

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

---

# TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

## OBTENCIÓN SOSTENIBLE DE COMBUSTIBLES POR OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

---

**Alumno/a** *Gonzalez Flores, Leyre*  
**Fecha** *Junio 2015*

**Director/a**  
Dra. Eva Epelde Bejarano

**Curso académico**  
2014/2015

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ¿GASOLINA O DIÉSEL?: CARACTERÍSTICAS Y PERSPECTIVAS DE DEMANDA .....	3
3. TECNOLOGÍA DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES .....	7
3.1. PROCESOS INDUSTRIALES .....	8
3.1.1. Proceso de polimerización catalítica (CatPoly).....	9
3.1.2. Proceso de alquilación indirecta (InAlk).....	10
3.1.3. Proceso de olefinas a gasolina y destilados (Mobil, MOGD).....	11
3.1.4. Proceso de conversión de olefinas a diésel (COD) .....	13
3.1.5. Proceso de olefinas a gasolina (ExxonMobil, EMOGAS) .....	13
3.1.6. Procesos Selectopol y Polynaphtha.....	13
3.1.7. Proceso Octol-A .....	14
3.1.8. Proceso Dimersol .....	14
3.1.9. Proceso Difasol.....	15
3.1.19. Proceso NExOCTANE .....	15
4. CATALIZADORES Y CONDICIONES PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS .....	17
4.1. CATALIZADORES NO ZEOLÍTICOS.....	17
4.1.1. Catalizadores sólidos de ácido fosfórico (SPA) .....	17
4.1.2. Catalizadores heteropoliácidos .....	18
4.1.3. Catalizadores de zirconia sulfurada .....	19
4.1.4. Catalizadores de resina ácida.....	20
4.2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE DIFERENTE SELECTIVIDAD DE FORMA...21	21

4.2.1. Catalizadores con tamaño de poro grande.....	22
4.2.2. Catalizadores de tamaño medio de poro.....	23
4.2.3. Catalizadores de pequeño tamaño de poro: silicoaluminofosfatos .....	27
4.3. ADECUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA ZEOLITA HZSM-5 .....	29
4.3.1. Adecuación de la estructura porosa.....	29
4.3.2. Adecuación de la acidez .....	30
4.4. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	34
4.4.1. Temperatura y presión.....	34
4.4.2. Velocidad espacial .....	37
4.4.3. Desactivación.....	37
5. MECANISMOS DE REACCIÓN Y MODELADO CINÉTICO .....	40
6. CONCLUSIONES .....	45
7. PROPUESTA DE UN PLAN DE TRABAJO EXPERIMENTAL.....	48
7.1. JUSTIFICACIÓN.....	48
7.2. OBJETIVOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN.....	48
7.3. METODOLOGÍA Y TAREAS DE LA INVESTIGACIÓN .....	49
8. NOMENCLATURA .....	53
9. BIBLIOGRAFIA .....	55

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La industria petroquímica se enfrenta al reto de satisfacer la creciente demanda de combustibles de automoción y de materias primas, en un complejo escenario, en el que por un lado disminuye la disponibilidad del petróleo (progresivamente de menor calidad), y por otro, aumentan los requerimientos de la calidad de los combustibles (sometidos a severas limitaciones medioambientales de contenido de aromáticos, azufre y nitrógeno). Esta situación requiere de fuertes inversiones, para integrar en la petroquímica nuevas unidades que valoricen otras fuentes fósiles (gas natural, carbón) y renovables (biomasa, residuos de la sociedad de consumo).

La oligomerización de olefinas ligeras (especialmente de las excedentes) se presenta como una ruta interesante para la obtención de hidrocarburos superiores, con puntos de ebullición y composición adecuadas para su incorporación a los *pool* de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) y de diésel (C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>). Además, si las olefinas se obtienen a partir de fuentes sostenibles (biomasa y plásticos usados), los combustibles producidos carecerán de azufre, con la consiguiente ventaja medioambiental y sin problemas para cumplir la legislación sobre emisiones. Por otro lado, es importante destacar que la demanda de cada olefina ligera individual (etileno, propileno y butenos) sufre importantes cambios, condicionados por su variable interés como materia prima, por la evolución de la tecnología de las unidades productoras, y por la variación de las alimentaciones.

En la mayoría de los países europeos la tendencia del mercado apunta hacia un crecimiento de la demanda de combustible de motores diésel (gasoil) en detrimento de la gasolina, lo que es fomentado por el menor impacto medioambiental (menor contenido de heteroátomos y aromáticos en el gasoil). Esta tendencia crea un problema de abastecimiento de gasoil debido a que la producción de las unidades FCC es mayoritariamente de gasolina y olefinas.

El objetivo principal de este trabajo es realizar una revisión bibliográfica sobre el estado del arte del proceso de oligomerización de olefinas para la obtención sostenible de combustibles. Para ello se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- (i) Analizar la situación actual y perspectivas de demanda de los combustibles (gasolina y diésel), realizando una comparativa de las características de los mismos, y enmarcar el proceso de oligomerización de olefinas dentro de las tecnologías disponibles para la producción de diésel y gasolina.
- (ii) Analizar las diferentes tecnologías de oligomerización de olefinas disponibles para la producción de diésel y gasolina, así como las iniciativas de mejora para maximizar el rendimiento de ambos combustibles.
- (iii) Estudiar los diferentes catalizadores (zeolíticos y no zeolíticos) utilizados en el proceso de oligomerización (catálisis homogénea y heterogénea). Se hace especial hincapié en la zeolita HZSM-5 y sus modificaciones, la cual debido a su selectividad de forma favorece la formación de hidrocarburos lineales, particularmente adecuado para la producción de destilados medios (gasoil) de gran calidad. Además, esta zeolita muestra una menor desactivación en comparación con otras zeolitas de similar acidez.
- (iv) Estudiar las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo espacial) adecuadas para el proceso y analizar los índices de reacción (conversión,

selectividad y rendimiento de gasolina y diésel, desactivación) más relevantes en base a las diferentes alimentaciones utilizadas en bibliografía.

- (v) Recopilar los diferentes mecanismos de reacción propuestos en bibliografía, que servirán como antecedentes para abordar el modelado cinético del proceso experimentalmente.
- (vi) Proponer un plan de trabajo experimental para la elaboración de una Tesis Doctoral centrada en la obtención de combustibles sostenibles a partir de la oligomerización de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos).

## 2. ¿GASOLINA O DIÉSEL?: CARACTERÍSTICAS Y PERSPECTIVAS DE DEMANDA

El diésel es un destilado medio (C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>) compuesto por una mezcla de hidrocarburos con puntos de ebullición comprendidos entre 150 y 380 °C, y es obtenido por destilación atmosférica del petróleo crudo en las refinerías o por diferentes procesos catalíticos. Se utiliza como combustible en motores diésel, como generador de energía eléctrica y mecánica y en quemadores de hornos, secadores y calderas (Muraza, 2015).

Su composición se basa en compuestos tales como n-parafinas, olefinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos, los cuales le brindan características específicas. En la Tabla 1 se muestran algunas de las características más relevantes del diésel (índice de cetano, propiedades de flujo en frío y densidad) atendiendo a su composición (Francois, 2006).

**Tabla 1.** Características del diésel atendiendo a su composición (adaptado de Francois, 2006).

	<b>Índice de cetano</b>	<b>Propiedades del flujo en frío</b>	<b>Densidad</b>
<b>n-parafinas</b>	Alto	Pobre	Baja
<b>Isoparafinas</b>	Bajo	Alto	Baja
<b>Olefinas</b>	Bajo	Alto	Baja
<b>Naftenos</b>	Medio	Alto	Media
<b>Aromáticos</b>	Pobre	Medio	Baja

El índice de cetano es una de las propiedades más importantes, ya que guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. Químicamente hablando, hace referencia a la facilidad con la que una molécula puede ser descompuesta térmicamente en presencia de aire a temperaturas y presiones elevadas. Por consiguiente, el número de cetano es una medida de la estabilidad térmica de la molécula y su tendencia a la auto-oxidación (De Klerk, 2008). Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente. Si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones, reducción en el rendimiento del vehículo y aumento de la fatiga del motor. Humo y ruido excesivos son problemas comunes en los vehículos diésel, especialmente bajo condiciones de arranque en frío (Yang y cols., 2002).

El índice de cetano disminuye con el grado de ramificación de los hidrocarburos y el contenido de aromáticos mientras que aumenta con el grado de insaturación (Tabla 1). Por ejemplo, las n-parafinas presentan un buen comportamiento en el proceso de ignición, un bajo nivel de emisión de contaminantes y una temperatura de congelación alta, lo que hace que no desempeñe su función adecuadamente a temperaturas bajas. Por lo tanto, se trata de buscar el equilibrio para lograr una óptima composición del diésel con el fin de conseguir unas características adecuadas.

La gasolina también se obtiene mediante la destilación fraccionada del petróleo, pero en este caso es un combustible más ligero que el diésel (hidrocarburos alifáticos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> con puntos de ebullición entre 28 y 177 °C). Se utiliza como combustible en motores de combustión interna con encendido por chispa convencional o por compresión, así como en estufas, lámparas, limpieza con solventes y otras aplicaciones. En el caso de la gasolina la especificación más característica es el índice de octano (del inglés: MON, *Motor Octane Number*; RON, *Research Octane Number*) que indica la resistencia que presenta el combustible a producir el fenómeno de la detonación, seguido por la presión de vapor (De Klerk, 2008).

En la Tabla 2 se presentan las especificaciones del diésel y gasolina en España (BOE, 2010). Comparando ambos combustibles, el cambio hacia el diésel se ha llevado a cabo con éxito, en parte, por el tipo de motor utilizado. El diésel se utiliza en motores de autoignición, donde la compresión en el cilindro es mucho mayor y por lo tanto, se obtiene mayor fuerza en el cigüeñal y en el motor, consiguiendo más energía por menos combustible utilizado, en comparación con la gasolina.

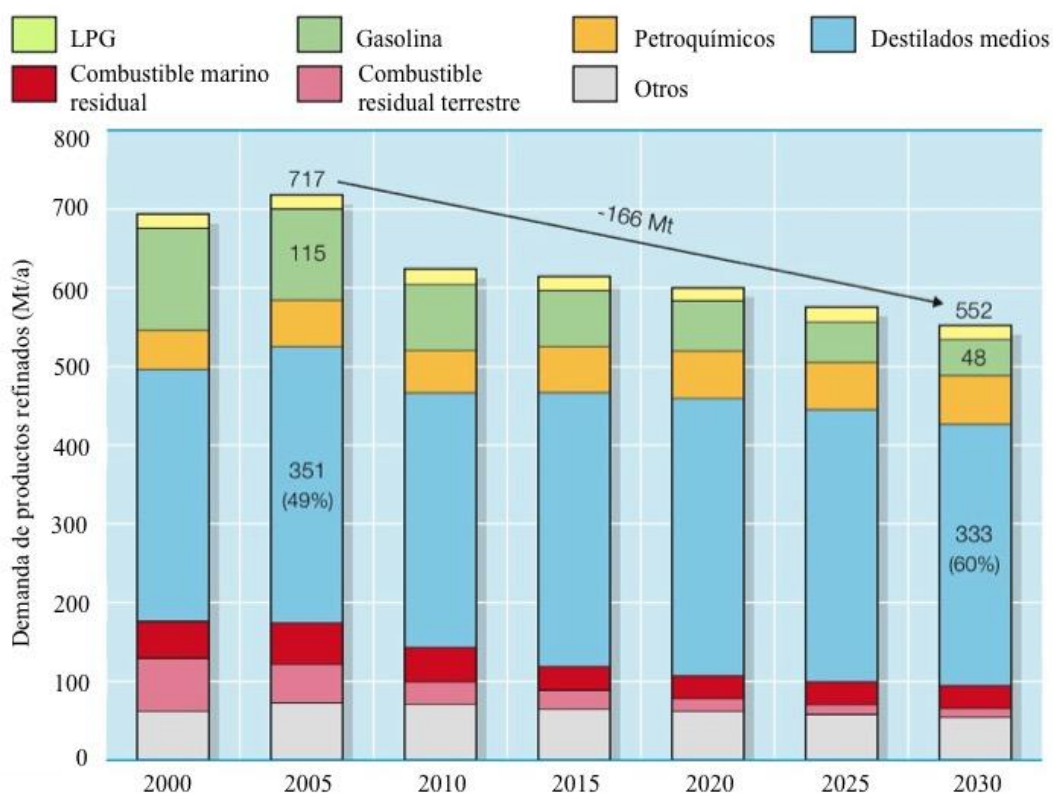
**Tabla 2.** Características y especificaciones de los combustibles diésel y gasolina (adaptado de BOE, 2010).

	<b>Diésel</b>	<b>Gasolina</b>
<b>Otras denominaciones</b>	Gasóleo, gasoil	-
<b>Número de carbonos</b>	C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>
<b>Densidad a 15 °C</b>	Valor mínimo: 820 kg/m <sup>3</sup> Valor máximo: 845 kg/m <sup>3</sup>	Valor mínimo: 720 kg/m <sup>3</sup> Valor máximo: 775 kg/m <sup>3</sup>
<b>Escala de calidad</b>	Índice de cetano, calculado: Valor mínimo 46 Número de cetano, experimental: valor mínimo 51	RON: valor mínimo 95 MON: valor mínimo 85
<b>Compuestos hidrocarburos</b>	Hidrocarburos lineales (parafínicos)	Hidrocarburos ramificados (isoparafínicos) y aromáticos
<b>Especificación análisis hidrocarburos</b>	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH): valor máximo 8 %m/m	Olefinas: valor máximo 18 %v/v Aromáticos: valor máximo 42 %v/v Benceno: valor máximo 1 %v/v
<b>Contenido en azufre</b>	Azufre: valor máximo 10 mg/kg	

En Europa, la demanda de los carburantes de automoción refinados está disminuyendo en gran parte debido a los mandatos legislativos para incrementar el uso de combustibles alternativos (biocombustibles) a partir de materias primas no-fósiles y mejorar la eficiencia de los vehículos (*Conservation of Clean Air and Water in Europe*, CONCAWE, 2013). A su vez,

otra de las tendencias del mercado de combustibles, es el notable crecimiento del consumo de diésel (propulsado por la cantidad cada vez mayor de automóviles que utilizan este combustible) y acompañado del descenso de la demanda de gasolina (Mathuren, 2009). En cambio, a día de hoy, en Estados Unidos permanece estable la demanda de gasolina. De momento, esta situación llega al equilibrio ya que la producción en exceso de gasolina en Europa es enviada a Estados Unidos y el diésel en defecto en Europa se importa desde Rusia (CONCAWE, 2008).

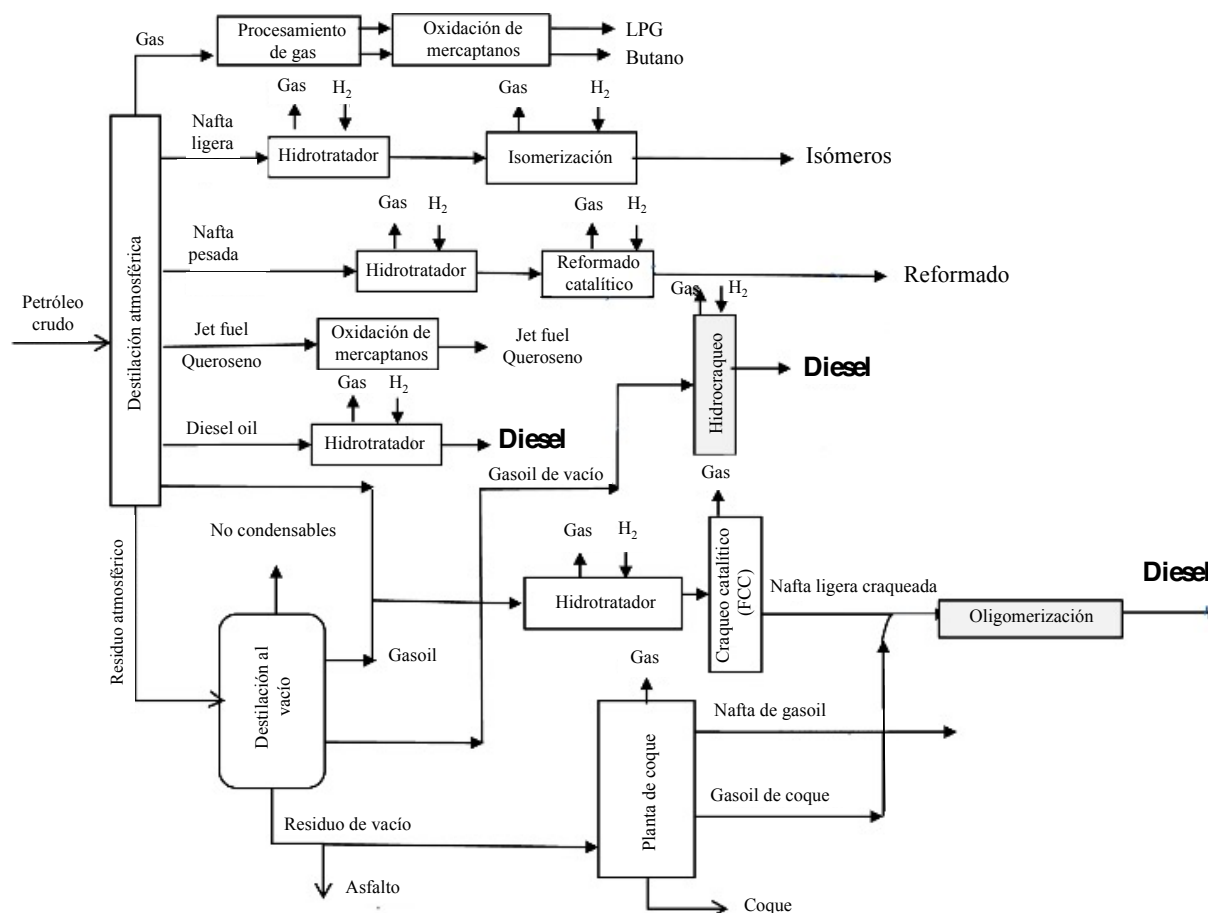
En la Figura 1 se muestra la evolución histórica de la demanda de los productos refinados en la Unión Europea (UE) y las perspectivas de demanda hasta el año 2030 (CONCAWE, 2014). Analizando la disminución sustancial de la producción total de las refinerías europeas (la producción anual en 2005 era de 717 Mt y la producción anual esperada en el 2030 es de 552 Mt). Se observa que casi la mitad de esta caída ocurre entre los años 2005 y 2010, concretamente entre 2008 y 2010, como consecuencia de la crisis económica que azota a Europa. No obstante, se observa que la demanda de diésel aumentará significativamente respecto a la de la gasolina, alcanzándose una relación de diésel/gasolina (D/G) en torno a 7 para el año 2030 en comparación con la relación D/G=3 obtenida en el 2005.



**Figura 1.** Evolución de la demanda de los productos refinados en la Unión Europea (adaptado de CONCAWE, 2014).

Los diferentes procesos de obtención de diésel en una refinería se describen en la Figura 2 (Muraza, 2015): (i) Destilación atmosférica del petróleo, (ii) Hidrocraqueo catalítico de gasóleo atmosférico, y (iii) Oligomerización de nafta ligera craqueada (LCN). Con objeto de maximizar la producción de diésel se persiguen diferentes estrategias tales como el hidrocraqueo de gas oil proveniente de una unidad de destilación a vacío (VDU) y la oligomerización de LCN, subproducto del craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).





**Figura 2.** Procesos implantados en la refinería para la producción de diésel (adaptado de Muraza, 2015).

El diésel obtenido por estos métodos convencionales tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente debido al alto contenido de heteroátomos, principalmente azufre y aromáticos que causan emisiones de  $\text{SO}_x$  y otros compuestos contaminantes. En estas circunstancias, las refinerías europeas tendrán que hacer frente por un lado a los importantes cambios en la demanda de productos (incrementar la producción de diésel) y a su vez, debido a la conciencia medioambiental que se está adquiriendo, tendrán que mejorar la calidad del combustible intentando ajustarse a los valores de emisiones estándares, para cumplir las cada vez más estrictas especificaciones (Diario Oficial de la Unión Europea, 2009).

En este sentido, una posible opción para conseguir estos objetivos es la producción de destilados medios de alta calidad mediante la oligomerización de olefinas ligeras provenientes de corrientes de FCC (que requerirán una posterior etapa de hidrogenación) o producidas partir de fuentes sostenibles tales como la biomasa y plásticos usados, entre otros. Los combustibles producidos carecerán de azufre con la consiguiente ventaja medioambiental, sin problemas para cumplir la legislación sobre emisiones, y a su vez mejorarán la calidad del combustible obtenido al no contener heteroátomos ni aromáticos, entre otros. En el Apartado 3 se describen las diferentes tecnologías disponibles para la oligomerización de olefinas en la producción de combustibles.

### 3. TECNOLOGÍA DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES

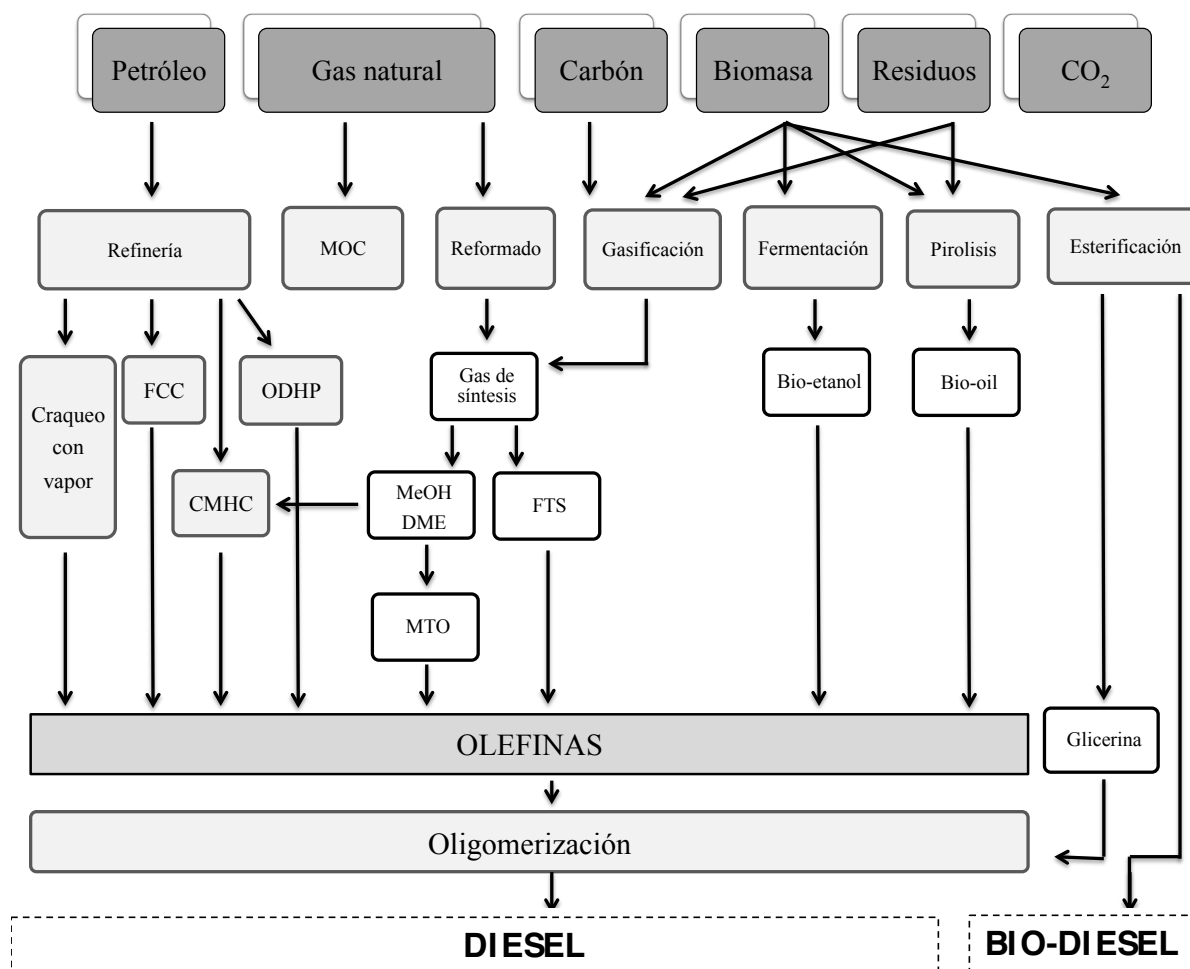
Un oligómero es una molécula compleja que está compuesta por varios monómeros. Así pues, dímeros, trímeros y tetrámeros son oligómeros de dos, tres y cuatro monómeros, respectivamente. En este sentido la oligomerización es un proceso donde los monómeros son convertidos en oligómeros complejos a partir de un grado finito de polimerización. Las alimentaciones típicas para la oligomerización son corrientes de alquenos, principalmente propileno y olefinas C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, ya que el etileno requiere mayores temperaturas para su activación (Muraza, 2015).

La obtención de olefinas ligeras tiene lugar mayoritariamente en los procesos de craqueo con vapor de naftas de petróleo y en el craqueo catalítico de gasoil de vacío (unidades FCC), con una contribución creciente de procesos con menores requerimientos energéticos y más respetuosos con el medio ambiente (menor emisión de CO<sub>2</sub>), como la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS), el proceso MTO (metanol a olefinas) y el DTO (dimetil éter a olefinas) que están implantados industrialmente a partir de gas natural, pero que tienen un gran futuro con biomasa como alimentación.

En la Figura 3 se muestra un esquema de las tecnologías para la obtención de olefinas ligeras. Las materias primas se han ordenado de izquierda a derecha en orden de esfuerzo creciente por la sostenibilidad. Tras las vías de valorización de petróleo, gas natural y carbón (fuentes convencionales para la obtención de olefinas, ordenadas por la capacidad de sus reservas) se han abierto nuevas rutas: por transformación catalítica de corrientes parafínicas de refinería (Mier y cols., 2010), biomasa lignocelulósica (por craqueo del bio-oil) (Valle y cols., 2010), bioetanol (Gayubo y cols., 2010) y pirólisis/craqueo de plásticos de los residuos sólidos urbanos (Artetxe y cols., 2012). Resulta a su vez interesante la oligomerización de la glicerina obtenida en las plantas de biodiesel (Rahmat y cols., 2010), mientras que el biodiesel puede comercializarse individualmente o ser combinado con el diésel obtenido en las refinerías u otros procesos (Atadashi y cols., 2013).

Los diferentes procesos catalíticos anteriormente mencionados están sujetos a una continua innovación para satisfacer la creciente demanda de olefinas. Si bien la demanda mundial de etileno es actualmente ligeramente superior a la de propileno, la inversión de esta situación es ya una realidad en la UE. Por encima de 2015 el crecimiento anual de la demanda de etileno se estima en el 3-5%, mientras que la previsión para el propileno es del 5-7%, hasta 126 millones de t para el año 2025 (Nexant, 2011). Por otro lado, la menor demanda de isobuteno por el descenso de la producción de metil tert-butil éter (MtBE), actualmente en desuso por su alto nivel de contaminación medioambiental, ha dado lugar a la sobreproducción de butenos.

Por lo tanto, en este escenario la oligomerización de estas olefinas se presenta como un proceso versátil, donde el tipo de alimentación puede ajustarse a las fluctuaciones del mercado, siendo actualmente la valorización de la corriente excedente de butenos el proceso de oligomerización que más interés presenta.



**Figura 3.** El papel de la oligomerización para la producción de diésel a partir de diferentes materias primas (adaptado de Epelde, 2013 y Muraza, 2015).

### 3.1. PROCESOS INDUSTRIALES

Originalmente los procesos de oligomerización de olefinas se desarrollaron para producir gasolina de alto octanaje. En sus comienzos, la corriente de alimentación se limitaba a cargas olefinicas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> procedentes del craqueo catalítico en lecho fluidizado (unidad FCC) (Ipatieff y cols., 1935). A finales de los años 50, muchas de las plantas quebraron aunque posteriormente creció el interés por esta tecnología con el fin de aprovechar las olefinas excedentes de las refinerías y así producir destilados medios.

A continuación se describe el estado de las iniciativas de innovación de los principales procesos de oligomerización de olefinas. Las tecnologías convencionales implantadas industrialmente se resumen en la Tabla 3. Estas tecnologías serán evaluadas desde el punto de vista de maximizar la producción de diésel y gasolina. Los catalizadores y las condiciones de operación para la oligomerización serán descritos en mayor detalle en el Apartado 4.

**Tabla 3.** Tecnologías comerciales para la oligomerización de alquenos (adaptado de De Klerk y Lumisky, 2010)

Catalizador	Tecnología	Proveedor	Aplicación combustible
Catalizador sólido de ácido fosfórico	CatPoly	UOP	Gasolina, jet fuel
	InAlk	UOP	Gasolina
Zeolita H-ZSM-5	MOGD	Mobil	Diesel
	COD	PetroSA	Diesel
Zeolita H-ZSM-22	EMOGAS	ExxonMobil	Gasolina, jet fuel
Silica-alumina amorfa	Selectopol	IFP/Axens	Gasolina
	Polynaphtha	IFP/Axens	Diesel
Montmorillonita	Octol-A	UOP/Hulls	Gasolina
Homogeneo de níquel (Ziegler-Natta)	Dimersol G	IFP/Axens	Gasolina
Líquido iónico con níquel	Difasol	IFP/Axens	Gasolina
Resina ácida	NExOCTANE	Fortum Oy	Gasolina

### 3.1.1. Proceso de polimerización catalítica (CatPoly)

Es el proceso industrial con mayor implantación y uno de los primeros procesos de oligomerización de olefinas mediante catálisis ácida sólida en comercializarse. Fue inventado por Ipatieff y Eglor en el año 1935, y desarrollado por la *Universal Oil Products Company* (UOP) (Connor, 2008).

Aunque es un proceso utilizado para cargas de alquenos  $C_2$ - $C_5$ , habitualmente se utilizan los cortes  $C_3$ - $C_4$  como alimentación. Convierte la corriente de olefinas en una mezcla de oligómeros con un punto de ebullición en el rango de la gasolina ( $C_6$ - $C_{15}$ ) operando con un catalizador de ácido fosfórico soportado sobre sílice Kieselguhr, conocido como catalizador sólido de ácido fosfórico (SPA). La calidad del octanaje de la gasolina de motor obtenida dependerá de la composición de la corriente de entrada (Tabla 4). Se ha podido comprobar que la alimentación afecta al grado de ramificación y por lo tanto, a la calidad de la gasolina hidrogenada.

**Tabla 4.** Relación entre calidad de la gasolina y la corriente de alimentación (De Klerk y Furimsky, 2010)

Alimentación	RON	MON
$C_2$	96	82
$C_3$	95	81
$C_3$ - $C_4$	97	82.5
$C_4$	96	81

Normalmente, la corriente de alimentación proviene de la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) o de la unidad FCC, y existe un límite de la cantidad de alquenos permitidos en la gasolina. Por esa razón, en el caso de FTS, es necesario hidrogenar la gasolina olefinica. En la hidrogenación de los productos de oligomerización  $C_3$ - $C_4$  sobre catalizador SPA, el número

de octanos de la gasolina disminuye considerablemente. El RON disminuye de 94,5 a 63,7 y el MON de 80,9 a 70,6 (De Klerk y Furimsky, 2010).

Mediante la oligomerización sobre catalizador SPA se consiguen productos muy ramificados, de alto octanaje y con un bajo número de cetanos, lo que respecto a las características químicas, lo convierte en un proceso ideal para la producción de gasolina y muy poco versátil para producir gasoil, ya que sería necesario mejorar las propiedades del flujo en frío y el número de cetanos a obtener (Bellussi y cols., 2012). Muchas refinerías de petróleo convencional hacen uso de la tecnología de oligomerización basada en SPA, ya que mantiene un alto octanaje de la gasolina a pesar de las fluctuaciones en la alimentación.

Se han desarrollado tres versiones del proceso variando principalmente las condiciones de operación y el método para eliminar el calor de la reacción exotérmica (Weinert y Egloff, 1948). Dos de los procesos operan a altas presiones y fueron desarrollados basándose en las tecnologías de reactores de lecho fijo y tubulares. En cambio, el proceso regenerativo que opera a bajas presiones fue también desarrollado para procesar el gas de la unidad de estabilización de la planta de craqueo, es decir las olefinas provenientes del FCC.

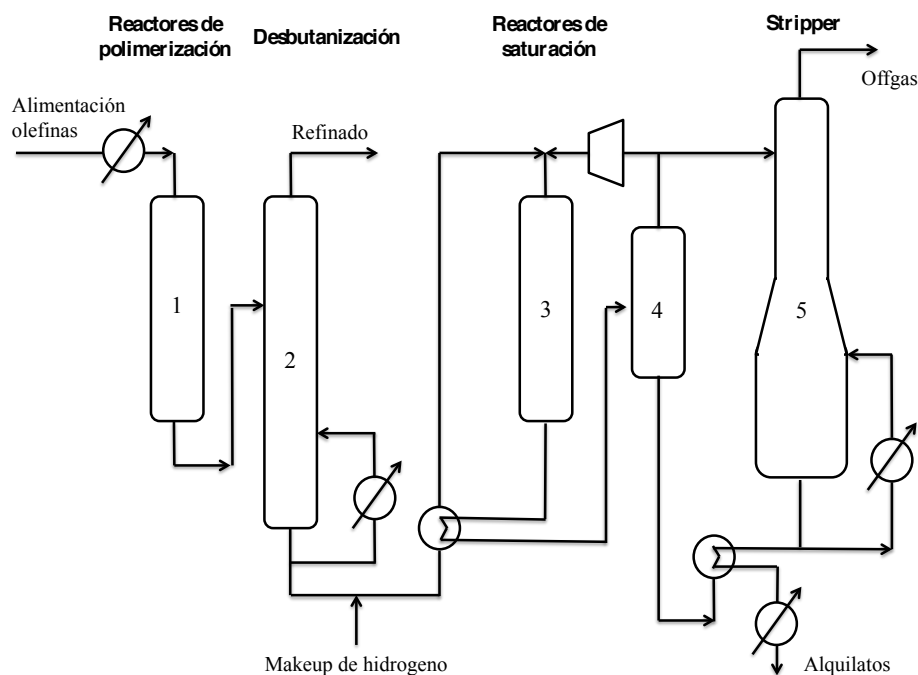
La temperatura de operación también tiene una gran influencia en el proceso. Normalmente se opera entre 150-245 °C, aunque es aconsejable trabajar con temperaturas bajas para corrientes de alimentación exentas de alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. El límite de la temperatura superior está condicionado por la desactivación del catalizador (que aumenta con temperaturas elevadas) y el inferior se determina mediante la formación de ésteres de ácido fosfórico estables junto con los alquenos.

### 3.1.2. Proceso de alquilación indirecta (InAlk)

Años más tarde, *Universal Oil Products Company* (UOP) diseñó el proceso de alquilación indirecta (InAlk), que cuenta con la misma tecnología que el proceso a altas presiones en reactor de lecho fijo de CatPoly, utilizando un catalizador sólido. El objetivo de InAlk es lograr una mayor selectividad con la conversión de corrientes ricas en isobuteno a una menor temperatura partiendo de una alimentación de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> (Meister y cols., 2000). Además, se mejora la calidad de la gasolina produciendo una combustión limpia, con un punto de ebullición medio, número de octanos elevado, RVP (Presión de Vapor de Volatilidad, del inglés *Roed Vapor Pressure*) bajo, bajo contenido de azufre y exento de olefinas o compuestos aromáticos.

Como ocurre en otros procesos, a menudo es necesario el uso de diluyentes u olefinas menos reactivas como componentes moderadores para poder controlar la selectividad y la temperatura, ya que al ser la oligomerización una reacción de naturaleza exotérmica, es muy difícil mantener la temperatura constante (Meister y cols., 2000).

El proceso combina dos tecnologías comercialmente aceptadas: la polimerización y la saturación de olefinas. Tal y como se muestra en la Figura 4, el isobuteno reacciona con las olefinas ligeras en el reactor (1), la corriente de salida se estabiliza (2) y la corriente rica en iso-octano se satura en el reactor de saturación (3). El hidrógeno de recirculación se elimina y con el *stripping* se eliminan los componentes ligeros para obtener el producto final (Heinz, 2006).



**Figura 4.** Proceso InAlk (adaptado de Heinz, 2006).

### 3.1.3. Proceso de olefinas a gasolina y destilados (Mobil, MOGD)

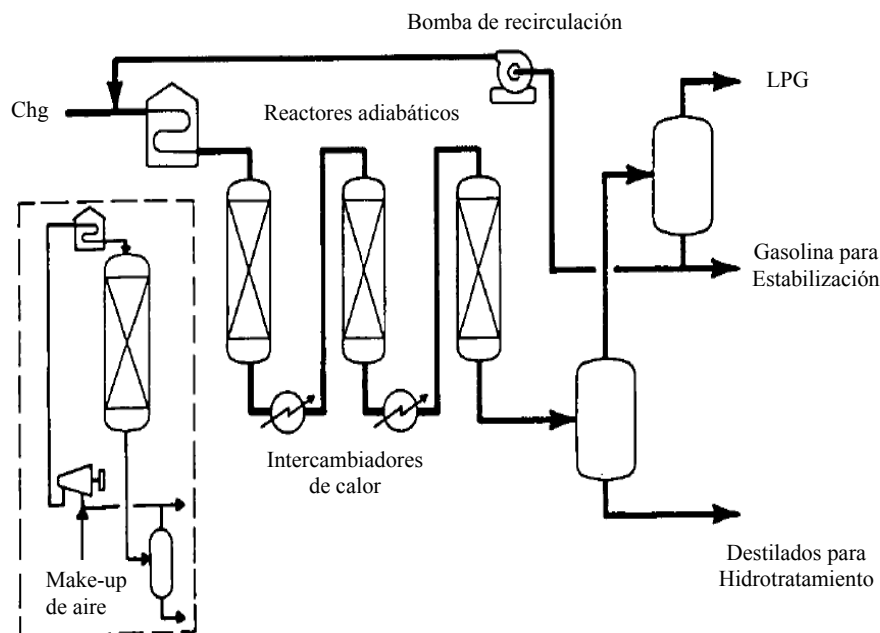
El proceso MOGD (“Mobil Olefins to Gasoline and Distillates”), desarrollado por *Mobil Research and Development Corporation* utiliza un catalizador de zeolita HZSM-5 (tipología MFI) y tuvo su primera aplicación comercial en 1982, en la refinería Mobil en Paulsboro (New Jersey).

Convierte la corriente de entrada de olefinas ligeras  $C_3$ - $C_4$  en productos con un alto peso molecular, como son la gasolina y el diésel. En el caso de querer producir gasoil es necesario fijar las condiciones de operación con una temperatura moderada y una presión relativamente alta. Se obtiene una producción de diésel de alta calidad, con cadenas de hidrocarburos entre  $C_{10}$  y  $C_{20}$ , consiguiendo un número de cetanos ligeramente superior a 50 tras la hidrogenación (Tabak y cols., 1986a).

La selectividad correspondiente a ambos productos es superior al 95%, y la relación gasolina/diésel varía desde 0,12 a valores superiores a 100. Debido a la selectividad de forma del catalizador, la mayoría de los productos que se obtienen son iso-olefinas con metilos ramificados. Esta característica hace que en el rango  $C_5$ - $C_{10}$  las iso-olefinas ramificadas tengan un número de octanos elevado, y por otro lado, que en el rango  $C_{10}$ - $C_{20}$  tras la hidrogenación, las isoparafinas tengan propiedades adecuadas para el gasoil (Tabak y cols., 1986b).

En la Figura 5 se muestra el diagrama de flujo de una planta comercial de MOGD. Generalmente, se utilizan cuatro reactores de lecho fijo, de los cuales tres están preparados para operar en serie con intercambiadores de calor entre reactor y reactor, y el cuarto reactor se utiliza para la recuperación. La corriente de olefinica se mezcla con la corriente reciclada y pasa por los tres reactores. Tras el último reactor, se utiliza el fraccionamiento para generar una corriente rica en gasolina que se enviará como corriente de recirculación para controlar el

calor de la reacción. La gasolina obtenida va a la unidad de estabilización, y los destilados en cambio, a la unidad de hidrotratamiento.



**Figura 5.** Esquema del proceso MOGD (Tabak y cols., 1996a)

En la Tabla 5 se muestran las propiedades del gasoil obtenido por MOGD tras la hidrogenación, comparándolos con los estándares de las industrias de Estados Unidos. El diésel obtenido por MOGD tiene menor densidad, lo que lo convierte en un producto para mezclado excelente, debido al bajo punto de fluencia y a la ausencia de azufre. (Tabak y cols., 1986b)

**Tabla 5.** Calidad de los productos MOGD (adaptada de Tabak y cols., 1986b)

		<b>Producto MOGD</b>	<b>Productos estándares industriales</b>
<b>Diésel</b>	Gravedad específica	0,79	0,84-0,88
	Punto de fluidez	< -50	-7
	Número de cetanos	50	45
	Azufre, peso %	< 0.002	0.5 max
	Viscosidad, cs 0 40 °C	2,5	1,9-4,1
<b>Jet fuel</b>	Punto de solidificación	< -60	-40
	Volumen de aromáticos %	4	25 max
	Punto de humeo	28	18 min
	JFTOT, °C	343	260

Actualmente se combina con el proceso de metanol a olefinas (MTO), también basado en un catalizador de zeolita, para poder producir diésel sintético de alta calidad a partir de fuentes alternativas al petróleo (por ejemplo, gas natural), tras la formación de olefinas a partir de metanol con MTO y su posterior oligomerización con MOGD (Tabak y cols., 1986b).

El proceso MOGD vuelve a tener una gran importancia debido a que la mayoría de los procesos de oligomerización están orientados a la producción de gasolina y no satisfacen la creciente demanda del diésel (Bellussi y cols, 2012; Coelho y cols., 2013).

### **3.1.4. Proceso de conversión de olefinas a diésel (COD)**

Desarrollado por la compañía Lurgi durante los años 90, el proceso de conversión de olefinas a diésel (COD) es una modificación del proceso MOGD. Utiliza un catalizador de zeolita HZSM-5 diseñado y producido por Sud-Chemie AG (Munich) y está implantado en Mossel Bay (Sudáfrica) en la fábrica Petro S.A. desde el año 1992. Fue diseñado para la conversión de una corriente olefinica de C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> obtenida mediante el proceso de Fischer-Tropsch para conseguir destilados medios. Tras una completa conversión de las olefinas ligeras de la corriente inicial, se obtiene un rendimiento del 85% de gasoil con un número de cetanos (tras la hidrogenación) de aproximadamente 56 (Bellussi y cols., 2012).

### **3.1.5. Proceso de olefinas a gasolina (ExxonMobil, EMOGAS)**

El proceso EMOGAS fue diseñado para actualizar las unidades que utilizaban el catalizador SPA, al ser sustituido por una zeolita del tipo MFS (H-ZSM-57) o TON (Theta-1/H-ZSM-22) con un tiempo de vida del catalizador de un año aproximadamente (Chitnis y cols., 2005). Aunque la distribución del número de carbonos de los productos sea similar a la obtenida por SPA (favoreciendo la formación de gasolina), se obtiene una distribución de isómeros diferente.

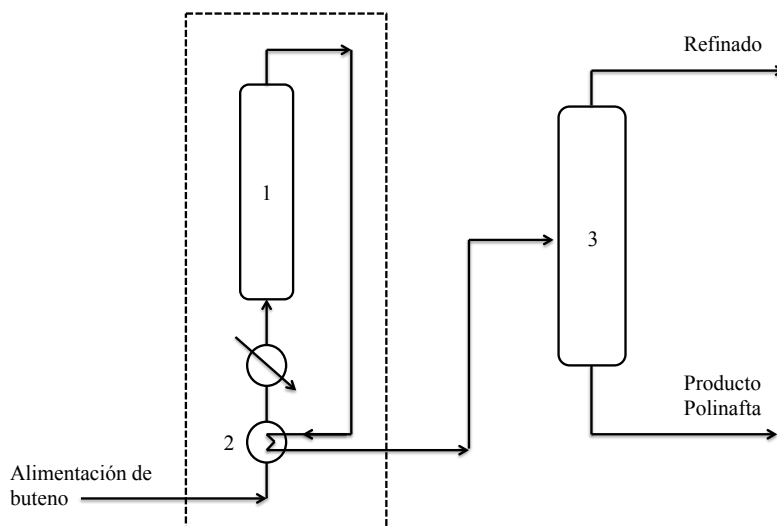
### **3.1.6. Procesos Selectopol y Polynaphtha**

Ambos procesos han sido desarrollados por la empresa tecnológica IFP (Institut Français du Pétrole) y Axens, y desde el año 1970 han ido sustituyendo a los procesos de oligomerización donde se utiliza el catalizador de ácido fosfórico (SPA). Para ello utilizan un catalizador de sílice-alúmina amorfa (ASA).

La corriente de alimentación C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> proviene de las unidades de FCC y del proceso Fischer-Tropsch. Estas fracciones son oligomerizadas catalíticamente en una serie de reactores de lecho fijo (Figura 6) en fase líquida (1). La conversión y la selectividad están controladas por los ajustes de la temperatura del reactor ya que el calor de la reacción es eliminado por intercambio de calor (2). La corriente de salida será fraccionada (3) para producir gasolina y queroseno (Heinz, 2006). En ambos procesos, el catalizador utilizado es bastante manejable y no es nocivo para el medioambiente, ya que es altamente regenerable y el tiempo de vida es superior a 10 años (Axens, 2015).

Por un lado, el proceso Polynaphtha es uno de los procesos de alquilación indirecta que logra una mayor conversión hacia hidrocarburos pesados a partir de olefinas ligeras. Las condiciones de operación son muy parecidas a las de las unidades de SPA. El rango de productos a obtener varía desde la gasolina hasta los destilados medios (mayoritariamente queroseno), consiguiendo fracciones de gasolina hidrogenada con un elevado RON (RON=95-99). El queroseno que se obtiene tras la hidrogenación del producto de tiene unas excelentes características de estabilidad de oxidación, punto de fusión (<-60 °C) y punto de humeo (>30 °C), estando exento de azufre y con bajo contenido en aromáticos. Logra una alta o incluso completa conversión de las iso-olefinas y una parcial o alta conversión de las olefinas lineales (Axens, 2015).





**Figura 6.** Proceso Polynaphtha (adaptada de Heinz, 2006).

Por otro lado, el proceso Selectopol es una variación del proceso Polynaphtha donde las condiciones de operación son ajustadas para maximizar la selectividad del isobuteno perteneciente a la fracción  $C_4$  de la alimentación olefínica y así, convertirlo en mezcla para gasolina de alto octanaje con bajo RVP (Axens, 2015).

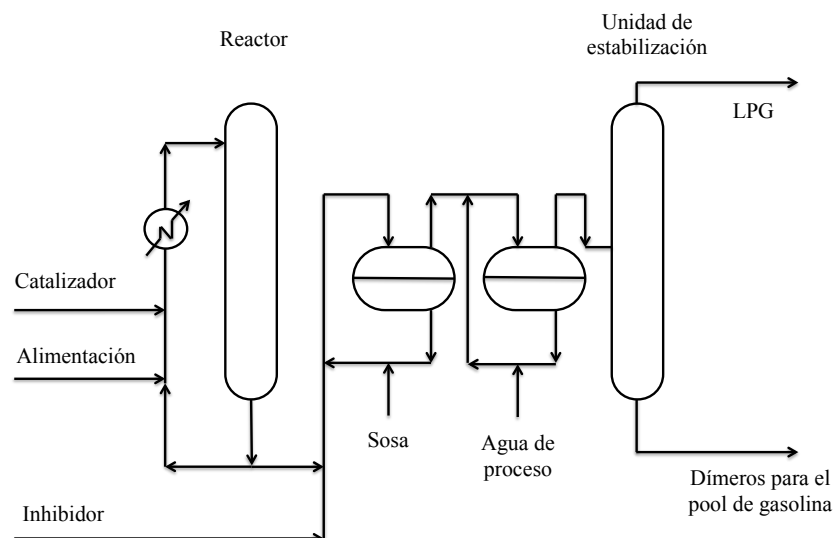
### 3.1.7. Proceso Octol-A

Los procesos de Octol han sido desarrollados por UOP/Hüls y utilizan un catalizador de arcilla activada, montmorillonita, que pertenece al grupo de catalizadores de Ziegler-Natta. Para aplicaciones dirigidas a la petroquímica, se usa el catalizador Octol-B, catalizador de montmorillonita soportado sobre níquel para producir productos más lineales. Para aplicaciones dirigidas a combustibles, en cambio, se usa el catalizador Octol-A, que produce productos más ramificados. En este caso, la corriente de alimentación es de  $C_4$ , con octenos lineales (De Klerk y Furimsky, 2010).

### 3.1.8. Proceso Dimersol

Es un proceso de catálisis homogénea comercializado por IFP que opera en fase líquida y utiliza un catalizador tipo Ziegler, compuesto por derivados del níquel y por un compuesto organometálico que activa el catalizador (De Klerk y Furimsky, 2010). Durante la reacción, existe un contacto óptimo entre los reactivos y el catalizador, ya que éste es soluble en los reactivos y los productos obtenidos. Existen variaciones en el proceso Dimersol, dependiendo de la combinación de la corriente de entrada:

- Dimersol-G: se utiliza para dimerizar olefinas ligeras de corrientes de  $C_3$  y así obtener gasolina de alto octanaje ( $C_6$ - $C_9$ ). Se consiguen buenas características, ya que la gasolina obtenida no contiene ni aromáticos ni azufre, tiene un bajo RVP y un índice de octanos adecuado ( $RON \approx 88,5$ ). Existe una continua inyección y eliminación del catalizador, y consta de una alta actividad catalítica, con bajas temperaturas de reacción y presión. Después de la oligomerización, hay que eliminar el catalizador de la reacción mediante un lavado con sosa cáustica (Figura 7) (Axens, 2015).



**Figura 7.** Proceso Dimersol-G (adaptado de Axens, 2015).

Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el propileno es una de las olefinas más valoradas en estos últimos años, por lo que el proceso ha perdido demanda (Axens, 2015). A raíz de esta situación, se han desarrollado diversas versiones del proceso Dimersol para la oligomerización del etileno y para las fracciones de C<sub>4</sub> exentas de iso-buteno (De Klerk y Furimsky, 2010).

- Dimersol-E: proceso para la oligomerización de etileno y mezclas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> procedentes de FCC para producir gasolina. Aplicado industrialmente en la refinería de altas temperaturas de Fischer-Tropsch (HTFT) de Sasol en Secunda (Sudáfrica), para revalorizar el exceso de etileno (Heinz, 2006).

### 3.1.9. Proceso Difasol

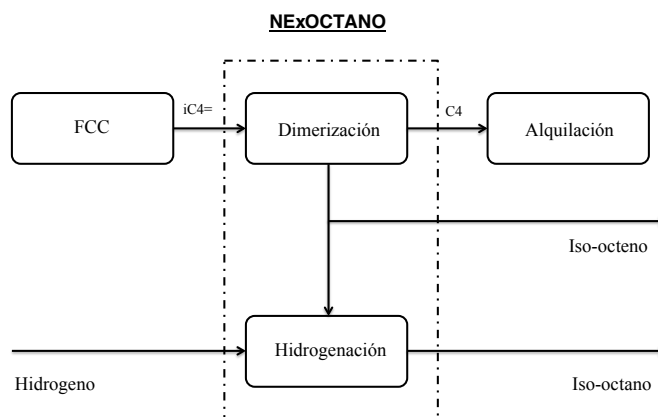
El proceso Difasol, desarrollado por IFP/Axens, es una modificación del proceso Dimersol-G, pero en vez de utilizar un catalizador tipo Ziegler, utiliza un líquido iónico para la conversión bifásica, facilitando así la separación del catalizador y reduciendo las pérdidas del mismo (De Klerk y Furimsky, 2010). Necesita menos sosa que el proceso Dimersol-G y en un estudio de tiempo de vida del catalizador llevado a cabo durante 5500 h, se comprobó que el consumo del catalizador de níquel en el proceso Difasol fue solo el 10% del consumido en el proceso Dimersol, y que respecto al consumo del co-catalizador, éste se redujo a la mitad (De Klerk y Furimsky, 2010).

### 3.1.19. Proceso NExOCTANE

El proceso NExOCTANE, desarrollado por Fortum Oy, produce componentes aditivos para la gasolina con el objetivo de incrementar la calidad de ésta. Este proceso surge a raíz de la prohibición del uso de metil tert-butil éter (MTBE) como componente aditivo de la gasolina para oxigenar el combustible, por su alto nivel de contaminación ambiental.

El MTBE se produce por eterificación del isobuteno con metanol sobre un catalizador de resina ácida sólida, siendo la dimerización del isobuteno una reacción secundaria del proceso. La selectividad de la dimerización del isobuteno puede incrementar aumentando el ratio de isobuteno a metanol en la alimentación (Marcilly, 2003).

El proceso NExOCTANE está diseñado para convertir con una alta selectividad la alimentación de olefinas C<sub>4</sub> rica en iso-buteno, a iso-octeno e iso-octanos (Figura 8), utilizando un catalizador de resina ácida. Primero se lleva a cabo la dimerización del iso-buteno en fase líquida en un reactor de lecho fijo para obtener iso-octeno y después, el iso-octeno producido puede ser hidrogenado para producir iso-octano. La tecnología de hidrogenación es altamente eficiente, sin necesidad de recircular hidrógeno. El iso-octano supera al alquilato como sustituto del MTBE, y junto con el iso-octeno ofrecen unas excelentes características de mezclado en gasolina, una presión de vapor baja y una elevada contribución en el número de octanos de la gasolina. (KBR, 2015).



**Figura 8.** Proceso NExOCTANE (adaptada de KBR, 2007).

El proceso se lleva a cabo en las unidades de producción de MTBE (reactores de dimerización de lecho fijo), reutilizando la infraestructura ya existente. Como en el proceso de obtención de MTBE, se utiliza un catalizador de resina ácida sólida, con las mismas condiciones de operación y en parte la misma alimentación.

Las propiedades de los productos obtenidos en el proceso NExOCTANE se resumen en la Tabla 6 y tienen las siguientes ventajas respecto a los obtenidos con el MTBE (KBR, 2015):

- RVP bajo: ayuda a maximizar capacidad de mezcla de corrientes más ligeras.
- Mayor flexibilidad de mezcla: ayuda a maximizar los beneficios por aumentar la producción de gasolina de mayor calidad.
- Sin azufre, ni aromáticos ni bencenos: respetuoso con el medio ambiente.
- Alta selectividad y conversión: resultados más selectivos con productos de mayor calidad, mientras que la alta conversión maximiza el rendimiento.
- Alto valor de productos: maximiza la rentabilidad de la inversión de conversión MTBE.

**Tabla 6.** Propiedades de los productos obtenidos en el proceso NExOCTANE (adaptado de KBR, 2007).

	<b>Iso-octeno</b>	<b>Iso-octano</b>
<b>RON</b>	101-103	99-100
<b>MON</b>	85-87	96-99

## 4. CATALIZADORES Y CONDICIONES PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS

En este apartado se han ordenado algunas iniciativas de la bibliografía de selección y preparación de catalizadores, con el objetivo de maximizar el rendimiento de los combustibles (preferiblemente diésel) en los principales procesos de oligomerización descritos en el Apartado 3. La composición de los productos obtenidos está determinada a su vez por las condiciones de operación (temperatura, presión y tiempo espacial, analizadas en el Apartado 4.4) y la composición del medio de reacción. Otro aspecto fundamental es la desactivación del catalizador, que contribuye a modificar la estructura porosa y la acidez de los catalizadores.

Existen catalizadores para su uso en reactores homogéneos y heterogéneos aunque como se ha analizado anteriormente, comercialmente los procesos heterogéneos son los más utilizados. En este trabajo los catalizadores han sido ordenados según su naturaleza (no zeolíticos y zeolíticos) y atendiendo a su selectividad de forma.

Las conclusiones y tendencias generales del efecto de las propiedades del catalizador en estos procesos serán una base fundamental para la mejora del catalizador para la optimización de la producción de diésel o gasolina. Igualmente, el conocimiento del efecto de las condiciones de reacción será de utilidad para el modelado cinético del proceso de oligomerización de olefinas.

### 4.1. CATALIZADORES NO ZEOLÍTICOS

#### 4.1.1. Catalizadores sólidos de ácido fosfórico (SPA)

Dentro de la catálisis heterogénea, se encuentra el catalizador SPA sobre sílice Kieselguhr. Fue el primer catalizador utilizado para la oligomerización de olefinas en el proceso CatPoly, desarrollado por UOP en 1936, y se limita a la obtención de gasolina de alto octanaje. Hasta día de hoy, se han realizado muchos esfuerzos para sustituir este catalizador (algunos de ellos ya comentados en el Apartado 3), por las múltiples desventajas que presenta (Chen y cols., 1997):

- i) Escaso tiempo de vida (en torno a 6 meses).
- ii) Corto periodo de utilización, debido a la desintegración de los *pellets*, que ocasiona una caída de presión en el reactor.
- iii) Imposibilidad de poder adaptar las propiedades del catalizador al producto demandado.
- iv) Limitaciones operacionales y poca flexibilidad respecto a la alimentación utilizada.
- v) No es regenerable.
- vi) Si no recibe tratamiento, una vez utilizado puede llegar a ser un residuo peligroso.

Por otra parte, el hecho de que no se pueda regenerar, ha creado la impresión de que el SPA deja una gran huella medioambiental, pero el análisis del ciclo de vida de los materiales de SPA verifica que no es cierto. Durante la elaboración del catalizador solo se utilizan Kieselguhr y ácido fosfórico (Coetzee y cols., 2006). Respecto al residuo generado por el catalizador, puede ser residuo peligroso si no recibe tratamiento. Para evitar esta gran desventaja, es posible neutralizar el catalizador SPA gastado con

amoníaco y después usarlo como fosfato de aluminio para uso agrícola (Klerk y Prinsloo, 2009). Este método de tratamiento de residuos fue llevado a cabo comercialmente durante décadas en Sudáfrica, donde el SPA gastado de la producción de combustibles sintéticos provenientes de HTFT se convertía en fertilizante de plantas.

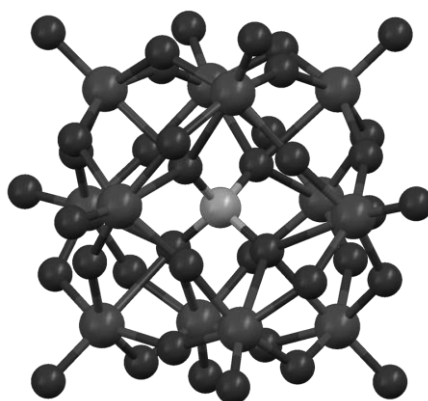
Industrialmente la característica más importante del catalizador SPA es la habilidad de convertir la corriente de entrada de n-butenos en trimetilpentenos, conversión responsable del alto número de octanos de la gasolina hidrogenada que se consigue (De Klerk y cols., 2004). Partiendo de una alimentación lineal con el catalizador SPA se consiguen productos ramificados, ya que el mecanismo de reacción no es un comportamiento del tipo catálisis ácida de Bronsted y se basa en la formación de ésteres de ácido fosfórico. Los mecanismos de reacción son descritos en mayor detalle en el Apartado 5.

En el catalizador SPA, la fase activa es una mezcla de especies de ácido fosfórico que dependen del estado de hidratación del catalizador, y se muestra como una capa vítrea sobre un soporte de cuarzo o de gel Kieselguhr. A su vez, la hidratación es un factor muy importante para la estructura del catalizador. En el caso de estar sobre-hidratado, se ablanda conforme pasa el tiempo y se observa un rápido aumento en la caída de presión; al mismo tiempo, se reduce la viscosidad y provoca pérdida de la acidez. En cambio, cuando está demasiado deshidratado, el catalizador pierde actividad, se vuelve frágil y también puede desintegrarse. A causa del impacto de la hidratación en el SPA, el comportamiento de la hidrólisis es un campo de gran interés (Ipatieff, 1935).

En resumen, el catalizador SPA es un buen catalizador para la oligomerización de olefinas ligeras con objetivo de conseguir gasolina de motor y de aviación, pero no para conseguir diésel. Ya que, debido a su mecanismo, la oligomerización de alquenos sobre SPA tiene una distribución de número de carbonos limitada. Aun así, en el caso de alimentaciones de propileno (Zhou y cols., 2003) y butenos (De Klerk y cols., 2006), la distribución de número de carbonos puede ser manipulada para aumentar los productos destilados: disminuyendo la hidratación del catalizador (aumentando la fuerza ácida), disminuyendo la velocidad espacial y aumentando la temperatura. A niveles muy bajos de hidratación, la relación entre gasolina-destilados se vuelve insensible a la temperatura. El contenido de aromáticos del producto aumenta al aumentar la temperatura y la concentración del ácido fosfórico, pero los aromáticos son un producto minoritario, aun operando a alta temperatura y alta hidratación del catalizador.

#### 4.1.2. Catalizadores heteropoliácidos

Existen numerosos compuestos heteropoliácidos (HPA), pero en catálisis tienen mayor importancia los HPA de estructura Keggin (Figura 9). Estos tienen una fórmula general de  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , donde X es el heteroátomo ( $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ) y M es el poliátomo ( $Mo^{+6}$ ,  $W^{+6}$ ). Normalmente, son empleados como oxidantes multielectrónicos o ácidos fuertes, por tener una fuerza ácida mayor a los ácidos utilizados convencionalmente. Ordenando los siguientes catalizadores de HPA en función de su fuerza ácida, de mayor a menor:  $H_3PW_{12}O_{40}$  (ácido tungstofosfórico, TPA)  $>$   $H_4SiW_{12}O_{40} \approx H_3PMo_{12}O_{40}$ . A diferencia de las estructuras de HPA-Keggin, otras estructuras son térmicamente menos estables y no pueden ser utilizadas para reacciones con temperaturas superiores a 150°C (Timofeeva, 2003).



**Figura 9.** Estructura de HPA-Keggin.

Se ha estudiado la influencia de la alimentación en el proceso de oligomerización mediante catalizadores HPA, investigando las corrientes de propileno, isobuteno y mezcla de n-butenos e isobuteno (De Klerk y Furimsky, 2010). A modo de ejemplo en la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos por Vaughan y cols. (1994) en la oligomerización de propileno con diferentes catalizadores HPA.

**Tabla 7.** Oligomerización de propileno sobre varios catalizadores heteropoliácidos. Condiciones de operación: 220-230 °C, 5 MPa, WHSV 12 h<sup>-1</sup> (adaptado de Vaughan y cols., 1994)

Catalizador	Conversión (%)		Selectividad del producto (%)				Número de cetano
	Valor máximo	Valor estable	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>21+</sub>	
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	17	-	7,2	49,2	34,8	8,8	26
(NH <sub>4</sub> )PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	22	21	19,2	58,3	18,7	3,8	22
AlPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	90	87	25,9	57,3	14,1	2,8	38,4
FePW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	11	10	8,8	59,5	25,4	6,4	36
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	40	25	19	55,4	20,4	5,2	31,6

#### 4.1.3. Catalizadores de zirconia sulfurada

La zirconia sulfurada (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>) y algún otro metal óxido sulfurado, son catalizadores sólidos superácidos y por lo tanto, posibles sustitutos en los procesos en los que se emplean catalizadores ácidos líquidos en la oligomerización de alquenos. Los estudios con zirconia sulfurada se centran principalmente en la dimerización del buteno y en la oligomerización del hexeno y de olefinas más pesadas (De Klerk y Furimsky, 2010).

La zirconia sulfurada tiene una mayor actividad y selectividad que muchas otras zeolitas en la oligomerización de olefinas pesadas, como por ejemplo, 1-hexeno y 1-octeno. Comparándolo con los productos más pesados que se forman en catalizadores zeolíticos, en el caso de la zirconia sulfurada solo se producen dímeros y trímeros. Esta característica se atribuye a la accesibilidad, ya que los oligómeros pesados ensucian más rápido el catalizador, desactivándolo con mayor facilidad y rapidez cuando se opera a

bajas temperaturas. Del mismo modo, la mayoría de los dímeros y trímeros formados se encontraron operando en el rango de temperaturas 120-180 °C, pero cuando se opera a temperatura ambiente, según un estudio realizado por Keogh y Davis (2003), se consiguen oligómeros más pesados partiendo de una alimentación de hexeno (De Klerk y Furimsky, 2010).

#### 4.1.4. Catalizadores de resina ácida

Los catalizadores de intercambio iónico de resina ácida se popularizaron para la producción de gasolina de alto octanaje cuando se supo que el uso de metil tert-butil éter (MTBE) como aditivo oxigenado estaría prohibido en algunas regiones, por la contaminación que causa su disolución en aguas subterráneas. El uso de catalizadores de resinas ácidas para la dimerización de iso-buteno por lo tanto tenía un doble objetivo: la reutilización de la infraestructura existente de refinación MTBE (mismo catalizador, mismas condiciones de funcionamiento y en parte la misma alimentación) y hacer frente a la falta de octanaje de la gasolina con la adición de los dímeros de isobuteno de alto octanaje (Kriván y cols., 2013).

Son catalizadores regenerables y están disponibles comercialmente con diferentes fuerzas ácidas (variando desde 0,43 a 5,62 eq H<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> capacidad ácida), dependiendo del tipo de grupo ácido que contengan (-SO<sub>3</sub>H, -COOH) (Kriván y cols., 2013). Cuando se utilizan catalizadores de resina ácida para la oligomerización del isobuteno, los productos normalmente contienen una mezcla de dímeros, trímeros y oligómeros más pesados. En la Tabla 8 se muestran diferentes catalizadores de resina ácida y los resultados obtenidos operando con diferentes condiciones.

**Tabla 8.** Oligomerización de isobuteno sobre catalizadores ácidos de resina (De Klerk y Furimsky, 2010).

Catalizador	Condiciones de operación			Conversión (%)	Distribución del producto (en masa %)		
	T (°C)	P (MPa)	WHSV (h <sup>-1</sup> )		Dímeros	Trímeros	Tetrameros
Amberlyst 15 (Seco)	60	1	3600	58	52	40	8
Amberlyst 15 (Seco)	16	1	180	89	33	57	10
Resina comercial <sup>a,b</sup>	80	1,5	Batch	97	24	71	5
Dow XUS-40036.01	85	P <sub>atm</sub> aprox.	1,9	72,1	40,7	53,7	5,6
Dow XUS-40036.02	105	P <sub>atm</sub> aprox.	1,9	64,5	42,4	50,6	7,9
Nafion-H	85	P <sub>atm</sub> aprox.	1,9	54	29,4	62,5	8,1
Nafion-H	105	P <sub>atm</sub> aprox.	1,9	52	46,9	50	3,1

<sup>a</sup> Resina sulfonada de estireno-divinilbenceno. <sup>b</sup> Alimentación de isobuteno (47% en masa) de una mezcla de alcanos

Cabe destacar que para la oligomerización del isobuteno, aquellos catalizadores que contengan componentes del grupo de ácido sulfónico son comercialmente los más adecuados entre los catalizadores de resina ácida existentes. En la Tabla 8, se define como resina comercial, y está compuesta por resina sulfurada de estireno-divinilbenceno. Con este catalizador, alimentando una mezcla de alcanos que contiene isobuteno (47% en masa) se consigue una conversión del 97% (Kriván y cols., 2013).

La naturaleza exotérmica de la reacción de oligomerización hace que sea muy difícil mantener una temperatura constante durante la reacción y como consecuencia, a menudo se incluye un componente moderador, por ejemplo, un diluyente o un compuesto polar (como alcoholes). En el caso de este último, los compuestos polares interactúan fuertemente con los catalizadores de resina ácida por causa de la polaridad de los grupos ácidos sulfónicos, cambiando la fuerza ácida del catalizador por la solvatación de los grupos ácidos y pudiendo así, controlar la selectividad y la temperatura gracias al disolvente polar.

Durante las últimas décadas, se ha investigado la posibilidad de aplicar catalizadores de intercambio iónico de resina ácida para llevar a cabo las reacciones de oligomerización de olefinas con el principal objetivo de convertir corrientes olefinicas de  $C_4$  y producir dímeros (componentes para mezclado de gasolina) (Kriván y cols., 2013).

#### **4.2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE DIFERENTE SELECTIVIDAD DE FORMA**

En comparación con los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de ser regenerables y estables en un amplio intervalo de temperatura, siendo capaces de procesar alimentaciones de mezclas olefinicas. También tienen la capacidad de controlar la distribución de productos (mediante la selección de las condiciones de proceso adecuadas) gracias a su selectividad de forma (Tabak y cols., 1986a).

El concepto de la selectividad de forma fue establecido por los investigadores de la Mobil Oil y se pone de manifiesto de diferentes formas (Marcilly, 2000): i) selectividad de forma al reactante, o impedimento estérico al acceso a los centros activos del catalizador de los reactantes que no se desean transformar; ii) al producto, o impedimento estérico a la difusión de un producto no deseado; iii) al intermedio, o impedimento estérico a la formación de un intermedio que conduce a un producto no deseado, y; iv) control del tráfico molecular, mediante una distribución con dos intervalos de tamaño de poro, para la circulación de reactantes en unos poros y de productos en otros, minimizando la difusión en contracorriente y la interferencia cinética entre ambas corrientes.

El tamaño de poro depende del número de tetraedros en la estructura del anillo que conforma una celda unitaria, porque es el espacio de abertura de este anillo. Las zeolitas con 8 tetraedros tienen un pequeño tamaño de poro (~0,45 nm, ej.: erionita, chabazita, SAPO-34); aquellas con 10 tetraedros corresponden a zeolitas con tamaño medio de poro (0.5-0.6 nm, ej.: zeolita ZSM-5, ZSM-11, ZSM-48, ferrierita); y las de 12 tetraedros son zeolitas de gran tamaño de poro (zeolitas Y, mordenita, SAPO-5).

En términos generales las zeolitas con tamaño de poro medio son las más selectivas para la producción de diésel, ya que eliminan la cantidad de productos ramificados y aumentan el número de cetano; mientras que las de poro grande favorecen la formación de productos ramificados. Utilizando zeolitas con una estructura microporosa se acelera la desactivación y suele ocurrir el envenenamiento del catalizador.

Para facilitar la comparación de los diferentes catalizadores utilizados en la bibliografía, en este apartado se hace un esfuerzo para ordenarlos en base a su estructura porosa. En la Tabla 9 se han relacionado las propiedades que cuantifican la severidad de la



selectividad de forma de diferentes materiales utilizados como catalizadores en procesos de oligomerización de olefinas.

**Tabla 9.** Características de materiales con diferente selectividad de forma utilizados en la oligomerización de olefinas.

Catalizador	Framework	Diámetro de poro (nm)	Miembros de anillo	Dimensión
Y	FAU	0,74×0,74	12	3D
Beta	BEA	0,56×0,65 0,56×0,75	12	3D
ITQ-39	ITN	0,65-0,79	12	3D
		0,55×0,57 0,54×0,60 0,45×0,57	10	
Ferrierita	FER	-	10	2D
MCM-22	MWW	0.40×0.59 0,71×0,71×1,82	12 10	2D
SBA-15	-	5-30	10	2D
Mordenita	MOR	-	12	1D
Ofretita	OFF	-	12	1D
ZSM-5	MFI	0,51×0,55 0,54×0,56	10	3D
ZSM-23	MTT	0,45×0,52	10	1D
Theta-1 / ZSM-22	TON	0,46×0,57	10	1D
ZSM-12	MTW	-	12	1D
ZSM-57	MFS			2D
ZSM-35	FER	0,34×0,48 0,43×0,55	10 8	2D
SAPO-34	CHA	0,43	8	3D
SAPO-41	AFO	0,43x0,70	10	1D

#### 4.2.1. Catalizadores con tamaño de poro grande

La zeolita Y (tipología FAU) desaluminizada es uno de los catalizadores sólidos más utilizados debido a sus ventajas sobre la zeolita Y. Se caracteriza por la estructura microporosa con amplias cavidades y elevado volumen de poros y por su elevada estabilidad química y térmica (Lallemand y cols., 2006).

En la investigación llevada a cabo por Lallemand y cols (2006), se estudia la oligomerización del etileno sobre la zeolita Y desaluminizada y modificada con níquel (NiY). La zeolita se desaluminiza con un tratamiento hidrotérmico de vapor a alta temperatura, el cual provoca cambios estructurales (formación de super-microporos y

mesoporos) y disminuye la densidad de los centros ácidos. Se ha observado que tanto la accesibilidad del poro como la leve acidez que caracteriza al material NiY influyen positivamente en las propiedades catalíticas de la zeolita. Se han obtenido actividades altas (16-30  $\text{g}_{\text{oligómeros}}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$ ) en el intervalo de temperatura de 30-70 °C (condiciones moderadas). La reacción también es altamente selectiva, consiguiendo productos con un número de átomos de carbono del grado C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

En el estudio realizado por Nkosi y cols. (1997), se estudia la zeolita NaY con intercambio iónico de níquel (NiNaY), pero en este caso, los catalizadores muestran una rápida desactivación. También se reportó que la velocidad de desactivación del catalizador depende en gran medida de los precursores de las sales para el intercambio iónico de la NaY debido a que cada una produce un tipo diferente de superficie ácida. Igualmente se encontró que la reacción está limitada por la velocidad de difusión y que la desactivación del catalizador produce el bloqueo de los poros de la zeolita Y.

Se mostró que al intercambiar parcialmente la Ni-Na-Y con otro catión alcalino le confiere al catalizador propiedades ácidas diferentes, que se traducen en cambios en sus propiedades fisicoquímicas como radio catiónico y electronegatividad. Un incremento en la electronegatividad aumenta la velocidad de desactivación del catalizador y disminuye la formación de dímeros. Un aumento en el radio catiónico aumenta la producción de dímeros y disminuye la velocidad de desactivación del catalizador. El uso de la Ni-Na-Y parcialmente intercambiada con cesio mostró los mejores resultados de selectividad, 98%, y la menor desactivación, 27%, medida como pérdida de área superficial BET (Willhammar y cols., 2012).

Otras zeolitas con gran tamaño de poro son las zeolitas ITQ-39, con una estructura porosa tridimensional con anillos de 12 miembros (0,65-0,79 nm) y de 10 miembros (0,55 nm × 0,57 nm, 0,54 nm × 0,60 nm y 0,45 nm × 0,57 nm) (Willhammar y cols., 2012).

Zeolitas de mordenita (tipología MOR), ofretita (tipología OFF) y ZSM-12 (tipología MTW), también han sido estudiadas en la oligomerización de 1-buteno obteniéndose una selectividad de 62,9%, 68,3% y 74,8%, respectivamente en el intervalo de condiciones de operación de 200-250 °C y 44-47 bar (Muraza, 2015).

#### **4.2.2. Catalizadores de tamaño medio de poro**

##### **4.2.2.1. Catalizadores mesoporosos de sílice-alúmina**

Dentro de los catalizadores mesoporosos de sílice-alumina, el MCM-41 es el material con mayor aplicación. Creado por Mobil Corporation, su estructura se basa en una disposición hexagonal de poros formando canales. Para mejorar las propiedades, se han llevado a cabo diversas modificaciones con objetivo de crear centros activos: por ejemplo, añadiendo pequeñas cantidades de níquel, aluminio, vanadio, rodio, platino, titanio, manganeso, cromo o boro a la red cristalina de silicio, confiriéndole propiedades ácidas y/o redox al material (De Klerk y Furimsky, 2010).

La modificación del catalizador con níquel ha sido extensamente estudiada para el proceso de oligomerización de alimentaciones de etileno, propileno y buteno. Según varios estudios realizados por Lacarriere y cols. (2012) con el catalizador Ni- $\text{AlMCM-41}$ , los resultados muestran una elevada productividad en la conversión del etileno hacia

olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Se opera con un reactor batch a 150 °C y 3,5 MPa y con alimentación de etileno, produciendo 158 g/g h. De acuerdo con los datos de la literatura, los centros activos responsables de la oligomerización son Ni<sup>+</sup> y/o las especies deshidratadas Ni<sup>2+</sup> (Lallemand y cols., 2009).

A su vez, las características del catalizador varían ampliamente con la incorporación de aluminio en la red cristalina (Al-MCM-41), formándose centros ácidos Lewis y Brønsted, análogos a los que se dan en las zeolitas. En cambio, la red cristalina de las zeolitas presenta limitaciones por las conexiones de la red tetraédrica que las conforman y por el contrario, en los materiales mesoporosos la superficie interna está formada por una red de aluminosilicato amorfo alineado por grupos hidroxilo. Esta situación permite que estos catalizadores tengan mucha más flexibilidad que las zeolitas, aunque la mayor desventaja es que por su tamaño de poro no tienen selectividad de forma y el grado de ramificación del producto es mucho mayor que cuando se usan zeolitas como catalizador (De Klerk y Furimsky, 2010).

Dentro de los materiales mesoporosos, aparte del conocido MCM-41, se han realizado diversos estudios utilizando el catalizador de sílice SBA-15 (Dorin y cols., 2015), catalizador que aún no se ha aplicado comercialmente en los procesos de oligomerización. Es un material mesoporoso con simetría *p6mm* y estructura 2D hexagonal. Tiene grandes poros uniformes de tamaño variable (5-30 nm), de alta superficie específica y volumen de poros elevado (Zhao y cols., 1998). Este material muestra un sistema dual de poros bastante complejo, el cual consiste en una red primaria de mesoporos interconectados por una red secundaria intra-pared de microporos con tamaños que varían desde los ultramicroporos de la zeolita (<1 nM) a 1,5 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis del catalizador (Galarneau y cols., 2003). Comparándolo con el catalizador MCM-41, SBA-15 muestra mayor estabilidad mecánica y mayor grosor en las paredes de los poros.

Se han realizado diversas modificaciones sobre el catalizador SBA-15 con el objetivo de aumentar la selectividad de la fracción diésel. En general, el grado de reacción varía en función del contenido de heteroátomos, y para conseguir mayor selectividad se han incorporado diferentes heteroátomos a la estructura del catalizador, tales como, Al, Fe, B y Cr. Aunque B-SBA-15 es la modificación que mayor selectividad alcanza hacia diésel, la actividad que se consigue es la siguiente (Van Grieken y cols., 2006): Cr-SBA-15 ≈ Al-SBA-15 > B-SBA-15 ≈ Fe-SBA-15. Respecto a la fuerza ácida, los catalizadores modificados con cromo y aluminio tienen una fuerza ácida mayor. En el caso de Al-SBA-15, contiene centros de aluminio de estructura tetraédrica y octaédrica y a medida que aumenta la relación de centros octaédricos/tetraédricos, lo hace el contenido de aluminio, y a su vez la fuerza ácida del catalizador.

El estudio más reciente se ha realizado por Andrei y cols (2015), en el que se lleva a cabo la oligomerización del etileno sobre el catalizador mesoporoso Ni-ALSBA-15 (2,6% Ni, Si/Al=7). Este catalizador ha sido preparado mediante post-síntesis de aluminación a temperatura ambiente con aluminato sódico, seguido de un intercambio iónico con níquel. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento catalítico excelente para la oligomerización del etileno. A 150 °C y 3,5 MPa, el catalizador es altamente activo (175g de oligómeros por gramo de catalizador por hora), selectivo (olefinas C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, sin productos de craqueo) y estable (alta conversión durante 80h en funcionamiento).

En la investigación llevada a cabo por Lallemand y cols (2008), se estudian los catalizadores MCM-22 y MCM-36 modificados con níquel en el proceso de oligomerización de etileno. El catalizador MCM-22, tiene una estructura peculiar formada por dos anillos de 10 poros con un sistema de canales multidimensional. Uno de los canales es sinusoidal y el segundo contiene cavidades grandes definidas por la estructura 12MR (de anillos de 12 poros), adquiriendo unas propiedades catalíticas entre las zeolitas de estructura 10MR y 12MR. La zeolita MCM-36 deriva de la MCM-22 y se caracteriza por su estructura estratificada con microporos (dentro de la película) y mesoporos (en los espacios interpelliculares). Los beneficios de la mesoporosidad de esta zeolita se han encontrado en reacciones como la alquilación de isoparafinas o aromáticos y en el craqueo de gasoil de vacío. Además de las propiedades texturales, la zeolita MCM-36 tiene una concentración de centros ácidos significativamente menor en comparación con MCM-22 u otras zeolitas (De Klerk y Furimsky, 2010).

Lallemand y cols. (2008) obtuvieron una actividad excelente ( $46 \text{ g}_{\text{oligómeros}}/\text{g}_{\text{catalyst}} \text{ h}$ ) y una selectividad óptima (100% de olefinas con número de átomos de carbono similares) en la oligomerización de etileno con el catalizador NiMCM-36, mientras que en el catalizador NiMCM-22 se observa una actividad catalítica y selectividad menor.

Por último, dentro de esta clasificación de catalizadores de sílice-alúmina, se han utilizado algunos materiales de arcillas naturales como la montmorillonita (un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, con otros posibles elementos) (De Klerk y Furimsky, 2010).

#### 4.2.2.2. Catalizadores de zeolitas

Existe una gran variedad de zeolitas de tamaño medio de poro tal y como se recoge en la Tabla 9 mencionada anteriormente. Estas zeolitas son una buena alternativa para los procesos de oligomerización, ya que con una corriente de olefinas ligeras se producen olefinas más pesadas y se minimiza el número de cadenas ramificadas obtenidas (Martens y cols., 2005). A su vez, se logra una actividad catalítica y selectividad hacia el producto más elevada respecto al catalizador SPA, con capacidad de regeneración y mayor facilidad de manipulación (Chen y cols., 2010). Aun así, existen grandes diferencias en la selectividad del producto obtenido dependiendo de la topología de las diferentes zeolitas de anillos de 10 poros que se utilice.

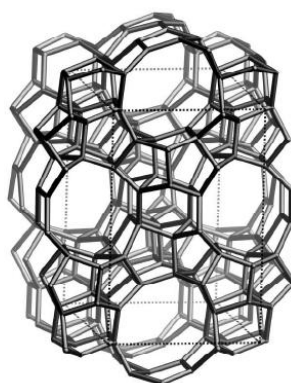
Dentro de este grupo, la zeolita ZSM-22 es una de las zeolitas más utilizadas. Martens y cols. (1997) propusieron la zeolita HZSM-22 como una alternativa al ácido fosfórico soportado. Bajo condiciones moderadas de reacción ( $180 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.7 \text{ MPa}$  y velocidad espacial de  $1.3-1.6 \text{ h}^{-1}$ ), obtuvieron una alta actividad del catalizador, una conversión de entre 53 y 98%, selectividad superior al 70% para productos en el rango de  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ . Además, el grado de ramificación de los productos obtenidos fue mucho menor que el obtenido con el catalizador SPA.

Estudios en bibliografía han demostrado que las zeolitas con un sistema de poros unidimensional (1D) son adecuadas para reducir la ramificación y para suprimir la formación de aromáticos. Dentro de esta clasificación de zeolitas se encuentran las zeolitas con topología TON (ZSM-22), MTT (ZSM-23), MTW (ZSM-12) y EUO (EU-1) entre otras (Muraza, 2015). Sin embargo, este tipo de zeolitas plantean dos problemas: por un lado, las limitaciones difusionales a través de los poros tubulares y el lento transporte desde o hasta los centros activos y por otro, el bloqueo de los canales unidireccionales, que podría inhabilitar completamente el microporo y desactivar el

catalizador (Matias y cols., 2011). Con el objetivo de mejorar las propiedades de transferencia de masa, especialmente de las zeolitas unidimensionales se han estudiado dos modificaciones (Matias y cols., 2011). (i) reducción del tamaño de los cristales y (ii) creación de mesoporos (zeolitas hierárquicas). El primero de los casos, se logra controlando la nucleación y la cristalización, ya que el tamaño y la morfología varían en función de la relación Si/Al, la alcalinidad y el envejecimiento del catalizador. En cambio, para la creación de una superficie mesoporosa, se utilizan diferentes post-tratamientos. Algunos de estos tratamientos se describen en mayor detalle en el Apartado 4.3.1.

La zeolita ferrierita ha sido estudiada en diferentes investigaciones de oligomerización de olefinas ligeras. La estructura de esta zeolita pertenece al grupo FER y es una estructura ortorrómbica bidimensional con intersecciones entre los canales de 8 y 10 anillos. Es un catalizador muy selectivo en la reacción de isomerización de esqueleto de buteno a isobuteno (De Klerk y Furimsky, 2010).

La zeolita HZSM-5 es uno de los catalizadores con mayores perspectivas de futuro en la oligomerización de olefinas ligeras y el más importante según las investigaciones realizadas para la obtención de diésel. Muestra una alta actividad en las reacciones de oligomerización a fracciones de diésel y gasolina sobre un reactor de lecho fijo (Tabak y cols., 1986b), siendo el catalizador por excelencia en los procesos de MOGD y COD, descritos en el Apartado 3. Es un aluminosilicato cristalino microporoso que tiene una estructura tridimensional de topología MFI (del inglés *Mordenite Framework Inverted*) propia de la familia pentasil. Pertenece a las zeolitas de tamaño de poro medio y está configurada por anillos de cinco tetraedros (Figura 10), formando una serie de canales elípticos (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente sin dar lugar a cajas en las intersecciones de los microporos (Coelho y cols., 2013). Estos canales elipsoidales son, unos rectos ( $0,53 \times 0,56$  nm) y otros en zig-zag (sinusoidales,  $0,51 \times 0,55$  nm), y son aberturas del anillo de 10 unidades tetraédricas (Baerlocher y cols., 2001).



**Figura 10.** Estructura de la zeolita HZSM-5 (Baerlocher y cols., 2001).

Esta estructura aporta a la zeolita HZSM-5 un buen compromiso de sus propiedades de selectividad de forma, fuerza ácida, densidad de centros ácidos, interconexión de los canales cristales, estabilidad, selectividad y actividad. Respecto a la selectividad de forma, cabe destacar que es la característica más importante de la zeolita HZSM-5. La geometría y la estructura porosa imponen restricciones en el tipo y en el grado de ramificación de los productos. En este caso, si el proceso está enfocado para maximizar

la producción de diésel, se adecuarán las características para llegar a producir oligómeros con menos ramificaciones.

La zeolita HZSM-5 destaca también por sus propiedades ácidas, donde la acidez total y la fuerza ácida de los diferentes centros ácidos pueden ser controladas y modificadas mediante diversos tratamientos (Apartado 4.3.2.). Además, presenta un menor grado de desactivación que otras zeolitas con acidez similar (Li y Jiang, 2013).

La química y la catálisis de la oligomerización de olefinas sobre H-ZSM-5 se han estudiado ampliamente. En lo que a las condiciones de operación se refiere, para conseguir elevadas conversiones se opera a temperaturas bastante altas y con una presión parcial de las olefinas alimentadas elevada. Las altas temperaturas pueden favorecer reacciones paralelas como craqueo, copolimerización y desproporción, pero estas reacciones podrían evitarse al aumentar la presión. La respuesta de la oligomerización de olefinas sobre la zeolita a los cambios en las condiciones de operación es bastante positiva, ya que proporciona flexibilidad al proceso, pudiendo variar los productos desde nafta a destilados medios. Para la producción de diésel se recomiendan temperaturas moderadas sobre 200-220 °C y una presión total de aproximadamente 5 MPa, mientras que para maximizar la producción de gasolina es preferible aumentar la temperatura a 300 °C y bajar la presión total a alrededor de 3MPa (De Klerk y Furimsky, 2010).

No cabe duda de que la zeolita HZSM-5 se adapta mucho mejor a la producción de destilados, además, el diésel obtenido tiene un número de cetano alto y excelentes propiedades de flujo en frío. En el caso de la gasolina, la calidad de ésta aumenta con la edad del catalizador, tal y como reportó Minnie (2006), en la oligomerización de las fracciones C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> provenientes del proceso FTS y llevada a cabo en una planta piloto (T=210-253 °C, P= 5,6-5,7 MPa, WTSH= 0.5 h<sup>-1</sup>), el valor de RON aumentaba de un 68 a un 80 y de MON de un 71,4 a 84,5. A medida que el catalizador se desactiva, hay menos centros ácidos fuertes disponibles (donde se lleva a cabo la oligomerización y el craqueo), mientras que la isomerización de doble enlace y la isomerización del esqueleto se ven menos afectadas.

#### **4.2.3. Catalizadores de pequeño tamaño de poro: silicoaluminofosfatos**

Otro tipo de materiales muy utilizados, por la versatilidad para delimitar su selectividad de forma, son los silicoaluminofosfatos (SAPOs) desarrollados originalmente por Union Carbide (Lok y cols., 1984 a,b). Están constituidos por grupos de óxidos tetraédricos de Si, Al y P. Comparando su estructura tridimensional con la de aluminofosfatos y zeolitas naturales, esta familia incluye (Epelde, 2013):

- Estructuras nuevas: SAPO-40, SAPO-41 y SAPO-44.
- Estructuras topológicamente relacionadas con zeolitas: chabacita (SAPO-34 (CHA), SAPO-18), levinita (SAPO-35), faujasita (SAPO-37), zeolita A (SAPO-42), erionita (SAPO-17) y sodalita (SAPO-20).
- Estructuras relacionadas con las estructuras de los aluminofosfatos (ALPOs): SAPO-5 (AFI), SAPO-11 (AEL), SAPO-16 y SAPO-31.

Según un estudio realizado por Yang y cols. (1994) sobre la reacción de isomerización esquelética del buteno utilizando los catalizadores SAPO-5 (AFI), SAPO-11 (AEL) y SAPO-34 (CHA), observaron que la porosidad del catalizador influye en el grado de oligomerización del buteno. Por consiguiente, en los catalizadores de gran tamaño de poro como SAPO-5, se favorecen las reacciones de oligomerización; en el caso de un tamaño del poro mediano, como es el catalizador SAPO-11, se favorecen las reacciones de isomerización de doble enlace y la isomerización del esqueleto, mientras que el poro del catalizador SAPO-34 es pequeño y por tanto, inhibe las reacciones de oligomerización.

Una de las varias investigaciones realizadas por Vaughan y cols. (1994), estudia la oligomerización de propileno usando diversos catalizadores basados en SAPO-11 (Tabla 10) modificados: variando la forma (pellet, extrusionado, etc.), por adición de metales, realizando tratamientos superficiales y modificando la intensidad del vapor del proceso.

**Tabla 10.** Oligomerización de propileno sobre catalizadores modificados basados en SAPO-11 (AEL) (adaptado de Vaughan y cols., 1994).

Modificación	Catalizador	Conversión máxima (%)	Distribución del producto (en masa %)		
			Dimeros	Trimeros	C12+
Forma	SAPO-11 (polvo)	78	56,3	22,3	21,2
	SAPO-11 (extrusionado)	84	57,5	28,9	13,6
	SAPO-11 (pellet)	95	65	27	8
Intensidad de vapor	SAPO-11 (vapor ligero)	93	53,7	27,7	18,6
	SAPO-11 (vapor severo)	89	70,3	19,5	10,1
Tratamientos superficiales	SAPO-11 (silanización)	33	69,8	23	7
	SAPO-11 (lavado ácido)	55	47,9	24,4	27,7
Adición de metales	Ni-SAPO-11	60	56,2	30,4	13,4
	Fe-SAPO-11	60	60,4	26,2	13,4
	Co-SAPO-11	65	73,3	20,8	5,8
	Mn-SAPO-11	59	54,9	20,9	24

Dentro de los catalizadores SAPO-11 no modificados con diferente forma que se estudiaron, los de forma de pellet mostraron una mayor selectividad, comparándolos con los catalizadores SAPO-11 extrusionados y en polvo. A su vez, se incorporó Ni, Co y Fe al catalizador mediante impregnación, y los resultados demostraron que disminuía el rendimiento y también, debido al aumento de la resistencia difusional del catalizador, se acelera la desactivación. En cambio, al añadir Mn al catalizador (Mn-SAPO-11), se obtuvieron resultados similares a los conseguidos por el SAPO-11 sin modificar. La intensidad del vapor añadido al proceso tiene una gran influencia positiva en el rendimiento, tanto con flujo de vapor ligero como intenso, y se logra un efecto similar al obtenido con la reducción de la resistencia difusional. Por último, los tratamientos superficiales aplicados al catalizador, silanización y lavado ácido, no muestran efectos adversos en la actividad del catalizador SAPO-11.

### **4.3. ADECUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA ZEOLITA HZSM-5**

Tal y como se ha mostrado en el Apartado 4.2.2.2 la zeolita HZSM-5 presenta un comportamiento adecuado (en general mejor que el de otros materiales) para la oligomerización de olefinas ligeras, lo que justifica el gran interés por mejorar aún más si cabe sus propiedades. Con objeto de optimizar su comportamiento y considerando los requerimientos de actividad, selectividad y resistencia a la desactivación, a continuación se ordenan iniciativas de mejora atendiendo al objetivo prioritario de modificar la estructura de los poros y la acidez. Hay que señalar que la mayor parte de las iniciativas tienen como consecuencia la modificación también significativa de alguna de las otras propiedades.

Por otro lado, es importante destacar que la modificación de la estructura porosa puede realizarse para zeolitas con diferente acidez, por lo que las iniciativas de modificación de la estructura porosa y de la acidez si bien son dependientes sus efectos, tienen cada uno un amplio margen de mejora.

#### **4.3.1. Adecuación de la estructura porosa**

La modificación de la estructura porosa de la zeolita HZSM-5 ha recibido menos atención que la adecuación de su acidez, por la mayor dificultad de las técnicas (generalmente poco reproducibles) y de la medida de la estructura porosa resultante. La estrategia de generar una estructura de poros ordenada para diferentes funciones complementarias (estructura jerarquizada), permite que los microporos cumplan su función catalítica, evitando las limitaciones difusionales y el bloqueo por el coque dado que la difusión es favorecida por los mesoporos, en los que se deposita el coque preferentemente, y por los macroporos, que facilitan el acceso y reacción inicial de compuestos de elevado peso molecular (Epelde, 2013). Respecto a la modificación de la estructura porosa de la zeolita HZSM-5, las técnicas más estudiadas para generar mesoporos son los tratamientos post-síntesis de desaluminización y desilicación de su estructura, que se comentan a continuación.

##### **4.3.1.1. Desilicación**

El tratamiento de la zeolita HZSM-5 con soluciones alcalinas resulta eficaz para extraer Si de la estructura cristalina en mayor medida que Al, generándose mesoporosidades secundarias. Este sistema de poro adicional aumenta la superficie externa de los cristales, facilita el acceso de los reactivos voluminosos a los sitios activos, y a su vez, mejora la difusión de los componentes del medio de reacción antes de que se produzca el ensuciamiento de la estructura microporosa (Corma y cols., 2013) Dependiendo de las características de la zeolita de partida (la relación Si/Al y el tamaño de los cristales), el tratamiento básico también puede desaglomerar los cristalitos individuales de los materiales en nanoescala y, en algunos casos, reducir el tamaño del cristal.

Un estudio reciente llevado a cabo por Txoulaki y cols. (2012) corrobora que estos tratamientos no modifican las propiedades del resto de los microporos, ni la fuerza intrínseca de los centros ácidos activos tipo Brønsted. Una consecuencia directa de la mesoporosidad adicional es la reducción de los caminos de difusión intracristalinos y por lo tanto, la fracción de centros ácidos Brønsted situados cerca de la entrada de los poros es mayor en comparación a la de zeolitas no modificadas. Así, analizando los resultados obtenidos, puede ser que este tipo de zeolitas mesoporosas obtenidas por



tratamientos de post-síntesis sean interesantes para la oligomerización de olefinas ligeras.

El NaOH contribuye a la ruptura de los enlaces Si-O-Al (desilicación) y es inerte para los enlaces de las unidades Si-O-Al constituyentes de los centros Brønsted, que son estructuras Si-OH-Al formadas por el enlace de unidades OH a las unidades Si-O-Al (Su y cols., 2003; Holm y cols., 2009). La obtención de una estructura micro-mesoporosa de la zeolita HZSM-5 por tratamiento alcalino y posterior lixiviación con ácido oxálico de los centros aceptores de electrones, no altera la coordinación tetraédrica regular y no genera grupos Si-OH externos, ni especies de Al inestables o externas, los cuales son los principales responsables de las reacciones indeseadas.

Corma y cols. (2013) han estudiado la desilicación con una solución acuosa de NaOH de diferentes concentraciones a diferentes temperaturas, con el objetivo de modificar las propiedades texturales de la zeolita HZSM-5, con una alimentación de propileno. Este tratamiento de desilicación básico presenta un comportamiento catalítico mejorado hacia la selectividad de combustibles de alta calidad (tanto gasolina como diésel) sólo si la acidez se mantiene prácticamente constante. Cuando el tratamiento da lugar a una pérdida de acidez significativa, el incremento de accesibilidad conseguida por la generación de la mesoporosidad adicional frente a la disminución del número de centros activos no compensa.

#### 4.3.1.2. Desaluminización

El método de desaluminización post-síntesis propuesto por Corma y cols. (2013) es el tratamiento de reacción con agentes quelantes tales como el ácido oxálico y se lleva a cabo tras el tratamiento de desilicación. Las muestras fueron tratadas con una solución de ácido oxálico (0.8 M) durante 2 h a 70 °C, para conseguir la desaluminización selectiva de la superficie exterior de la zeolita HZSM-5. Los resultados muestran que la desaluminización tras la desilicación, incrementa la relación Si/Al, no sólo por la desaluminización de la superficie exterior, sino también por el lavado de las especies de aluminio EFAL. Se espera que a raíz de esta modificación, se mejore la calidad del diésel obtenido reduciendo el grado de ramificación de los productos obtenidos. Es importante destacar que mediante este tratamiento se reduce el número de centros Bronsted, como consecuencia de la disminución de los grupos Si-OH-Al.

#### 4.3.2. Adecuación de la acidez

Otro parámetro que influye directamente en la selectividad es la acidez del catalizador. Normalmente, para procesos de oligomerización destinados a la obtención de diésel, se suelen usar zeolitas con acidez media. La reacción de oligomerización se puede llevar a cabo en el interior del poro o en la superficie, fuera de los centros ácidos. Cuando la reacción ocurre en los centros ácidos Bronsted, se consiguen productos lineales poco ramificados y con un número de cetano elevado (características óptimas para el diésel). En cambio, cuando se lleva a cabo fuera de los centros ácidos, se consiguen productos muy ramificados y con un número de cetano bajo. La presencia de centros fuertes Lewis podría iniciar otras reacciones como, polimerización, proceso que produce productos ramificados, aromáticos y coque (Muraza, 2015).

Por esta razón, los factores más importantes en la caracterización de la zeolita HZSM-5 son la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y la concentración de los centros ácidos Bronsted disponibles en el interior de la superficie de los poros de la zeolita. Se están haciendo

muchos esfuerzos, por una parte, para incrementar la densidad de los centros ácidos tipo Bronsted, y por otra, para desactivar los centros activos de la superficie externa de la zeolita HZSM-5 mediante diversos tratamientos. Algunas de estas iniciativas se recogen a continuación.

#### 4.3.2.1. Selección de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis

La acidez y densidad de los centros ácidos de la zeolita HZSM-5 son fuertemente dependientes de su relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , parámetro que tiene una notable incidencia en la actividad y selectividad del catalizador. Esta importancia de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  permite una gran versatilidad en el proceso de oligomerización, siendo la acidez (Bronsted y en menor medida Lewis) la característica crucial para alcanzar una buena selectividad de la fracción diésel. Los valores típicos de Si/Al de las zeolitas usadas en la oligomerización de olefinas varían desde 45 a 150 (Muraza, 2015).

Tal y como se ha comentado anteriormente la selectividad de los productos diésel incrementa al aumentar la densidad de los centros ácidos Bronsted, que a su vez aumenta al disminuir la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ding y cols., 2009). Mlinar y cols (2012) demostraron que la actividad de la zeolita HZSM-5 disminuye al disminuir la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , si bien aumenta la selectividad hacia la dimerización. Valores bajos de la relación Si/Al también tuvieron un efecto positivo en la oligomerización de propileno (Schwarz y cols., 1991).

#### 4.3.2.2. Post-tratamientos

Con el objetivo de maximizar la producción de diésel, existen diversos post-tratamientos aplicables a la zeolita para eliminar los centros ácidos del exterior de la superficie y para ello, se suelen utilizar moléculas grandes, como por ejemplo (Muraza, 2015): ácido oxálico (desaluminización), ácido carboxílico, 2,4,6-collidina, hexametildisilazano (HMDS, desilicación) y 4-metilquinolina. De este modo cuando la superficie externa de la zeolita HZSM-5 está desactivada, la estructura de los productos  $\text{C}_{20+}$  que se obtienen son mayoritariamente alcanos lineales poco ramificados.

#### 4.3.2.3. Incorporación de componentes

Para favorecer la obtención selectiva de diésel o gasolina, la estabilidad del catalizador y en general, para mejorar su comportamiento, se incorporan en la estructura de la zeolita HZSM-5 diferentes componentes. A continuación se comentan algunas iniciativas ordenadas por el elemento incorporado.

- *Modificación con Ni*

Li y cols. (2015) analizaron el efecto de incorporar diferentes contenidos de Ni (0,76-5,05 % en peso) sobre la zeolita HZSM-5 en la oligomerización de propileno. Al aumentar la cantidad de níquel incorporada al catalizador se modifica levemente su estructura y disminuyen la superficie específica así como el volumen de microporos del catalizador debido al bloqueo parcial de los microcanales. Sin embargo aumenta el número de centros ácidos existentes, como la fuerza de los mismos, comprobándose que el níquel acidifica fuertemente el catalizador. Por lo tanto, se favorece la formación de hidrocarburos lineales con un peso molecular superior, incrementando así la selectividad de la fracción diésel.

En la Tabla 11, se muestran los resultados obtenidos atendiendo a distintos índices de reacción (conversión, selectividad y distribución de átomos de carbono) para el catalizador sin modificar y modificado con diferentes contenidos de Ni. De entre los catalizadores estudiados el catalizador 2.21Ni/HZSM-5 muestra una alta estabilidad en la oligomerización del propileno, con una conversión de propileno aproximadamente del 70% y una selectividad de diésel del 79%.

**Tabla 11.** Resultados catalíticos obtenidos por Li y cols. (2015) en la oligomerización de propileno sobre catalizadores basados en zeolitas HZSM-5 sin modificar y modificadas con diferentes contenidos de Ni.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)		Distribución de átomos de carbono (%)				
		Nafta	Diésel	C6	C9	C12	C15	C18
HZSM-5	77,7	32,02	67,97	10,67	36,51	37,41	11,86	3,53
0,76Ni/HZSM-5	65,7	21,10	78,90	5,49	31,27	38,33	19,37	5,53
2,21Ni/HZSM-5	75,4	21,18	78,88	5,16	30,93	36,84	20,82	6,25
3,58Ni/HZSM-5	75,8	19,41	80,59	4,54	30,42	37,47	20,73	6,84
5,05Ni/HZSM-5	79,6	18,57	81,51	4,33	33,71	36,09	19,5	6,38

- *Modificación con Zr*

En el estudio realizado por Li y Jiang (2013) sobre la oligomerización del propileno utilizando zeolitas HZSM-5 modificadas con diferentes cantidades de Zr, obtuvieron el proceso oligomerización óptima con el catalizador 0,57Zr/HZSM-5, operando con las siguientes condiciones: T=260 °C, P=4 MPa, WHSV=1h<sup>-1</sup>. El rendimiento y la selectividad hacia diésel obtenida es del 87,65% y 61,28%, respectivamente. La incorporación parcial de Zr en la zeolita hace que se logre un catalizador con acidez moderada y tamaño de poro medio, lo que conduce a la mejora de las propiedades catalíticas de Zr-ZSM-5 en la reacción de oligomerización de propileno.

En la Tabla 12 se muestran las características físico-químicas de las zeolitas modificadas con Zr. Tal y como se puede observar, la cristalinidad relativa es menor cuando las cantidades del Zr agregado son mayores. Este efecto es debido a que el exceso de Zr no puede formar enlaces con el silicio, y como resultado, la cristalinidad relativa disminuye. A su vez, la incorporación de Zr también causa una pequeña disminución en el volumen de poros y en la superficie específica de BET.

**Tabla 12.** Propiedades de los catalizadores basados en zeolitas HZSM-5 modificados con diferentes contenidos de Zr (Li y Jiang, 2013).

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cristalinidad relativa (%)	Diametro del poro medio, μm	Conversión (%)	Selectividad Diesel (%)
0,38Zr/HZSM-5	315.6	93	5,0	79	52
0,57Zr/HZSM-5	314	100	5,1	88	61
0,94Zr/HZSM-5	351	98	4,8	91	58
1,12Zr/HZSM-5	362.9	98	4,7	85	54

En cuanto a la acidez de los catalizadores, a medida que se incrementa la cantidad de Zr agregada al catalizador, disminuyen la acidez y el número de centros ácidos fuertes, mientras que el número de centros débiles se mantiene constante. De tal manera que la zeolita Zr-ZSM-5 contiene menos centros ácidos fuertes de Bronsted pero más centros ácidos débiles de Lewis que la zeolita ZSM-5 no modificada, característica que no favorece la oligomerización de olefinas ligeras y que puede dar paso a las reacciones de craqueo. Para que la oligomerización ocurra con facilidad es necesario que la zeolita se caracterice por tener centros ácidos fuertes de Bronsted. Razón por la que, para obtener combustible diésel, se optará por zeolitas con acidez media.

Las condiciones de reacción determinan la composición de los productos, y para obtener hidrocarburos más pesados, es necesario un catalizador con una actividad elevada en las reacciones de polimerización y actividad baja en reacciones de craqueo. En la Tabla 13 se resumen los resultados obtenidos con la zeolita 0,94Zr/HZSM-5 en diferentes condiciones de operación.

**Tabla 13.** Resultados obtenidos en la oligomerización de propileno sobre la zeolita 0,94Zr/HZSM-5 a diferentes condiciones de operación (Li y Jiang, 2013).

T (°C)	P (MPa)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Índices de reacción	
			Conversión (%)	Selectividad diésel (%)
220	4	1	59	68
240			68	65
260			87	55
280			90	48
260	2	1	67	44
	3		76	60
	4		88	59
	5		83	57
260	4	1	88	61
		2	77	49
		3	75	46
		4	73	43

Tal y como se puede comprobar en la Tabla 13, las condiciones óptimas para la oligomerización de propileno sobre el catalizador 0.94Zr-ZSM-5 son las siguientes: temperatura, 260 °C; presión 4 MPa y velocidad espacial 1 h<sup>-1</sup>, obteniendo el valor máximo de conversión de 88% y selectividad de diésel de 61%.

- *Modificación con Fe*

Kresnawahjuesa y cols (2002) estudiaron las propiedades de adsorción de varios hidrocarburos en la oligomerización de propileno y 1-buteno sobre zeolitas HZSM-5, H-[Al]-ZSM-5 y H-[Fe]-ZSM-5. La modificación H-[Al]-ZSM-5, es la forma ácida del tamiz molecular que tiene la estructura MFI. Es una buena opción para estudiar los aspectos fundamentales de la acidez en sólidos debido a que los centros ácidos de

Brønsted en este material parecen ser catalíticamente equivalentes, con una concentración igual a la concentración de EFAL.

Los resultados indican que los centros ácidos de Brønsted asociados a la estructura de Fe (a la zeolita libre de aluminio H-[Fe]ZSM-5) son catalíticamente activos para la oligomerización de olefinas, pero los centros son mucho menos activos que los de la zeolita H-[Al]ZSM-5 y no catalizan bien las reacciones de transferencia de hidruros. Debido a esta diferencia, la zeolita H-[Fe]ZSM-5 parece mostrar una tendencia mucho menor a la formación de coque durante las reacciones de olefinas, teniendo una actividad mayor que la del

En la bibliografía sugieren el uso de estos materiales para las reacciones que requieran alta selectividad.

- *Otros metales*

La mayoría de los metales incorporados pertenecen al grupo IA y IIA de la tabla periódica. Ding y cols. (2010), investigaron la oligomerización del etileno sobre la zeolita H-ZSM5 modificada con Mg, Sr, Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Ga, La y Ce, y comprobaron que la adición de un metal al catalizador puede disminuir la conversión de la corriente olefínica pero promueve la oligomerización hacia fracciones superiores a C<sub>5</sub>, aumentando la tasa de deshidrogenación de las parafinas para formar olefinas y la deshidrogenación de naftenos para formar hidrocarburos aromáticos, aumentando así la selectividad hacia el gasóleo. Entre las incorporaciones de metal mencionadas anteriormente, cabe destacar los catalizadores heterogéneos modificados con níquel, metal que favorece la formación de oligómeros lineales con fracciones de peso molecular elevadas (Li y cols., 2015).

#### **4.4. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN**

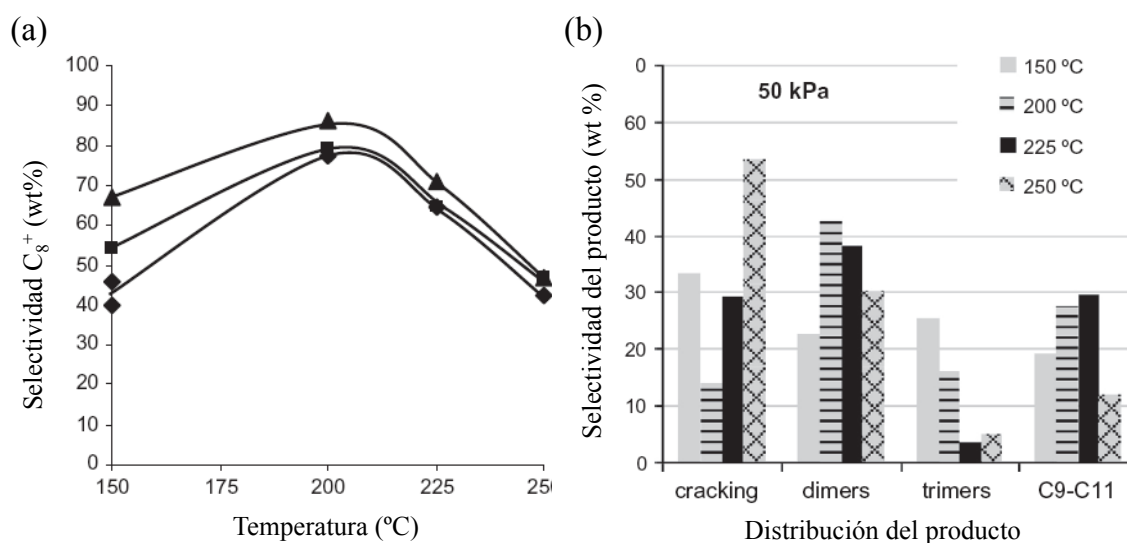
##### **4.4.1. Temperatura y presión**

La oligomerización es una reacción altamente exotérmica, en la que se liberan 1046-1381 J/g de olefina reaccionada. Esta abundante liberación de calor dificulta mantener un perfil de temperaturas isoterma en el reactor y por lo tanto, en estudios experimentales se suele considerar una media de la temperatura del reactor. Es por ello que resulta necesario el diseño de estrategias para eliminar el calor destacando las siguientes (Muraza, 2015): (i) dilución de la alimentación olefínica, (ii) instalación de un intercambiador de calor entre dos lechos consecutivos y/o (iii) eliminación del calor a través de la pared del reactor. Tal y como se recoge en el Apartado 2, entre los diferentes tipos de reactores que se han estudiado, destaca el reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado y el reactor de lecho en movimiento.

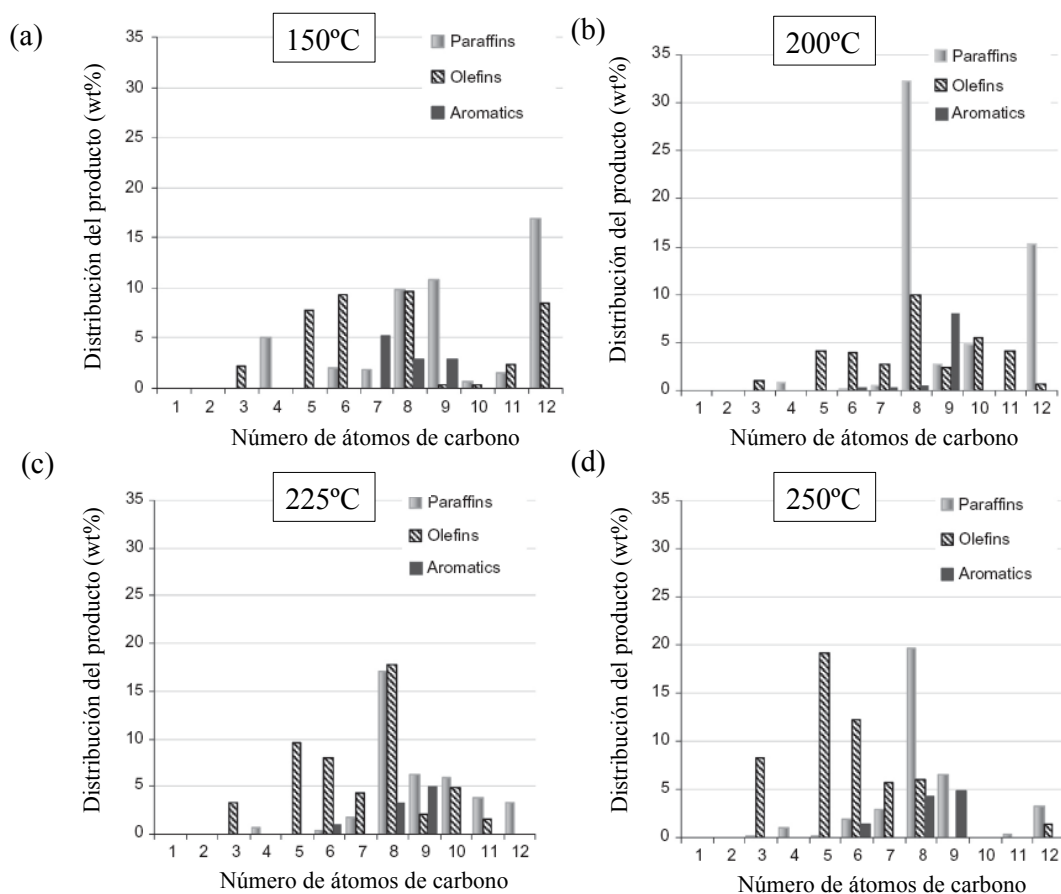
Desde un punto de vista termodinámico al tratarse de una reacción exotérmica y dado que tiene lugar una notable reducción de moles, para favorecer la selectividad de la fracción diésel se requieren bajas temperaturas (por debajo de 300 °C, normalmente 200-220 °C) y altas presiones (30-50 bar). Si la temperatura es alta (sobre 300 °C), se consiguen cadenas con mayor grado de ramificación. En cambio, la selectividad de la gasolina se ve favorecida a presiones bajas (presión atmosférica) y a temperatura elevada, donde predominan los hidrocarburos aromáticos y de cadena corta (Muraza, 2015).

Sin embargo desde un punto de vista cinético, la temperatura debería de ser lo suficientemente alta como para obtener una adecuada velocidad de reacción. Según Tabak y cols. (1986b), se observan dos efectos relativos a la temperatura; en condiciones moderadas un aumento de la temperatura favorece la velocidad de polimerización y conlleva un aumento del peso molecular medio de los productos, mientras que pasado un máximo, un aumento de la temperatura conlleva una disminución de los productos superiores, debido a las reacciones de craqueo que son favorecidas a altas temperaturas. Este doble efecto de la temperatura se visualiza en la Figura 11a donde se recogen los resultados del efecto de la temperatura sobre la selectividad de la agrupación  $C_{8+}$  en un estudio llevado a cabo por Coelho y cols. (2013) en la oligomerización de 1-buteno sobre zeolita HZSM-5 a presión atmosférica. Se observa que la máxima selectividad de  $C_{8+}$  es del 86% (en peso) a 200 °C y una presión parcial de 50 kPa.

En la Figura 11b se observa el efecto de la temperatura sobre la selectividad de los distintos productos. Se concluye una clara tendencia (exceptuando la temperatura de 150 °C) donde la selectividad de los hidrocarburos ligeros,  $C_3-C_7$  ( $S_{\text{craqueo}}$ ) aumenta con la temperatura mientras que los dímeros (hidrocarburos  $C_8$ ) y trímeros (hidrocarburos  $C_{12}$ ) y la selectividad de la fracción  $C_9-C_{11}$  disminuyen con la temperatura. El aumento de los hidrocarburos ligeros con la temperatura se explica por el craqueo de los productos de mayor peso molecular que habían sido previamente formados mediante las reacciones de oligomerización (que se favorecen a bajas temperaturas). Por lo tanto a 200 °C predomina la oligomerización de olefinas mientras que para temperaturas superiores se favorecen las reacciones de craqueo.



**Figura 11.** Efecto de la temperatura y de la presión parcial (▲, 50 kPa; ■, 25 kPa; ◆, 12,5 kPa) en la selectividad de la fracción  $C_{8+}$  (a) y en la distribución de productos en la transformación de 1-buteno sobre zeolita HZSM-5 (b) (adaptada de Coelho y cols., 2013).



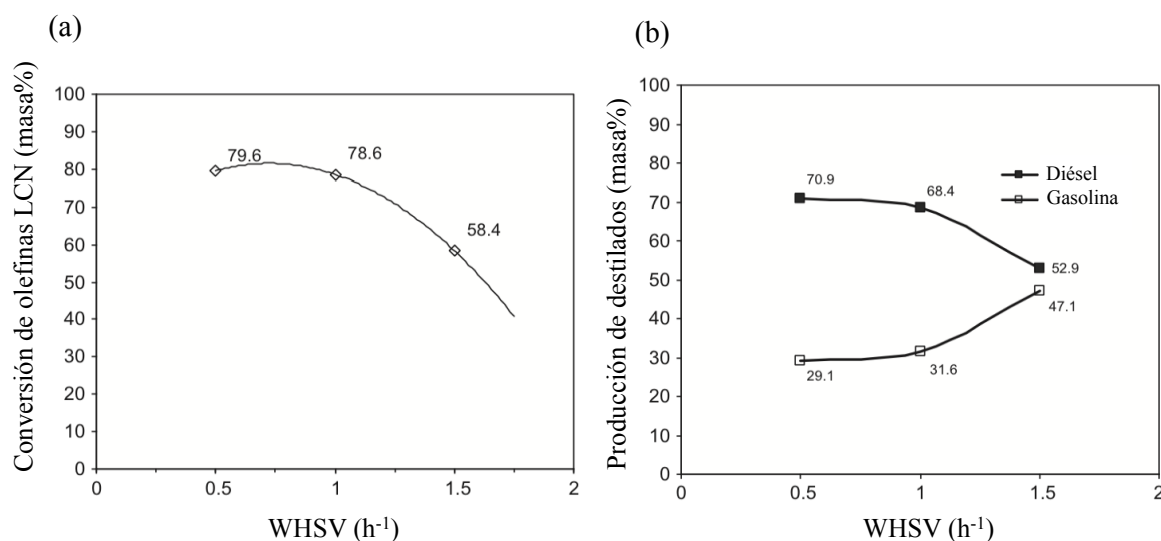
**Figura 12.** Distribución de productos obtenida en la transformación de 1-buteno para diferentes de temperaturas de reacción sobre un catalizador de HZSM-5, 50 kPa (adaptada de Coelho y cols., 2013).

En la Figura 12, se observa la distribución de productos obtenida para diferentes temperaturas estudiadas por Coelho y cols. (2013), donde los productos han sido clasificados según el número de átomos de carbono y su naturaleza (parafinas, olefinas y aromáticos). Bajo las condiciones de operación estudiadas la mayor parte de los productos gaseosos (superior al 80%) fueron parafinas y olefinas correspondientes a fracciones entre  $C_3$  y  $C_{12}$ . El 20% de los productos restantes fueron aromáticos (principalmente benceno, xileno, etilbenceno, tolueno y aromáticos  $C_9$ ) formados por la deshidrociclación de las olefinas. En la Figura 12 nuevamente se pone de manifiesto que un aumento de temperatura favorece las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno (que dan lugar a las parafinas), craqueo (para formar parafinas y olefinas más ligeras) y aromatización. Estacar también la ausencia de los productos  $C_1$  y  $C_2$  (correspondientes a metano y etano/etileno, respectivamente) debido a que el mecanismo de craqueo protolítico es insignificante bajo estas condiciones de operación.

Por lo tanto, en vista de estos resultados se debe alcanzar un compromiso entre temperatura y presión, así como en el diseño del catalizador (concentración, fuerza ácida y naturaleza de los centros) para equilibrar las reacciones simultáneas de craqueo y oligomerización con objeto de maximizar el rendimiento de los destilados medios.

#### 4.4.2. Velocidad espacial

La velocidad espacial (del inglés, *Weight Hourly Space Velocity*, WHSV) juega un papel crucial en la composición de los productos obtenidos en la oligomerización. En un estudio llevado a cabo por Bellusi y cols. (2012) en la oligomerización de olefinas provenientes de LCN sobre catalizadores de zeolitas HZSM-5 para valores de WHSV entre 0,1 y 50 h<sup>-1</sup>, demostraron que la conversión de olefinas disminuye significativamente cuando se aumenta la velocidad espacial por encima de 1 h<sup>-1</sup> (Figura 13a). En la Figura 13b se muestra el efecto de la velocidad espacial en el rendimiento de los destilados medios y de la gasolina. Ambos rendimientos tienen efectos contrapuestos si bien el cambio más notable se produce por encima de 1 h<sup>-1</sup>. Para elevados tiempos de contacto se alcanza el equilibrio, donde la velocidad de las reacciones de oligomerización y craqueo tienden a un mismo valor.



**Figura 13.** Efecto de la velocidad espacial sobre: (a) la conversión de olefinas provenientes de LCN; y (b) sobre el rendimiento de gasolina y diésel (resultados obtenidos por Bellussi y cols., 2012).

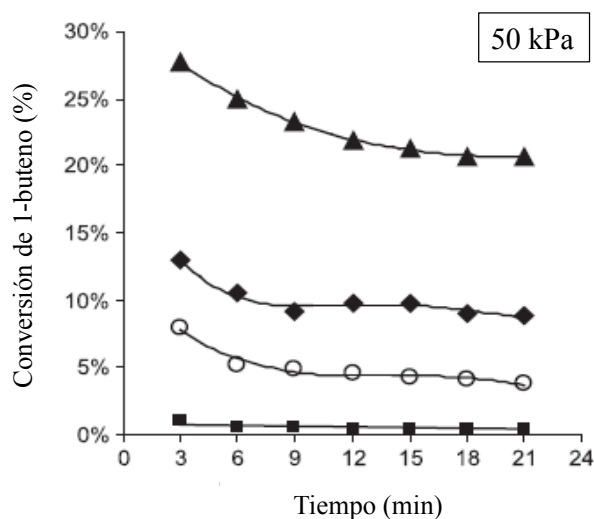
#### 4.4.3. Desactivación

La desactivación es uno de los mayores retos en la oligomerización de olefinas. Entre las causas de la desactivación del catalizador se encuentran preferiblemente la deposición de coque (ensuciamiento) y el envenenamiento por compuestos de azufre o nitrógeno presentes en las alimentaciones disponibles en las refinerías. El envenenamiento puede prevenirse mediante la instalación de una unidad de hidrotratamiento donde se elimine el azufre y el nitrógeno de la alimentación. Sin embargo, prevenir o disminuir la deposición de coque resulta más complejo.

En la Figura 14 se muestra la evolución de la conversión de 1-buteno con el tiempo de reacción para las diferentes temperaturas estudiadas por Coelho y cols. (2013). Se observa que la conversión de 1-buteno aumenta notablemente con la temperatura. Es interesante resaltar que aunque la desactivación ocurre desde los primeros minutos de la reacción, el catalizador tiende a un estado estacionario de actividad después de un periodo inicial de desactivación. Por lo tanto, la utilización de un catalizador parcialmente desactivado garantiza una elevada estabilidad del catalizador. Industrialmente en el proceso MOGD llevado a cabo sobre zeolitas HZSM-5, se dispone



de tres reactores de lecho fijo en serie. El primer reactor contiene el catalizador más desactivado mientras que el tercer reactor contiene el catalizador menos desactivado. Esta configuración de los reactores pone de manifiesto el importante efecto de la desactivación en el proceso de oligomerización.



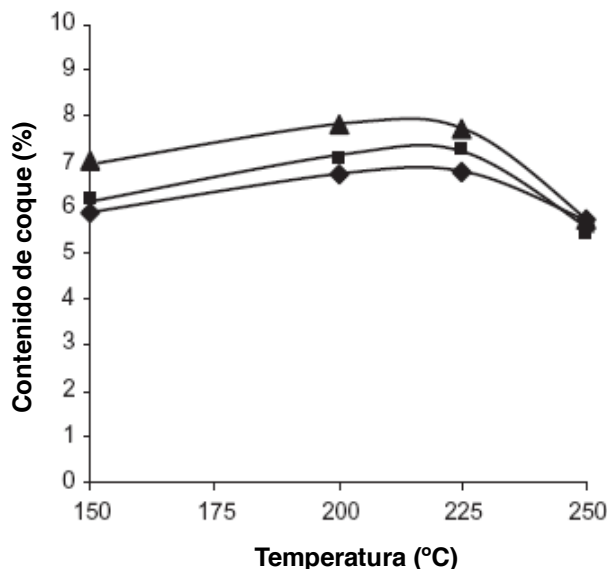
**Figura 14.** Evolución de la conversión de 1-buteno con el tiempo de reacción, para diferentes temperaturas: ▲ 250 °C, ◆ 225 °C, ○ 200 °C, ■ 150 °C con presión de 50 kPa (resultados obtenidos por Coelho y cols., 2013).

El contenido de coque depositado sobre las zeolitas aumenta con la presión parcial (Figura 15). Sin embargo, el efecto de la temperatura es más complicado de explicar. El contenido de coque aumenta con la temperatura hasta 225 °C, mientras que para temperaturas superiores los contenidos de coque son menores. La desactivación del catalizador a bajas temperaturas puede deberse a la formación de oligómeros más pesados que no se evaporan, mientras que a elevadas temperaturas estos oligómeros pueden evaporarse o craquearse para dar lugar a hidrocarburos más ligeros que pueden difundirse más fácilmente a través de los poros del catalizador, reduciendo la deposición de coque.

Para explicar el hecho de que la desactivación del catalizador disminuye o permanece prácticamente constante a medida que aumenta el contenido de coque puede explicarse por los diferentes mecanismos de desactivación, los cuales se dividen en dos tipos (Muraza, 2015): (1) deposición del coque en los centros activos (Lewis o Brönsted), y (2) deposición de coque en la boca de los poros (bloqueo de poros). En el primer caso una molécula de coque bloquea un centro activo, mientras que en el segundo caso una molécula de coque bloquea el acceso a los reactivos, por lo que bloquea más de un centro activo (Coelho y cols., 2013). Por tanto, el efecto de la desactivación es mucho mayor en el caso del bloqueo de los poros. Ambos mecanismos de desactivación pueden ocurrir simultáneamente si bien uno de los dos suele ser predominante.

También se ha demostrado que los disolventes de hidrocarburos pueden estabilizar el proceso catalítico ya que los oligómeros pesados y los precursores de coque pueden ser desorbidos de los poros del catalizador, por su elevada solubilidad en los disolventes. De esta manera, la actividad catalítica y la estabilidad dependerán del estado físico de los disolventes. Las moléculas de disolvente con un volumen menor que los poros del

catalizador ayuda a eliminar los productos que tengan un peso molecular similar al de los poros del catalizador (Meister y cols., 2000).



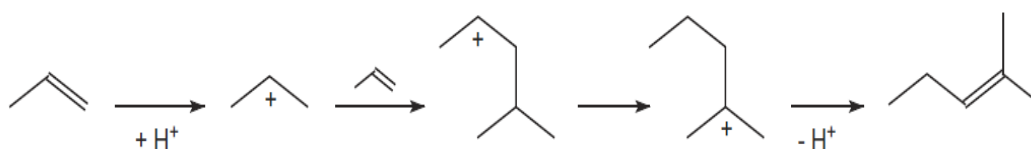
**Figura 15.** Efecto de la temperatura sobre la deposición de coque en la transformación de 1-buteno sobre zeolitas HZSM-5 a diferentes presiones parciales: ▲ 50 kPa, ■ 25 kPa, ◆ 12,5 kPa.

Una de las medidas más estudiadas para paliar la desactivación consiste en la disminución del tamaño de cristal del catalizador. De esta manera, dado que el tiempo de residencia de las olefinas en el interior de los canales cristalinos de la zeolita limita las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, y por tanto la formación de aromáticos y parafinas, así como el crecimiento de los precursores de coque, cuyo flujo hacia el exterior de los microporos es favorecido por la menor limitación difusional (Firoozi y cols., 2009). Autores como Coelho y cols. (2013) corroboran este efecto en estudios llevados a cabo alimentando propileno y 1-buteno, respectivamente.

## 5. MECANISMOS DE REACCIÓN Y MODELADO CINÉTICO

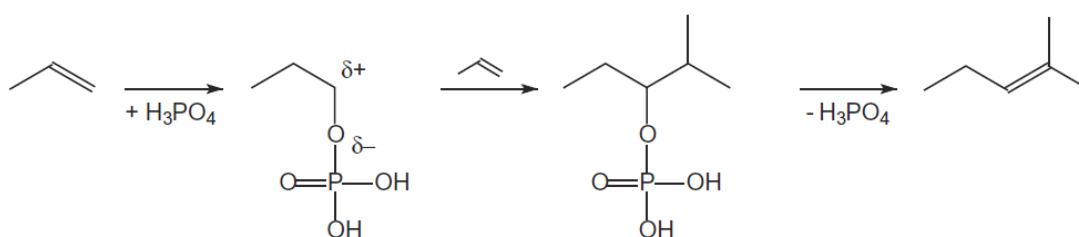
A continuación se describen algunos de los modelos propuestos en la bibliografía para la oligomerización de olefinas ligeras sobre varios de los catalizadores estudiados en el Apartado 4, que servirán de antecedentes para abordar el modelado cinético del proceso. Se cuenta con una información reducida en la bibliografía donde los modelos propuestos para reacciones relacionadas con la oligomerización de olefinas tienen poca base experimental y no consideran la desactivación del catalizador.

Es importante destacar que el tipo de catalizador utilizado tiene un efecto muy significativo en el mecanismo de reacción. En la mayoría de los catalizadores ácidos sólidos (por ejemplo, zeolitas y resinas ácidas), el primer paso es la formación de un ión alquil-carbenio secundario por protonación del alqueno en un centro ácido Brønsted. El siguiente paso es la isomerización o la adición de una segunda molécula de alqueno. El intermedio formado se puede desprotonar y reorganizar a una estructura más estable. La posible reordenación del producto adsorbido se describe en el clásico mecanismo carbocatiónico de Whitmore (Figura 16) (De Klerk y Furimsky, 2010).



**Figura 16.** Mecanismo carbocatiónico de Whitmore

Para algunos catalizadores, como el catalizador SPA, durante la adsorción de un alqueno se forma un éster de ácido fosfórico (producto intermedio) y la estabilidad de este estado intermedio y/o de transición influye en los reordenamientos y en la adición de un segundo alqueno (Figura 17).



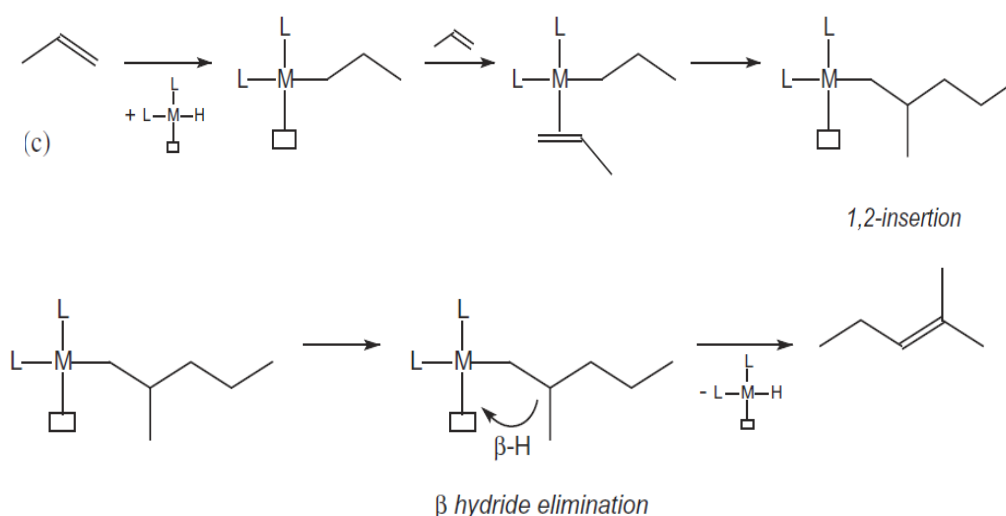
**Figura 17.** Mecanismo de formación de éster (catalizador SPA).

Debido a la interacción entre el ácido fosfórico y las olefinas, la reactividad de las olefinas no sólo se determina por la estabilidad del carbocatión, sino también por la estabilidad del éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, analizando independientemente las diferentes corrientes, el etileno requiere una elevada temperatura de oligomerización porque el éster que se forma es térmicamente estable a 200 °C. Ocurre lo mismo con el propileno, ya que forma un éster térmicamente estable a 125 °C. En cambio, en el caso del n-buteno, aunque no estén aún bien definidos los umbrales de la estabilidad de los ésteres formados, se cree que no son muy estables y a raíz de esto, la reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente (De Klerk y Furimsky, 2010).

La reactividad de las olefinas lineales parece ser un equilibrio entre la fuerza del éster de ácido fosfórico que se está formando y el periodo de tiempo durante el cual la olefina

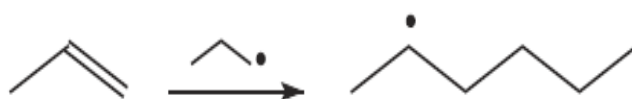
interactúa con el ácido antes de que ocurra la desorción. Si el alqueno forma un éster demasiado fuerte con el ácido fosfórico, el éster es demasiado estable para reaccionar con otro alqueno. En cambio, si la interacción es demasiado débil, el periodo de tiempo de interacción entre las olefinas y el ácido fosfórico es tan corto que hay poca probabilidad de que interactúe con otro alqueno mientras esté siendo polarizado. El tiempo de polarización del alqueno viene definido por los siguientes parámetros: la fuerza del éster y la estabilidad del componente intermedio polarizado (que se espera que aumente en el mismo orden que la del carbocatión) (Calemma y cols., 2010). Se espera que un hidrocarburo ramificado sea más reactivo que uno lineal de la misma longitud de cadenas de carbonos, ya que los carbonos terciarios son compuestos intermedios polarizados más estables.

La oligomerización también puede llevarse a cabo por inserción 1,2 y la eliminación de  $\beta$ -hídrido, como ocurre en la catálisis organometálica (Figura 18).



**Figura 18.** Mecanismo de inserción 1,2 y eliminación de  $\beta$ -hídrido.

La oligomerización también puede ocurrir por propagación de radicales, mediante una reacción no catalítica con adición de radicales libres (Figura 19).

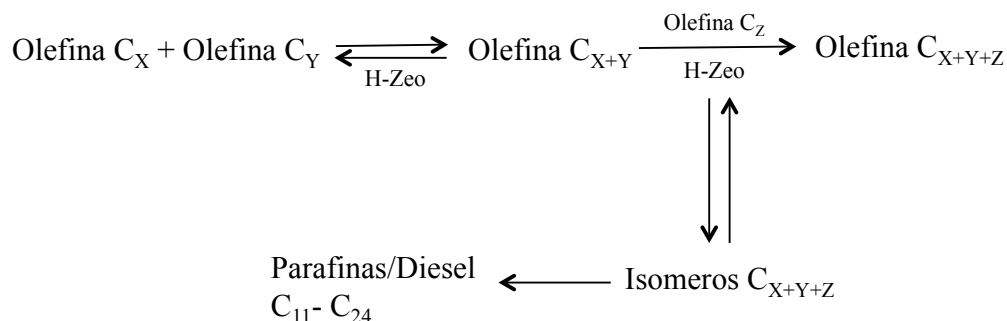


**Figura 19.** Mecanismo de propagación de radicales libres.

Estos dos últimos mecanismos descritos en las Figuras 18 y 19 son muy frecuentes en la polimerización.

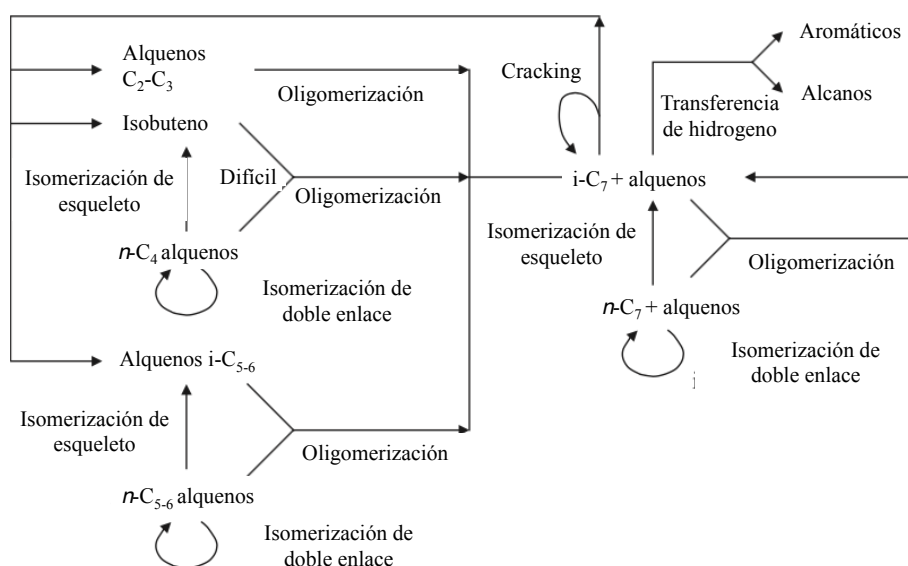
Cuando la oligomerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, para la producción de diésel se necesita lo siguiente (Muraza, 2015): (i) iones carbenio; (ii) impedimento estérico para controlar los productos; y (iii) suprimir la isomerización. El grado de ramificación de los oligómeros obtenidos (isolefinas) es proporcional al tamaño de los poros del catalizador. En los catalizadores macroporosos, debido a la ausencia de limitaciones estéricas se forma un producto altamente ramificado. En el caso de zeolitas microporosas, la ramificación dependerá del diámetro

de los canales. Por ejemplo, con zeolitas de poro medio, tales como la zeolita ZSM-5, se limita la ramificación del producto (Tabak y cols., 1986a), gracias a su selectividad forma. Muraza (2015) propone un mecanismo simplificado para la oligomerización a partir de n-propileno y n-butenos sobre zeolitas descrito en la Figura 20.



**Figura 20.** Mecanismo de oligomerización propuesto por Muraza (2015).

En la Figura 21, se muestran las diferentes reacciones que pueden tener lugar sobre catalizadores ácidos. La importancia de éstas es relativa y depende de las condiciones de operación. Por un lado, existen reacciones de catálisis ácida monomoleculares como la isomerización de doble enlace, isomerización esquelética y el craqueo; y por otro, reacciones bimoleculares, como la oligomerización (De Klerk, 2008). Las reacciones de transferencia de hidrógeno no suelen ser contempladas en los procesos de oligomerización, ya que están generalmente asociadas con la conversión a alta temperatura, siendo la formación de aromáticos significativa sólo a temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, en condiciones estándares de oligomerización estas reacciones pueden tener lugar y deberían ser incluidas en el mecanismo de reacción. En la Figura 21, se contemplan reacciones de transferencia de hidrógeno sobre compuestos C<sub>7</sub> o superiores, ya que los compuestos aromáticos se forman principalmente a partir de compuestos pesados. Estos autores no contemplan la aromatización de los hexenos, porque implicaría la formación de un carbocatión primario, siendo una etapa de reacción indeseada.

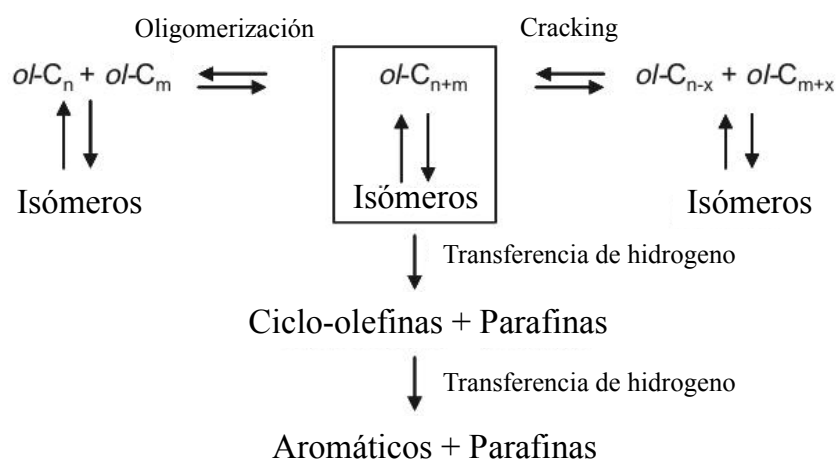


**Figura 21.** Mecanismo de reacción para la oligomerización de alquenos sobre catalizadores ácidos (adaptado de De Klerk y Furimsky, 2010)

Durante la oligomerización, uno de los mayores retos es evitar las reacciones de craqueo. En el caso de olefinas ligeras, ambas reacciones (oligomerización y craqueo) ocurren en serie, y en condiciones de misma temperatura y presión la selectividad del craqueo podría incrementarse a medida que la velocidad espacial se reduce. En cambio, en el caso de las olefinas pesadas ( $C_7$  o superiores), la oligomerización y el craqueo son reacciones paralelas. Los alquenos ramificados pueden formar carbocationes terciarios, que son más estables y por lo tanto se forman a una velocidad más alta que la protonación de alquenos lineales para producir carbocationes secundarios. Los productos obtenidos por oligomerización a partir de alquenos lineales y ramificados son en su mayoría ramificados. Por tanto, la tendencia de craqueo se incrementa no sólo debido al aumento de la longitud de la cadena, sino también por la ramificación que se introduce en el producto (Keogh y Davis, 2003).

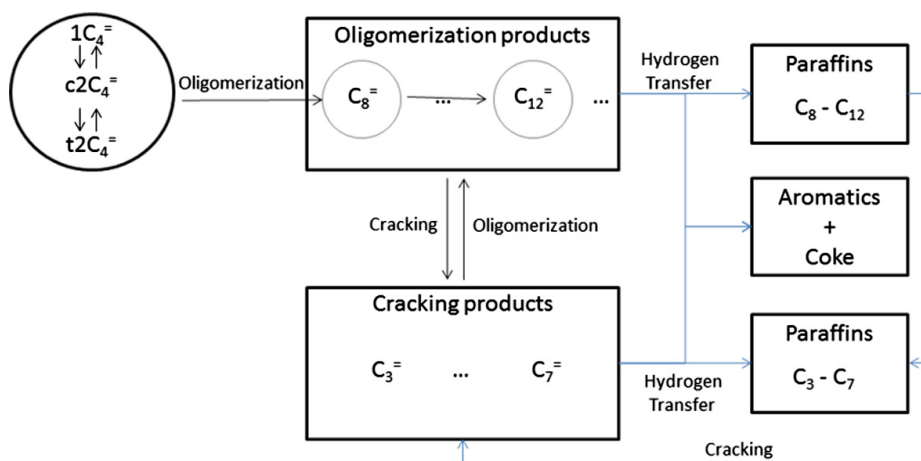
Respecto a la isomerización esqueletal, los alquenos  $C_5$  y superiores pueden reaccionar en centros ácidos más débiles que los que se necesitan en oligomerización o craqueo, y por tanto, los catalizadores empleados en la oligomerización pueden servir también para la isomerización esqueletal. Esto es un factor muy importante a la hora de convertir los alquenos  $C_5$ - $C_6$ , ya que los centros ácidos más débiles podrán ser utilizados para la isomerización esqueletal, aumentando así la tasa de oligomerización en los centros ácidos más fuertes, pero sin aumentar el craqueo.

Bellusi y cols. (2012) propusieron un esquema de reacción simple que se muestra en la Figura 22. Inicialmente el monómero de la olefina  $C_nH_{2n}$  se oligomeriza para dar lugar a oligómeros de mayor peso molecular tales como  $C_{2n}H_{4n}$ ,  $C_{3n}H_{6n}$ ,  $C_{4n}H_{8n}$ , etc. Estos oligómeros pueden experimentar la isomerización esqueletal, inter-oligomerización (reacciones entre oligómeros) y craqueo via el mecanismo de escisión  $\beta$  formando una mezcla de oligómeros olefínicos que no son múltiplos de sus correspondientes monómeros. Estas olefinas pueden oligomerizarse entre ellas o con los oligómeros primarios y distribuir al azar la distribución del peso molecular. Dependiendo de las condiciones de operación (principalmente la temperatura) y de la naturaleza y concentración de los centros ácidos del catalizador utilizado, pueden ocurrir en menor medida reacciones secundarias tales como la formación de coque y la transferencia de hidrógeno, para formar parafinas, ciclo-olefinas y mono- y poli-aromáticos.



**Figura 22.** Esquema de reacción simplificado para la oligomerización propuesto por Bellusi y cols. (2012).

Coelho y cols. (2013) proponen un esquema de reacción simplificado similar al propuesto por Bellussi y cols. (2012), para la oligomerización de 1-buteno sobre catalizadores basados en zeolitas HZSM-5 (Figura 23). El reactante 1-buteno se transforma rápidamente en sus isómeros lineales, cis- y trans-buteno, por lo que realmente se estudia la transformación del conjunto de n-butenos. La reacción comienza con la dimerización de dos moléculas para formar un dímero que posteriormente reaccionará con otros monómeros para producir oligómeros superiores, o craqueará dando lugar a productos más ligeros.



**Figura 23.** Mecanismo de reacción propuesto por Coelho y cols. (2013) para la oligomerización de 1-buteno.

La actividad global del proceso dependerá de la capacidad del catalizador para producir el primer dímero. Esta reacción es bimolecular por lo que se favorece a altas presiones, y es a su vez exotérmica, por lo que el desplazamiento del equilibrio hacia los productos se favorece a bajas temperaturas. En cambio, las reacciones secundarias tales como el craqueo y las reacciones de transferencia de hidrógeno se favorecen a altas temperaturas. Por lo tanto, la dificultad de este proceso reside en llevar a cabo la reacción a la mayor velocidad posible, para ello siendo necesario establecer un compromiso adecuado entre la temperatura (la más alta posible para favorecer la cinética) y una alta selectividad de los oligómeros superiores (favorecida a baja temperatura).

## 6. CONCLUSIONES

Atendiendo a los resultados mostrados en los apartados anteriores, se han establecido las siguientes Conclusiones, por su contribución al conocimiento y por su interés para el trabajo futuro.

### 1. Sobre los diferentes procesos para la obtención de combustibles comercializados en el mercado

- Las refinerías europeas tendrán que hacer frente, por un lado, a los importantes cambios en la demanda de los combustibles, incrementando la producción de diésel y por otro, debido a la conciencia medioambiental que se está adquiriendo, tendrán que mejorar la calidad del combustible adaptándose a las cada vez más estrictas especificaciones. En este sentido, el proceso de oligomerización de olefinas (obtenidas a través de fuentes sostenibles) se presenta como una alternativa muy viable, ya que el diésel obtenido está exento de azufre, heteroátomos y aromáticos.
- La mayoría de los procesos que existen a día de hoy en el mercado están dirigidos a la producción de gasolina, siendo CatPoly el proceso industrial de oligomerización de olefinas ligeras con mayor implantación. La gasolina que se consigue es de alta calidad, pero debido a las desventajas que ofrece su catalizador SPA, se han comercializado diferentes procesos para intentar sustituirlo, con diferentes catalizadores y adaptándose a diferentes alimentaciones olefinicas.
- Se ha comprobado que el proceso MOGD, sobre catalizador de zeolita HZSM-5, es el proceso más versátil que hay en el mercado. Cambiando las condiciones de operación (temperatura y presión), se puede variar el proceso y adecuarlo para la obtención de diésel o gasolina.

### 2. Sobre los diferentes catalizadores para la oligomerización de olefinas ligeras

- La oligomerización de olefinas sobre el catalizador SPA es el proceso de catálisis homogénea por excelencia con mayor trayectoria histórica, siendo un buen catalizador para la producción de gasolina y jet fuel de alta calidad. Se han realizado modificaciones en las condiciones de operación y en la naturaleza del catalizador para intentar adaptar el proceso a la producción de diésel, pero a día de hoy existen catalizadores mucho más completos que no presentan tantos inconvenientes. Asimismo, se han realizado muchos esfuerzos para sustituir el catalizador SPA, ya que supone un residuo medioambientalmente peligroso.
- También se han realizado muchos avances en el área de catálisis homogénea, pero desde el punto de vista práctico, la falta de manejabilidad hace que industrialmente sea preferible operar con catalizadores heterogéneos. Comparando las zeolitas con los catalizadores homogéneos, estas tienen la ventaja de ser regenerables y estables sobre un amplio rango de temperaturas, siendo capaces de procesar corrientes compuestas por mezclas olefinicas. También tienen la capacidad de controlar la distribución y la selectividad de productos gracias a la selectividad de forma y a la selección de las condiciones de proceso.
- Para la producción selectiva del diésel, destacan las zeolitas de poro medio (de 10 anillos), ya que eliminan la cantidad de productos ramificados y aumentan el



número de cetano. Además, se logran eliminar las reacciones secundarias de craqueo. Algunas de las zeolitas más estudiadas en bibliografía han sido MCM-41, ZSM-22, SBA-15, entre otras.

- La zeolita HZSM-5 es la candidata más prometedora para la producción de diésel. Se caracteriza por su selectividad de forma y por sus buenas propiedades ácidas. Las diferentes alternativas para modificar la acidez de la zeolita HZSM-5 (selección de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) resultan eficaces para incrementar la densidad de los centros ácidos tipo Bronsted, aumentando a su vez la cantidad de estos y disminuyendo la cantidad de los centros Lewis. Los tratamientos post-síntesis para generar mesoporos como la desilicación básica seguida de la desaluminización selectiva con ácido oxálico de la zeolita HZSM-5 muestran una mejora considerable en la actividad y en el tiempo de vida del catalizador para la oligomerización de olefinas ligeras.
- La adición de metales incrementa la actividad y la selectividad hacia diésel, debido en mayor medida a la adecuación de la acidez de la zeolita y por consiguiente, al ajuste de la distribución de productos. Sobre las zeolitas modificadas, cabe destacar las modificaciones llevadas a cabo con 1-2% de Ni, que favorecen la producción de diesel mostrando una elevada estabilidad para la oligomerización del propileno con una conversión de propileno de 70% y selectividad a diésel de 80%. En el caso de Zr, con el catalizador 0,57Zr/HZSM-5 el rendimiento y la selectividad hacia diésel obtenido es del 87,65% y 61,28%, respectivamente.

### **3. Sobre las condiciones de operación en la oligomerización de olefinas**

- Para favorecer la selectividad de la fracción diésel se requieren bajas temperaturas (por debajo de 300 °C, normalmente 200-220 °C) y altas presiones (30-50 bar). Con temperaturas entorno a 300 °C, se consiguen cadenas con mayor grado de ramificación. En cambio, la selectividad de la gasolina se ve favorecida a presiones bajas (presión atmosférica) y a temperatura elevada, donde predominan los hidrocarburos aromáticos y de cadena corta.
- La oligomerización es una reacción altamente exotérmica, en la que se liberan 1046-1381 J/g de olefina reaccionada dificultando mantener un perfil de temperaturas isoterma en el reactor. Por lo tanto, resulta necesario el diseño de estrategias para eliminar el calor destacando las siguientes: (i) dilución de la alimentación olefínica, (ii) instalación de un intercambiador de calor entre dos lechos consecutivos y/o (iii) eliminación del calor a través de la pared del reactor. No existe una bibliografía comparativa entre las diferentes técnicas, pero las más usadas son las opciones (i) o (ii).
- Entre las diferentes condiciones de operación estudiadas se concluye que la variable que más afecta es la temperatura, observándose dos efectos diferentes: en condiciones moderadas un aumento de la temperatura favorece la velocidad de polimerización y conlleva un aumento del peso molecular medio de los productos, mientras que pasado un máximo, un aumento de la temperatura conlleva una disminución de los productos superiores, debido a las reacciones de craqueo que son favorecidas a altas temperaturas.

- Las principales causas de la desactivación (por su comprobada relación con el deterioro de las propiedades del catalizador) son la deposición de coque, cuyo contenido en el catalizador aumenta exponencialmente al trabajar en temperaturas muy elevadas; y el envenenamiento por azufre o nitrógeno, en el caso de que la alimentación provenga del crudo. La deposición de coque también aumenta al aumentar la presión parcial.
- Para evitar la coquización, se ha demostrado que los disolventes de hidrocarburos pueden estabilizar el proceso catalítico ya que los oligómeros pesados y los precursores de coque pueden ser desorbidos de los poros del catalizador, por su elevada solubilidad en los disolventes. Otra de las medidas más estudiadas para paliar la desactivación consiste en la disminución del tamaño de cristal del catalizador.

#### **4. Sobre los mecanismos de reacción**

- El mecanismo de reacción depende fuertemente de las condiciones de operación, de la termodinámica, de la cinética, de las limitaciones difusionales y de la selectividad de forma del catalizador.
- La oligomerización de olefinas sobre catálisis ácida sólida ocurre a través del mecanismo carbocatiónico, y tiene lugar en los centros ácidos Brønsted. El primer paso es la formación de un ión alquil-carbenio secundario por protonación del alqueno en un centro ácido Brønsted. Por esta razón es tan importante la cantidad y densidad de los centros ácidos Bronsted (a mayor densidad, mayor selectividad hacia diésel).
- Entre las reacciones que pueden tener lugar existen reacciones de catálisis ácida monomoleculares como la isomerización de doble enlace, isomerización esquelética y el craqueo; y por otro, reacciones bimoleculares, como la oligomerización. Para la producción de diésel se necesita lo siguiente: (i) iones carbenio; (ii) impedimento estérico para controlar los productos; y (iii) suprimir la isomerización. Dependiendo de las condiciones de operación (principalmente la temperatura) y de la naturaleza y concentración de los centros ácidos del catalizador utilizado, pueden ocurrir en menor medida reacciones secundarias tales como la formación de coque y la transferencia de hidrógeno, para formar parafinas, ciclo-olefinas y mono- y poli-aromáticos.

## 7. PROPUESTA DE UN PLAN DE TRABAJO EXPERIMENTAL

### 7.1. JUSTIFICACIÓN

Como se ha corroborado en este trabajo, los estudios de la bibliografía son aislados (al referirse a aspectos concretos del catalizador o del efecto de las variables de operación y para alimentaciones con composiciones concretas de olefinas), aportando una información insuficiente para disponer de criterios sólidos para discriminar un catalizador y menos aún para diseñar el reactor heterogéneo. Por consiguiente, con este estudio se pretende contribuir en estos dos aspectos, estableciendo: i) la relación: propiedades del catalizador-comportamiento cinético, y; ii) un modelo cinético que cuantifique rigurosamente el efecto de las condiciones de operación sobre la conversión de las olefinas y sobre el rendimiento de las fracciones (lumps) de productos. Todo esto, en un escenario en el que el proceso es sostenible porque las olefinas a transformar son mezclas con composiciones correspondientes a las obtenidas bien en el craqueo de bio-oil, o bien en el craqueo de plásticos poliolefinicos usados. De esta forma, se integran objetivos de interés energético (la obtención de combustibles de automoción) y medioambiental, porque los combustibles se generan desde biomasa lignocelulósica y por tanto su obtención y posterior combustión tiene una emisión neta nula de CO<sub>2</sub>, o bien por valorización de plásticos usados, contribuyendo en este caso a intensificar la valorización del petróleo.

### 7.2. OBJETIVOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo general es contribuir al desarrollo del proceso de oligomerización heterogénea de olefinas para la obtención de destilados medios (gasolina y diésel). Los retos a resolver corresponden a la síntesis del catalizador con unas propiedades y comportamiento cinético adecuados y al modelado cinético del proceso. Para cumplir estos objetivos generales se han planteado los siguientes hitos como objetivos parciales:

- Síntesis y caracterización de catalizadores preparados por aglomeración con bentonita y alúmina de zeolitas HZSM-5 de diferente relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y modificados con diferentes metales de transición (Fe, Ni y Co)
- Discriminación de catalizadores con objeto de dirigir el proceso hacia los productos de interés. Los índices de reacción para la discriminación cuantitativa serán: actividad, selectividad de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) y diésel (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>); calidad (cumplimiento con los requisitos de los combustibles de automoción según la legislativa europea); desactivación y regenerabilidad.
- Conocer el papel en el esquema de reacción de la oligomerización y en la formación de coque (a minimizar porque desactiva el catalizador), de las propiedades ácidas y selectividad de forma de la función ácida del catalizador (zeolitas HZSM-5) y del metal de transición soportado (Fe, Ni y Co).
- Determinar la reactividad y capacidad de cada olefina (etileno, propileno, butenos) de forma individual, y comparar con ésta la de las mezclas correspondientes a las corrientes de salida de los reactores de craqueo de bio-oil y de poliolefinas (procesos que están operativos en el grupo de investigación).

- Delimitar los intervalos adecuados de las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo espacial) para el estudio cinético de la oligomerización.
- Obtener datos cinéticos en un amplio intervalo de condiciones de operación para el posterior ajuste del modelo cinético.
- Optimizar las condiciones de oligomerización de las mezclas de olefinas de craqueo de bio-oil y de plásticos, atendiendo al rendimiento de productos y a la calidad de su composición (concentración de los lumps de aromáticos, olefinas, parafinas, naftenos,..), para su uso como combustibles, así como su índice RON y de cetano.
- Establecer un esquema de reacción, identificando los mecanismos de reacción y la relación entre los componentes del medio de reacción (agrupados en lumps).
- Desarrollar un modelo cinético en base al esquema de reacción, para considerar cuantitativamente el efecto de la temperatura y concentración de los lumps en el medio de reacción.
- Conocimiento del mecanismo de desactivación (presumiblemente por deposición del coque en el catalizador) y del efecto sobre el mismo de las propiedades del catalizador y de las condiciones de reacción.
- Integración de la ecuación cinética de desactivación en el modelo cinético, para considerar cuantitativamente el efecto del tiempo de reacción.
- Obtención de los parámetros cinéticos de mejor ajuste a los resultados experimentales, utilizando para ello rigurosas técnicas de ajuste cinético adecuadas para sistemas de reacción complejos.
- Utilización del modelo cinético en simulación y optimización de las condiciones de proceso, estudios encaminados al aumento de escala.

### 7.3. METODOLOGÍA Y TAREAS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se detallan las diversas tareas a llevar a cabo para cumplir los objetivos de la investigación anteriormente mencionados. El plan de trabajo está pensado para ser aplicado dentro del programa de doctorado “Máster de ingeniería de procesos químicos y desarrollo sostenible” que dará lugar a una Tesis Doctoral desarrollada dentro del grupo de investigación de la UPV/EHU (CPWV-ProCatVaRes) que trabaja en procesos de la refinería sostenible. Tiene una duración de 3 años donde las tareas han sido repartidas trimestralmente.

#### **TAREA 1. Preparación y caracterización de catalizadores** (*Trimestres 1-2*)

**Tarea 1.1. Preparación de catalizadores.** Se prepararán diferentes catalizadores con zeolitas ZSM-5: a) Zeolitas ZSM-5 comerciales (Zeolyst International) o bien sintetizadas en los propios laboratorios del grupo, con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y sometidas a tratamientos alcalinos (con NaOH) de diferente severidad, con objeto de regular su acidez y modificar su estructura microporosa, generando mesoporos. b) Se

llevará a cabo la impregnación con Fe, Ni y Co (diferentes contenidos) de dichas zeolitas.

**Tarea 1.2. Caracterización de catalizadores frescos.** La estructura física de los poros (microporos y mesoporos) y la distribución del volumen de poros se determinará por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo ASAP 2010 de Micromeritics. La estructura de macroporos se determinará mediante porosimetría de intrusión de mercurio, mediante el equipo Autopore 9220 de Micromeritics. Las propiedades estructurales de los catalizadores se determinarán mediante difracción de Rayos X (XRD) y espectroscopía RMN en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. También se obtendrán imágenes del tamaño y la morfología de cristal de las zeolitas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM). El contenido y dispersión metálica se determinará por quimisorción de H<sub>2</sub> y de NO<sub>2</sub>. La caracterización de la acidez superficial de catalizadores se realizará combinando las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (espectroscopía FT-IR) por adsorción de piridina y CO (Py-IR y CO-IR) (para medir la naturaleza de los centros ácidos y la relación Brønsted/Lewis), la desorción a temperatura programada (TPD) de amoniaco, piridina y *terc*-butilamina, y la calorimetría diferencial de barrido de estas bases (para medir la distribución de fuerza ácida de los centros). Los equipos a utilizar son: 1) Espectrofotómetro FTIR Nicolet 740 SX FTIR con cámara catalítica y con cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 en línea; 2) Equipo de DTA-TGA simultáneo de TA Instruments con espectrómetro de masas Thermostat de Balzers; 3) Calorímetro TG-DSC-111 de Setaram.

## **TAREA 2. Evaluación de la actividad catalítica y discriminación de catalizadores** (Trimestres 3-4)

**Tarea 2.1. Puesta a punto del equipo de reacción y análisis de productos.** El equipo de reacción consta de un reactor de lecho fijo Microactivity, conectado en línea a un micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000, para el análisis en línea de los productos de reacción. El reactor de lecho fijo isoterma es de acero inoxidable 316, con 9 mm de diámetro interno y 10 cm de longitud total efectiva, capaz de operar hasta 100 atm, 700 °C y con una masa de catalizador de hasta 5 g. Se realizará la puesta a punto del equipo prestando especial interés a los ensayos llevados a elevadas presiones. El micro-cromatógrafo consta de 4 módulos analíticos (MS5, PPQ, Alumina, OV-1) donde la toma automática de muestras de la corriente de volátiles se lleva a cabo cada 4 min y en continuo. Se llevarán a cabo los calibrados necesarios a partir de patrones de concentración conocida para determinar adecuadamente la composición de las fracciones de productos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> y C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Asimismo, la identificación de los productos líquidos obtenidos se determinará mediante cromatografía bidimensional con espectrometría de masas acoplada (GC×GC/MS) en un equipo Agilent Technologies 5975C Series, para lo que será necesario adecuar las condiciones del método de análisis.

**Tarea 2.2. Experimentación y cálculo de los índices de reacción.** Las alimentaciones a estudiar son: etileno, propileno y butenos puros y diferentes mezclas de composición similar a la que se obtiene en la transformación de bio-oil y de poliolefinas. Se utilizarán los catalizadores preparados y caracterizados en la Tarea 1, en las siguientes condiciones de reacción: Temperatura, 250-450 °C; presión, 10-30 atm; velocidad espacial (GHSV), 100-10.000 h<sup>-1</sup>; tiempo (hasta 24 h). Los productos se agruparán en las siguientes fracciones: olefinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcanos ligeros C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aromáticos BTX, C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos y la fracción diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>). Los índices de reacción a cuantificar

serán los siguientes: conversión, rendimiento y selectividad de fracciones de productos y la evolución de estos índices con el tiempo.

### **TAREA 3. Estudio paramétrico** (*Trimestres 5-6*)

**Tarea 3.1. Delimitación de los intervalos de las condiciones de proceso.** Con el catalizador seleccionado se hará un detallado estudio del efecto de las condiciones de operación para delimitar las condiciones adecuadas para el modelado cinético y las condiciones óptimas para el proceso.

**Tarea 3.2. Obtención de datos cinéticos de desactivación.** Se obtendrán los resultados de los índices de reacción en función del tiempo, en todo el intervalo de condiciones establecido.

### **TAREA 4. Preparación y envío de publicaciones** (*Trimestres 7-8*)

Se prepararán al menos dos publicaciones con los resultados correspondientes a las tres primeras tareas. Las revistas serán del campo de Ingeniería de la Reacción Química (Ind. Eng. Chem. Res., Chem. Eng. Sci., Energy & Fuels, AIChE J., Chem. Eng. J.,...) de Catálisis (Appl. Catal. A., Appl. Catal. B., Microporous Mesoporous Mater.,...) u otras sobre Tecnología Química Sostenible (ChemSusChem,...)

### **TAREA 5. Modelado cinético del proceso considerando la desactivación** (*Trimestres 7-8, coordinada con la Tarea 4*)

**Tarea 5.1. Esquemas de reacción.** En base al efecto de las variables de operación sobre la distribución de productos y con la información obtenida sobre el mecanismo de reacción, se establecerán esquemas cinéticos alternativos.

**Tarea 5.2. Cálculo del modelo cinético.** Las metodologías de discriminación de esquemas de reacción y de modelos cinéticos y del cálculo de los parámetros cinéticos, se establecerán adecuando programas de análisis de datos cinéticos, ya puestos a punto en el grupo de investigación para otras reacciones catalíticas con esquemas de reacción complejos.

**Tarea 5.3. Mecanismo y cinética de desactivación.** Se estudiará la naturaleza y composición del coque mediante técnicas espectroscópicas, y su relación con las propiedades del catalizador. Las técnicas a utilizar son: oxidación a temperatura programada (TPO), FTIR, Raman, <sup>13</sup>C NMR, UV-Vis, GC×GC/MS del coque disuelto en clorometano. Además se estudiará la morfología mediante análisis SEM y TEM. Las técnicas están disponibles en los laboratorios del grupo y en los Servicios Generales (SGIker). Atendiendo a esta información y a los resultados cinéticos de desactivación se establecerá una ecuación que cuantifique el efecto del tiempo y de las condiciones sobre la actividad.

### **TAREA 6. Estudio de la regeneración** (*Trimestre 9*)

**Tarea 6.1. Cinética de regeneración.** Se determinará a partir de los resultados de la combustión del coque a temperatura programada (Tarea 5.3), para conocer el tiempo necesario para la combustión completa del coque.

**Tarea 6.2. Regenerabilidad.** Se realizarán ciclos de reacción-regeneración. Condiciones de regeneración: combustión del coque in situ con aire, a 550 °C durante 2 h con un caudal de aire de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Número de ciclos: 5.

**TAREA 7. Estancia** (*Trimestre 10*). Se realizará una estancia en alguna de las universidades extranejeras con las que se guarda relación, tras planificar un trabajo en la línea de la Tesis.

**TAREA 8. Simulación y optimización de las condiciones del proceso** (*Trimestre 11*)

**Tarea 8.1 Validación del modelo cinético.** El modelo cinético será utilizado para simular el proceso en reactor de lecho fijo isoterma, lo que permitirá: 1) Un completo estudio paramétrico; 2) Establecer las condiciones óptimas de operación, en aras de maximizar el rendimiento de combustible o bien selectivamente la producción una fracción del mismo. Estas condiciones óptimas serán comprobadas con una nueva serie de experimentos.

**Tarea 8.2. Estudios de aumento de escala.** Se utilizará el programa de simulación para estudiar el proceso a mayor escala, contemplando la viabilidad de operación a largo plazo y las estrategias de reacción-regeneración.

**TAREA 9. Preparación y envío de publicaciones** (*Trimestre 12*)

Además de redactar definitivamente la Tesis y realizar los trámites para su defensa, se prepararán al menos otras cuatro publicaciones con los resultados correspondientes a las últimas tareas. Las revistas serán las indicadas en la Tarea 4.

## 8. NOMENCLATURA

P	Presión, bar.
$S_{\text{BET}}, S_{\text{ext}}$	Superficie específica BET y superficie exterior, respectivamente, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .
T	Temperatura, °C.
t	Tiempo de reacción, h.
WHSV	Velocidad espacial, $\text{h}^{-1}$ .

### Abreviaturas de moléculas orgánicas

DME	Dimetil éter
ETBE	Etil tert-butil éter
LCN	Nafta Ligera Craqueada
LPG	Gases licuados del petróleo
MeOH	Metanol
MTBE	Metil tert-butil éter
PAH	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

### Abreviaturas de procesos

CatPoly	Proceso de polimerización catalítica
CMHC	Craqueo combinado de metanol e hidrocarburos
COD	Proceso de conversión de olefinas a diésel
DTO	Proceso de obtención de olefinas y de propileno a partir de dimetil éter
EMOGAS	Proceso de olefinas a gasolina, ExxonMobil
FCC	Craqueo Catalítico en Lecho Fluidizado
FTS	Proceso de síntesis de Fischer-Tropsch
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch process</i>
InAlk	Proceso de alquilación indirecta
MOC	Proceso oxidativo de metano
MOGD	Proceso de obtención de gasolina y diesel a partir de olefinas
MTO	Proceso de obtención de olefinas a partir de methanol



VDU Unidad de Destilación A Vacío

VGO Gasoil de vacío

### **Abreviaturas**

ASA Catalizador de sílica-alumina amorfa

B/L Relación de centros ácidos Brönsted/Lewis.

D/G Relación entre Diesel y Gasolina.

HPA Catalizadores heteropoliácidos

IFP *Institut Français du Pétrole*

MFI *Mordenite Framework Inverted*

MON *Motor Octane Number.*

RON *Research Octane Number.*

RVP *Reid Vapor Pressure*

Si/Al Relación de sílice/alumina,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

SPA Catalizador sólido de ácido fosfórico

UOP *Universal Oil Products Company*

## 9. BIBLIOGRAFIA

Andrei, R. D.; Popa, M.I.; Fajula, F.; Hulea, V.; 2015. Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-*Al*SBA-15 mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis* 323, 76-84.

Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2012. Production of Light Olefins from Polyethylene in a Two-Step Process: Pyrolysis in a Conical Spouted Bed and Downstream High-Temperature Thermal Cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 13915-13923.

Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M., 2013. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 14-26.

Axens, 2015. Recuperado de [www.axens.net](http://www.axens.net); Fecha de consulta: 06/05/2015.

Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; 2001. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam.

Bellussi, G., Mizia, F., Calemma, V., Pollese, P., Millini, R., 2012. Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphta over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 127-134.

Boletín Oficial del Estado (España), Num. 215, 2 de septiembre de 2010.

Calemma, V.; Gambaro, C.; Parker Jr. W.O.; Carbone R.; Giardino R.; Scorletti P.; 2010. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties. *Catalysis Today*. 149, 40-46.

Chen, J. C., Miseo, S., Soled, B.L., Buchanan, J. S., Feeley, J. S., 2010. Lightly Branched Higher Olefin Oligomerization with Surface Modified Zeolite Catalyst. U. S. Patent 7759533 B2.

Chitnis, G. K., Dandekar, A. B., Umansky, B. S., Brignac, G. B., Stokes, J., Leet, W.A., 2005. *Hydrocarbon Eng.*, 10(6), 21.

Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M.A.N.D.A.; Lemos, F.; Ribeiro, F.R.; 2013. 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1- Effect of reaction conditions. *Fuel* 111, 449-460.

Coetzee, J. H.; Mashapa, T. N.; Prinsloo N. M.; Rademan, J. D.; 2006. An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery. *Appl. Catal. A*, 308, 204-209.

Concawe Refinery Technology Support Group, 2008. Impact of product quality and demand evolution on EU Refineries at the 2020 horizon. CO<sub>2</sub> emission trend and mitigation options. CONCAWE Report no. 8/08R.

CONCAWE Refinery Technology Support Group, 2013. Oil refining in the EU in 2020, with perspectives to 2030. CONCAWE Report no. 1/13R.

Corma, A.; Martinez, C.; Doskocil, E.; 2013. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for  $C_3^-$  and  $C_5^-$  oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis*. 300, 183-196.

De Klerk, A., Furimsky, E., 2010. *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, 1<sup>st</sup> ed., RSC Catalysis Series.

De Klerk, A.; Engelbrecht, D. J.; Boikanyo, H.; 2004. Oligomerization of Fischer-Tropsch olefins: effect of feed and operating conditions on hydrogenated motor-gasoline quality. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7449-7455.

De Klerk, A.; Leckel, D.O.; Prinsloo, N.M.; 2006. Butene oligomerisation by phosphoric acid catalysis: Separating the effects of temperature and catalyst hydration on product selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6127.

De Klerk, A.; Prinsloo, N. M.; 2009. Solid phosphoric acid: Have the sands of time run out for this steadfast catalyst? *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 54(1), 211-212.

De Klerk, A.; 2008. *Green Chemistry*. RSC Publishing. Vol. 10, 1237-1344.

Ding, X.; Geng, S.; Li, C.; Yang, C.; Wang, G.; 2009. Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 18, 156-160

Epelde, E., 2013. *Catalytic Process for Propylene Intensification by Interconverting Olefins*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.

European Petroleum Refiners Association AISBL, 2014. *Developments in EU refining: looking ahead to 2020 and beyond*, 2014. Concawe Review.

Firoozi, M.; Baghalha, M.; Asadi, M.; 2009. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. *Catal. Commun.* 10, 1582-1585.

Francois B. T., 2006. *Process and apparatus for the production of diesel fuels by oligomerisation of olefinic feed streams*. US2006287565.

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. *Appl. Catal. B: Environ.* 97, 299-306.

Heinz, P.B.; 2006. *Compressors and Modern Process Applications*, 1<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons, New Jersey. 209-268.

Ipatieff, V. N., Corson, B. B., Egloff, G., 1935. Polymerization, a new source of gasoline. *Ind. Eng. Chem.* 27, 1077.

Ipatieff, V. N.; 1935. Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid. I. Propylene, *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, 1067-106.

KBR, 2007. *Publicación NExOCTANE*, Noviembre 2007. Recuperado de [www.kbr.com](http://www.kbr.com); Fecha de consulta: 22/05/2015.

KBR, 2015. Recuperado de [www.kbr.com](http://www.kbr.com); Fecha de consulta: 22/05/2015.

Keogh, R. A.; Davis, B. H.; 2003. In Conference Proceedings, AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, p. 686.

Kresnawahjuesa, O.; Kühl, G. H.; Gorte, R. J.; Quierini, C. A.; 2002. An examination of Bronsted acid sites in H-[Fe]ZSM-5 for olefin oligomerization and adsorption. *Journal of Catalysis*. 210, 106-115.

Kriván, E.; Valkai, I.; Hancsók, J.; 2013. Investigation of Production of Motor Fuel Components on Heterogeneous Catalyst with Oligomerization. *Top Catal* 56: 831-838.

Lacariere, A.; Robin, J.; Swierczynski, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Luck, F.; Hulea, V.; 2012. Distillate range products from non-oil based sources by catalytic cascade reactions. *ChemSusChem*. 5, 1787–1792.

Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V.; 2006. Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A: General* 301, 196-201.

Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V.; 2009. Nature of the active sites in ethylene oligomerization catalyzed by Ni-containing molecular sieves, chemical and IR spectral investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113, 20360-20364.

Li, X.; Han, D.; Wang, H.; Liu, G.; Wang, B.; Li, Z.; Wu, J.; 2015. Propene oligomerization to high-quality liquid fuels over Ni/HZSM-5. *Fuel*. 144, 9-14.

Li, X.; Jiang, X.; 2013. Propylene oligomerization to produce diesel fuel on Zr-ZSM-5 catalyst. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 49, 2.

Marcilly, C; 2000. Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes. *Top. Catal.* 13, 357-366.

Marcilly, C.; 2003. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*. 216, 47–62.

Martens, J.A.; Verrelst, W.H.; Mathys, G.M.; Brown, S.H.; Jacobs, P.A.; 2005. Tailored catalytic propene trimerization over acidic zeolites with tubular pores. *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 5687–5690.

Mathuren, A., Huca, F., 2009. *Europaia European Industry association Annual Report*. Europaia, Brussels.

Matias, P.; Sa, C.C.; Graca, I.; Lopes, J.M.; Carvalho, A.P.; Ramoa, R.F.; Guisnet, M.; 2011. *Appl. Catal. A*. 399, 100–109.

Meister, J. M., Black, S. M., Muldoon, B. S., Wei, D. H., Roeseler, C. M., 2000. Optimize alkylate production for clean fuels. *Hydrocarbon Processing*, 79 (5), 63.

Mier, D., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Catalyst discrimination for olefin production by coupled methanol/n-butane cracking. *Appl. Catal A: Gen.* 383, 202-210.

Minnie, O. R.; The effect of 1-hexene extraction on the COD process, MTech dissertation, University of South Africa, Pretoria, 2006.

Muraza, O., 2015. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 781-789.

Nexant, Junio, 2011. Envolving propylene sources: solution to supply shortages?

Nkosi, B.; Ng, F.T.T.; Rempel, G.L.; 1997. The oligomerization of butenes with partially alkali exchanged NiNaY zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* 158, 225-241.

O'Connor, C.T., Ertl, G., Hnozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., (Eds.), 2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 6, p. 2854. Wiley-VCH.

Pottering, H.G., Necas, P., (Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo), 23/04/2009. Se modifica la directiva 98/70/CE en relación a la calidad de la gasolina y el diésel. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L140/88, 05/06/2009.

Prinsloo, N. M.; 2006. Solid phosphoric acid oligomerisation: Manipulating diesel selectivity by controlling catalyst hydration, *Catalysis Today*, 87, 437-442.

Rahmat, N.; Abdullah, A.Z.; Mohamed, A.R., 2010. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 14, 987-1000.

Schwarz, S.; Kojima, M.; O'Connor, C. T.; 1991. Effect of tetraalkylammonium, alcohol and amine templates on the synthesis and high pressure propene oligomerisation activity of ZSM-type zeolites. *Appl. Catal.* 73, 313-330.

Tabak, S. A., Krambeck, F.J., Garwood, W.E., 1986a. Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst. *AIChE Journal*, Vol 32, 1526-1531.

Tabak, S. A., Avidan, A. A., Krambeck, F.J., 1986b. Production of Synthetic Gasoline and Diesel Fuel from Non-Petroleum Resources. Mobil Research and Development Corporation.

Timofeeva, M. N.; 2003. Acid catalysis by heteropoly acids. *Appl. Catal. A.* 256, 19-35.

Valle, B., Gayubo, A. G., Alonso, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J., 2010. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl. Catal. B. Environ.* 100, 318-327.

Van Grieken, R.; Escola, J.M.; Moreno, J.; Rodriguez, R.; 2006. Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General.* 305, 176-88.

Vaughan, J. S.; O'Connor, C. T.; Fletcher, J. C. Q.; 1994. Propene oligomerisation and xylene and methyl-pentene isomerization over SAPO-11 and MeAPSO-11. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, 1709-1716.

Weinert, P. C., Egloff, G., 1984. Catalytic polymerization and its commercial application. *Petroleum Process*, 585.

Willhammar, T.; Sun, J.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Zhang, D.; Zou, X.; Moliner, M.; Gonzalez, J.; Martínez, C.; Rey, F.; Corma, A.; 2012. Structure and catalytic properties of the most complex intergrown zeolite ITQ-39 determined by electron crystallography. *Nat. Chem.* 4, 188-194.

Yang, H., Ring, Z., Briker, Y., McLean, N., Friesen, W., Fairbridge, C., 2002. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS. *Fuel*, 36, 364-373.

Yang, S. M.; Guo, D. H.; Lin, J. S.; Wang, G. T.; 1994. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, 1677.

Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279. 548–552.

Zhou, Z.; Zhang, Y.; Tierney, J. W.; Wender, I.; 2003. Hybrid zirconia catalysts for conversion of Fischer-Tropsch waxy products to transportation fuels. *Fuel Process. Technol.*, 83, 67-80.