Informe Ejecutivo de seguimiento
Contrato interadministrativo 598 de 2025

Pirólisis de Residuos plásticos para obtención de Syngas

Coordinador Proyecto: Qco. Joaquín Hernández Fernández.
Supervisor ANH: Ing. Carolina Diosa Rosas.
Supervisor Universidad de Cartagena: Dra. Katherine Adriana Porto Martínez.

Agencia Nacional de Hidrocarburos -ANH-Universidad de Cartagena
Contrato interadministrativo 598 de 2025
Cartagena de Indias D. T. y C
31 de diciembre de 2025

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 3
EL PROBLEMA 4
LA SOLUCIÓN 5
ENTREGABLES 6
ENTREGABLE 3: BASE EXPERIMENTAL DE PIRÓLISIS 6
Implicaciones para el contrato. 6
Resultados cuantitativos 6
Diseño del estudio 6
Alcance 6
ENTREGABLE 4: ENERGÍAS DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS POR DFT 7
Implicaciones para el contrato 7
Resultados cuantitativos 7
Diseño del estudio 7
Alcance 7

RESUMEN

Este informe ejecutivo de seguimiento reúne los progresos alcanzados en relación con los Entregables 3 y 4 del Contrato 598. Su enfoque se centra en (i) establecer una línea base experimental sobre pirólisis y el rendimiento catalítico de zeolitas modificadas, con el objetivo de optimizar la producción de gases, y (ii) desarrollar un marco DFT cuantitativo que facilite la interpretación de la tendencia molecular a generar especies ligeras (H_2/CO y fragmentos C_1–C_4), así como la sensibilidad de las predicciones metodológicas asociadas a la ruptura de enlaces.

En el Entregable 3 (experimental) se llevaron a cabo 384 corridas, resultando en una distribución promedio de productos que comprende un 69.18%wt de líquidos, un 7.33%wt de sólidos, un 1.99%wt de H_2 y un 8.24%wt de CO. Se observaron picos máximos de 5.81%wt de H_2 y 38.16%wt de CO. Se observó un notable efecto catalítico: el sistema PET–Ni/ZSM-5 (10%wt, 500 °C, 10 min) logró un 38.16%wt de CO, lo que representa aproximadamente 5.0 veces más en comparación con la pirólisis térmica. Por otro lado, el sistema PE–Ni/ZSM-5 alcanzó un 5.81%wt de H_2, lo que equivale a cerca de 9.8 veces más. Estos resultados establecen parámetros y combinaciones entre polímeros y catalizadores que tienen una influencia significativa en la selectividad hacia los gases.

En el Entregable 4 (DFT), se estableció que las BDE de los oligómeros se encuentran en el rango de 85.73 a 90.64 kcal/mol para los enlaces C–C y de 101.29 a 104.29 kcal/mol para los enlaces C–H. Se ha destacado que el enlace más débil corresponde al C44, con un valor de 85.73 kcal/mol. El estudio estadístico validó que elementos estructurales, tales como la clase de carbono y el tipo de enlace, son influyentes ($F = 29.68$ y 40.03; $p < 0.001$). Además, se observó una notable sensibilidad al funcional ($F = 612.33$; $p < 0.001$). En su totalidad, estos entregables proporcionan una base experimental que puede ser verificada y un respaldo cuantitativo en términos computacionales, lo que permitirá fundamentar decisiones técnicas ante la ANH y disminuir la incertidumbre en la priorización de condiciones y estrategias de optimización.

EL PROBLEMA

La valorización de residuos plásticos postconsumo a través de la pirólisis, con el objetivo de impulsar la producción de gases como H_2 y CO, se enfrenta a un desafío significativo. La diversidad química y estructural de los polímeros, así como su interacción con los catalizadores, da lugar a múltiples vías de degradación radicalaria. Esto resulta en distribuciones de productos que pueden variar considerablemente en función de la temperatura, el tiempo y el tipo o la concentración del catalizador empleado. En esta situación, obtener un resultado experimental “elevado” en CO o H_2 no es suficiente por sí mismo, a menos que se disponga de un criterio molecular que aclare por qué algunas combinaciones de polímero y catalizador favorecen la producción de gases, mientras que otras tienden a generar principalmente líquidos y sólidos.

Además, la interpretación mecanística puede volverse poco clara si no se evalúa la tendencia intrínseca a la ruptura de enlaces (C–C frente a C–H, así como el entorno químico del carbono) y la influencia del método computacional en los resultados, dado que diferentes conclusiones pueden emerger al modificar el funcional utilizado. Así, el desafío no se limita a informar sobre los rendimientos, sino que implica el desarrollo de un marco cohesivo que relacione el rendimiento experimental con el "cuello de botella" molecular (el enlace más frágil, el entorno reactivo, y la robustez estadística). Esto es fundamental para reducir la incertidumbre y respaldar decisiones en la optimización tecnológica.

LA SOLUCIÓN

Con el fin de abordar estas restricciones, la estrategia de los Entregables 3 y 4 combina dos niveles que son tanto complementarios como coherentes. En primer lugar, se llevó a cabo la creación de una sólida línea base experimental a través de 384 experimentos de pirólisis. Este enfoque permitió no solo cuantificar la distribución de fases, sino también identificar ventanas operativas y combinaciones de polímeros y catalizadores que resultaron en aumentos significativos en la producción de CO y H_2. Un ejemplo notable de esto es el excepcional rendimiento del catalizador Ni/ZSM-5 sobre PET y PE bajo condiciones específicas. Esto proporciona pruebas concretas que respaldan la necesidad de priorizar los escenarios destinados a la validación y el escalado.

En segundo lugar, se llevó a cabo la implementación de un componente DFT con soporte estadístico, enfocado en las energías de disociación de enlace (BDE) y en cómo estas varían en función de factores estructurales y del funcional utilizado. Esto permite establecer un criterio cuantitativo para: (i) diferenciar la relativa facilidad de ruptura entre los enlaces C–C y C–H, (ii) señalar aquellos enlaces que son más propensos a romperse (como el C44) como posibles puntos de inicio para rutas de fragmentación, y (iii) reconocer de manera clara la incertidumbre metodológica vinculada al funcional, lo que ayuda a evitar conclusiones erróneas.

En su totalidad, esta estrategia proporciona a la ANH un marco técnico que no solo presenta rendimientos, sino que también los clarifica y los hace rastreables. Esto facilita la priorización de las condiciones experimentales que tienen una mayor probabilidad de dirigir la pirólisis hacia la producción de gases, al mismo tiempo que disminuye la incertidumbre en la interpretación de la química de degradación a nivel molecular.

ENTREGABLES

A continuación, se presenta un resumen detallado de los Entregables 3 y 4 generados en el proyecto, resaltando su alcance, resultados cuantitativos y las implicaciones directas para el logro de los objetivos contractuales.

ENTREGABLE 3: BASE EXPERIMENTAL DE PIRÓLISIS

Implicaciones para el contrato. El Entregable 3 establece, respaldado por datos cuantitativos, que la combinación de Ni/ZSM-5 optimiza la producción de CO (particularmente en PET) y H_2 (en el caso del PE), mientras que el PS presenta restricciones en las fracciones de syngas. Estos resultados permiten centrar la validación en aquellas combinaciones de polímero y catalizador que muestran un mayor potencial, además de disminuir la incertidumbre en la elección de las ventanas operativas.

Resultados cuantitativos. En el total del conjunto analizado (N = 384), los productos exhibieron un contenido de líquidos del 69.18% en peso (rango de 31.51 a 94.01), un 7.33% en peso de sólidos (con un intervalo de 1.03 a 17.94), un 1.99% en peso de H_2 (que varía entre 0.29 y 5.81) y un 8.24% en peso de CO (con un rango de 0.41 a 38.16). El contenido máximo de CO se alcanzó utilizando PET–Ni/ZSM-5 (10%wt, 500 °C, 10 min), logrando un 38.16%wt, en comparación con el 7.62%wt obtenido en TC. Por otro lado, el mayor rendimiento de H_2 se registró con PE–Ni/ZSM-5 (10%wt, 500 °C, 10 min), alcanzando un 5.81%wt, mientras que en TC solo se obtuvo un 0.59%wt. El análisis ANOVA reveló efectos estadísticamente significativos del polímero, el catalizador y la temperatura ($p < 0.0001$), así como de sus interacciones en las respuestas de los gases.

Diseño del estudio. Se realizó un análisis de 384 corridas experimentales, en las cuales se modificaron de manera controlada el tipo de polímero, el sistema catalítico y la temperatura, abarcando principalmente el rango de 500 a 650 °C. Los tiempos de residencia oscilaron entre 10 y 20 minutos y se empleó una carga catalítica del 5 y 10% en peso, lo que facilitó el estudio de los efectos principales y las interacciones en relación con los rendimientos de los productos obtenidos.

Alcance. Se estableció una plataforma experimental para la pirólisis de polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno (PET), integrando el craqueo térmico (TC) o pirólisis térmica y dos sistemas catalíticos (Ce/Ni/ZSM-5 y Ni/ZSM-5 al 10% en peso). Se realizó una cuantificación de las fracciones obtenidas (líquidos, sólidos, H_2, CO y otros), además de un análisis estadístico que permite priorizar las condiciones óptimas para la producción de syngas.

ENTREGABLE 4: ENERGÍAS DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS POR DFT

Implicaciones para el contrato. El Entregable 4 establece un vínculo entre la micro-reactividad, específicamente los sitios de ruptura preferente, y la elección metódica de las rutas y condiciones del proceso. Además, evidencia que la exactitud está intrínsecamente relacionada con el nivel de teoría utilizado, ya sea funcional o base. Los resultados obtenidos en este entregable respaldan la priorización de segmentos y sistemas para el Entregable 5, además de mitigar el riesgo de realizar extrapolaciones fundamentadas en energías que no son comparables.

Resultados cuantitativos. Las energías de disociación de enlace (BDE) para el polietileno (PE) oscilaron entre 85.73 y 90.64 kcal/mol para los enlaces C–C, y entre 101.29 y 104.29 kcal/mol para los enlaces C–H. El enlace más débil correspondió con el carbono C44, cuya BDE fue de 85.73 kcal/mol, lo que lo señala como el sitio preferente para la ruptura. El estudio mediante efectos fijos reveló que los factores estructurales son los principales responsables de la variabilidad observada (tipo de carbono: $F = 29.68$; tipo de enlace: $F = 40.03$; región: $F = 7.92$; $p \leq 0.001$). Por otro lado, HOMO no mostró significancia ($p = 0.962$), mientras que ΔG sí presentó un resultado significativo ($F = 8.02$; $p = 0.006$). En lo que respecta a la sensibilidad metodológica, el tipo de funcional mostró el efecto más significativo ($F = 612.33$; $p < 0.001$), seguido por el tipo de base computacional ($F = 122.67$; $p < 0.001$). Esto valida que el benchmarking juega un papel crucial en la comparabilidad y la trazabilidad energética.

Diseño del estudio. Se llevaron a cabo cálculos de BDE para el oligómero de PE, PP y PET en su estado fundamental utilizando varios métodos computacionales, entre ellos M06-2X junto con la base def2-TZVP. Para analizar el efecto de diversos descriptores (como HOMO, LUMO, ΔG, electrofilicidad y momento dipolar) así como de factores estructurales (incluyendo el tipo de carbono, tipo de enlace y región), se implementaron modelos de efectos mixtos y se realizó un análisis de varianza (ANOVA). Simultáneamente, se evaluó la sensibilidad de las energías libres en relación con el funcional, la base y las condiciones de temperatura y presión a través de análisis de efectos fijos.

Alcance. Se evaluaron, a través de DFT, las energías relacionadas con la ruptura de enlaces y la reactividad en oligómeros que representan residuos plásticos. Este análisis incluyó el cálculo de BDE (C–C y C–H) según la posición, así como un estudio estadístico multivariante para identificar los factores que influyen en la labilidad de los enlaces y la sensibilidad metodológica de las energías libres.