

## **METODO CH-10B: DETERMINACION DE LAS EMISIONES DE MONOXIDO DE CARBONO DESDE FUENTES FIJAS**

1.0 Aplicabilidad y Principio.

1.1 Aplicabilidad

Este método se aplica para medir las emisiones de monóxido de carbono (CO) en refinerías de petróleo y desde otras fuentes cuando esta especificado en una subparte aplicable de las reglamentaciones.

1.2 Principio

Se toma una muestra integrada de gas desde un punto de muestreo y se analiza para determinar el CO. La muestra se pasa por un sistema acondicionador para eliminar las interferencias y se recoge en una bolsa "Tedlar". Se separa el CO de la muestra por cromatografía de gas (GC) y se reduce catalíticamente a metano (CH<sub>4</sub>), antes del análisis por detección de ionización de flama FID. La parte analítica de este método es idéntica a las secciones aplicables del Método CH-25 donde se indican en forma detallada las mediciones de CO. El catalizador de oxidación requerido en el Método CH-25 no se necesita para analizar las muestras. Los sistemas analíticos completos del Método CH-25 se consideran como alternativas aceptables cuando están calibrados para CO y se operan según los procedimientos analíticos del Método CH-25.

1.3 Interferencias

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y compuestos orgánicos, potencialmente pueden interferir con el análisis. El dióxido de carbono es primeramente removido de la muestra por el sistema acondicionador de permanganato alcalino. Cualquier residuo de CO<sub>2</sub> y orgánico son separados del CO por el cromatógrafo de gases.

2.0 Aparatos.

2.1 Muestreo.

Se entrega el tren de muestreo en la Fig. 10A-1 y las partes componentes se examinan más adelante.

2.1.1 Sonda.

De acero inoxidable, vidrio pyrex revestido, o equivalente, equipada con un tapón de lana de vidrio para eliminar el material particulado.

2.1.2 Sistema de acondicionamiento de muestras.

Se conectan en serie 3 impingers Greenburg-Smith, asegurándose de que las conexiones no presentan fugas.

2.1.3 Bomba.

Bomba sin filtraciones con partes de acero inoxidable y de teflón para transportar la muestra a una velocidad de flujo de 300 ml/min. hasta una bolsa flexible.

2.1.4 Tanque igualador.

Se instala entre la bomba y el medidor de velocidad para eliminar el efecto de pulsación de la bomba en el medidor de velocidad.

2.1.5 Medidor de velocidad.

Rotámetro o equivalente para medir la velocidad de flujo a 300 ml/min. Calibrar según lo indicado en la sección 5.2.

2.1.6 Bolsa flexible.

Tedlar o equivalente, con una capacidad para 10 litros y equipada con un tapón de sellado de fácil conexión. La bolsa debe estar libre de fugas según lo señalado en la sección 4.1. Para protección se recomienda que la bolsa se coloque en un recipiente rígido.

2.1.7 Válvulas.

Válvula de aguja de acero inoxidable para ajustar la velocidad de flujo y una válvula de tres salidas de acero inoxidable o equivalente.

2.1.8 Analizador de CO<sub>2</sub>.

Ver Método CH-3 o la alternativa aprobada para medir la concentración de CO<sub>2</sub> dentro de 0,5%.

2.1.9 Medidor de volumen.

Medidor de gas seco, calibrado y con la capacidad para medir el volumen de muestra bajo las condiciones de calibración del rotámetro de 300 ml/min. durante 10 minutos.

2.1.10 Medidor de presión.

Manómetro de tubo en U lleno de agua, o equivalente, de unos 28 cm (12 pulg.) para revisar si la bolsa presenta fugas.

2.2 Análisis.

2.2.1 Analizador cromatografo de gases (GC)

Un analizador GC/FID semicontinuo con la capacidad para cuantificar el CO en la muestra y que contenga los siguientes componentes principales.

2.2.1.1 Columna de separación.

Una columna que separa el CO del CO<sub>2</sub> y los componentes orgánicos que puedan estar presentes. Se han obtenido resultados exitosos al usar una columna de acero inoxidable de 1/8 pulg. de diámetro externo rellena con 5,5 pies de "Carbosieves S-II", malla 60/80 (disponible en "Supelco") para estos propósitos. También resulta aceptable la columna indicada en el Anexo 1 del Método CH-25.

2.2.1.2 Catalizador de reducción.

Igual que en el Método CH-25, sección 2.3.2.

2.2.1.3 Sistema de inyección de muestra.

Igual que en el Método CH-25, sección 2.3.4, equipado para aceptar una línea de muestra desde la bolsa Tedlar.

2.2.1.4 Detector de ionización de llama.

Un acoplamiento que cumpla con las especificaciones indicadas en la sección 2.3.5.1 del Método CH-25, donde se realiza una revisión del acoplamiento, utilizando gases estándares que contienen 20, 200 y

1000 ppm de CO. El rango mínimo del instrumento debe abarcar 10 a 1000 ppm CO.

2.2.1.5 Sistema para registrar datos.

Igual que en el Método CH-25, sección 2.3.6.

3.0 Reactivos.

3.1 Muestreo.

3.1.1 Agua.

Agua destilada y desionizada, según se describe en el Método CH-6, sección 3.1.1.

3.1.2 Solución de permanganato alcalino.

KMnO<sub>4</sub> 0,25 M NaOH 1,5 M. Disolver en agua 40 g de KMnO<sub>4</sub> y 60 g de NaOH y diluir a 1 litro.

3.2 Análisis.

3.2.1 Gases transportadores, combustibles y gases de combustión.

Igual que en el Método CH-25, secciones 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

3.2.2 Gases de calibración y linealidad.

Tres gases estándares con concentraciones nominales de 20, 200, 1000 ppm de CO diluido en nitrógeno.

3.2.3 Gas de calibración para revisar la eficiencia del catalizador de reducción.

Revisar el gas de calibración. Gas metano (CH<sub>4</sub>) estándar con una concentración de 1000 ppm en aire.

4.0 Procedimiento.

4.1 Revisiones para detectar fugas en la bolsa de muestreo.

Aunque se requiere revisar la bolsa para detectar fugas durante su uso, también se debe hacer antes

de usarla para recolectar muestra. Se debe revisar la bolsa tanto inflada como desinflada siguiendo los procedimientos que se indican a continuación.

Conectar la bolsa con una manómetro de agua y presurizar la bolsa entre 5 y 10 cm H<sub>2</sub>O (2 a 4 pulg.). Dejar la bolsa durante 60 minutos. Todo desplazamiento en el manómetro de agua indica una filtración. Enseguida, evacuar la bolsa, con una bomba sin filtraciones, conectada al lado corriente abajo de un artefacto indicador de flujo como por ejemplo, un rotámetro de 0 a 10 ml/min o un impinger con agua. Cuando la bolsa está completamente evacuada, no debe ser evidente ningún flujo si la bolsa no presenta fugas.

#### 4.2

#### Muestreo.

Evacuar completamente la bolsa Tedlar, usando una abomba de vacío. Montar el aparato que se muestre en la Fig.10A-1. Colocar holgadamente lana de vidrio en la punta de la sonda. Introducir 400 ml de solución alcalina de permanganato en los 2 primeros impingers y 250 ml en el tercero. Conectar la bomba con el tercer impinger seguido por el tanque igualador, el medidor de velocidad y una válvula de tres direcciones. No se debe conectar la bolsa Tedlar al sistema en esta etapa.

Efectuar una revisión para detectar fugas en el sistema de muestreo, colocar un medidor de vacío en o cerca de la bocanoma de la sonda, tapar la bocanoma de la sonda, abrir la válvula de 3 direcciones y crear un vacío de aproximadamente 250 mm Hg en el sistema, mientras se observa el medidor de velocidad para detectar flujos. Si este último medidor indica la presencia de flujo, no se debe continuar hasta encontrar y corregir la fuga.

Purgar el sistema con un gas de muestra al insertar la sonda en la chimenea y llevar las muestras a través del sistema a 300 ml/min (+- 10%) por 5 minutos. Conectar la bolsa Tedlar evacuada con el sistema, registrar el tiempo de inicio y muestrear a una velocidad de 300 ml/min. o hasta que la bolsa Tedlar se encuentre casi llena. Registrar el tiempo de muestreo, la presión barométrica y la temperatura ambiente. Purgar el sistema antes de cada muestra tal como se describe más arriba.

Se considera adecuada una solución depuradora, para eliminar óxidos de azufre y de nitrógeno, de 50 litros de gas de chimenea cuando la concentración de cada uno es inferior a 1000 ppm y la concentración de CO<sub>2</sub> es inferior al 15%. Cambiar la solución lavadora cada 4 muestras.

#### 4.3 Medición de anhídrido carbónico.

Medir el contenido de CO<sub>2</sub> en la chimenea al 0,5% más próximo cada vez que se recoja una muestra de CO. Se estima aceptable un muestreo al azar simultáneo analizado por el analizador Fyrite.

#### 4.2 Preparación para análisis.

Antes de poner el analizador GC en operación de rutina, se deben efectuar los procedimientos de calibración indicados en la sección 5. Establecer una velocidad de flujo del transportador y un detector de temperatura adecuadas para el instrumento específico empleado.

#### 4.3 Análisis de muestras.

Purgar la línea de inyección con muestra y enseguida inyectar la muestra. Analizar cada una de éstas en triplicado y calcular el área promedio de muestras (A). Determinar la concentración de CO en la bolsa conforme a lo establecido en la sección 6.2.

#### 5.0 Calibración.

##### 5.1 Revisión del blanco del gas de transportador.

Analizar cada tanque nuevo de gas de transportador con el analizador GC siguiendo las instrucciones de la sección 4.3 para verificar la contaminación. La concentración correspondiente debe ser inferior a 5 ppm para aceptar el uso del tanque.

##### 5.2 Revisión de la eficiencia del catalizador de reducción.

Antes de su uso inicial, se debe someter a prueba el catalizador de reducción para verificar su eficiencia. Con el catalizador de reducción calentado en by pass, se deben hacer inyecciones triplicadas de 1000 ppm de gas CH<sub>4</sub> (sección 3.2.3)

con el objeto de calibrar el analizador. Repetir el procedimiento, usando 1000 ppm de CO (sección 3.2.2) con el catalizador en operación. Se considera aceptable la operación del catalizador de reducción si la respuesta de CO está dentro del 5% del valor del gas certificado.

### 5.3 Revisión y calibración del lineamiento del analizador.

Efectuar este test antes de poner el sistema en operación. Con el catalizador de reducción en operación, conducir una revisión de lineamiento del analizador, empleando los estándares especificados en la sección 3.2.2.. Realizar inyecciones en triplicado de cada gas de calibración y enseguida calcular el factor promedio de respuesta (área/ppm) para cada gas, así como también el promedio total de los valores del factor de respuesta. Se considera aceptable el lineamiento del instrumento si el factor de respuesta promedio de cada gas de calibración se encuentra dentro del 2,5% del valor promedio total y si la desviación estándar relativa (calculada en la sección 6.9 del Método CH-25), para cada set de inyecciones triplicadas, es inferior a 2%. Registrar el promedio total de los valores del factor de respuesta como el factor de respuesta de calibración (R).

### 6.0 Cálculos

Efectuar los cálculos reteniendo al menos un decimal extra fuera del de los datos obtenidos. Redondear los resultados sólo después del cálculo final.

### 6.1 Nomenclatura.

- A = Area promedio de la muestra.
- Bw = Contenido de humedad en la muestra de la bolsa, fracción.
- C = Concentración de CO en el gas de chimenea, base seca, ppm.
- Cb = Concentración de CO en la muestra de la bolsa, base seca, ppm.

- F = Fracción de volumen de CO<sub>2</sub> en la chimenea, fracción.
- Pbar = Presión barométrica, mm Hg.
- Pw = Presión del vapor de H<sub>2</sub>O en la bolsa (obtenida de la Tabla 10-2, Método 10A), mm Hg.
- R = Factor de respuesta de calibración promedio, área/ppm.

## 6.2 Concentración de CO en la bolsa.

Calcular C<sub>b</sub>, usando las ecuaciones 10B-1 y 10B-2. Si se observa condensado en la bolsa Tedlar, se debe calcular B<sub>w</sub> usando el cuadro 10A-1 del Método 10A y la temperatura y presión barométrica en la sala de análisis. Si no se observa condensado, se debe calcular B<sub>w</sub>, usando la temperatura y la presión barométrica del lugar de muestreo.

Ecuación 10B-1

$$B_w = \frac{P_w}{P_{bar}}$$

Ecuación 10B-2

$$C_b = \frac{A}{R(1 - B_w)}$$

## 6.3 Concentración de CO en la chimenea.

Ecuación 10B-3

$$C = C_b(1 - F)$$

## 7.0 Bibliografía.

1. Butler, F.E, J.E. Knoll, and M.R. Midgett. Development and Evaluation of Methods for Determining Carbon Monoxide Emissions. Quality Assurance Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory U.S. Environmental Protection



Agency, Research Triangle Park, NC 27711. June 1985. 33p.

2. Salo, A.E., S. Witz, and R.D. MacPhee. Determination of Solvent Vapor Concentrations by Total Combustion Analysis: A comparison of Infrared with Flame Ionization Detectors. Paper N°. 75-33.2 (Presented at the 68th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association Boston, Massachusetts. June 15, 1975.) 14p.
3. Salo, A.E. W.L. Oaks, and R.D. Mac-Phee. Measuring the Organic Carbon Content of Source Emissions for Air Pollution Control. Paper N°. 74-190 (Presented at the 67th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Denver, Colorado June 9, 1974) 25 p.

8.0 Bibliografía utilizada para la proposición del método.

Method 10. "Determination of Carbon Monoxide Emissions from Stationary Sources". USEPA Code of Federal Regulations 40, pt. 60, app A. Revised, July 1990.