



# LA PRESENCIA DE OLEFINAS EN EL GLP

La publicación del artículo ¿GLP : Propano o Butano? resultó de gran utilidad para los usuarios de este combustible que ofrece la facilidad de comercializarse y manipularse como líquido, pero quemarse como gas, debido a que no existe mucha difusión de sus características y propiedades en el ámbito industrial, pero también el reclamo de algunos proveedores que manifestaron que en la práctica no siempre el GLP es solamente propano o butano, sino que también presenta otros componentes que afectan su calidad, condiciones de suministro y facilidad de combustión.

Considerando justificado el reclamo y además interesante el tema, hemos efectuado una investigación en este campo, basada en experiencias de planta y análisis de información técnica totalmente confiable.

En este artículo presentamos los resultados, con la claridad y precisión que permita acceder a su contenido al personal de plantas industriales y la imparcialidad que nos caracteriza respecto a cualquier interés de tipo comercial. Los técnicos somos esclavos de la verdad.

## ¿QUE SON LAS OLEFINAS?

Las olefinas o alquenos son hidrocarburos que contienen dobles enlaces carbono-carbono y que se forman por pirolisis (> 800

°C) a partir de los alcanos correspondientes; así, se formará eteno a partir del etano, propeno del propano y buteno del butano. Al tener dos tipos diferentes de enlaces, dobles y simples, los alquenos presentan una particular forma de actividad química que se aprovecha en el campo de la polimerización, abriendo las puertas al formidable campo de la petroquímica.

A través de la combinación con radicales hidrocarbonados se bifurcan formando compuestos más

Cuadro 1

Compuesto	Fórmula	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Gas 5	
Metano	CH <sub>4</sub>	--	--	--	--	--	--
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1	--	--	--	0.53	0.6
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	63.2	48.2	12.5	37.9	56.3	68.2
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	--	17.2	30.1	27.8	0.61	0.8
Iso-butano	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16.1	16.6	31.6	14.9	3.37	9.6
N-Butano	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	20.4	11.3	8.5	8.8	33	6.6
Trans-2-Buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	--	0.5	6.2	0.7	1.5	4.2
1-Buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	--	1.4	10.3	2.3	1.4	3.3
Iso-Butileno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	--	3.7	3.7	6.1	1.5	4
Cis-2-Buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	--	1.1	3.8	1.5	1	2.6
Iso-Pentano	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.2	--	8.0 (1)	--	0.1	0.1
N-Pentano	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	--	--	--	--	0.1	--
1,3-Butadieno		--	--	--	--	--	--
Hexanos	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	--	--	--	--	--	--
<b>TOTAL</b>	-----	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

complejos alrededor de cada compuesto básico (etileno, propileno, butadieno, etc). Al incorporar Halógenos y otros elementos en su composición se forman los compuestos que produce la industria del plástico, tales como el policloruro de vinilo (PVC), poliuretano, etc. con ilimitadas posibilidades de polimerización.

Considerando las altas temperaturas generadas en la formación de los continentes y las cuencas sedimentarias, es presumible que en los pozos petroleros se encuentren mezclas de todo tipo de hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos y todas sus combinaciones. Asimismo, resultará justificado que se separen las olefinas en los procesos de refinación para aprovecharlas en petroquímica, utilizándose principalmente los alcanos para producción de combustibles.

Bajo tal lógica los gases licuados de petróleo (GLP) estarán compuestos por propano

y butano puros y sus isómeros más cercanos, dedicando las olefinas a la petroquímica..

Sin embargo, en instalaciones que no disponen de la alternativa petroquímica, los alquenos formarían parte de los GLP distribuidos para uso térmico. En el **Cuadro 1** se muestra 5 diferentes productos distribuidos como Gas Licuado de Petróleo, pudiendo notar que solamente uno de ellos está constituido por propano y butano, sin presencia de olefinas en su composición.

### COMPORTAMIENTO DE LAS OLEFINAS EN EL USO INDUSTRIAL DEL GLP

El siguiente análisis nos permitirá establecer si la presencia de olefinas en el GLP resulta conveniente y cuáles son los aspectos que podrían afectarse al utilizar GLP para fines industriales:

### 1. CONDENSACIÓN DE LAS OLEFINAS

Si los GLP que se van a vaporizar en forma artificial contienen hidrocarburos olefínicos (de doble o triple enlace carbono-carbono), al calentarlos por encima de cierta temperatura (50 °C) se producen aceites debido a su polimerización por condensación (formación de cadenas largas de monómeros). La causa es la reactividad que les confiere a las olefinas la presencia de enlaces débiles.

Este fenómeno se incrementa al aumentar la temperatura y reducir la presión de la mezcla, condiciones que se presentan a la salida de los vaporizadores (principalmente en los del tipo de fuego directo y en los eléctricos) y a la salida de los reguladores y medidores de caudal.

El producto resultante es un aceite espeso, de color oscuro amarillento, con un olor característico, que se va acumular en los

Propiedad	Tipo de Enlace		
	C - C lace simple	C = C Enlace doble	C≡C En Enlace triple
Entalpía de enlace medias kJ/Mol	348	614	839

**Cuadro 2**

puntos bajos de la línea de gas, en los reguladores y medidores.

El líquido formado debe ser retirado de la red utilizando decantadores; sin embargo, gran parte de dichas olefinas polimerizadas son arrastradas hasta el quemador.

Como se comprenderá un quemador diseñado para quemar un combustible gaseoso no trabajará correctamente al suministrarle combustible en estado líquido, obteniéndose una combustión incompleta, que se manifiesta en la presencia de humo que ennegrece las instalaciones en forma similar al tiznado de ollas en el uso doméstico.

## 2. Relación Carbono/Hidrógeno y presencia de enlaces dobles y triples carbono — carbono en las olefinas.

Los propilenos (o propenos) así como los butilenos (o butenos), presentan un enlace doble carbono=carbono, mientras que el propano y butano presentan enlaces simples carbono — carbono.

Para caracterizar combustibles industriales el factor de mayor objetividad es su relación Carbono/Hidrógeno en masa. La presencia de enlaces dobles carbono=carbono, incrementa la relación C/H significativamente. Por ejemplo, la relación C/H del Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) es de 3.5; al con-

vertirse en propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) sube a 6. En el caso de la conversión del butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) a butadieno (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) la relación C/H pasa de 4.8 a 6.

Como sabemos la combustión es una reacción de oxidación donde el combustible (GLP) reacciona con el comburente (el oxígeno del aire) obteniéndose como resultado productos de la combustión, los cuales pueden contener: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, si la combustión es completa; además en los productos de la combustión pueden aparecer. CO, C, O<sub>2</sub>, si la combustión es incompleta.

En relación directa con su relación C/H, la presencia de olefinas en el GLP disminuirá el

Propiedad	Compuesto			
	Propano	Propileno	Butano	Butileno
Poder Calorífico Superior MJ/m <sup>3</sup>	93.94	87.09	121.8	114.62

**Cuadro 3**

Propiedad	Compuesto			
	Propano	Propileno	Butano	Butileno
Velocidad de Llama m/s	41	40	45	46

**Cuadro 4**

requerimiento de aire para combustión y los volúmenes de gases generados

Para que el combustible reaccione se debe romper el enlace carbono-carbono, de manera que se debe vencer la fuerza de enlace entre los átomos. Obviamente cuanto más fuerte sea el enlace, existe mayor probabilidad que tengamos una combustión incompleta.

La propiedad que relaciona la fuerza de enlace en las reacciones químicas, es el cambio de la entalpía para la ruptura de un enlace dado en un mol de la sustancia gaseosa y es denominada entalpía de enlace, cuyos valores

para los enlaces carbono-carbono son los que se presentan en el **Cuadro 2.**

De los datos presentados podemos concluir que un enlace doble carbono=carbono necesita 75% más de energía que un enlace simple carbono-carbono para romper el enlace.

Esta mayor dificultad para el encendido que provocarían los dobles enlaces de las olefinas resulta totalmente compensado con la mayor reactividad de los enlaces simples también presentes, por lo cual no tendría por qué resultar más probable la presencia de residuos carbonosos en los productos de la combustión.

### 3. Poder Calorífico de las Olefinas.

Siendo el poder calorífico de los combustibles el producto de sus componentes por sus respectivos poderes caloríficos, menos el calor de disociación, la presencia de los dobles enlaces de las olefinas restará el poder calorífico total disponible del GLP.

Las olefinas presentan menor poder calorífico por volumen si los comparamos con sus correspondientes hidrocarburos saturados, debido al calor de disociación, esta diferencia resulta mayor al comparar sus poderes caloríficos por unidad de masa, en razón de su mayor densidad y su mayor relación Carbono/Hidrógeno (**Cuadro 3**).

### 4. Estabilidad de llama

Las olefinas (propileno, butilenos) respecto de sus correspondientes hidrocarburos saturados (propano, butano) tienen una mayor velocidad de flama, alrededor de un 15% por encima, que se explica por la presencia de enlaces débiles con mayor facilidad de reacción.



**Foto 1**

Propiedad	Compuesto			
	Propano	Propileno	Butano	Butileno
Punto de Ebullición a 1 atm. (°F)	-43.73	53.86	31.1	28.4
Presión de vapor a 60°F (Psig)	223.7	261.6	62.8	67.2
Entalpía de Vaporización (kJ/kg)	78.8	17.1	84.49	---

**Cuadro 5**

Por ejemplo para un tubo de  $\sim$ , 0.8 cm y  $l=25$  °C, se obtienen las velocidades de llama que se muestran en el **Cuadro 4**.

La mezcla gas/aire sale de la cabeza del quemador a una velocidad dada (de diseño), mientras que el frente de la llama avanza en su combustión, también a una velocidad conocida, como velocidad de propagación de llama o velocidad de llama, según observamos en el **Cuadro 5**.

Para que la llama quede en equilibrio, adherida al quemador, es necesario que ambas velocidades sean iguales.

Si se aumenta la velocidad del combustible (puede deberse también a un incremento de la presión), se llegará en un momento dado al despegue o desprendimiento de la llama por ser mayor que la velocidad de propagación de la llama.

Si se reduce la velocidad de la mezcla (puede deberse también a una reducción de la presión) se puede llegar a un punto que se haga menor que la velocidad de propagación de la llama, retrocediendo la misma hasta el inyector. La velocidad de llama depende de la proporción combustible/comburente, naturaleza del combustible, naturaleza del comburen-

te y de la temperatura de la mezcla.

Como se observa dicha velocidad, entre otros factores, depende de la naturaleza del combustible, por otro lado los quemadores están diseñados para quemar mezclas de propano, butano, (los fabricantes solicitan la calidad del GLP a utilizar) y los diámetros de los inyectores se diseñan para proporcionar la velocidad de propa-

*«La presencia de olefinas complica su manejo como combustible pero podría favorecer las condiciones de combustión si se aplica la tecnología adecuada y se mantienen condiciones homogéneas en el suministro y estabilidad de operación».*

gación de la llama del propano y del butano, por lo que al utilizar mezclas con olefinas, obviamente se podría generar algún nivel de inestabilidad de llama; sin embargo, la mayor velocidad de propagación de llama debe considerarse una ventaja, si se aprovecha en forma adecuada.

La inestabilidad de la llama determina zonas donde la mezcla combustible/comburente no llega a la temperatura adecuada para combustionar completamente, lo que generará la presencia de residuos carbonosos en los productos de la combustión. Este fenómeno se puede observar como que la llama está en constante parpadeo.

## 5. Variación de presión

Las olefinas presentan un menor punto de ebullición, mayor presión de vapor y menor entalpía de vaporización si los comparamos con sus correspondientes hidrocarburos saturados, lo que generará una rápida vaporización de las olefinas, las que son las primeras en dirigirse a los quemadores y como segunda consecuencia inmediata se produce una reducción de la presión de vapor de la mezcla residual, generándose condiciones heterogéneas de presión, inconvenientes para el sistema. Considerando que los reguladores de presión actúan con valores fijos, para la misma presión corresponderán cantidades diferentes de masa, complicando el rango de eficiencias de combustión y transferencia de calor.