子数据的获取

不同产品、生产技术类型的企业 N_2O 排放因子差别很大,计算时需根据产品、生产技术类型采用恰当的 N_2O 排放因子。

有实时监测条件的企业,可自行或委托有资质的专业机构遵照《确定气流中某种温室气体质量流量的工具》定期检测氧化亚氮排放因子;并通过测量尾气处理设备入口气流及出口气流中的氧化亚氮质量变化,来估算尾气处理设备的氧化亚氮去除率。

没有实时监测条件的企业,生产技术类型分类及每种技术类型的氧化亚氮排放因子可参考附录一中表 1、表 2、表 3、表 4、表 5; NOx/氧化亚氮尾气处理设备类型分类及其氧化亚氮去除率可参考附录一中表 1、表 2、表 3、表 4、表 5。

尾气处理设备使用率等于尾气处理设备运行时间与生产装置运行时间的比率,应根据企业实际生产记录来确定。

5.3 计量法

计量法是通过测量含 N_2O 的气流流量和浓度,计算企业 N_2O 生产设施的特定排放因子,并根据产品产量计算企业 N_2O 排放量的方法。

5.3.1排放因子的确定

使用计量法必须在每个生产设施的尾气吸收器排放口(测试点)进行性能测试。如果多个生产设施排放到共同的减排技术处或排放点,则必须在排放组合之前对管道中的每个过程进行采样,仅在一个过程运行时对每个过程进行采样,或者在多个过程进行时对组合排放进行采样,根据多个生产设施的综合生产率确定现场特定的排放因子;必须在正常的过程操作条件下进行性能测试;必须在性能测试期间测量生产率,并以吨(100%浓度硝酸(其他)产品)/小时计算测试期间的生产率。使用性能测试的结果,须根据公式(2)计算每个生产设施"t"的平均场地特定排放因子:

即:

其中:

 EF_{N_2Ot} =每个生产设施 "t"的平均设施特定 N_2O 排放因子,单位为(吨 N_2O /吨硝酸(其他)产品),100%浓度硝酸(其他)产品;

V=在性能测试期间,每个测试运行的排放气体的体积流量,单位为标准立方米/小时(Nm³/h); $C_{(N_2O)}$ =在性能测试期间,每次测试运行的 N₂O 浓度,单位为吨每标准立方米(t/Nm³)。

P= 在性能测试过程中每次测试运行的产品生产率(单位例: 吨硝酸生产每 小时(100%浓度硝酸(其他)产品))。

n = 测试运行的次数。

5.3.2 减排效率的确定

如果在测试点后生产设施"t"排气到 N_2O 减排技术"n"处,须知 N_2O 减排技术"n"的减排效率,可以使用制造商提供的减排效率,可以通过工艺知识估算减排效率。可构成工艺知识的信息示例包括基于物料平衡、工艺化学计量或以前测试结果的计算,但结果仍与当前的排气流条件有关,您须记录如何确定减排效率。

计算每一个生产设施 "t" 的 N₂O 减排技术 "n"的减排利用系数。

$$AF_{t,n} = \frac{P_{t,n}}{P_t} \quad \cdots \qquad (3)$$

其中

AF_{t,n} =在生产设施 "t"中 N₂O 的减排系数 "n"。

P+=生产设施 "t"生产的产品年产量(单位吨,100%浓度硝酸(其他)产品)。

 $P_{t,n}$ = N_2O 减排技术 "n" 操作时的,生产设施 "t"生产的产品年产量(单位吨,100%浓度硝酸(其他)产品)。

5.3.3 N₂O 排放量

(1)如果在测试点后生产设施 "t" 排气到一个 N_2O 减排技术 "n", N_2O 排放量计算公式为(4)相同:

$$E_{N_2Ot} = EF_t * P_t * (1 - DF_n * AF_n) \cdots (4)$$

其中:

 E_{N_2Ot} =生产设施"t"产生的年 N_2O 排放量,单位为吨(t)

 $EF_t = 生产设施 "t"的平均设施特定 <math>N_2O$ 排放因子,单位为(吨 N_2O /吨硝酸(其他)产品),100%浓度硝酸(其他)产品:

P_t = 生产设施 "t"的产品产量,单位为吨(t)

DF_n = 减排技术 n 的去除因子 (减排效率), 比例形式

 AF_n = 减排技术 n 的减排系统使用因子,比例形式

(2)如果在测试点之后的设施中有多个 N₂O 的减排技术, N₂O 排放量计算公式为公式(5):

$$E_{N_20t} = EF_t * P_t * (1 - DF_1 * AF_1)(1 - DF_2 * AF_2)(1 - DF_n * AF_n) * 10^{-3} \cdots (5)$$

 E_{N_2Ot} =生产设施"t"产生的年 N_2O 排放量,单位为吨(t)

 $EF_t = 生产设施 t$ 的 N_2O 排放因子, $kg N_2O$ /吨生产的产品

Pt = 生产设施 t 的产品产量,单位为吨(t)

DF₁ = 减排技术类型 1 的去除因子(减排效率),比例形式

AF₁ = 减排技术类型 1 的减排系统使用因子,比例形式

DF₂ = 减排技术类型 2 的去除因子(减排效率),比例形式

AF₂= 减排技术类型 2 的减排系统使用因子,比例形式

DF_n = 减排技术类型 n 的去除因子 (减排效率), 比例形式

AF_n= 减排技术类型 n 的减排系统使用因子,比例形式

n = 不同的 N₂O 减排技术的数量。

(3) 如果在测试点之后并联多个 N_2O 减排技术,根据公式(6) 计算 N_2O 排放量:

$$\mathbf{E}_{N_2O} = \mathbf{E}\mathbf{F}_i * \mathbf{P}_i * \sum_{1}^{N} ((1 - D\mathbf{F}_n * A\mathbf{F}_n) * \mathbf{FC}_N) \cdots (6)$$

 E_{N_2Ot} =生产设施"t"产生的年 N_2O 排放量,单位为吨(t)

 EF_t = 生产设施"t"的 N_2O 排放因子,单位为吨 N_2O /吨生产的产品

 P_t = 生产设施"t"的产品产量,单位为吨(t)

DF_n = 减排技术类型"n"的去除因子(减排效率),比例形式

AFn= 减排技术类型"n"的减排系统使用因子,比例形式

 $FC_N = N_2O$ 减排技术的分数控制因子"N"(来自生产设施"t"排放到减排 技术"N"处的比例)。 N =具有分数控制因子的不同 N_2O 减排技术的数量。

(4) 如果在测试点之后生产设施"t"没有排放到任何 N_2O 减排技术处,则须使用公式(7) 计算 N_2O 排放量:

$$E_{N_2Ot} = EF_t * P_t \cdots (7)$$

 $E_{N,Ot}$ = 生产设施"t"产生的年 N_2O 排放量,单位为吨(t);

 $EF_t = 生产设施"t"的 N_2O 排放因子,单位为吨 N_2O/吨生产的产品;$

 P_t = 生产设施"t"的产品产量,单位为吨(t);

(5) 企业须使用公式(8),确定企业所有生产设施上的每年 N₂O 排放量的总和:

$$E_{N_20} = \sum_{t=1}^{m} E_{N_20t} \cdots (8)$$

其中

 E_{N_2O} =企业生产设施年 N_2O 排放量 (吨)。

 E_{N_2Ot} =生产设施"t" 每年 N_2O 的质量排放量(吨)。

m = 生产设施的数量。

5.4 特定排放因子法

特定排放因子法采用直接测量法对催化剂完整使用周期的 N_2O 排放情况进行测量(为确保计算数据的精确性,可以视周期长短选择逐日、逐周或逐月作为测量取数的最小时间间隔),再将 N_2O 排放量对时间的变化关系做出曲线回归,从该排放系数曲线中可以查出该装置在 Δp 时间的 N_2O 排放系数,即为 Δp 时间内的 N_2O 特定排放系数。

其中:

 $R_{Ani} = N_2O$ 特定排放因子,单位为千克 N_2O 每吨产品(kg/t)。

 $S_{\Delta pi}$ =在标定排放系数时,完整周期中 Δp 时间内的产品产量,单位为吨(t);

 $W_{\Delta pi}$ =在标定排放系数时,完整周期中 Δp 时间内的 N_2O 排放量,单位为吨(t)

$$W_{T} = \sum W_{\Delta ti}(i=1,2,3,\cdots,L/\Delta t) \times (1-J \times K) \cdots (10)$$

 W_T =报告期 T 内的 N_2O 排放量,单位为吨(t);

 $W_{\Delta ti}$ =以特定排放系数进行实际排放量计算, Δt 时间内的 N_2O 排放量,单位为吨(t) J=产品生产装置采用 N_2O 减排技术获得的减排系数;

K=产品生产装置的 N_2O 减排系统运行率(在测量期 T 时间内减排系统运行时间与硝酸装置运行时间的比值;如,某硝酸装置运行时间为 1000 小时,减排系统运行时间为 950 小时,那么,K 为 0.95)。

使用方法二、三计算 N2O 排放量可以计算出更为准确的数据,监控生产产生的 N2O 排放是切实可行的,因为这些是点排放源,况且生产企业的数量有限。在现有技术条件下,对排放率进行采样和监测的仪器不会制约整体测量的精度或准确性。通常,采样频率和采样时间足以避免系统误差,实现期望的准确度水平。

每当企业对工艺流程采取任何足以影响 N2O 生成率的改动时,都应进行采样和分析,而且要有足够多的采样次数,除非能够保证工况不变。此外,每年都应当咨询企业操作人员以确定是否采用了特定的去除技术,并确认其使用情况,因为技术可能随时间而发生变化。

N2O 排放量计算方法目前有三种,包括缺省排放因子法(以下简称方法一)、计量法(以下简称方法二)和特定排放因子法(以下简称方法三),具体缺省排放因子的选择参见附录一中表 1、2、3、4、5。

涉排企业的 N2O 排放总量等于硝酸生产过程的 N2O 排放,公式如下:

$$\boldsymbol{E}_{N_2O} = \mathsf{E}_{\tilde{\mathsf{ql}}\tilde{\mathsf{p}}} \times GMP_{N_2O} \cdots (11)$$

式中,

 E_{N_2O} 为企业 N_2O 排放总量,单位为吨 CO_2 当量;

E 爾 为企业硝酸生产设施的 N2O 排放,单位为吨(t);

 GMP_{N_2O} 为 N_2O 相比 CO_2 的全球变暖潜势(GWP)值。根据 IPCC 第二次评估报告,100年时间尺度内 1 吨 CH4 相当于 310 吨 CO2 的增温能力,因此 GMP_{N_2O} 等于 310。

6 数据质量管理

企业应建立 CO2 和 N2O 等非 CO2 温室气体年度数据的质量控制与质量保证制度体系,主要包括以下工作:

- (1) 建立企业温室气体量化的规章制度,包括组织方式、负责机构、工作流程等;
- (2)建立企业主要温室气体排放源一览表,确定合适的温室气体排放量化方法,形成文件并存档;
- (3)为计算过程涉及到的每项参数制定可行的监测计划,监测计划的内容应包括:待测参数、采样点或计量设备的具体位置、采样方法和程序、监测方法和程序、监测频率或时间点、数据收集或交付流程、负责部门、质量保证和质量控制(QA/QC)程序等。企业应指定相关部门和专人负责数据的取样、监测、分析、记录、收集、存档工作。如果某些排放因子计算参数采用缺省值,则应说明缺省值的数据来源和定期检查更新的计划;
- (4)制定计量设备的定期校准检定计划,按照相关规程对所有计量设备定期进行校验、 校准。若发现设备性能未达到相关要求,企业应及时采取必要的纠正和矫正措施;
- (5)制定数据缺失、生产活动发生变化时的应对措施。若核算某项排放所需的活动水平或排放因子数据缺失,企业应采用适当的估算方法确定相应时期和缺失参数的保守替代数

据:

- (6)建立文档管理规范,保存、维护有关温室气体年度核算的文档和数据记录,确保相关文档在如果第三方核查以及需要向主管部门汇报时可用;
- (7)建立数据的内部审核和验证程序,通过不同数据源的交叉验证、统计核算期内数据波动情况、与多年历史运行数据的比对等主要逻辑审核关系,确保活动水平数据的完整性和准确性。

7. 报告内容和格式

7.1 概述

报告主体应参照附录二的格式进行报告。

7.2 报告主体基本信息

报告主体基本信息应包括报告主体名称、单位性质、报告年度、所属行业、统一社会信用代码、法定代表人、填报负责人和联系人信息等。

对企业法人边界、产品及工艺流程、核算单元划分以及碳源流和排放源识别情况详细说明(必要时请附表和附图)。

7.3 温室气体排放量

报告主体应在阐述企业边界、核算单元划分、碳源流及排放源识别的基础上,报告年度 温室气体排放总量,并分别报告燃料燃烧排放量、过程排放量、二氧化碳回收利用量、购入 和输出的电力及热力产生的排放量以及其他温室气体排放量。

7.4活动数据及来源

报告主体应结合碳源流的识别和划分情况,分别报告所核算的各个排放源的活动数据,并说明它们的数据来源或资料凭据、监测方法、记录频率等。

7.5 排放因子数据及来源

报告主体应分别报告各项活动数据所对应的含碳量或其他排放因子计算参数,并说明它 们的数据来源、参考出处、相关假设及其理由等。

参考文献.

- [1]2005年中国温室气体清单研究
- [2]2012 年中国国家温室气体清单
- [3]2006年 IPCC 国家温室气体清单指南
- [4]IPCC 国家温室气体清单优良作法指南和不确定性管理
- [5]省级温室气体清单编制指南(试行)
- [6]中国化工生产企业温室气体排放核算方法与报告指南 (试行)
- [7]中国石油化工企业温室气体排放核算方法与报告指南(试行)
- [8]Electronic Code of Federal Regulations (e-CFR data is current as of August 1, 2018)

附录 A (资料性附录) 排放因子缺省值

表 1 硝酸生产的缺省因子

类别	单 位	数值	不确定性	
高压法产量没有安装非选择 性尾气处理装置	千克氧化亚氮/吨硝酸	13. 9	<u>+</u> 30%	
高压法产量安装非选择性尾 气处理装置	千克氧化亚氮/吨硝酸	2. 0	<u>+</u> 10%	
常压法产量	千克氧化亚氮/吨硝酸	9. 72	<u>+</u> 10%	
双加压产量	千克氧化亚氮/吨硝酸	8. 0	<u>+</u> 20%	
综合法产量	千克氧化亚氮/吨硝酸	7. 5	<u>+</u> 10%	

注:数据来源为《2005中国温室气体清单研究》

表 2 硝酸生产中不同尾气处理技术的氧化亚氮去除率

NOx/氧化亚氮尾气处理技术	氧化亚氮去除率	
非选择性催化还原 NSCR	85% (80%–90%)	
选择性催化还原 SCR	0	
延长吸收	0	

注:数据来源为《IPCC 国家温室气体清单优良作法指南和不确定性管理》

附录 B (资料性附录) 化工生产企业氧化亚氮排放报告数据表格范例

附表 1 企业 20___年 N₂O 排放量汇总表

源类别	排放量(单位: 吨 N2O)
硝酸生产设施	

附表 2 硝酸生产设施的活动数据和氧化亚氮排放因子数据一览表

硝酸生产	硝酸产量 氧化亚氮排放因	W. IEI da Vez	氧化亚氮减排效率(%)		W-10 VZ	减排设备	
设施	(t)	子(kg 氧化亚氮 /t 硝酸)	数据来源		无减排技术 的硝酸产量	数据来源	设备使用 率(%)
高压法	立口外		□检测值			□检测值	
向压法			□推荐值			□推荐值	
双加压法			□检测值			□检测值	
从加压伍			□推荐值			□推荐值	
综合法			□检测值			□检测值	
塚百 仏			□推荐值			□推荐值	