

# Hidrokarbuero likidoen ekoizpena etilenoaren oligomerizazioaren bitartez

(Ethylene Oligomerization to Liquid Hydrocarbons)

Zuria Tabernilla\*, Asier Barredo, Josu García, Julen Garmendia,  
Ainara Ateka, Eva Epelde

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

**LABURPENA:** Etilenoa industria petrokimikoko olefina arinen merkatuan liderra da, eta haren eskaria urtean % 3,4 igo-tzen da. Gas naturalaren eskuragarritasuna dela eta, etanoaren prezioak beherakada nabarmena izan du mundu-mailan eta horrek findegietan etanoaren ur-lurrun bidezko cracking termiko (SC) izeneko prozesuaren erabilera areagotu du, non etilenoa ekoizten den nagusiki. Horrek findegietan etilenoaren gaindikina izatea eragin du, eta areagotu egin du propilenoa-ren ekoizpenean dagoen defizita. Hori horrela, etilenoa oligomerizazioaren bitartez balorizatzeak balio erantsiko produktua ekoiztea ahalbidetzen du, hala nola olefina astunak, erregeiak (gasolina, jet fuela eta diesel) edota aromatikoa; beraz, in-teresa piztu du gaur egungo findegietan zein industria petrokimikoetan. Izan ere, etilenoaren gaindikinari aurre egiteaz gain, oligomerizazioan erabilitako etilenoa iturri jasangarrietatik baldin badator, esate baterako CO<sub>2</sub>-aren balorizaziotik, lortutako oligomerizazio-produktuek, bereziki erregeiek, ez dute suferirik izango, ezta heteroatomorik ere; beraz, toxikotasun-maila as-koz baxuagoa izango dute, eta jatorri fosiletik lortutako erregeiek baino inpaktu txikiagoa ingurumenean. Artikulu honetan, lehendabizi etilenoaren erabilerak, ohiko teknologia eta teknologia berriztagarriak laborri azaldu dira. Jarraian, etile-noaren oligomerizaziorako industrian ezarrita dauden teknologia deskribatu dira, katalizatzaile motak, operazio-baldintzak (temperatura eta presioa) eta erreakzio-mekanismoa aztertuz. Azkenik, etilenoaren oligomerizazioa eta garapen jasangarri-rako helburuen (GJHen) arteko harremana erlazionatzen duten gakoak laburbildu dira.

**HITZ GAKOAK:** etilenoa, oligomerizazioa, hidrokarbuero likidoak, katalizatzaileak, garapen jasangarriko helburuak (GJH).

**ABSTRACT:** Ethylene is the most demanded light olefin within petrochemical industry, with an increasing annual rate of 3.4% on its demand. Due to the availability of natural gas, ethane's price has shown a drastic decrease worldwide and, therefore, ethane steam cracking (SC) units are being boosted within refineries, where ethylene is the main product. This situation has led to an excess of ethylene production, while the deficit on propylene production has increased. Therefore, the valorization of ethylene by oligomerization brings the opportunity to obtain high-added valued products, such as, higher olefins, transportation fuels (gasoline, jet fuel and diesel) and/or aromatics; which has increased the interest in both refineries and petrochemical industries. Apart from facing the excess of ethylene production, the ethylene used in the oligomerization process, can be produced from more sustainable sources (i.e. by CO<sub>2</sub> valorization). Hence, oligomerization products, particularly fuels, will be free of sulfur and heteroatoms, and thus, they will show a lower level of toxicity as well as a lower environmental impact in comparison to those derived from fossil fuels. In this work, the main applications of ethylene and the main technologies for ethylene production (conventional and more sustainable ones) are firstly analyzed. Then, ethylene oligomerization technologies which are available in industry are described, where different types of catalysts, operating conditions (temperature and pressure) and the reaction mechanism are explained. Finally, the main facts that relate ethylene oligomerization to Sustainable Development Goals (SDGs) are analyzed.

**KEYWORDS:** ethylene, oligomerization, liquid hydrocarbons, catalysts, Sustainable Development Goals (SDGs).

\* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Zuria Tabernilla. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakul-tatea, UPV/EHU. Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa, Bizkaia). – zuria.tabernilla@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0002-9035-0834>

**Nola aipatu / How to cite:** Tabernilla, Zuria; Barredo, Asier; García, Josu; Garmendia, Julen; Ateka, Ainara; Epelde, Eva (2023). «Hidrokarbuero likidoen ekoizpena etilenoaren oligomerizazioaren bitartez». *Ekaia*, 43, 2023, 325-340. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23766>).

Jasotze-data: 2022, ekainak 29; Onartze-data: 2022, urriak 14.

ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU

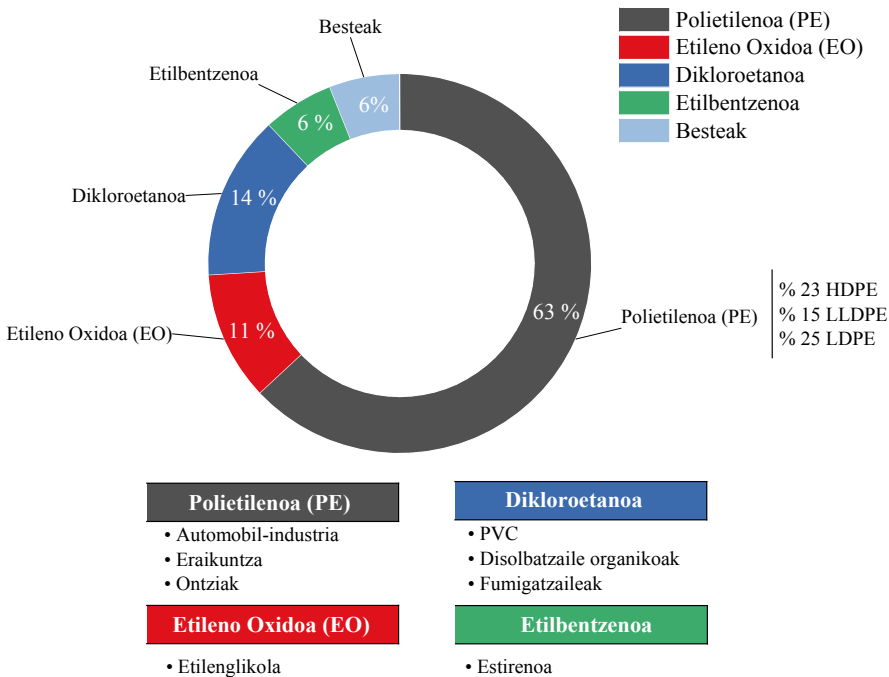


Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

## 1. SARRERA

Etilenoa ( $C_2H_4$ ) industria petrokimikoko oinarritzko lehengai garrantzitsuenetakoa da, balio erantsi handiko produktuak eta eskari handiko material plastikoak ekoizteko erabilia. Gaur egun, eskari handieneko olefina arina da: urtean % 3,4 egiten du gora. Hala, aurreikuspenen arabera, 2028ko eskaria 233,9 milioi tona ingurukoa izango da [1].

Etilenoa produktu kimiko eta konposatu ertainen sorta zabal baten lehengaia da askotariko produktuak sortzeko: plastikoak, polimeroak, zuntzak, erretxinak eta bilgarriak [2, 3]. 1. irudian etilenoaren deribatu nagusiak eta horien aplikazioak laburbiltzen dira. Erabilera nagusia plastikoen ekoizpena da, % 63ko ekarpenarekin; bereziki, dentsitate altuko eta baxuko polietilenoa ekoizteko, HDPE eta LDPE, hurrenez hurren. Hala ere, eraikuntza, automozio, medikuntza edota nekazaritzaren arloetan ere erabilerak gora egitea espero da [4].



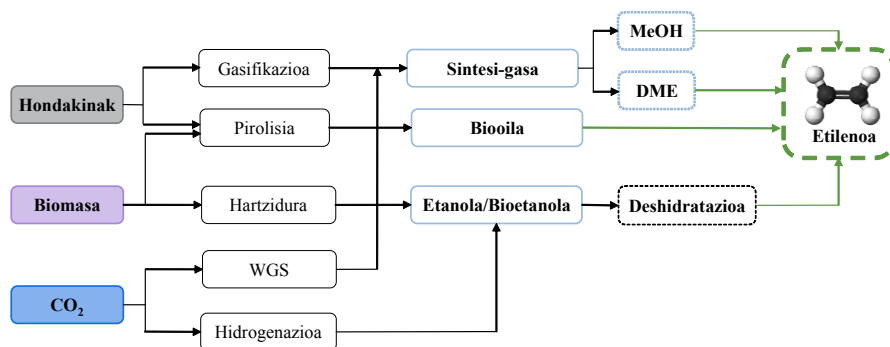
**1. irudia.** Etilenoaren deribatu nagusien eta horien aplikazioen banaketa kontsumoaren arabera [3]. Laburdurak: dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), dentsitate baxuko polietilenoa (LDPE), dentsitate baxuko polietileno lineala (LLDPE).

## **2. ETILENOAREN EKOIZPEN-PROZESUAK**

Industrian ezarritako ohiko teknologia nagusiak iturri fosiletik abiatzen dira, eta hauek nabarmentzen dira: ur-lurrun bidezko cracking termikoa (SC), cracking katalitikoa ohandze fluidizatuan (FCC) eta parafinen deshidrogenazioa (PDH). Munduko etilenoaren % 80 bide horien bitartez hornitzen da [5, 6]. Egungo egoera aztertuz, gas naturalaren eskuragarritasuna handitzearen ondorioz —bereziki, eskisto gasarena—, etanoaren prezioak beherakada nabarmena izan du, eta horrek etano bidezko SC teknologia berri bultzatu du [7, 8]. Hortaz, gaur egungo findegietan, etilenoaren ekoizpenean gaindikina espero da, eta horreak areagotu egingo du propilenoaren defizita [6]. Gaindikin horri aurre egiteko irtenbide aproposa da oligomerizazio-prozesua, balio erantsiko bestelako produktuak ekoizteko aukera ematen baitu [9].

Bestetik, aipatu beharra dago olefinak ekoizteko ohiko teknologiek inpaktu handia dutela ingurumenean; izan ere, ekoizpen-prozesuek energia asko kontsumitzen dute eta CO<sub>2</sub> kantitate handiak isurtzen dituzte. Esaterako, ur-lurrun bidezko cracking termikoak industria kimikoan kontsumitutako energia guztiaren % 40 behar du [5]. Horri lotuta, iturri fosilak agortzeak eta ingurumen-lege gero eta murriztaileagoek iturri berriztagarri eta jasangarriagoetan oinarritutako teknologiak bultzatuko dituzte etorkizun hurbilean; horrela, baliabide fosilen menpekotasuna eta berotegi-efektuko emisioak murriztuko dira. Epelde eta lankideek olefina arinak ekoizteko ohiko teknologiak (iturri fosiletik abiatuz) eta iturri jasangarrietatik abiatuz eskuragarri dauden teknologien bilaketa bibliografia egin dute aurreko lan batean [10]. 2. irudian, etilenoa ekoizteko gaur egun dauden prozesu jasangarriagoak laburbildu dira, kontsumo-gizarteak ekoiztutako hondakinetatik (batez ere, plastikoak edota hiri-hondakinak), biomasatik eta CO<sub>2</sub>-aren balorizaziotik abiatuz. Nabarmentzekoak dira CO<sub>2</sub>-aren hidrogenazio katalitikoa, etanola edo bioetanola lortzeko biomasaren hartzidura edo hiri-hondakinen pirolisia, besteak beste [11, 12]. Era berean, hondakinen gasifikazioaren bidez lortutako sintesi-gasak ere badu nolabaiteko garrantzia; izan ere, metanola edo dimetil eterra (DME) bitartekariak izanik, olefinak ekoizteko aukera zabala zabaltzen da metanola olefinetarako (MTO) eta DME olefinetarako (DTO) prozesuen bitartez [13-15].

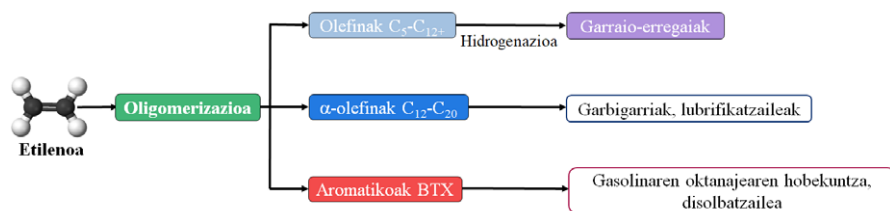
Beraz, oligomerizazioan erabilitako etilenoa aurretik aipatutako iturri jasangarrietatik baldin badator, lortutako oligomerizazio-produktuek, bereziki erregai sintetikoek, ez dute sufrerik izango, ezta heteroatomorik ere; beraz, toxikotasun-maila askoz izango da, eta jatorri fosiletik lortutako erregaiek baino inpaktu txikiagoa izango dute ingurumenean.



**2. irudia.** Etilenoa ekoizteko bide jasangarriak ([2, 10, 12]-tik egokitua).

### 3. ETILENOAREN OLIGOMERIZAZIO-TEKNOLOGIAK

Oligomero bat monomero unitate batzuez eratutako molekula konplexua da. Oligomerizazioa, aldiz, monomeroak polimerizazio-gradu finitu batez oligomero konplexu bilakatzean datzan prozesu kimikoa da [16]. 1935. urtean Ipatieff eta lankideek azido fosforikoaren katalizatzaile solidoa (SPA) erabili zuten lehen aldiz, eta geroztik, olefinen oligomerizazioa eskala industrialean aplikatzen hasi zen [17]. UOP (Universal Oil Products) erakundeak, CatPoly izenez ezagutzen den teknologiaren bitartez,  $C_6$ – $C_{15}$  hidrokarburoak ekoiztea lortu zuen [18]. Hala ere, gaur egun, etilenoaren oligomerizazioa interes energetiko edota petrokimikoa duten hidrokarburo likidoak ekoizteko prozesu moldakor bilakatu da [19]. Balio erantsi handiko produktuen artean,  $\alpha$ -olefinak, aromatikoak (bentzenoa, toluenoa eta xilenoa, BTX) eta garraio-erregaiak (gasolina, jet fuela eta diesela) aipatzeak dira. 3. irudian produktu-mota bakoitzari dagokion hidrokarburoaren karbono-zenbakia eta aplikazio nagusiak laburbiltzen dira.



**3. irudia.** Etilenoaren oligomerizaziotik eratorritako produktuak eta aplikazioak.

Olefinen oligomerizaziorako dauden teknologia gehienek (EMOGAS, NexOctane, Polynaphtha, etab.) propilenoa edo butenoak lehengai gisa

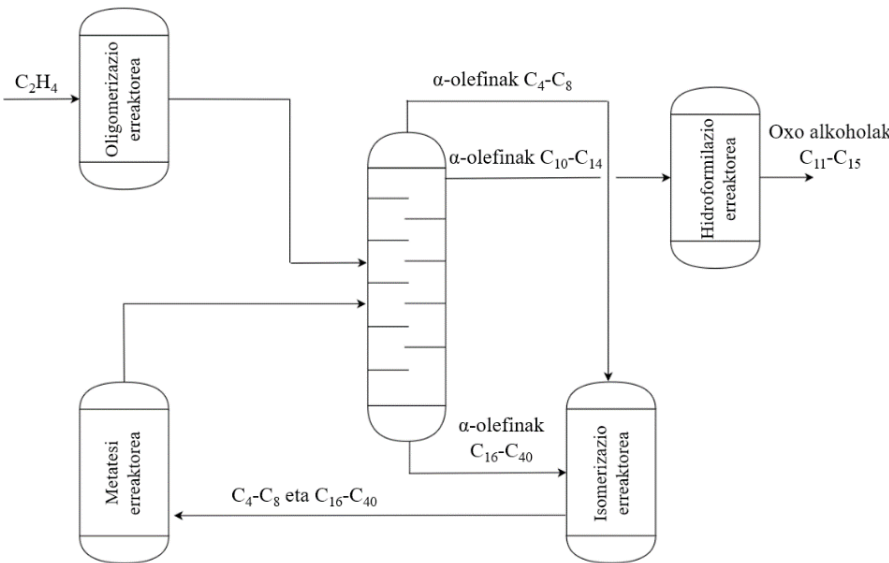
erabiltzen dituzten arren, badira etilenoan aberatsak diren korronteetan oinarritutako zenbait teknologia eskuragarri industrialki hazten ari direnak. 1. taulan, etilenoaren oligomerizazio-teknologia nagusiak aurkezten dira, eta konpainiak, katalizatzaile-motak, operazio-baldintzak (tenperatura eta presioa) eta lortutako produktuak aipatzen dira. Haien artean, nabarmentzekoak dira SHOP eta MOGD prozesuak eta jarraian laburki azalduko dira.

**1. taula.** Etilenoaren oligomerizaziorako industria mailan ezarrita dauden teknologiak [20, 21].

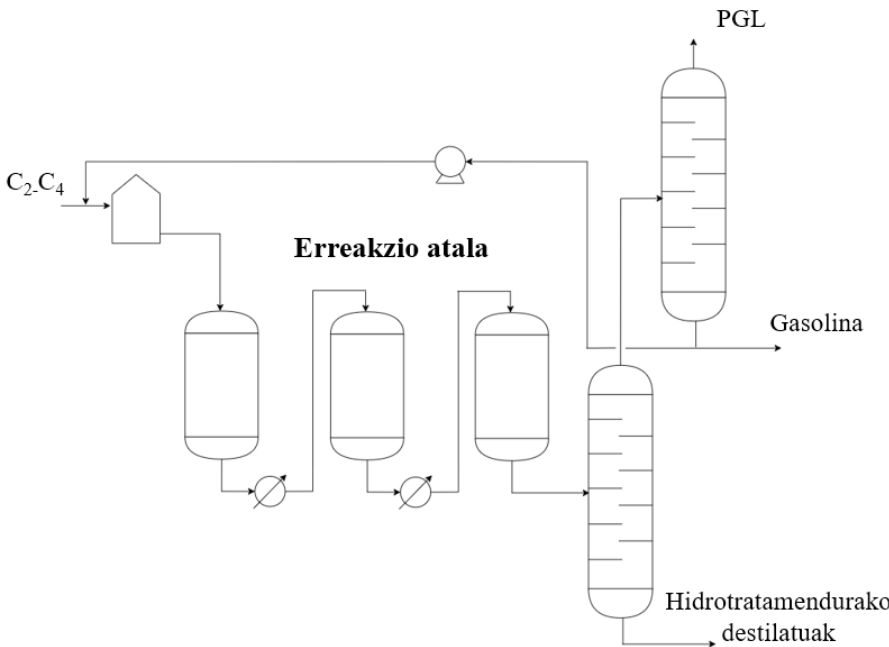
Prozesua	Konpainia	Katalizatzailea	T (°C)	P (bar)	Olefinak
Ethyl	Ineos	Al Ziegler-Natta	100-120	100-120	C <sub>4</sub> -C <sub>30+</sub>
Gulfene	ChevronPhillips	Al Ziegler-Natta	40-100	30-60	C <sub>4</sub> -C <sub>30+</sub>
SHOP	Shell	Ni konplexua	50-120	20-150	C <sub>6</sub> -C <sub>30+</sub>
AlphaSelect	IFP-Axens	Zr Ziegler-Natta	40-150	5-150	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>
Dimersol E	IFP-Axens	Ni Ziegler-Natta	300-400	30-40	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>
Alphabutol	Axens-SABIC	Ti konplexua	50-60	70-90	C <sub>4</sub>
Linear-1	UOP	Ti konplexua	30-80	60-140	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>
MOGD	ExxonMobil	ZSM-5	285-375	30	C <sub>4</sub> -C <sub>22</sub>
COD	PetroSA	ZSM-5	200-300	45	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>

Shell konpainiaren SHOP prozesua (ingelesetik *Shell higher olefin process*) goi-mailako  $\alpha$ -olefina linealak ekoizteko sortu zen. Prozesu horrek (4. irudia) etilenoaren oligomerizazioa eta olefinen metatesia konbinatzen ditu hiru etapetan [22]: (1) etilenoaren oligomerizazioa, Ni katalizatzaile homogeneoa erabiliz 90-100 °C-ko eta 100-110 bar-eko baldintzapean; (2) lotura bikoitzeko isomerizazioa; eta (3) olefinen metatesia, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzailea erabiliz. Azken bi etapetan 100-125 °C-an eta 10 bar-ean lan egiten da. Lortutako produktuak C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> olefina linealak dira eta detergenteen ekoizpenean aplikatzen dira, hidroformilazio-etapa baten ondoren.

Mobil konpainiaren olefinetatik gasolina eta destilatuak eratzeko prozesua (MOGD, ingelesetik: *Mobil Olefins to Gasoline and Distillates*), oktano-zenbaki altuko gasolina eta erdi-mailako destilatuak ekoizteko sortu zen, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinetatik abiatuz eta HZSM-5 zeolita erabiliz [24]. Prozesu horretan, MTO prozesuan lortutako olefinen oligomerizazioa gauzatzen da, eta horrela, garraio-erregai jasangarriagoak lortzeko aukera eskaintzen da, baldin eta metanola iturri jasangarrietatik ekoizten bada, hala nola biomasa, bioetanola edo bioolioa lehengaitzat erabiliz [10].



4. irudia. SHOP prozesuaren diagrama [23].



5. irudia. MOGD prozesuaren fluxu-diagrama [24].

5. irudian, MOGD prozesuaren fluxu-diagrama aurkezten da. Prozesuan ohandze-finkoko lau errektore erabiltzen dira; horietatik hiru seriean ari dira, eta bero-trukea egiten dute elkarren artean. Laugarren errektorea, berriz, katalizatzailearen erregeneraziora bideratuta dago, kokea airearekin errez. Produktuak destilazioz banatzen dira, eta gasolinan aberatsa den korrontea lortzen da. Korronte hori egonkortze-unitatera bidaltzen da, eta partzialki birzirkulatzen da, lehen errektoreko tenperatura kontrolatzeko. Bestetik, lortutako destilatu ertainak hidrotratamendu-unitatera bidaltzen dira, haien garraiorako propietateak hobetzeko.

Oligomerizazioa 285-375 °C-an eta 3 MPa-ean gertatzen da. % 27-57ko gasolina-etekina lor daiteke (elikaduraren eta operazio-baldintzen arabera), eta 92 unitatetako oktanajea [25]. Hidrogenazioaren ondoren, destilatu ertainek 33-52ko zetano-indizea dute. Beraz, prozesuak hautakortasun altua erakusten du gasolina eta diesela ekoizteko, % 95etik gorakoa.

#### **4. KATALIZATZAILEAK**

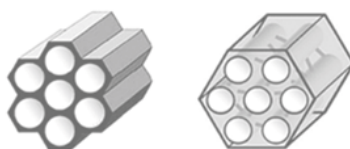
Industrian, etilenoaren oligomerizazio-prozesuan trantsizio-metalez edota disolbatzaile organikoz eraldatutako katalizatzaile homogeenak erabiltzen dira (2. taula); izan ere, hautakortasuna eta errektibotasun handia dute. Hala ere, katalizatzaile-mota horiek desabantaila hauek dituzte [8]: (i) konbertsio-maila altuak lortzeko operazio-baldintza zorrotzagoak behar dituzte; (ii) katalizatzailearen eta disolbatzailearen arteko banaketa zaila eta garestia da; eta, (iii) berrerabilera mugatua dute. Arrazoi horiek guztiak direla eta, gaur egun katalizatzaile heterogeenak oso ikertuak dira bibliografian [18, 26] eta katalizatzaile homogeenak ordeztzeko ahaleginak egiten ari dira industrian. Etilenoaren oligomerizaziorako erabiltzen diren katalizatzaile heterogeenak hiru familiatan sailkatzen dira [18]: (1) silize-alumina amorfoak, (2) egitura ordenatuko material mesoporotsuak (OMM), eta (3) zeolitak/ zeotipoak.

##### **4.1. Silize-alumina amorfoak**

Silize-alumina amorfoak (ASA) gainazal-azalera eta azidotasun altuko materialak dira. 50eko hamarkadan, propilenoaren oligomerizaziorako erabili ziren lehen aldiz, nikel oxidoa gehituz ( $\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Zhang eta lankideek, [27] Ni/ASA katalizatzailea erabiliz, sintesi-gasaren erreakzioan isomerizazio-maila altuko gasolina ( $> \% 90$ ) lortu zuten etilenoaren konbertsiomaila altuarekin. Hala ere, ASA katalizatzaileen aldeko interesa murriztu egin da azkenaldian, eta egitura ordenatuko material mesoporotsuen alde egin da (OMM, ingelesetik: *Ordered Mesoporous Materials*), egonkorragoak eta hautakorragoak baitira [28].

## 4.2. Egitura ordenatuko material mesoporotsuak (OMM)

Zeolita mikroporotsuekin alderatuz, mesoporotsuen egitura ordenatuagoa da, gainazal-azalera handiagokoa eta poroek bolumen handiagoa dute. Hala ere, material horien erabilera praktikoa azidotasun eta erresistentzia hidrotermiko eta mekaniko baxuek mugatu egiten dute. OMM materialen artean, MCM-41 (1D, 2-6,5 nm-ko diametroko mesoporoak) [29] eta SBA-15 (2D, 30 nm) [30] katalizatzaileek (6. irudia) aurreikuspen onak dituzte etilenoaren oligomerizazioan. Babu eta lankideek [31] etilenoaren oligomerizazioan operazio-baldintzek duten eragina aztertu zuten Ni- $\text{AlSBA-15}$  katalizatzailea erabiliz. 200 °C-an eta 10 bar-ean % 99ko etileno-konbertsioa lortu zuten eta 60-115 g oligomero (g katalizatzaile h)<sup>-1</sup> C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> olefinak ekoiztea lortu zuten.



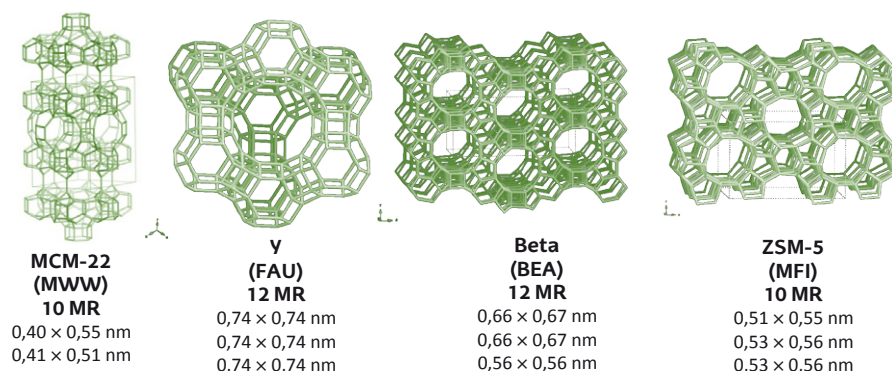
MCM-41

SBA-15

**6. irudia.** Egitura ordenatuko material mesoporotsuak: MCM-41 eta SBA-15 [2].

## 4.3. Zeolitak eta zeotipoak

Zeotipoak euren egitura dimentsionalagatik (1D, 2D edo 3D, hurrenez hurren) eta euren poro-tamainagatik sailkatzen dira: (i) txikia, 8 eraztuneko egitura (8 MR, ingelesez *Membered Ring*); (ii) ertaina, 10 eraztuneko egitura (10 MR); eta, handia, 12 eraztuneko egitura (12 MR). Zeotipo bakoitza Nazioarteko Zeolita Elkarteak (IZA, ingelesez *International Zeolite Association*) proposaturiko 3 hizkiko kode batekin identifikatzen da. Etilenoaren oligomerizazioan gehien ikertu diren zeotipoen egiturak 7. irudian laburbildu dira.



**7. irudia.** Etilenoaren oligomerizaziorako erabilitako ohiko zeotipoak [32].

#### 4.3.1. *HZSM-5 zeolita*

Zeoliten artean, HZSM-5 da etorkizunari begira olefina arinen oligomerizaziorako aukera paregabeak dituen, eta jada, gaur egun, MOGD eta COD (1. taula) prozesuetan erabilia da. 3D egitura kristalinoko aluminosilikatoa da, pentasil familiakoa, MFI topologia du eta 5 tetraedroko eraztunez osatua dago (10 MR). Tetraedro horiek bi motatako kanal eliptikoak osatzen dituzte, batzuk zuzenak ( $0,53 \times 0,56$  nm) eta besteak sigi-saga itxurakoak ( $0,51 \times 0,55$  nm). Berezko egitura horrek HZSM-5 zeolitari propietate ezberdinen arteko oreka egokia eskaintzen dio, hala nola forma-hautakortasuna, azidotasuna eta indar azidoa, kristal kanalen arteko interkonexioa eta egonkortasun hidrotermikoa [33].

HZSM-5 zeolitaren azidotasunak berebiziko garrantzia du etilenoaren aktibitatea (konbertsioa) handitzeko. Gainera, izaera desberdineko gune azidoek erreakzio desberdinak faboratuko dituzte: Lewis motako gune azidoek oligomerizazioa bultzatuko dute, eta Brönsted motakoek, berriz, isomerizazioa, aromatizazioa eta cracking erreakzioak [8, 34]. Bestetik, azidotasun handiegia, presio ertaineko (20-30 bar) eta tenperatura baxuko ( $\sim 300$  °C) baldintzetan, hidrokarburo adarkatuen ekoizpena bultzatzen du (gasolina ekoizteko aproposak), baina Brönsted gune azidoak nagusi badira, kokearen deposizioa ere nabarmenki handituko da [26]. Aldiz, helburua karbono atomo kopuru altuagoko hidrokarburo linealak (diesela) ekoiztea bada, gune azidoen kopurua eta haien indar azidoa murriztu egin beharko da, baita presioa handitu ere (30-50 bar) [18].

Zeolitaren kristalaren tamainak ere berebiziko garrantzia dauka etilenoaren oligomerizazioan. Kristalaren tamaina txikiagoek olefinen egoitzadendora murrizten dute zeolitaren barneko kanaletan. Horrela, bigarren mailako hidrogeno-transferentzia eta gainerako erreakzioak zailtzen dira; alegia, aromatikoen eta kokearen agerpena murrizten da. Gainera, produktuen kanporanzko fluxua errazten dute, eta forma-hautakortasuna eta produktu linealen lorpena bultzatu [35].

Trantsizio-metalen erabilerak (Fe, Ni, Co, etab.) erreakzio-mekanismoaren lehen etaparen aktibazioa errazten du. Hautakortasunaren aldetik, Ni da emaitza onenak erakusten dituen trantsizio metala. Alde batetik, etilenoaren hasierako dimerizazioa errazten du; bestetik, ondorengo oligomerizazio-erreakzioak ere bultzatu egiten ditu [36].

Laburbiltzeko, 2. taulan, bibliografian etilenoaren oligomerizazio-prozesuari buruzko ikerketa esanguratsuenen emaitzak bildu dira katalizatzaile mota desberdinetarako. Bertan, erabilitako operazio-baldintzak (tenperatura eta presioa), lortutako etilenoaren konbertsioa eta produktuen banaketari buruzko informazioa azaltzen da.

**2. taula.** Etilenoaren oligomerizazioan erabilitako katalizatzaileekin lortutako emaitzak.

Katalizatzailea	T (°C)	P (bar)	X (%)	Produktuen banaketa (%)					Iturria
				C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> +	BTX	
Ni-Siral-25	280	35	95,0	—	35	20	35	—	[19]
NiO/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275	1	—	82	16	2	—	—	[2]
Ni-MCM-41	450	1,5	6,8	60	10	—	—	—	[35]
Ni-Al-MCM-41	120	1	10,8	90	—	—	—	—	[37]
Ni-Al-MCM-41	120	35	93	42	—	—	—	—	
Ni-AlSBA-15	200	10	99	25	28	30	25	—	[31]
Ni-AlSBA-15	250	15	87	55	27	11	—	—	[2]
Ni-MCM-22	150	40	—	81	5	13	1	—	[2]
Ni-H $\beta$	120	19	65	60	10	8	1	—	[38]
Ni-HY	60	28	—	27	17,5	56,6	30,5	—	[39]
Ni-ZSM-5	450	1,5	92	10	8	—	—	60	[35]
HZSM-5	400	1	98	25	12	—	—	40	[40]
HZSM-5	500	1	76	25	5	—	—	45	
nano-HZSM-5	300	30	70	5	15	15	2,5	20	[8]

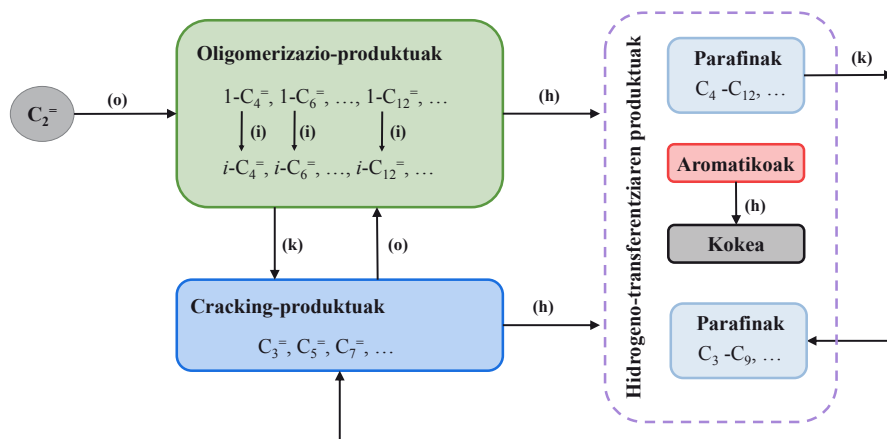
T: tenperatura; P: presioa; X: etilenoaren konbertsioa; BTX: bentzenoa, toluenoa eta xilenoak.

#### 4.4. Operazio-baldintzak eta erreakzio- mekanismoa

Olefina arinen oligomerizazioa oso erreakzio exotermikoa da, non mol kopurua nabarmen murrizten den. Erreakzio hori modu sekuentzialean gertatzen da: lehendabizi, olefinaren bi monomerok dimeroa osatzeko erreakzionatzen dute; gero, dimeroak beste olefina gehigarri batekin erreakzionatzen du trimero bat osatzeko, eta kateari jarraituz, oligomero handiagoak lortu arte [41]. Le Chatelierren printzipioaren arabera, oligomerizazioak termodinamikoki faboratzen dira tenperatura baxuetan (< 200 °C) eta presio altuetan (> 30 bar). Beraz, gasolina ekoizteko, 300 °C inguruko tenperatura behar da, eta diesela ekoizteko, aldiz, < 250 °C-an eta 30-50 bar-ean lan egitea komeni da. Lortutako oligomeroek olefina-eduki altua dute; beraz, garraio-erregai gisa erabiltzeko, hidrogenazio-etapa baten beharra dute, erregaien propietateak (oktano- eta zetano-indizea) hobetzeko. Bestalde, tenperatura altuek (> 300 °C) erreakzio-abiaduran eragin positiboa duten arren, bigarren mailako erreakzioak sustatzen dituzte, hala nola crackinga eta hidrogeno- transferentziako erreakzioak [2].

Katalizatzaile azido gehienetan —esaterako, HZSM-5 zeolitan—, olefinen oligomerizazio-erreakzioa karbenio ioi mekanismoaren bidez gertatzen

da, eta honako etapa hauek nabarmentzen dira [35]: (i) alkeno baten protonazioa eta karbenio ioi baten eraketa, (ii) bigarren olefina batekin erreakzio-natzea, dimeroaren jatorrizko karbenio ioia osatuz, eta (iii) olefinen oligomerizazioa. Oligomerizazio-erreakzioak HZSM-5 zeolitaren gune azidoek aktibatzen dituzte, eta produktuen adarkatze-maila forma-hautakortasunaren, egitura porotsuaren eta gune azidoen dentsitatearen arabera izango da. 8. irudian, HZSM-5 zeolita erabiliz, etilenoaren oligomerizazioan gertatzen diren erreakzio-etapak erakusten dira. Erreakzio-mekanismoak, nagusiki, oligomero primarioak lortzeko oligomerizazio-etapak hartzen ditu ( $\alpha$ -olefinak,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ , etab.). Era berean, ekoitzitako oligomeroak isomerizazioa, crackinga eta hidrogeno-transferentziako erreakzioen bitartez eraldatzen dira olefina adarkatueta, parafinetan eta aromatikoetan, eta horrek, aldi berean, koke eta naftenoen aurrekariak sortzea dakar [8].



**8-irudia.** Etilenoaren oligomerizazio-prozesuan parte hartzen duten erreakzioak: (o) oligomerizazioa, (i) isomerizazioa, (k) cracking-a, (h) hidrogeno-transferentzia [8].




## 5. ETILENOAREN OLIGOMERIZAZIOA ETA 2030 AGENDA

Etilenoaren oligomerizazio-teknologiaren bitartez balio erantsiko produktuak ekoitziz (olefinak, erregaia eta aromatikoak), ekarpena egin zaie 2030 Agendan zehazten diren garapen jasangarriko helburu (GJH) [42] batzuei. Zehazki, GJH 7 «Energia eskuragarria eta ez-kutsatzailea» helburuari dagokionez, oligomerizazioan erabilitako etilenoa iturri jasangarrietatik baldin badator, esate baterako  $CO_2$ -aren balorizaziotik (2. irudia), lortutako oligomerizazio-produktuek, bereziki erregaiek, ez dute suferirik izango, ezta heteroatomorik ere; beraz, toxikotasun-maila askoz baxuagoa izango dute eta jatorri fosiletik lortutako erregaiek baino eraingurumenean.

Bestetik, GJH 13 «Klima babesteko ekintza» helburuari ere ekarpen positiboa egiten zaio. Izan ere, oligomerizazioa etilenoa balorizatzeko teknologia alternatibotzat aurkezten da, non balio erantsiko produktuak lor daitezkeen. Etilenoaren jatorriaren arabera helburu horri egiten zaion ekarpena desberdina da. Alde batetik, ohiko findegietan espero den etileno-gaindikinari aurre egiteko aukera aurkezten da oligomerizazioaren bitartez, propilenoaren eskakizun altuagoa espero baita etorkizun hurbilean. Bestetik, 2. atalean laburtu bezala, etilenoa iturri jasangarrietatik ekoiztuz gero, biomasatik, hondakinetatik edota CO<sub>2</sub>-aren balorizaziotik, klima-aldaketa murrizten laguntzen da, behar energetiko gutxiago dituzten teknologia garbiagoak erabiliz, alegia.

3. taulan, etilenoaren oligomerizazioaren eta GJHen arteko harremana erlazionatzen duten gakoak eskematikoki laburbildu dira. Hori horrela, hemendik 2030era, energia berriztagarriren proportzioa energia-iturri guztien artean nabarmen handitzea espero da [42], non etilenoaren oligomerizazioak, beste hainbat prozesurekin batera, rol garrantzitsua izango duen bizitzen ari garen energia-trantsizio egoera honetan.

**3. taula.** Etilenoaren oligomerizazioa GJH 7 eta 13 helburuekin erlazionatzeko gakoak.

	Jasangarritasuna	Azken hamarkadan lehengai berriztagarrietatik (biomasa, hondakinak edo CO <sub>2</sub> -aren balorizazioa) abiatutako prozesuak garatu dira etilenoa ekoizteko. Horrela, erregaien ekoizpena jasangarriagoa eta garbiagoa izatea lortzen da.
	Erregai garbien ekoizpena	Oligomerizazio bitartez, garraiarako erregaien ekoizpena areagotzeari alternatiba bat aurkezten zaio. Ohiko metodoekin konparatuta, ingurumen-inpaktua eta energia-eskakizuna txikiagoak dira. Gainera, erregai horiek ez lukete ez sufrerik ez beste heteroatomorik edukiko.
	Erregai fosilekiko menpekotasuna gutxiagotu	Energia ekoizteko teknologia garbiak eta berriztagarriak erabiltzeak gaur egun erregai fosilekiko dagoen menpekotasuna murriztuko luke, eta etorkizun energetiko oparora eta etorkizuneko biofindegira hurbiltzea ahalbidetuko.

## **ONDORIOAK**

Lan honetan, agerian utzi da etilenoaren oligomerizazioaren bitartez balio erantsiko produktuen ekoizpen jasangarriagoa posible dela, baldin eta etilenoa iturri jasangarrietatik ekoizten bada (biomasa, hondakinak, CO<sub>2</sub>-a). Beraz, produktu garbiagoak diren olefinak, erregaiak (gasolina, jet fuela, diesela) edota BTX aromatikoak ekoitz daitezke operazio-baldintza edota katalizatzaile mota desberdinak erabiliz. Oligomerizazioa prozesu ezaguna bada ere, gaur egun ikerketa ugari egiten ari dira bai oligomerizazio-teknologien garapenean zein katalizatzaile heterogeneoen erabileran, produktuen hautakortasuna hobetzeko eta katalizatzailearen desaktibazioa saihesteko asmoz. Olefina arinen oligomerizazioak berebiziko rola izango du etorkizun hurbilean bizi izango dugun trantsizio energetikoan, non etorkizuneko biofindegietan eta industria petrokimikoetan teknologia garbiagoak bultzatu beharko diren 2030 Agendako GJHak betetzeko asmoz, bereziki, GJH 7 «Energia eskuragarria eta ez-kutsatzailea» eta GJH 13 «Klima babesteko ekintza» helburuei ekarpena eginez.

## **ESKER ONAK**

Artikulu honek UPV/EHuren, Eusko Jaurlaritzaren (IT1645-22 Proiektua) eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (PID2109-108448RB-I00) dirulaguntzak jaso ditu. Zuria Tabernillak eskerrak ematen ditu Eusko Jaurlaritzaren aldetik jasotako laguntzagatik (PRE\_2021\_2\_0148).

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] RESEARCH AND MARKETS. «Global ethylene demand is forecasted to reach 233.9 million tons in 2028». <https://www.businesswire.com/news/home/20220328005574/en/Global-Ethylene-Demand-is-Forecasted-to-Reach-233.9-Million-Tons-in-2028---ResearchAndMarkets.com>.
- [2] FINIELS, A., FAJULA, F., HULEA, V. 2014. «Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization-a review». *Catalysis Science and Technology*, **4**, 2412-2426.
- [3] ALSHAMMARI, A., KALEVARU, V. N., BAGABAS, A., MARTIN, A. 2016. «Production of ethylene and its commercial importance in the global market». *Petrochemical Catalyst Materials, Processes, and Emerging Technologies*, 82-115.
- [4] OPENPR. «Ethylene market to grow at a CAGR OF 4.5% by 2030». <https://www.openpr.com/news/2407492/ethylene-market-to-grow-at-a-cagr-of-4-7-by-2030-chemanalyst>.

- [5] AMGHIZAR, I., VANDEWALLE, L. A., VAN GEEM, K. M., MARIN, G. B. 2017. «New trends in olefin production». *Engineering*, **3**, 171-178.
- [6] 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.
- [7] LAVRENOV, A. V., KARPOVA, T. R., BULUCHEVSKII, E. A., BOGDANETS, E. N. 2016. «Heterogeneous oligomerization of light alkenes: 80 years in oil refining». *Catalysis in Industry*, **8**, 316-327.
- [8] ZHANG, J., TANG, R., SHEN, Z., LIANG, S., ZHONG, H. 2020. «Catalytic oligomerization of ethylene over nano-sized HZSM-5». *Journal of the Energy Institute*, **93**, 2550-2557.
- [9] 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.
- [10] EPELDE, E., TABERNILLA, Z., IRIARTE, U., SIERRA, I. 2021. «EKAIA. Olefina arinen ekoizpena egungo egoera eta aurreikuspenak». *EKAIA. EHuko Zientzia eta Teknologia aldizkaria* 39, 169-187.
- [11] LI, W., WANG, H., JIANG, X., ZHU, J., LIU, Z., GUO, X., SONG, C. 2018. «A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts». *RSC Advances*, **8**, 7651-7669.
- [12] WANG, L., WANG, L., ZHANG, J., LIU, X., WANG, H., ZHANG, W., YANG, Q., MA, J., DONG, X., YOO, S. J., KIM, J. G., MENG, X., XIAO, F. S. 2018. «Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethanol over cobalt catalysts». *Angewandte Chemie - International Edition*, **57**, 6104-6108.
- [13] NESTERENKO, N., AGUILHON, J., BODART, P., MINOUX, D., DATH, J. P. 2016. *Methanol to olefins: An insight into reaction pathways and products formation*.
- [14] PÉREZ-URIARTE, P., GAMERO, M., ATEKA, A., DÍAZ, M., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2016. «Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **55**, 1513-1521.
- [15] ATEKA, A., PORTILLO, A., EREÑA, J., BILBAO, J. 2021. «CO<sub>2</sub>-aren balorizazio zuzena hidrokarburoak ekoizteko». *EKAIA Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia eta Teknologia Aldizkaria* 171-190.
- [16] MURAZA, O. 2015. «Maximizing diesel production through oligomerization: A landmark opportunity for zeolite research». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **54**, 781-789.
- [17] IPATIEFF, V. N., CORSON, B. B., EGLOFF, G. 1935. «Polymerization, a New Source of Gasoline». *Industrial & Engineering Chemistry*, **27**, 1077-1081.
- [18] NICHOLAS, C. P. 2017. «Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals». *Applied Catalysis A: General*, **543**, 82-97.
- [19] CHEN, L., LI, G., WANG, Z., LI, S., ZHANG, M., LI, X. 2020. «Ethylene oligomerization over nickel supported silica-alumina catalysts with high selectivity for C<sub>10+</sub> products». *Catalysts*, **10**, 24-30.

- [20] BELOV, G. P., MATKOVSKY, P. E. 2010. «Processes for the production of higher linear  $\alpha$ -olefins». *Petroleum Chemistry*, **50**, 283-289.
- [21] FORESTIÈRE, A., OLIVIER-BOURBIGOU, H., SAUSSINE, L. 2009. «Oligomérisation des mono-oléfines par des catalyseurs homogènes». *Oil and Gas Science and Technology*, **64**, 649-667.
- [22] KEIM, W. 2013. «Oligomerization of ethylene to  $\alpha$ -olefins: Discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP)». *Angewandte Chemie - International Edition*, **52**, 12492-12496.
- [23] REUBEN, B., WITTCOFF, H. 1988. «The SHOP process: An example of industrial creativity». *Journal of Chemical Education*, **65**, 605.
- [24] TABAK, S. A., AVIDAN, A. A., KRAMBECK, F. J. 1986. «Production of synthetic gasoline and diesel fuel from non-petroleum resources». *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **31**, 293-299.
- [25] QUANN, R. J., GREEN, L. A., TABAK, S. A., KRAMBECK, F. J. 1988. «Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**, 565-570.
- [26] ZHANG, H., LI, X., ZHANG, Y., LIN, S., LI, G., CHEN, L., FANG, Y., XIN, H., LI, X. 2014. «Ethylene oligomerization over heterogeneous catalysts». *Energy and Environment Focus*, **3**, 246-256.
- [27] ZHANG, Q., WANG, T., LI, Y., XIAO, R., VITIDSANT, T., REUBROYCHAROEN, P., WANG, C., ZHANG, Q., MA, L. 2017. «Olefin-rich gasoline-range hydrocarbons from oligomerization of bio-syngas over Ni/ASA catalyst». *Fuel Processing Technology*, **167**, 702-710.
- [28] CHAUDHARY, V., SHARMA, S. 2017. «An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions». *Journal of Porous Materials*, **24**, 741-749.
- [29] C'EKKA, J., VINU, A. 2009. «Catalysis by mesoporous molecular sieves». *Ordered Porous Solids*, **2**, 669-692.
- [30] LIN, S., SHI, L., ZHANG, H., ZHANG, N., YI, X., ZHENG, A., LI, X. 2014. «Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C<sub>16</sub> olefin in ethylene oligomerization». *Microporous and Mesoporous Materials*, **184**, 151-161.
- [31] BABU, B. H., LEE, M., HWANG, D. W., KIM, Y., CHAE, H. J. 2017. «An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni-AlSBA-15 and Amberlyst-35 catalysts». *Applied Catalysis A: General*, **530**, 48-55.
- [32] BAERLOCHER, C., MCCUSKER, L. B. 2017. «Database of Zeolite Structures». <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [33] DÍAZ, M., EPELDE, E., TABERNILLA, Z., ATEKA, A., AGUAYO, A. T., BILBAO, J. 2020. «Operating conditions to maximize clean liquid fuels yield by oligomerization of 1-butene on HZSM-5 zeolite catalysts». *Energy*, **15**, 118317.
- [34] BONNIN, A., COMPAROT, J. D., POUILLoux, Y., COUPARD, V., UZIO, D., PINARD, L. 2021. «Mechanisms of aromatization of dilute ethylene on HZSM-5 and on Zn/HZSM-5 catalysts». *Applied Catalysis A: General*, **611**, 1-45.

- [35] JIN, F., YAN, Y., WU, G. 2020. «Ethylene oligomerization over H- and Ni-form aluminosilicate composite with ZSM-5 and MCM-41 structure: Effect of acidity strength, nickel site and porosity». *Catalysis Today*, **355**, 148-161.
- [36] KWON, M. H., YOON, J. S., LEE, M., HWANG, D. W., KIM, Y., PARK, M. B., CHAE, H. J. 2019. «One-pot cascade ethylene oligomerization using Ni/Si-ral-30 and H-ZSM-5 catalysts». *Applied Catalysis A: General*, **572**, 226-231.
- [37] MOUSSA, S., CONCEPCIÓN, P., ARIBAS, M. A., MARTÍNEZ, A. 2020. «The nature of active Ni sites and the role of Al species in the oligomerization of ethylene on mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts». *Applied Catalysis A: General*, **608**, 117831.
- [38] JAN, O., SONG, K., DICHARA, A., RESENDE, F. L. P. 2018. «Ethylene oligomerization over Ni-H $\beta$  heterogeneous catalysts». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **57**, 10241-10250.
- [39] LALLEMAND, M., FINIELS, A., FAJULA, F., HULEA, V. 2007. «Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies». *Studies in Surface Science and Catalysis*, **170**, 1863-1869.
- [40] FERNANDES, D. S., VELOSO, C. O., HENRIQUES, C. A. 2020. «Ethylene conversion into propylene and aromatics on HZSM - 5: Insights on reaction routes and water influence». *Catalysis Letters*, **150**, 738-752.
- [41] KRIVÁN, E., TOMASEK, S., HANCSÓK, J. 2014. «The oligomerisation of high olefin containing hydrocarbon fractions on ion exchange resin catalyst». *Chemical Engineering Transactions*, **39**, 745-750.
- [42] ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS (ONU). 2016. «Objetivos y metas (Agenda 2030) para el desarrollo sostenible». <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.