

PRODUCCIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO (EMISIONES DE PROCESO)

ACTIVIDADES CUBIERTAS SEGÚN NOMENCLATURA	
NOMENCLATURA	CÓDIGO
SNAP 97	04.04.02
CRF	2B2
NFR	2B2

Descripción de los procesos generadores de emisiones

En esta ficha se describe la metodología para la estimación de las emisiones de N₂O, NO_x y NH₃ derivadas de la fabricación de ácido nítrico.

El ácido nítrico (HNO₃) es un líquido incoloro que se descompone fácilmente. Genera vapores tóxicos de olor sofocante. Es cáustico y corrosivo. La mayor parte del ácido nítrico producido se destina a la producción de fertilizantes inorgánicos, y habitualmente se neutraliza con amoníaco (NH₃) para formar nitrato de amonio (NH₄NO₃). Además, el ácido nítrico se utiliza en otros ámbitos, como la fabricación de explosivos de nitrato de amonio y productos químicos, como la caprolactama, el ácido adípico, el dinitrotolueno o el nitrobenzeno. Dependiendo de la aplicación, se puede producir un ácido débil (la mayor parte de la producción de ácido nítrico) o un ácido fuerte. El ácido débil (50 – 65 % en peso de ácido nítrico) resulta más adecuado para la producción de fertilizantes, mientras que para muchas reacciones orgánicas es necesario disponer de un ácido más fuerte, de hasta 99 % en peso (BREF, 2009).

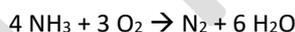
Las tres reacciones químicas esenciales para la producción de ácido nítrico débil se muestran a continuación:

Oxidación del amoníaco

El amoníaco reacciona catalíticamente con el aire a una temperatura de 750-800°C donde se produce óxido nítrico (NO) y agua:

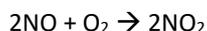


No obstante, también se originan otras reacciones simultáneamente, generándose nitrógeno (N₂) y óxido nitroso (N₂O). Estas reacciones sucederán principalmente cuando la temperatura de trabajo sea menor a la indicada anteriormente:



Oxidación del óxido nítrico

El NO producido en la anterior etapa debe ser también oxidado con aire para obtener dióxido de nitrógeno (NO₂):



Absorción

El dióxido de nitrógeno y el tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄), dímero del dióxido de nitrógeno, reacciona exotérmicamente con el agua desionizada para dar lugar a ácido nítrico y óxido nítrico.



Una vez mostradas las reacciones químicas implicadas, se detalla a continuación el proceso de producción tipo llevado a cabo para la generación del ácido nítrico. En primer lugar, el aire comprimido y el amoníaco (insumos principales del proceso) son alimentados a un reactor que emplea un catalizador para llevar a cabo la reacción exotérmica que sintetiza el óxido nítrico, como se muestra en la figura 1.

En segundo lugar, el óxido nítrico producido en el reactor se enfría en un condensador para después reaccionar con oxígeno no catalíticamente formándose tanto el dióxido de nitrógeno como su dímero líquido, tetróxido de nitrógeno. En tercer lugar, el dióxido de nitrógeno y su dímero son enfriados e introducidos en la columna de absorción que junto con el agua, origina la reacción exotérmica que sintetiza el ácido nítrico débil (50% - 65% en peso). Hay que tener en cuenta que la oxidación del óxido nítrico y la absorción del dióxido de nitrógeno son favorecidas a temperaturas más bajas y es por ello, por lo que deben enfriarse

estos compuestos en la corriente de entrada. Finalmente, los gases residuales que salen de la columna de absorción (NOx) se dirigen a un reactor catalítico para proceder a su limpieza, reduciéndose a nitrógeno (N₂).

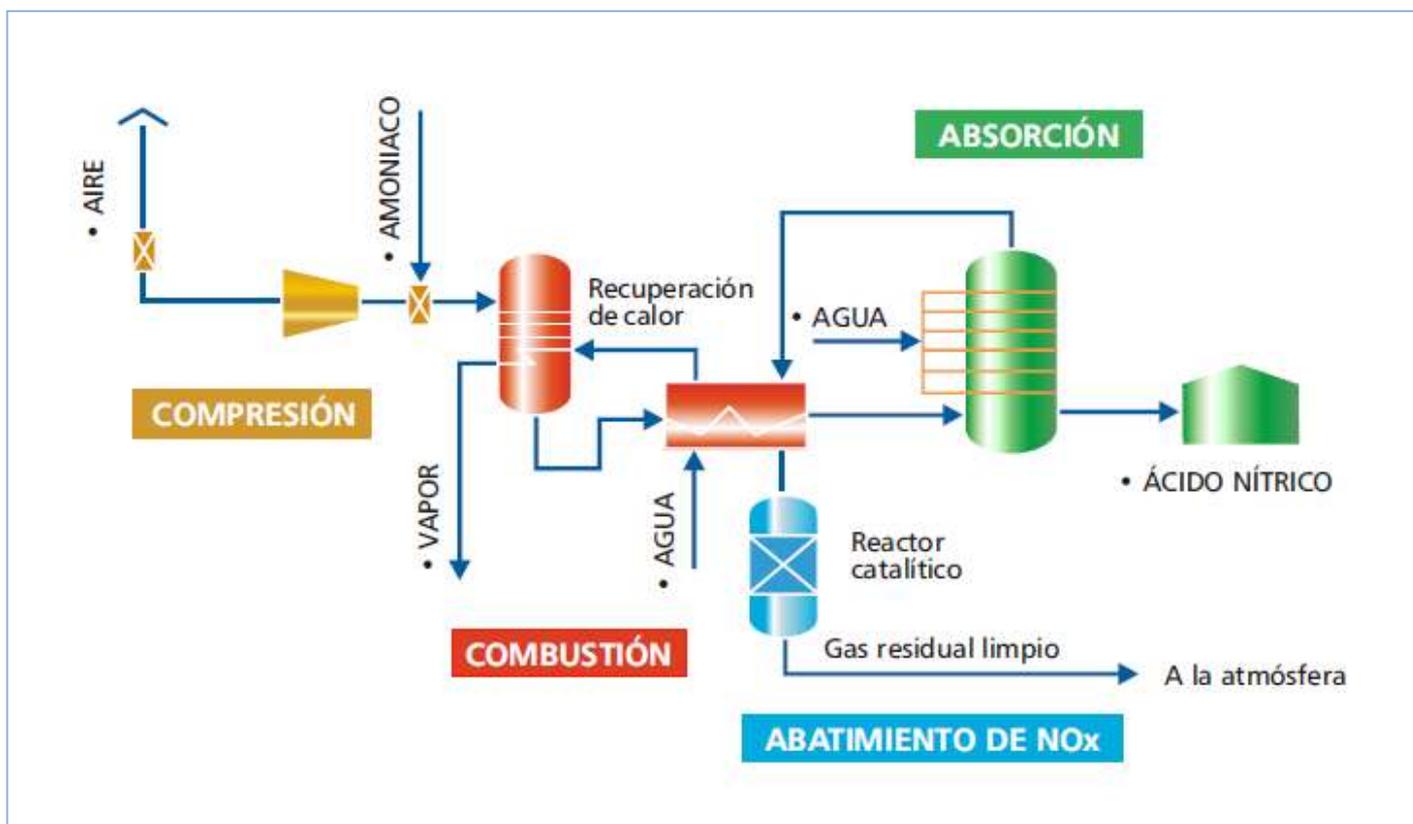


Figura 1. Diagrama de proceso para la fabricación de ácido nítrico (Fertiberia, 2016)

Para llevar a cabo estas tres reacciones y la subsecuente producción de ácido nítrico, existen 3 métodos según la presión de trabajo: baja (< 1,7 bares), media (1,7-6,5 bares) y alta (> 8 bares). En 1990 existían en España trece plantas de fabricación de ácido nítrico (cuatro de baja presión, cinco de media presión, dos de alta presión y dos plantas que utilizaban los procesos de baja y media presión). Los procesos de alta presión han existido en España hasta el año 2002. En 2015 quedan cuatro plantas de fabricación de ácido nítrico (una de baja presión, dos de media presión y una planta que utiliza los procesos de baja y de media presión).

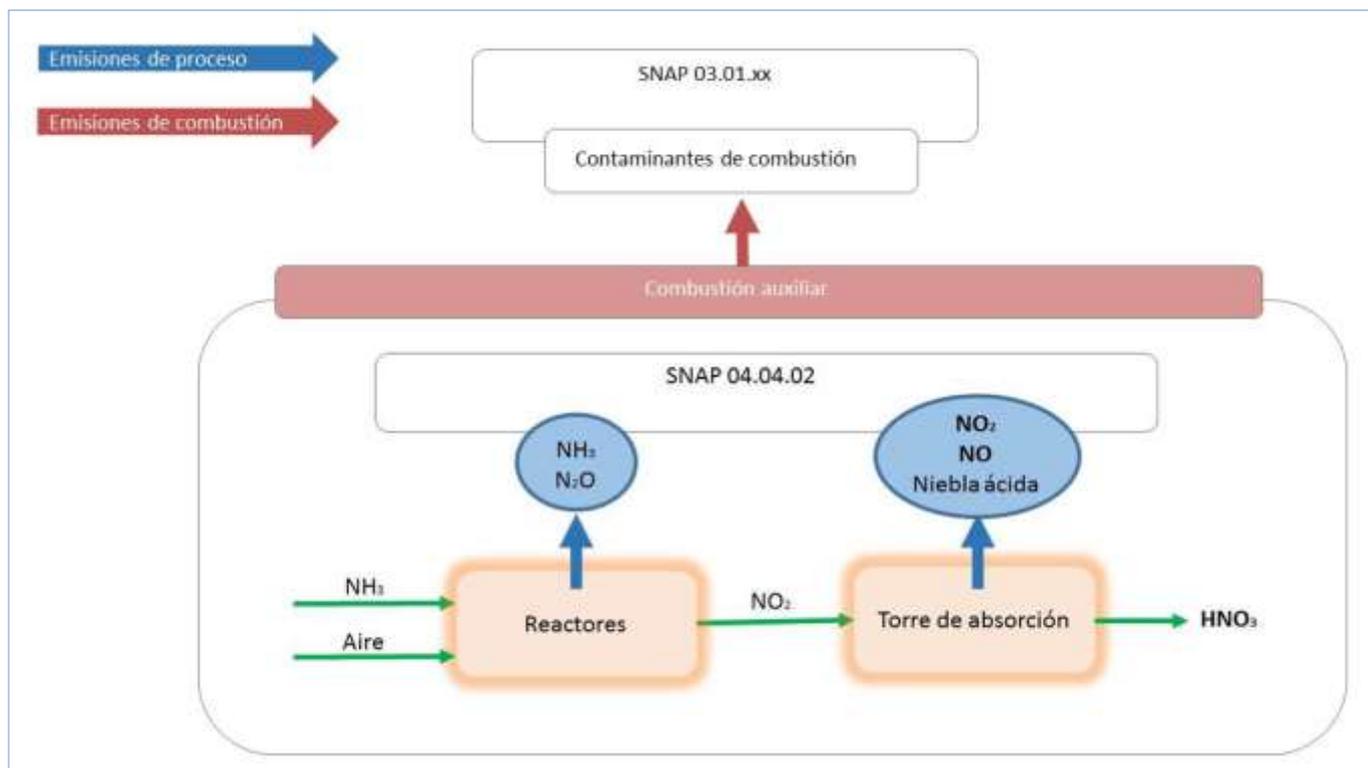


Figura 2. Diagrama de las fuentes de emisión para la fabricación de ácido nítrico (elaboración propia)

El proceso de producción del ácido nítrico débil lleva asociadas las siguientes fuentes de emisión:

- reactor: la conversión de amoníaco a óxido nítrico puede originar otras reacciones debido a su selectividad, originando óxido nitroso (N_2O). De forma menos significativa, puede emitirse amoníaco debido a las fugas producidas en la alimentación del proceso;
- torre de absorción: la reacción origina óxido nítrico y cabe destacar que la principal fuente de óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) son en la salida del gas de la torre de absorción. También, de forma menor, se genera una niebla de ácido nítrico.
- consumo auxiliar de combustibles: lleva asociada la emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes atmosféricos propios de la combustión en las unidades de generación de energía para el proceso (calderas, motores y turbinas).

En esta ficha se describe únicamente la metodología para la estimación de las emisiones de N_2O , NO_x y NH_3 originadas en el reactor y la torre de absorción.

Contaminantes inventariados

Gases de efecto invernadero

CO_2	CH_4	N_2O	HFCs	PFCs	SF_6
NA	NA	✓	NA	NA	NA

OBSERVACIONES:

- *Notation Keys* correspondientes al último reporte a UNFCCC

Contaminantes atmosféricos

Contaminantes principales				Material particulado				Otros	Metales pesados prioritarios			Metales pesados adicionales					Contaminantes orgánicos persistentes					
NO_x	NM VOC	SO_2	NH_3	$PM_{2.5}$	PM_{10}	TSP	BC	CO	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Se	Zn	DIOX	PAH	HCB	PCB	
✓	NA	NA	✓	NE	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

OBSERVACIONES:

- *Notation Keys* correspondientes al último reporte a CLRTAP
- NE para $PM_{2.5}$ según Guías EMEP/EEA 2016 (capítulo 2B, tabla 3.3)

Sectores del Inventario vinculados

Las actividades del Inventario relacionadas con la presente ficha metodológica son las siguientes:

RELACIÓN CON OTRAS FICHAS METODOLÓGICAS			
ACTIVIDAD SNAP	ACTIVIDAD CRF	ACTIVIDAD NFR	DESCRIPCIÓN
03.01.xx	1A2c	1A2c	Combustión industrial: industria química

Descripción metodológica general

Contaminante	Tier	Fuente	Descripción
N ₂ O	T2/T3	IPCC 2006. Volumen 3. Capítulo 3. Apartado 3.3.2.1	Emisiones medidas e información sobre técnicas de reducción procedentes de las plantas productoras existentes para los años 2008-2015 (T3). El resto de plantas y años ha sido complementado mediante la aplicación, sobre la producción de ácido nítrico, de factores de emisión implícitos por tonelada de producto específicos de planta (T2) correspondientes al año 2008 o 1990, o de un factor de emisión por defecto, diferenciando por tipo de tecnología de producción empleada
NO _x	T2/T3	EMEP/EEA 2016. Capítulo 2B. Apartados 3.3 y 3.4	
NH ₃	T1/T3	EMEP/CORINAIR 2007. Capítulo B-442. Apartado 8	Aplicación de un factor de emisión por defecto sobre la producción total de ácido nítrico por planta, sin diferenciación de tecnología de producción empleada, con la excepción de ciertos años y plantas para los que se dispuso de mediciones

Variable de actividad

Variable	Descripción
Producción de ácido nítrico	Cantidad producida expresada en toneladas

Fuentes de información sobre la variable de actividad

Producción de ácido nítrico	
Periodo	Fuente
1990	Plantas de productoras
1991-2000	MINECO y FEIQUE
2000-2007	FEIQUE
2008-2015	Plantas productoras

Fuente de los factores de emisión

PLANTAS QUE PROPORCIONAN DATOS DE EMISIONES MEDIDAS

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
N ₂ O	1990-2007	PS	Implícito año 2008	Factor de emisión implícito específico para cada tecnología de producción obtenido a partir de los datos de emisión de 2008
	2008-2015	PS	Plantas productoras	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
NO _x	1990-2007	PS	Implícito año 2008	Factor de emisión implícito específico para cada tecnología de producción obtenido a partir de los datos de emisión de 2008. Aplicado en los años y plantas en los que las técnicas de reducción estaban vigentes
			Implícito año 1990	Para las plantas anteriores en los años en los que no se disponían de dichas técnicas de reducción, así como para las plantas ya desaparecidas en 2008 para las que no se pudo obtener un factor implícito, pero se disponía de datos de emisiones correspondientes al año 1990, se ha aplicado el factor implícito de ese año
	1990	PS	Plantas productoras	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas
	2008-2015	PS		

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
NH ₃	1990	PS	Planta productora A (media presión)	Factor de emisión proporcionado por la propia planta
	1991-2009			Subrogación del valor de factor de emisión de 1990
	2010-2015			Datos de emisión proporcionados por la propia planta
	2010-2015	PS	Plantas productoras B y C (baja y media presión)	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas
	1990-2007	PS	Planta productora D (baja presión)	Factor de emisión implícito obtenido a partir del dato de emisión de 2008 aplicado a todos los años en que en dicha planta se disponían de las mismas técnicas de control que en 2008
	2008-2012	PS		Datos de emisión proporcionados por la propia planta así como información sobre técnicas de reducción instaladas y año de implantación de las mismas

Observaciones:

- D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

PLANTAS PARA LAS QUE NO SE DISPONÍA DE DATOS DE EMISIONES MEDIDAS

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
N ₂ O	1990-2007	D	IPCC 2006. Volumen 3. Capítulo 3. Tabla 3.3	Factor de emisión por defecto específico para cada tecnología de producción empleada. Se asume que no existían técnicas de reducción de emisiones instaladas
NO _x	1990-2002	D	EMEP/EEA 2016. Capítulo 2B. Tablas 3-9 a 3-12	Factor de emisión por defecto específico para cada tecnología de producción empleada. Se asume que no existían técnicas de reducción de emisiones instaladas
NH ₃	1990-2012	D	EMEP/CORINAIR 2007. Capítulo B442. Tabla 2	Factor de emisión por defecto sin diferenciación por tipo de tecnología de producción empleada

Observaciones:

- D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

Incertidumbres

La incertidumbre de esta actividad se calcula a nivel de CRF 2B2 y es la recogida en la siguiente tabla:

Contaminante	Inc. VA (%)	Inc. FE (%)	Descripción
N ₂ O	2	10	<u>Variable de actividad</u> : se cifra en torno al 2% al proceder de las propias plantas productoras, de acuerdo con el epígrafe 3.3.3.2 de las Guías IPCC 2006 <u>Factor de emisión</u> : se estima en un 10%, según la información facilitada por la principal empresa del sector, y que es similar en magnitud a los valores que figuran en la tabla 3.3 de las Guías IPCC 2006
NO _x	-	-	No estimada. El Inventario contempla en su estimación de incertidumbre total, aquellos sectores que más emiten hasta completar el 97% de las emisiones totales, quedando esta actividad y contaminante fuera del cómputo. Para más información consultar la metodología para el cálculo de incertidumbres de los reportes a UNFCCC y CRLTAP
NH ₃	-	-	No estimada. El Inventario contempla en su estimación de incertidumbre total, aquellos sectores que más emiten hasta completar el 97% de las emisiones totales, quedando esta actividad y contaminante fuera del cómputo. Para más información consultar la metodología para el cálculo de incertidumbres de los reportes a UNFCCC y CRLTAP

Coherencia temporal de la series

La serie se considera coherente al cubrir el conjunto de plantas del sector en el periodo inventariado y provenir la información directamente de las plantas. En el análisis de la coherencia temporal queda contrastada la disminución a los largo del periodo inventariado del conjunto de plantas, pasando de diez plantas en 1990 a cuatro en 2015, descenso que queda reflejado en la producción.

Observaciones

Desde el año 2009 se observa una reducción en las emisiones de N₂O debido a la implantación de técnicas de reducción secundarias en tres de las cuatro plantas productoras de ácido nítrico, las tres con producción a media presión. La implementación de las técnicas de reducción de emisiones se ha producido durante el año 2010 en dos de las plantas y durante los años 2009, 2010 y 2011 en la tercera, siendo 2012 el primer año en el que las tres plantas de producción a media presión funcionan con las técnicas de reducción implementadas de forma definitiva.

La implementación de estas tecnologías se ha llevado a cabo mediante *Proyectos de Aplicación Conjunta*, y se encuentran disponibles en la página web de UNFCCC. Información disponible en <https://ji.unfccc.int>. Proyectos: [Fertiberia Aviles abatement project in Spain](#) (ID ES1000160), [Fertiberia Puertollano II abatement project in Spain](#) (ID ES1000161) y [Fertiberia Sagunto abatement project in Spain](#) (ID ES1000162).

Dichas técnicas consisten en la instalación de catalizadores adicionales dentro de los reactores de oxidación de amoníaco, lo que permite la destrucción catalítica de N₂O, reduciendo significativamente los niveles de N₂O en la mezcla de gas resultante de la reacción de oxidación de amoníaco primaria. No es necesario calor adicional ni otro aporte de energía, ya que los niveles de temperatura dentro del reactor de oxidación de amoníaco son suficientes para asegurar la eficiencia óptima del abatimiento catalítico.

Criterio para la distribución espacial de las emisiones

El Inventario trata la información de esta actividad a nivel de gran foco puntual por lo que las emisiones se asignan directamente a la provincia en la que se ubica la planta en cuestión.

Juicio de experto asociado

No procede

Fecha de actualización

Octubre 2017

ANEXO I

Datos de la variable de actividad

AÑO	Producción de ácido nítrico (t)			
	TIPO DE PROCESO			
	Baja presión	Media presión	Alta presión	TOTAL
1990	212.069	913.478	203.560	2.996.459
1991	238.063	791.623	161.207	2.623.204
1992	189.998	692.991	130.143	2.499.346
1993	106.318	643.670	88.182	2.250.498
1994	105.636	735.712	157.323	2.422.869
1995	116.797	823.986	157.750	2.337.917
1996	104.686	855.801	164.242	2.866.062
1997	119.067	863.115	105.569	2.958.867
1998	84.132	766.848	151.822	2.985.890
1999	93.406	860.871	143.035	2.827.323
2000	98.116	875.597	100.468	2.372.106
2001	84.148	791.804	84.933	2.629.207
2002	89.406	796.854	6.490	2.825.598
2003	99.054	806.676	-	2.562.844
2004	83.989	739.803	-	2.529.525
2005	95.332	762.031	-	2.609.820
2006	73.236	643.532	-	2.617.568
2007	55.565	570.768	-	2.649.735
2008	44.441	589.173	-	2.491.097
2009	44.697	611.507	-	1.895.881
2010	45.970	613.361	-	2.340.733
2011	46.877	620.606	-	1.837.933
2012	43.492	632.491	-	2.000.473
2013	38.296	628.686	-	1.895.154
2014	36.023	625.883	-	2.163.732
2015	52.341	647.564	-	2.079.054

ANEXO II

Datos de factores de emisión

Factores de emisión implícitos por tonelada de ácido nítrico producido (N₂O)

AÑO	N ₂ O (g/t)			
	TIPO DE PROCESO			
	Baja presión	Media presión	Alta presión	PROMEDIO
1990	4.805	6.813	9.000	6.828
1991	4.814	6.098	9.000	6.234
1992	4.764	6.262	9.000	6.333
1993	4.734	6.178	9.000	6.292
1994	4.695	6.192	9.000	6.476
1995	4.697	6.166	9.000	6.417
1996	4.811	6.175	9.000	6.460
1997	5.058	6.180	9.000	6.331
1998	5.242	6.182	9.000	6.530
1999	5.062	6.202	9.000	6.470
2000	5.050	6.177	9.000	6.338
2001	5.106	6.270	9.000	6.409
2002	4.807	6.149	9.000	6.036
2003	5.024	5.590	-	5.528
2004	4.699	5.449	-	5.373
2005	4.929	5.405	-	5.352
2006	4.999	5.214	-	5.192
2007	5.016	5.133	-	5.122
2008	4.725	5.051	-	5.028
2009	4.581	4.389	-	4.402
2010	4.281	2.332	-	2.468
2011	4.044	1.037	-	1.249
2012	3.823	558	-	768
2013	3.911	754	-	935
2014	3.637	738	-	896
2015	2.890	651	-	819

Factores de emisión por defecto (N₂O)

Tecnología	Baja presión	Media presión	Alta presión
FE (g N ₂ O/t de HNO ₃)	5.000	7.000	9.000

Factores de emisión implícitos por tonelada de ácido nítrico producido (NOx)

AÑO	NOx (g/t)			
	TIPO DE PROCESO			
	Baja presión	Media presión	Alta presión	PROMEDIO
1990	8.442	5.070	3.000	5.291
1991	8.559	1.577	3.000	3.165
1992	7.770	2.013	3.000	3.219
1993	5.605	1.831	3.000	2.433
1994	5.946	1.844	3.000	2.460
1995	5.644	1.793	3.000	2.376
1996	6.084	1.808	3.000	2.380
1997	4.130	1.894	3.000	2.246
1998	2.528	1.924	3.000	2.137
1999	2.523	1.881	3.000	2.081
2000	1.958	1.788	3.000	1.917
2001	1.823	1.958	3.000	2.038
2002	1.916	1.747	3.000	1.773
2003	1.915	1.527	-	1.570
2004	2.198	708	-	860
2005	1.922	692	-	829
2006	1.445	496	-	593
2007	727	355	-	388
2008	783	414	-	440
2009	665	478	-	491
2010	986	413	-	453
2011	1.084	328	-	381
2012	870	243	-	284
2013	1.020	250	-	294
2014	1.704	246	-	326
2015	837	251	-	295

Factores de emisión por defecto (NOx)

Tecnología	Baja presión	Media presión	Alta presión
FE (g NOx/t de HNO ₃)	12.000	7.500	3.000

Factores de emisión implícitos por tonelada de ácido nítrico producido (NH₃)

AÑO	NH ₃ (g/t)			
	TIPO DE PROCESO			
	Baja presión	Media presión	Alta presión	PROMEDIO
1990	8,95	12,65	10	11,66
1991	9,00	13,49	10	12,12
1992	8,73	12,03	10	11,15
1993	8,57	13,43	10	12,45
1994	8,36	13,46	10	12,37
1995	8,37	12,75	10	11,89
1996	8,98	13,28	10	12,40
1997	8,61	13,21	10	12,40
1998	8,72	13,75	10	12,76
1999	8,24	13,22	10	12,37
2000	7,93	13,50	10	12,67
2001	7,88	13,77	10	12,92
2002	7,20	13,42	10	12,77
2003	7,79	13,63	-	12,99
2004	7,33	14,05	-	13,37
2005	7,54	13,83	-	13,13
2006	7,01	14,70	-	13,91
2007	5,97	15,45	-	14,61
2008	5,20	15,01	-	14,32
2009	5,89	13,99	-	13,44
2010	5,31	45,92	-	43,09
2011	1,41	36,00	-	33,57
2012	1,65	28,26	-	26,55
2013	3,66	22,57	-	21,48
2014	1,67	8,93	-	8,54
2015	3,06	13,03	-	12,28

Factor de emisión por defecto (NH₃)

Tecnología	Sin especificar
FE (g NH ₃ /t de HNO ₃)	10

ANEXO III

Cálculo de emisiones

Para cada sustancia emitida, planta y año, las emisiones se obtienen siguiendo uno de los siguientes procedimientos:

{1} A partir de mediciones

$$Emisiones\ nacionales\ (kt) = \sum_{i=m}^n Emisiones\ declaradas\ Planta_i(kt)$$

{2} A partir de factores de emisión

$$Emisiones\ (kt) = \sum_{i=m}^n P_i * FE_i / 10^9$$

$P_{i,j}$ = Producción de ácido nítrico de la planta i y tecnología j (t)

$FE_{i,j}$ = Factor de emisión implícito de la planta i para la tecnología j (g contaminante/t ácido nítrico)

Las emisiones se calculan de forma general siguiendo el procedimiento {1}, complementando la estimación de la serie temporal con el procedimiento {2} en caso de que las mediciones a nivel de planta no estén disponibles o no sean de la calidad suficiente.

EJEMPLO:

DATOS TOTALES PARA EL AÑO 2007:

Producción de ácido nítrico mediante baja presión: 55.565 t

Producción de ácido nítrico mediante media presión: 570.768 t

Factor de emisión de N₂O para baja presión: 5.016 g/t

Factor de emisión de N₂O para media presión: 5.133 g/t

$$Emisiones\ de\ N_2O\ (kt)\ año\ 2015 = (55.565 * 5.016 + 570.768 * 5.133) / 10^9$$

$$Emisiones\ de\ N_2O\ (kt)\ año\ 2015 = 3.21\ kt\ N_2O$$

ANEXO IV

Emisiones

AÑO	CO ₂ (kt)	CH ₄ (kt)	N ₂ O (kt)	HFCs (kt)	PFCs (kt)	SF ₆ (kt)
1990	-	-	9,07	-	-	-
1991	-	-	7,42	-	-	-
1992	-	-	6,42	-	-	-
1993	-	-	5,27	-	-	-
1994	-	-	6,47	-	-	-
1995	-	-	7,05	-	-	-
1996	-	-	7,27	-	-	-
1997	-	-	6,89	-	-	-
1998	-	-	6,55	-	-	-
1999	-	-	7,10	-	-	-
2000	-	-	6,81	-	-	-
2001	-	-	6,16	-	-	-
2002	-	-	5,39	-	-	-
2003	-	-	5,01	-	-	-
2004	-	-	4,43	-	-	-
2005	-	-	4,59	-	-	-
2006	-	-	3,72	-	-	-
2007	-	-	3,21	-	-	-
2008	-	-	3,19	-	-	-
2009	-	-	2,89	-	-	-
2010	-	-	1,63	-	-	-
2011	-	-	0,8334	-	-	-
2012	-	-	0,5191	-	-	-
2013	-	-	0,6239	-	-	-
2014	-	-	0,5930	-	-	-
2015	-	-	0,5729	-	-	-

	Contaminantes principales				Material particulado				Otros	Metales pesados prioritarios			Metales pesados adicionales						Contaminantes orgánicos persistentes				
	NOx	NM VOC	SO ₂	NH ₃	PM _{2,5}	PM ₁₀	TSP	BC		CO	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Se	Zn	DIOX	PAH	HCB	PCB
	kt	kt	kt	kt	kt	kt	kt	kt		kt	t	t	t	t	t	t	t	t	t	g I-TEQ	t	kg	kg
1990	7,03	-	-	0,0155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1991	3,77	-	-	0,0144	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1992	3,26	-	-	0,0113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1993	2,04	-	-	0,0104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1994	2,46	-	-	0,0124	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1995	2,61	-	-	0,0131	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1996	2,68	-	-	0,0140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1997	2,44	-	-	0,0135	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1998	2,14	-	-	0,0128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1999	2,28	-	-	0,0136	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2000	2,06	-	-	0,0136	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2001	1,96	-	-	0,0124	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2002	1,58	-	-	0,0114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2003	1,42	-	-	0,0118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2004	0,7081	-	-	0,0110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2005	0,7104	-	-	0,0113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2006	0,4252	-	-	0,0100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2007	0,2433	-	-	0,0091	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2008	0,2788	-	-	0,0091	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2009	0,3220	-	-	0,0088	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2010	0,2988	-	-	0,0284	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2011	0,2542	-	-	0,0224	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2012	0,1916	-	-	0,0179	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2013	0,1964	-	-	0,0143	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2014	0,2155	-	-	0,0057	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2015	0,2067	-	-	0,0086	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	