

Olefina arinen ekoizpena: egungo egoera eta aurreikuspenak

Light olefin production: current scenario and future trends

Eva Epelde*¹, Zuria Tabernilla¹, Unai Iriarte², Irene Sierra²

¹ Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

² Ingeniaritza Kimikoa Saila, Farmazia Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Olefina arinak (bereziki, etilenoa eta propilenoa) industria petrokimikoko oinarritzko lehengaiak dira eta poliolefinak (polietilenoa eta polipropilenoa) ekoizteko erabiltzen dira nagusiki. Gaur egun, olefinen eskaria handituz doa: etilenoaren eskariak urteko % 3-5eko igoera izan du, eta propilenoak, aldiz, % 5-7koa. Etilenoaren eskaria bermatuta dago etanoaren ur-lurrin bidezko cracking termiko (SC) prozesuaren bitartez, baina propilenoaren eskaria betetzeko, ohiko prozesuek (SC eta cracking katalitikoak oihantze fluidizatuan (FCC)) eskaintzen duten hautakortasuna hobetu beharra dago. Gainera, industria-mailan ezarritako teknologiek erregai fosilen mendekotasun eta energia-konsumo handia dute. Beraz, ohiko teknologiak hobetzea eta iturri berriztagarriak erabiltzen dituzten prozesuak garatzea dira gaur egungo findegiaren eta industria petrokimikoaren erronka nagusiak. Artikulu honetan, lehendabizi, olefina arinen erabilerak eta haien eskaria mundu-mailan aztertuko dira. Jarraian, ohiko teknologiak deskribatuko dira (iturri fosiletik abiatuz) eta, azkenik, bestelako teknologia berriztagarriak aurkeztuko dira, biomasaren eta hondakinen balorizazioan oinarritzen direnak.

HITZ GAKOAK: olefina arinak, etilenoa, propilenoa, ohiko teknologiak, iturri berriztagarriak.

ABSTRACT: Light olefins (especially, ethylene and propylene) are the key building blocks of the petrochemical industry and they are mainly used to produce polyolefins (polyethylene and polypropylene). Nowadays, light olefin demand is continuously increasing, where ethylene demand shows an annual average rate of 3-5% and propylene of 5-7%. Ethylene demand is satisfied by ethane steam cracking (SC) process. However, in order to fulfill the propylene demand, the selectivity achieved by conventional technologies (SC and fluid catalytic cracking (FCC)) should be improved. Furthermore, these industrial technologies show a great dependence on fossil fuels and a high energy consumption. Thus, improving these conventional technologies, as well as developing alternative processes based on renewable sources are the main challenges for the refineries and the petrochemical industries. In this work, the main applications of light olefins and their worldwide demand are firstly analyzed. Then, the conventional technologies (from fossil fuels) are described; and, finally, other sustainable technologies are discussed, which are based on the valorization of biomass and wastes.

KEYWORDS: light olefins, ethylene, propylene, current technologies, renewable sources.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Eva Epelde. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU Sarriena Auzoa (48940 Leioa, Euskal Herria). – eva.epelde@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0003-0579-0999>.

Nola aipatu / How to cite: Epelde, Eva; Tabernilla, Zuria; Iriarte, Unai; Sierra, Irene (2021). «Olefina arinen ekoizpena: egungo egoera eta aurreikuspenak»; *Ekaia*, 39, 2021, 169-187. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.21855>).

Jasoa: 2020, ekainak 30; Onartua: 2020, irailak 7.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2021 UPV/EHU



Obra hau Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Olefinak kontsumorako produktuak ekoizteko lehengaiak dira, eta haien ekoizpena mundu-ekonomiaren garapen-indizeetariko bat da. Olefinen eskaria urtez urte handituz doa, baina petrolioaren mendekotasunak eskaria asetzea zailtzen du. Gainera, olefinen ekoizpenak inpaktu handia du ingurumenean; izan ere, ekoizpen-prozesuek energia asko kontsumitzen dute (ur-lurrun bidezko cracking termikoa (SC) bereziki, industria kimikoan kontsumitutako energia guztiaren % 40 behar duena), eta CO₂ kantidad handiak isurtzen dituzte [1].

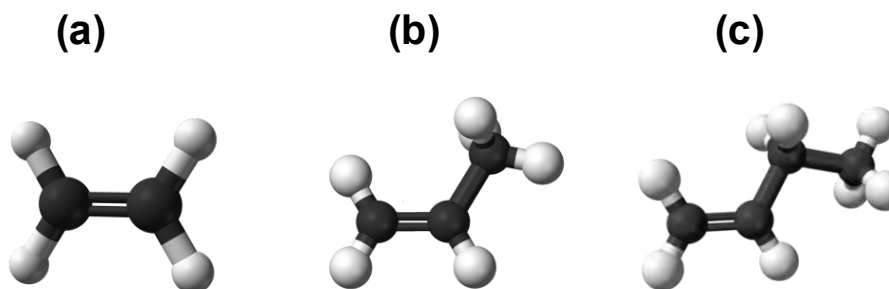
Jasangarritasunerako bidean, industria petrokimikoa aldaketa handiak jasaten ari da, alderdi hauetara bideratuak: ohiko prozesuak areagotzea, eta unitate berriak garatzea, erregaiak eta lehengaiak ekoizteko iturri berriztagarriak erabiliz. Unitate horien diseinuan ezinbestekoa da zenbait irizpide kontuan hartzea; horien artean, energia aurrezteak eta isurpenak kontrolatzek berebiziko garrantzia dute [2]. Garapen industrialaren barnean, olefinen ekoizpenak garrantzi handia du, eta, hala, lehentasunezko helburua da olefinak ekoizteko bideak ezartzea: (i) petrolioaren balorizazioa areagotzea eta (ii) petrolioaren ordezko iturriak (ikatz, gas naturala, biomasa, kontsumo-gizartearen hondakinak) balioztatzea.

Bestalde, olefina bakoitzaren merkatu-beharrak aldatuz doaz, bi arrazoi direla medio: (i) olefinen eraldaketa-produktu anitzen merkatu aldakorrek eta (ii) olefinak ekoizteko prozesuen garapena; izan ere, olefinak ekoizteko prozesu nagusiek etilenoa ekoizten dute gehienbat [3]. Azken urteetan defizita dago olefinen ekoizpenean, eta propilenoaren ekoizpenean bereziki. Horren ondorioz, propilenoa selektiboki ekoizteko interesa piztu da. Artikulu honetan, gero eta handiagoa den olefinen eskariaren arazoaren ikuspegi orokorra eskainiko da, eta ondoren, olefinak ekoizteko prozesuak azalduko dira, erabil daitezkeen iturri guztiak kontuan hartuta, berriztagarriak barne.

2. ZER DIRA OLEFINAK?

Olefinak edo alkenoak hidrokarburo asegabeak dira; hau da, karbono-karbono lotura bikoitza duten hidrokarburoak. Esan daiteke alkenoa bi hidrogeno atomo galdu dituen alkanoa (hidrokarburo ase) dela. 1. irudian, olefina arinen (etilenoaren, propilenoaren eta butenoaren) molekulen egiturak aurkezten dira.

Gainerako konposatu organikoekin gertatzen den moduan, zenbait alkeno beren izen ez-sistematikoekin izendatzen dira. Kasu horietan, -eno bukaera sistematikoa -ileno bukaerarekin ordezkatzen da. Esate baterako, alkeno sinpleenei (etenoa eta propenoa, bi eta hiru karbono atomo dituztenak, hurrenez hurren), askotan *etileno* eta *propileno* esaten zaie.

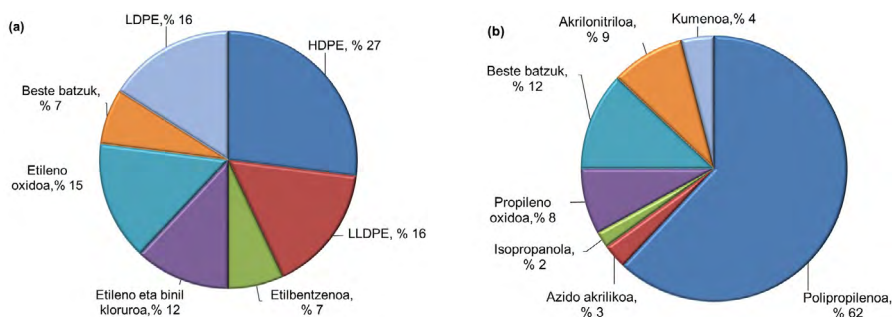


1. irudia. Olefina arinen egitura molekularrak. (a) Etilenoa; (b) Propilenoa; (c) 1-butenoa.

Olefina arinak (C₂=C₄: etilenoa, propilenoa eta butenoak) industria petrokimikoaren oinarritzko osagaiak dira. Industria petrokimikoak ehunka milioi tona lehengai manufacturatzuz hornitzen du industria kimikoa urtero, hainbat produktu ekoizteko (plastikoak, elikagaiak, produktu farmazeutikoak, zuntz sintetikoak, etab.).

3. ESKARIA ETA ERABILERAK

Olefina arinek elkarren artean erreakziona dezakete kostu txikiko erreaktiboak erabiliz (esate baterako, ura, oxigenoa, azido klorhidrikoa eta kloroa), balio erantsi handiko produktuak eta eskari handiko material plastikoak (polietilenoa edo polipropilenoa, adibidez) ekoizteko [4]. Adibide gisa, 2. irudian, etilenoaren (2a. irudia) eta propilenoaren (2b. irudia) deribatu nagusiak erakusten dira.



2. irudia. Etilenotik (a) eta propilenotik (b) eratorritako produktuak [4, 5]. Laburdurak: dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), dentsitate baxuko polietilenoa (LDPE) eta dentsitate baxuko polietileno lineala (LLDPE).

Produktu eratorrien artean, polietilenoa (mota guztiak, ~% 60) eta polipropilenoa (% 62) dira nagusi [4]. Produktu horien ekoizpena da etilenoaren eta propilenoaren eskari gorakorren erantzule nagusia. Poliolefinen propietate mekaniko (zurruntasuna, gogortasuna eta erresistentzia) eta elektriko onak dituzte; besteak beste, material isolatzaileak dira. Polipropilenoak polietilenoak baino erresistentzia mekaniko handiagoa du, eta karga elektrostatisiko handiko materiala da. Bien aplikazio nagusiak gogortasun handiko ontziak, supermerkatuko poltsak, olioak, automoziorako piezak, karkasak, bateria kuxkak, sukalderako tresnak, tapoiak, botilak, berogailu eta hozkailu tutuak, etab. dira [6].

Etilenoaren eskaria propilenoarena baino handiagoa da kontinente guztietan, Europan izan ezik. Hori bai, propilenoaren eskaria azkarrago handitzen ari da urtez urte, etilenoarena baino. Etilenoaren eskariaren urteko igoera, Europako Batasunean, % 3-5 bitartean zenbatesten da. Propilenoarena, aldiz, % 5-7 artean; hala, aurreikuspenen arabera, 2025eko eskaria 126 milioi tonakoa izango da [7, 8].

Gas naturala balioztatzeko bideak erabiliz, merkatua etilenoaz hornitu ahal izatea espero da [9]. Propilenoaren ekoizpenari dagokionez, aldiz, defizita aurreikusten da. Hala, *On Purpose Propylene* (OPP) izeneko teknologiak garatzea ezinbestekoa izango da, propilenoaren eskaria asetzeko, dauden ohiko teknologiak hobetuz eta propilenoarekiko hautakortasun handiko teknologia gehigarriak ezarriz, hala nola propanoaren deshidrogenazioa (PDH), metanoletik olefinetarako (MTO) prozesua eta olefinen interkonbertsioa [10]. 2030. urterako propileno eskariaren % 30a OPP teknologien bidez hornitzea espero da [7].

Erronka horretarako, Amerikako Estatu Batuak eta Europako Batasuna egoera abantailatsuan daudela kontsideratzen da, ezarrita dauden unitateak (cracking katalitikoak ohantze fluidizatuan (FCC) eta SC) egokitzeko aukera baitute. Asian, berriz, propilenoaren defizita handiagoa izanik, berrikuntza handiagoa beharko da, OPP teknologiak garatuz [8].

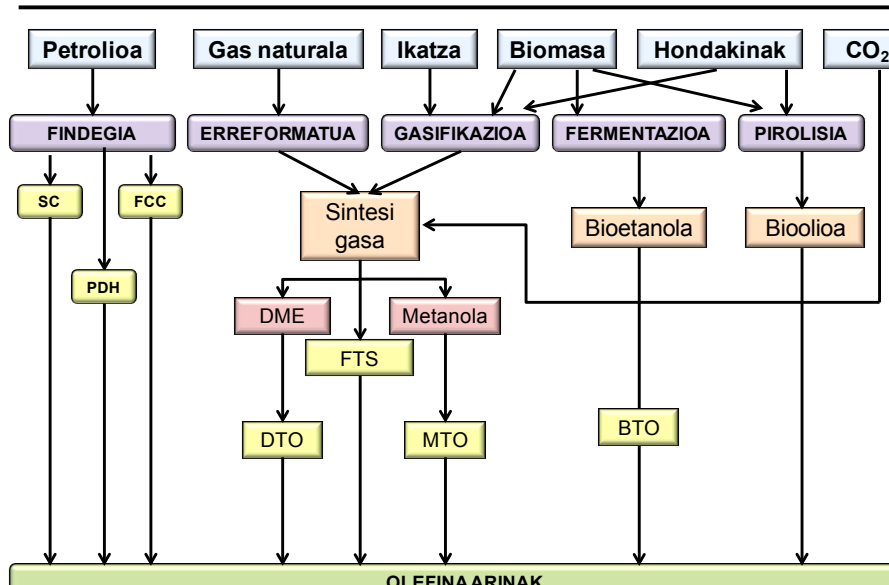
4. EKOIZPEN-PROZESUAK

3. irudian, olefina arinak ekoizteko bideak erakusten dira. Lehengaiak jasangarritasun gorakorren arabera ordenatu dira, ezkerretik eskuinera. Ohiko iturriak petrolioak, gas naturala eta ikatza dira, eta erreserben ahalmenaren arabera ordenatu dira. Horretaz gain, hauek hartu dira olefinen iturri gisa: landare-biomasa, kontsumo-gizartearen hondakinak (plastikoak eta erabilitako pneumatikoak). Azkenik, CO₂-aren karbonoaren balioztapena kontuan hartzen da; prozesu horretan, konposatu oxigenatuak ekoizten dira (metanola eta dimetil eterra (DME)), eta horiek olefinetan eralda daitezke.

Ekoizpen handieneko bide industrial nagusiak bi dira: SC (etilenoa ekoizteko bide espezifikoa) eta FCC prozesuak [11, 12]. Mundu-mailako olefinen % 80a bi bide hauen bitartez hornitzen da [5, 7]. Hala ere, jasangarritasunaren ikuspuntutik, garapen-fasean dauden beste zenbait prozesuk interes handia dute, horien energia-eskaria eta CO₂-isurketa netoa txikiagoak direlako.

Horien artean, hauek aurki ditzakegu: MTO eta metanoletik propilenoarako (MTP) prozesuak, industrialki ezarrita daudenak [13]; eta dimetileterretik olefinetarako (DTO) [14] eta klorometanotik olefinetarako (CTO) prozesuak [15], garapen-bidean daudenak. MTO eta DTO prozesuen interesa handiagoa da, baldin eta metanola edo DMEa ekoizteko biomasa edo hondakinak (hondakin organikoak, plastikoak, pneumatikoak edo araztegi-tako lokatzak) balioztatzen badira. Gainera, metanolaren eta DMEaren sintesia prozesu bideragarriak dira CO₂-a eskala handian balioztatzeko [16, 17].

JASANGARRITASUNA



3. irudia. Olefina arinak ekoizteko prozesuak (etilenoa eta propilenoa nagusiki) [21]. Laburdurak: ur-lurrin bidezko cracking termikoa (SC), cracking katalitiko ohanzte fluidizatuan (FCC), propanoaren deshidrogenazioa (PDH), DME olefinetarako (DTO) eta metanola olefinetarako (MTO) prozesuak, Fischer-Tropsch sintesia (FTS), bioetanoletik olefinetarako (BTO) prozesua.

Gaur egun defizita dago propilenoaren ekoizpenean. Arazo hori konpontzeko, irtenbide hauek daude: (i) propilenoa selektiboki ekoiztea ezarrিতাকo prozesuetan [7]; horretarako, elikadura, eragiketa-bal-

dintzak edota katalizatzaile desberdinak erabiliz; edo (ii) olefina arinen arteko interkonbertsioa, non eskari baxuko olefinak (butenoak, esaterako) edota pisu molekular altuko olefinak (C₅-C₇ bereziki) etileno eta propileno bihur daitezkeen oligomerizazio-cracking erreakzioen bitartez [18-20].

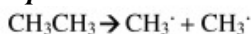
4.1. Ohiko teknologiak (iturri fosiletik abiatuz)

4.1.1. Ur-lurrun bidezko cracking termikoa

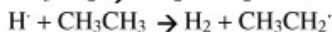
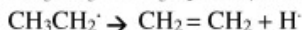
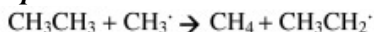
SC prozesua olefina arinak ekoizteko gehien erabiltzen den industria-prozesua da [12]. Prozesu horretan, hidrokarburo ase astunak deskonposatzen dira, eta hidrokarburo asegabe txikiak ekoizten dira. Horretarako, tenperatura altuak behar dira (750-900 °C) eta ondorioz, energia-kontsumoa (12-18 GJ/t olefina), eta CO₂-aren isurketak (0,6 t CO₂/t olefina) handiak dira [8, 22].

4. irudian, SC prozesuaren erreakzio-mekanismoa azaltzen da, etanoa lehengai moduan erabiltzen duena. Mekanismoak *hastapena*, *hedapena* eta *bukaera* etapak ditu. Hasieran, C-C eta C-H loturak apurtu, eta erradikal askeak sortzen dira. Ondoren, erradikalen arteko erreakzioak gertatzen dira, eta bukaerako etapan produktuak lortzen dira: olefinak, besteak beste. Mekanismo konplexu honetan disproporzionazio-erreakzioek ere hartzen dute parte.

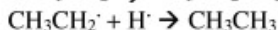
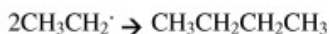
Hastapena:



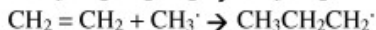
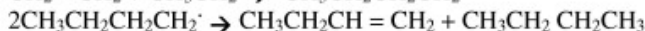
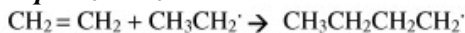
Hedapena:



Bukaera:



Disproporzionazioa:



4. irudia. SC prozesuaren erreakzio-mekanismoaren etapak [8].

Etilenoaren eta propilenoaren hautakortasunak nabarmenki aldatzen dira elikadura-motarekin. Estatu Batuetan eta Ekialde Ertainean, ohiko elikadura parafina (alkanoak, hau da, hidrokarburo aseak) arinez osatuta dago (etanoa, propanoa eta butanoa, eta horien nahasteak); Europako Batasunean, aldiz, elikadura likidoa da (nafta eta gasolioak). Gaur egun, etanoa gero eta gehiago erabiltzen ari da lehengai gisa, gas naturalaren erreserbak handitu direlako (gas naturalaren etano-edukia % 11 da, bolumenean), eta etanoaren prezioa jaitsi delako [9]. Horrek etilenoaren ekoizpena nabarmenki bultzatu du, propilenoarenarekin alderatuta. Bestalde, katalizatzaileak erabiliz (ZSM-5, Ni-Ru, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), propilenoaren hautakortasuna handitzea eta prozesuaren tenperatura eta ur-lurrun eskakizunak murriztea ere lortu da [21].

4.1.2. Cracking katalitikoak oharre fluidizatuan

Olefinen ekoizpenaren aurreikuspenetan, FCC unitateek gero eta garrantzi handiagoa dute. Izan ere, instalatutako FCC unitateen ahalmena handia da (14 milioi upel/egun), eta moldakortasun handia dute elikadura ezberdinak tratatzeko [23, 24]: petrolioaren destilazioan lortutako ohiko frakzioak (hutsezko gasolioa (VGO)) edo bigarren mailako interesa duten findegietako korranteak (esate baterako, hondakin atmosferikoa eta hutsezko hondakina). Gainera, egiaztatu da FCC unitateek bestelako elikadurak erabil ditzaketela: esate baterako, landare-olioak, biomasaren pirolisi azkarraren likidoa (bioolioa) [25], eta plastiko poliolefinikoen [26, 27] edo pneumatikoen pirolisian [28, 29] sortutakoa.

FCC prozesuan, erreakzio-birsorkuntza sistema jarraitua erabiltzen da. Erreaktorea *riser* izeneko tutu gorakorraz hornituta dago, non egoitza-denbora 1-6 s bitartekoa izan ohi den. Erreakzioan, 490-550 °C inguruko tenperaturak behar dira cracking erreakzioak gerta daitezen, eta birsorkuntzan, aldiz, 650-750 °C ingurukoak, kokea guztiz erretzeko. Hau horrela, birsorkuntzan berreskuratutako katalizatzailea erreaktorera birzirkulatzen da, prozesu ziklikoa osatzeko [23]. Katalizatzaile ohikoena HY zeolita egonkortua da, baina, bereziki, olefinen ekoizpenerako: HZSM-5 zeolita % 5-10 gehitzeak asko hobetzen du olefinen hautakortasuna [30].

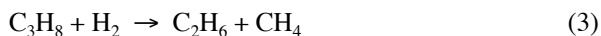
4.1.3. Parafinen deshidrogenazioa

PDH prozesuaren bidez lortutako olefina arinen ekoizpena 1930. urtean proposatu zen, eta Bigarren Mundu Gerran ezarri. Prozesu horretan, $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaileak erabiltzen ziren butenoak ekoizteko; horiek okteno bilakatu, eta, azkenik, oktanoak ekoizten ziren, hegazkinetan erregai gisa erabiltzeko.

Gaur egun, gas naturalaren parafina arinak balioztatzeko erabiltzen da bide hau, bereziki propanoaren deshidrogenazioren bitartez propilenoa (1. ekuazioa) ekoizteko.



Erreakzio nagusiaz gain, molekulen arteko cracking-erreakzioak (2. ekuazioa), hidrogenolisia (3-4. ekuazioak) eta kokearen formakuntza (5. ekuazioa) gerta daitezke:



Bide hori erabiliz, mundu-mailako propilenoaren % 5 ekoizten da [7, 8], baina etorkizunean haren ekarpina handitzea espero da. Izan ere, OPP teknologia hori guttiz aproposa da, ia % 100eko olefinekiko hautakortasuna lortzen baita [31]. Industrialki ezarrita dauden prozesuek energia asko kontsumitzen dute (oso endotermikoak dira), eta horren ondorioz, CO₂ kantitate handiak isurtzen dira [8]. Prozesu hau hobetzeko ahaleginen helburua da energia-eskariak murriztea errektore eta katalizatzaile berriak erabiliz [31-33].

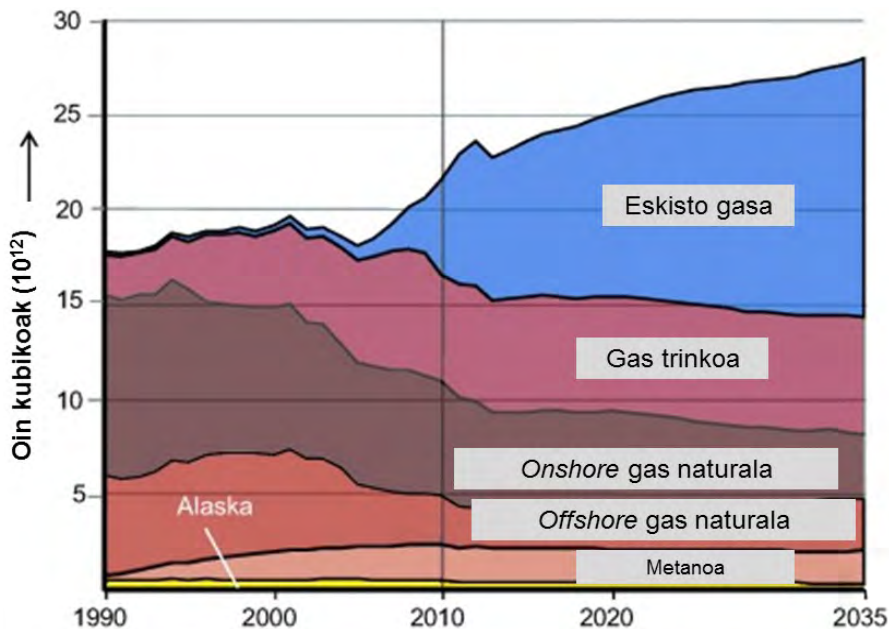
4.1.4. *Olefinen ekoizpena sintesi-gasetik abiatuz*

Gas naturala lehengai gisa. Gaur egun, MTO prozesua da sintesi-gasetik (H₂aren eta CO-aren nahastea) olefinak industrialki ekoizteko bidea; prozesu horretan, gas naturalaren erreformatua eta metanolaren sintesia gertatzen dira [13]. Prozesu horren interesa, gas naturalaren eskuragarritasun aurreikuspenarekin batera handitu da (5. irudia) [9, 34].

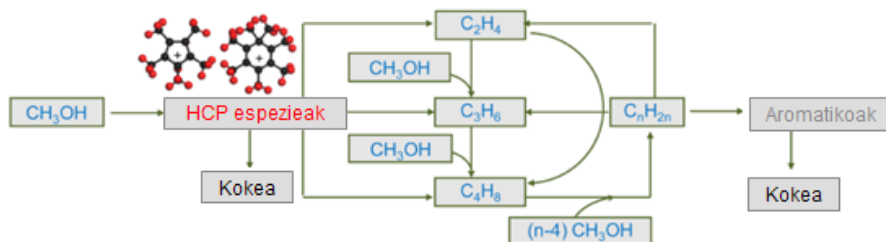
Metanolaren konbertsioak erreakzio-mekanismo konplexua dauka, non hainbat erreakzio-etapak parte hartzen duten (6. irudia). Bestalde, MTO eta MTP prozesuak arreta handia jasotzen ari dira, petrolioaren ordezko iturriak (fosilak: ikatza; berriztagarriak: biomasa; eta kontsumo-gizartearen hondakinak: plastikoak eta pneumatikoak, besteak beste) eskala handian balioztatzeko duten ahalmenagatik.

MTO eta MTP prozesuak. MTO prozesuaren teknologia Mobil enpresak metanoletik gasolina ekoizteko (MTG prozesua) proposatutako teknologiatik eratorritakoa da [13]. MTO teknologia Norvegiar ezarri zen komertzialki (UOP/Norcks Hydro prozesua); gas naturala da lehengai, eta SAPO-34, katalizatzailea [36]. Gaur egun, ekoizpen handiena Txinan eza-

eritako unitateetan izaten da, antzeko teknologia eta katalizatzailea erabiliz [35].



5. irudia. Aurreikusitako gas naturalaren eskuragarritasuna AEBn [9].

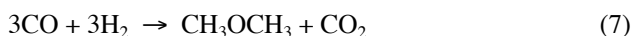
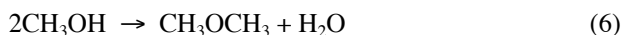


6. irudia. Metanolaren konbertsioaren erreakzio-mekanismoa [35]. Laburdura: Hidrokarburoen pool-a (HCP).

Zenbait aldaketa proposatu dira, SAPO-34 katalizatzailearen egonkortasuna eta olefinen hautakortasuna (propilenoarena, bereziki) hobetzeko [35]; esate baterako, metalak gehitzea (Mg, Ni, Co, Ce, Fe, Ag, K, Mn). Bestelako katalizatzaileak proposatu dira (SAPO-18, merkeagoa eta gutxiago desaktibatzen dena), baita katalizatzaile konposatuak ere (SAPO-18/SAPO-34) [37].

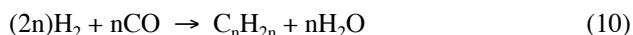
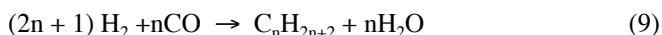
MTO prozesuaren hautabide bat HZSM-5 zeolitarekin egiten den Lurgi MTP prozesua da, propilenoaren etekina handitzeko [38]. Prozesu horrek lau etapa ditu: (i) gas naturalaren erreformatua sintesi-gasa ekoizteko; (ii) metanolaren sintesia; (iii) metanolaren deshidratazioa DME ekoizteko; eta (iv) olefinen sintesia.

DTO prozesua. DMEa metanolaren deshidratazioz (6. ekuazioa) edo zuzenean sintesi-gasetik ekoizt daiteke (7. ekuazioa).



Dimetil eterra erabiltzeak jasangarritasuna hobetzen du, arrazoi hauek direla medio: (i) ingurumen-inpaktua txikiagoa da hura erabiltzean, eta (ii) metanolaren sintesiarekin alderatuz, sintesi-gasarekin batera elikatu-tako CO_2 -aren eraldaketa errazten da [39]. DTO prozesuaren inguruan egindako ikerketetan zenbait katalizatzaile aztertu dira: esate baterako, MTO prozesuan erabiltzen diren SAPO-34 eta SAPO-18, edo HZSM-5 zeolita [40]. Metanolarekin alderatuta, DMEk errektibotasun handiagoa du olefinak ekoizteko, baina katalizatzailea azkarrago desaktibatzen da [41].

Fischer-Tropsch prozesu moldatua (FTS). FTS prozesuan sintesi-gasa olefinetan eraldatzen da etapa bakarrean. Erabilitako eragiketa-baldintzen eta katalizatzailearen arabera, produktuen banaketa $-\text{CH}_2$ -a bitartekari hartuta (8. ekuazioa)—, hidrokarburoen, hala nola gasolinaren, dieselaren (9. ekuazioa) edo olefina arinen (10. ekuazioa) ekoizpen selektibora bidera daiteke [42].



Fe eta Co-ko katalizatzaileak oso aktiboak dira, eta olefina arinak ekoizteko hautakortasun handia dute [43].

4.1.5. Beste prozesuak

Olefinen arteko interkonbertsioa. Interes handieneko olefinen (propilenoa nagusiki) kontzentrazioa handitzeko badaude zenbait prozesu [8]: (i) metatesia, (ii) oligomerizazio-cracking erreakzioak, eta (iii) goi-mailako olefinen cracking-erreakzioak [7, 8]. Metatesi-prozesuan, 1-butenoa

eta etilenoa eraldatzen dira, propilenoa ekoizteko [44]. Oligomerizazio-cracking mekanismoaren bitartez lortutako C₂-C₄ olefina arinen interkonbertsioa egokia da propilenoaren ekoizpena handitzeko [7, 18]. Prozesu horren bidez, FCC unitateen eta beste zenbait prozesuren (MTO, esate baterako) olefina korrante soberakinak tratatzen dira [8]. Olefinen cracking-prozesuak (OCP), olefina arinen ekoizpena (propilenoarena, bereziki) areagotzen du, zenbait prozesutan (MTO, FCC, naften cracking termikoa) sortutako olefina korrantea eraldatuz [4].

Parafinen cracking katalitikoa. Parafinak industria petrokimikoan sortutako azpiproduktuak dira, eta erregaiak eta lehengaiak (olefinak, esate baterako) ekoizteko prozesu katalitikoetan eraten dira. Parafinen interes komertziala mugatua da, errektibotasun eta oktano-indize txikia dutelako. Gaur egun, C₄-C₇ parafinen cracking katalitikoa ikertzen ari da, olefinak selektiboki lortzeko prozesu espezifikoak garatzeko asmoz [45].

Metanoaren eraldaketa. Metanoaren eraldaketa zuzena etilenoa ekoizteko ikertu da batez ere [8]. Metanoaren errektibotasun txikia halogenazioa eginez saihestu daiteke; hala, produktu oso errektiboa lortzen da. Metanoa klorometano bihurtzen da prozesu katalitiko baten bidez, eta ondoren, klorometanoak hidrokarburoak ekoizteko erreakzionatzen du. Produktuen artean, olefina arinak lehen mailako produktuak dira [15]. Lortutako emaitzak itzaropentsuak dira, MTO prozesuaren antzeko erreakzio-teknologia erabiltzeari dagokionez.

Laburbiltzeko, 1. taulan, olefinak ekoizteko teknologia nagusien ezauzgarriak aurkezten dira (elikadura, eragiketa-baldintzak, katalizatzaileak eta olefinen hautakortasuna).

1. taula. Olefinak ekoizteko teknologia nagusien konparaketa.

| Teknologia | Elikadura | Temperatura (°C) | Presioa (atm) | Katalizatzailea | Olefinen hautakortasuna (%) |
|------------|--|--|---------------|---|---|
| SC | Etanoa (E) Parafinak (P) Nafta (N) Gasolioa (G) | 750-900 (termikoa) 635-725 (katalitikoa) | 2-3 | Termikoa HZSM-5/Ni-Ru/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | (E) C ₂ ⁼ : 80, C ₃ ⁼ : 12 (P) C ₂ ⁼ : 55, C ₃ ⁼ : 25 (N) C ₂ ⁼ : 55, C ₃ ⁼ : 1 (G) C ₂ ⁼ : 22, C ₃ ⁼ : 13 |
| FCC | VGO | 490-550 (erreakzioa) 650-750 (erregenerazioa) | 1,7 | HY HY+HZSM-5 | C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ : 14-25 |

| Teknologia | Elikadura | Temperatura (°C) | Presioa (atm) | Katalizatzailea | Olefinen hautakortasuna (%) |
|--------------------|---|------------------|---------------|---|---|
| PDH | Propanoa | 540-700 | 0,1-4 | Cr/Al ₂ O ₃ Pt-Sn/Al ₂ O ₃ | C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ : ~100 |
| MTO/MTP DTO | Metanola DME | 300-500 | 1 | SAPO-34 HZSM-5 | C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ : ~90 |
| FTS | Sintesi gasa | 250-350 | 1-20 | Fe, Co/ SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ | C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ : 15 |
| Olefinen metatesia | C ₂ ⁼ eta C ₄ ⁼ | 25-50 300-375 | 1-2 | Re-Al ₂ O ₃ WO ₃ -SiO ₂ | C ₃ ⁼ : ~100 |
| OCP | C ₄ ⁼ - C ₈ ⁼ | 250-550 | 1 | HZSM-5 Zeolitak | C ₂ ⁼ +C ₃ ⁼ : ~90 |

4.2. Iturri jasangarrietatik abiatuz

4.2.1. Biomasa

Biomasa findegietako petrolioaren ordezteko lehengai aproposena da, bai erregaiak bai produktu kimikoak ekoizteko. Horrela, biofindegia garapenera bide ematea espero da etorkizun hurbilean. Biofindegian, biomasa-mota desberdinak zuzenean eralda daitezke bioerregaitan eta produktu biokimikotan, konbertsio teknologia desberdinen bitartez. Bereziki, olefinak lortzeko bideak biomasaren tratamenduaren arabera sailka daitezke [46]: (i) zuzeneko ekoizpena, cracking termikoa (pirolisia) edo katalitikoa erabiliz; (ii) biomasaren gasifikazioa eta sintesiaren bidez ekoiztatutako oxigenatuen (metanola, DME) eraldaketa, lehen aipatu dena; (iii) biomasaren hartxiduraren bidez lortutako bioetanolaren eta beste alkohol batzuen eraldaketa; eta (iv) biomasaren pirolisi azkarraren bidez lortutako bioolioaren eraldaketa.

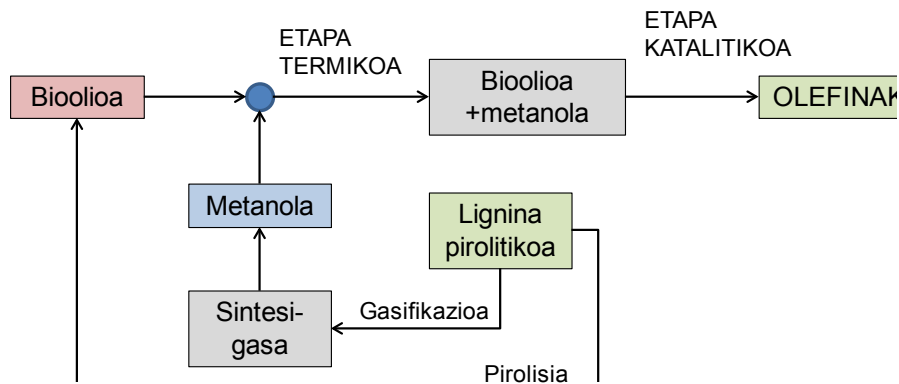
Biomasaren pirolisia eta cracking katalitikoak. Biomasa balioztatzekeo prozesu energetikoki eraginkorrenetarikoa oxigeno gabezia egindako pirolisia edo degradazio termikoa da, egurats-presioan, temperatura ertainetan (400-600 °C) eta bereziki katalizatzaileak erabiliz egiten dena [47]. Prozesu horrek garapen-maila handia lortu du zenbait erreakzio-teknologiarekin. Ikerketa gehienetan, HZSM-5 zeolitak erabiltzen dira cracking katalitikoak egiteko, puruak edo zenbait metalekin (Mg, K, Fe, Zr, Co, Ga, Ni, La) eraldatuak [48]; horien artean, Fe-a eraginkorrena da [47].

Landare-olioen cracking katalitikoak zailtasun gutxiago ditu, biomasa lignozelulosiko (landare-materia lehor) mota ezberdinekin alderatuz. Emaitza onak lortu dira bibliografian soja-olioa [49] eta erabilitako sukaldako olioak [50] erabiliz.

Bioetanolaren eta beste alkoholaren eraldaketa. Bioetanolaren eraldaketa biofindegiaren oinarritzko prozesutzat hartzen da, bioetanolak erreagai eta lehengai moduan duen potentzialagatik, eta horren ondorioz, bioetanolaren eraldaketa arreta handia jasotzen ari da [51]. Hala ere, eskala handian ezarri ahal izateko, bioetanola biomasa lignozelulosikotik ekoizti behar da, eta prozesu horrek muga teknologikoak ditu oraindik [52]. HZSM-5 katalizatzaileak eta 300 °C baino tenperatura altuagoak erabiliz, etanola azkar deshidratatzen da etilenoa ekoizteko; sortutako etilenoak bigarren mailako erreakzioetan parte hartzen du hidrokarburo astunagoak ekoizteko, eta, hala, olefinen hautakortasuna murrizten da. Olefinak selektiboki ekoizteko (BTO prozesua), zenbait irtenbide daude; horien artean, (i) HZSM-5 zeolitaren indar azidoa gutxitzea, zenbait metalekin eraldatuz (P, Na, Zr, Sr, Ni, Ga edo La) [53] edo tratamendu alkalinoaren bidez [54]; (ii) HZSM-5 zeolitaren forma-hautakortasunaren gainean jardutea, olefinen eta piroilenoaren hautakortasuna handitzeko [55].

Biomasatik eratorritako beste zenbait alkoholaren crackinga egin daiteke (esate baterako, glizerolarena, biodiesela ekoiztean sortutako azpiproductuarena) olefinak lortzeko. Emaitza onak lortu dira Cu/HZSM-5 katalizatzailea erabiliz [56].

Bioolioaren konbertsioa. Bioolioa balioztatzeko bideak dira biomasa eskala handian balioztatzeko etorkizun onenetarikoak duten aukerak; izan ere, bioolioa lehendik instalatutako findegietan elika daiteke beste zenbait lehengairekin batera (esaterako, metanolarekin), eta erraz garraia daiteke konbertsio katalitikoko unitateetara [57].



7. irudia. Olefina arinen ekoizpena biooliotik: bi etapako prozesua [57].

HZSM-5 katalizatzailearekin etekin eta hautakortasun onak lortu dira. Prozesu horretan, ligninaren pirolisian ekoiztako produktu eratorriak birpolimerizatzean, lignina pirolitikoa ekoizten da. Lignina pirolitikoak kataliza-

tzaila desaktibatzen du, eta errektorea blokeatzen du. Arazo hori konpontzeko, prozesua bi etapatan egitea proposatu da (7. irudia). Lehenengo etapana (ohantze finkoa, katalizatzaile gabe), lignina pirolitiko ezartzen da, eta geratzen diren konposatu oxigenatuak ondorengo etapa batean eraldatzen dira ohantze fluidizatuan, HZSM-5 zeolitazko katalizatzailea erabiliz [57].

Zenbait egilek azpimarratu dute olefinak ekoizteko prozesua integraztearen garrantzia. Hain zuzen ere, prozesu hori olefinen oligomerizazioarekin integratzea, biooliotik abiatuta erregaiak (gasolina, kerosenoa eta diesel) modu jasangarrian ekoizteko [57, 58].

4.2.2. *Hondakinak*

Aukera hau hondakin findegiaren kontzeptuaren arloan sartzen da, non hondakinak balio erantsiko erregai zein produktu kimikotan eraldatu daitezkeen. Irtenbide honek olefinak ekoizteko interesa eta kontsumo-gizarteak ekoiztutako hondakin arazoari konponbide bat ematea bateratzen ditu.

Plastikoen (poliolefinen) balorizazioa. Plastikoen ekoizpenak etengabe egin du gora 1930ean ekoizpen masiboa hasi zenetik. Mundu-mailan, 450 milioi tona ekoizten dira urtero [59]. Europako Batasunean, bildutako hondakin plastikoak, gutxi gorabehera, ekoiztutako plastikoen % 50 dira. Horietatik, % 40 energia ekoizteko balioztatzen da; % 30 birziklatzen da, eta % 30 baztertzen da [59]. Hondakin plastikoak balioztatze prozesu termokimikoak produktu horien ekoizpenera bideratuta daude: olefinak, aromatikoak edo erregai likidoak. Azken urteotan aurrerapausoak egin dira teknologietan eta katalizatzaileetan [59]. Olefinak ekoizteko teknologia nagusiak poliolefinen monomeroak (etilenoa eta propilenoa) berreskuratzean oinarritzen dira [59]: (i) pirolisi azkarra, temperatura altuan (600-800 °C); (ii) pirolisi katalitiko, 400-500 °C artean; eta (iii) bi etapako prozesuak: pirolisia + osagai hegazkorren (ezkoen) cracking katalitiko (500 eta 900 °C-an, hurrenez hurren).

Pneumatikoen balorizazioa. Kasu honetan, pirolisi katalitiko olefinak ekoizteko aukera onentzat hartzen da. Ikertutako katalizatzaileen artean, HZSM-5 zeolitarekin lortzen da olefinen hautakortasun handiena. Hautakortasuna hobetu daiteke, HZSM-5 nanozeolitak eta HZSM-5/ γ -Al₂O₃ konposateak erabiliz [60]. Bi etapako prozesua (pirolisia + hegazkorren cracking katalitiko) ikertu da, halaber.

5. ONDORIOAK

Artikulu honetan, olefina arinak ekoizteko ohiko teknologiak eta garapen bidean dauden teknologia berritzaileak aurkeztu dira. Olefinen es-

kakizun gorakorrek teknologia gero eta hautakorragoak bilatzera behartu ditu gaur egungo findegia eta industria petrokimikoa. Gainera, erregai fosilekiko mendekotasuna nabarmena da, eta CO₂-aren isurketak murrizteko asmoz teknologia horiek ordezteka edo egokitzea da etorkizunerako erronkarik handiena. Etanoaren ur-lurrun bidezko cracking termikoak olefina arinak ekoizteko iturri nagusia izaten jarraitzea espero da. Propilenoaren eskaria asetzekotan, OPP teknologien bulkada espero da; batez ere, propilenoaren deshidrogenazioa eta MTO/DTO prozesuak erabiliz. Hori horrela, gas naturala oinarritzko lehengai hartuta olefinen ekoizpen jasangarrirako bidea martxan jartzea espero da. Bestalde, biomasaren eta hondakinen balorizazioa gaur egun ezarritako teknologien osagarri izan daiteke. Ikerketa ugari egiten ari dira bai teknologien garapenean bai katalizatzaileetan, azken horien olefinekiko hautakortasuna handitu eta desaktibazioa murrizteko asmoz.

6. ESKER ONAK

Artikulu honek UPV/EHUREN, Eusko Jaurlaritzaren (IT218-19 proiektua) eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (CTQ2016-77812-R, PID2019-108448RB-I00) dirulaguntza jaso du.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RAHIMI, N., KARIMZADEH, R. 2011. «Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review». *Applied Catalysis A: General*, **398**, 1-17.
- [2] SPEIGHT, J. G. 2011. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*.
- [3] GAO, Y., NEAL, L., DING, D., WU, W., BAROI, C., GAFFNEY, A. M., LI, F. 2019. «Recent advances in intensified ethylene production - A review». *ACS Catalysis*, **9**, 8592-8621.
- [4] PLOTKIN, J. S. 2005. «The changing dynamics of olefin supply/demand». *Catalysis Today*, **106**, 10-14.
- [5] LAVRENOV, A. V., SAIFULINA, L. F., BULUCHEVSKII, E. A., BOGDANETS, E. N. 2015. «Propylene production technology: Today and tomorrow». *Catalysis in Industry*, **7**, 175-187.
- [6] SPEIGHT, JAMES, G. 2019. *Handbook of Petrochemical Processes*. CRC Press, Taylor & Francis.
- [7] BLAY, V., EPELDE, E., MIRAVALLS, R., PEREA, L. A. 2018. «Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking». *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **60**, 278-335.
- [8] AMGHIZAR, I., VANDEWALLE, L. A., VAN GEEM, K. M., MARIN, G. B. 2017. «New Trends in Olefin Production». *Engineering*, **3**, 171-178.

- [9] BRUIJNINCX, P. C. A., WECKHUYSEN, B. M. 2013. «Shale gas revolution: An opportunity for the production of biobased chemicals?». *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 11980-11987.
- [10] HOUDEK, M., ANDERSEN, J. 2005. ««On-purpose» propylene technology developments - Part 1». *Hydrocarbon Asia*, **15**, 34-39.
- [11] SADRAMELI, S. M. 2016. «Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review». *Fuel*, **173**, 285-297.
- [12] ALOTAIBI, F. M., GONZÁLEZ-CORTÉS, S., ALOTIBI, M. F., XIAO, T., AL-MEGREN, H., YANG, G., EDWARDS, P. P. 2018. «Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities». *Catalysis Today*, **317**, 86-98.
- [13] TIAN, P., WEI, Y., YE, M., LIU, Z. 2015. «Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization». *ACS Catalysis*, **5**, 1922-1938.
- [14] PÉREZ-URIARTE, P., ATEKA, A., GAMERO, M., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2016. «Effect of the operating conditions in the transformation of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 6569-6578.
- [15] GAMERO, M., VALLE, B., CASTAÑO, P., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2018. «Reaction network of the chloromethane conversion into light olefins using a HZSM-5 zeolite catalyst». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 427-436.
- [16] ATEKA, A., PORTILLO, A., SIERRA, I., EREÑA, J. 2020. «CO₂-aren erabilera, berotegi-efektua murrizteko estrategia». *Ekaia*, **37**, 257-270.
- [17] ATEKA, A., EREÑA, J., BILBAO, J., AGUAYO, A. T. 2020. «Strategies for the intensification of CO₂ valorization in the one-step dimethyl ether synthesis process». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **59**, 713-722.
- [18] EPELDE, E., GAYUBO, A. G., OLAZAR, M., BILBAO, J., AGUAYO, A. T. 2014. «Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene». *Chemical Engineering Journal*, **251**, 80-91.
- [19] JUN, J.-W., KIM, T.-W., IL HONG, S., KIM, J.-W., JHUNG, S. H., KIM, C.-U. 2018. «Selective and stable production of ethylene from propylene over surface-modified ZSM-5 zeolites». *Catalysis Today*, **303**, 86-92.
- [20] YING, L., ZHU, J., CHENG, Y., WANG, L., LI, X. 2016. «Kinetic modeling of C₂-C₇ olefins interconversion over ZSM-5 catalyst». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **33**, 80-90.
- [21] DÍAZ, M. 2019. Producción sostenible de combustibles por oligomerización de butenos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, Doktorego tesia. Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).
- [22] REN, T., PATEL, M. K., BLOK, K. 2008. «Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs». *Energy*, **33**, 817-833.
- [23] CORMA, A., SAUVANAUD, L. 2013. «FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds». *Catalysis Today*, **218-219**, 107-114.

- [24] PALOS, R., GUTIÉRREZ, A., FERNÁNDEZ, M. L., TRUEBA, D., BILBAO, J., ARANDES, J. M. 2020. «Upgrading of heavy coker naphtha by means of catalytic cracking in refinery FCC unit». *Fuel Processing Technology*, **205**, 106454.
- [25] IBARRA, Á., PALOS, R., ARANDES, J. M., OLAZAR, M., BILBAO, J., DE LASA, H. 2020. «Synergy in the cocracking under FCC conditions of a phenolic compound in the bio-oil and a model compound for vacuum gasoil». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **59**, 8145-8154.
- [26] HU, Q., TANG, Z., YAO, D., YANG, H., SHAO, J., CHEN, H. 2020. «Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes». *Journal of Cleaner Production*, **260**, 121102.
- [27] RODRÍGUEZ, E., PALOS, R., GUTIÉRREZ, A., TRUEBA, D., ARANDES, J. M., BILBAO, J. 2020. «Towards waste refinery: Co-feeding HDPE pyrolysis waxes with VGO into the catalytic cracking unit». *Energy Conversion and Management*, **207**, 112554.
- [28] HITA, I., ARABIOURRUTIA, M., OLAZAR, M., BILBAO, J., ARANDES, J. M., CASTAÑO SÁNCHEZ, P. 2016. «Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**, 745-759.
- [29] RODRÍGUEZ, E., PALOS, R., GUTIÉRREZ, A., ARANDES, J. M., BILBAO, J. 2020. «Scrap tires pyrolysis oil as a co-feeding stream on the catalytic cracking of vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions». *Waste Management*, **105**, 18-26.
- [30] VOGT, E. T. C., WECKHUYSEN, B. M. 2015. «Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis». *Chemical Society Reviews*, **44**, 7342-7370.
- [31] HU, Z.-P., YANG, D., WANG, Z., YUAN, Z.-Y. 2019. «State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene». *Chinese Journal of Catalysis*, **40**, 1233-1254.
- [32] HE, S., KRISHNAMURTHY, K. R., SESHAN, K. 2017. «Dehydrogenation of long chain: N -paraffins to olefins - A perspective». *Catalysis*, **29**, 282-316.
- [33] ZHANG, H., GAO, J., ZHANG, H., WAN, H., XI, Z. 2016. «Progresses in processes and catalysts for dehydrogenation of light paraffins to olefins». *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology*, **45**, 1411-1419.
- [34] MIDDLETON, R. S., GUPTA, R., HYMAN, J. D., VISWANATHAN, H. S. 2017. «The shale gas revolution: Barriers, sustainability, and emerging opportunities». *Applied Energy*, **199**, 88-95.
- [35] YARULINA, I., CHOWDHURY, A. D., MEIRER, F., WECKHUYSEN, B. M., GASCON, J. 2018. «Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process». *Nature Catalysis*, **1**, 398-411.
- [36] OLSBYE, U., SVELLE, S., BJØRGEN, M., BEATO, P., JANSSENS, T. V. W., JOENSEN, F., BORDIGA, S., LILLERUD, K. P. 2012. «Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity». *Angewandte Chemie - International Edition*, **51**, 5810-5831.

- [37] XU, Z., LI, J., QIAN, W., MA, H., ZHANG, H., YING, W. 2017. «Synthesis of core-shell SAPO-34@SAPO-18 composites by the epitaxial growth method and their catalytic properties for the MTO reaction». *RSC Advances*, **7**, 54866-54875.
- [38] WANG, F., ZHANG, W., YONG, X., LUO, C. 2014. «Commercial application of lurgi MTP technology». *Petroleum Processing and Petrochemicals*, **45**, 46-50.
- [39] ATEKA, A., EREÑA, J., SÁNCHEZ-CONTADOR, M., PEREZ-URIARTE, P., BILBAO, J., AGUAYO, A. T. 2018. «Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide». *Applied Sciences*, **8**, 677.
- [40] PÉREZ-URIARTE, P., ATEKA, A., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2016. «Comparison of HZSM-5 zeolite and SAPO (-18 and -34) based catalysts for the production of light olefins from DME». *Catalysis Letters*, **146**, 1892-1902.
- [41] GAO, Y., CHEN, S.-L., WEI, Y., WANG, Y., SUN, W., CAO, Y., ZENG, P. 2017. «Kinetics of coke formation in the dimethyl ether-to-olefins process over SAPO-34 catalyst». *Chemical Engineering Journal*, **326**, 528-539.
- [42] QI, Z., CHEN, L., ZHANG, S., SU, J., SOMORJAI, G. A. 2020. «A mini review of cobalt-based nanocatalyst in Fischer-Tropsch synthesis». *Applied Catalysis A: General*, **602**, 117701.
- [43] MASUDI, A., JUSOH, N. W. C., MURAZA, O. 2020. «Opportunities for less-explored zeolitic materials in the syngas-to-olefins pathway over nanoarchitected catalysts: A mini review». *Catalysis Science and Technology*, **10**, 1582-1596.
- [44] MOL, J. C. 2004. «Industrial applications of olefin metathesis». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **213**, 39-45.
- [45] CORDERO-LANZAC, T., AGUAYO, A. T., CASTAÑO, P., BILBAO, J. 2019. «Kinetics and reactor modeling of the conversion of: N -pentane using HZSM-5 catalysts with different Si/Al ratios». *Reaction Chemistry and Engineering*, **4**, 1922-1934.
- [46] CHEREGATO, A., OCHOA, J. V., CAVANI, F. 2016. «Olefins from Biomass». *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, 1-32.
- [47] ZHANG, S., YANG, M., SHAO, J., YANG, H., ZENG, K., CHEN, Y., LUO, J., AGBLEVOR, F. A., CHEN, H. 2018. «The conversion of biomass to light olefins on Fe-modified ZSM-5 catalyst: Effect of pyrolysis parameters». *Science of the Total Environment*, **628-629**, 350-357.
- [48] SHAO, S., ZHANG, H., XIAO, R., LI, X., CAI, Y. 2018. «Controlled regeneration of ZSM-5 catalysts in the combined oxygen and steam atmosphere used for catalytic pyrolysis of biomass-derivates». *Energy Conversion and Management*, **155**, 175-181.
- [49] BOTAS, J. A., SERRANO, D. P., GARCÍA, A., RAMOS, R. 2014. «Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5». *Applied Catalysis B: Environmental*, **145**, 205-215.

- [50] LI, F. W., DING, S. L., LI, L., GAO, C., ZHONG, Z., WANG, S. X., LI, Z. X. 2016. «Catalytic pyrolysis of model compounds and waste cooking oil for production of light olefins over La/ZSM-5 catalysts». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **40**, 1.
- [51] DAGLE, R. A., WINKELMAN, A. D., RAMASAMY, K. K., LEBARBIER DAGLE, V., WEBER, R. S. 2020. «Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **59**, 4843-4853.
- [52] POSADA, J. A., PATEL, A. D., ROES, A., BLOK, K., FAALJ, A. P. C., PATEL, M. K. 2013. «Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products». *Bioresource Technology*, **135**, 490-499.
- [53] LI, X., KANT, A., HE, Y., THAKKAR, H. V., ATANGA, M. A., REZAEI, F., LUDLOW, D. K., ROWNAGHI, A. A. 2016. «Light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts». *Catalysis Today*, **276**, 62-77.
- [54] GAYUBO, A. G., ALONSO, A., VALLE, B., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2010. «Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH». *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**, 299-306.
- [55] WANG, F., XIA, W., MU, X., CHEN, K., WANG, L. 2018. «Experimental and molecular simulation studies on ethanol conversion to propylene over different zeolite catalyst». *Catalysis Letters*, **148**, 1768-1774.
- [56] CHISTYAKOV, A. V., ZHAROVA, P. A., GEKHMAN, A. E., KRIVENTSOV, V. V., TSODIKOV, M. V. 2016. «Conversion of bio-oxygenates into hydrocarbons in the presence of a commercial Pt-Re/Al₂O₃ catalyst». *Kinetics and Catalysis*, **57**, 812-820.
- [57] VALLE, B., REMIRO, A., GARCÍA-GÓMEZ, N., GAYUBO, A. G., BILBAO, J. 2019. «Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **94**, 670-689.
- [58] ZHANG, Z., BI, P., JIANG, P., FAN, M., DENG, S., ZHAI, Q., LI, Q. 2015. «Production of gasoline fraction from bio-oil under atmospheric conditions by an integrated catalytic transformation process». *Energy*, **90**, 1922-1930.
- [59] LOPEZ, G., ARTETXE, M., AMUTIO, M., BILBAO, J., OLAZAR, M. 2017. «Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **73**, 346-368.
- [60] ARABIOURRUTIA, M., LOPEZ, G., ARTETXE, M., ALVAREZ, J., BILBAO, J., OLAZAR, M. 2020. «Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **129**, 109932.