**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 EJECUTIVO ..... 3
EL PROBLEMA ..... 4
LA SOLUCIÓN ..... 5
ENTREGABLES ..... 6
ENTREGABLE 5: MECANISMOS DE FORMACIÓN DE COMPUESTOS TIPO HIDROCARBUROS GASEOSOS MEDIANTE DFT ..... 6
Alcance ..... 6
Diseño del estudio ..... 6
Resultados principales ..... 6
Implicaciones para el contrato ..... 6
ENTREGABLE 6: COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO Y DISEÑO DE FASE DE VALIDACIÓN EXPERIMENTAL Y TECNOLÓGICA ..... 7
Alcance ..... 7
Diseño del estudio ..... 7
Resultados cuantitativos ..... 7
Validación y ajuste del modelo ..... 7
Evidencia estadística de efectos T–P ..... 7

## RESUMEN EJECUTIVO

Este informe ejecutivo de seguimiento reúne los progresos alcanzados en relación con los Entregables 5 y 6 del Contrato 598. Estos avances se centran en la traducción de la evidencia DFT hacia (i) un marco mecanístico cuantitativo que aborda la fragmentación radicalaria en condiciones extremas y (ii) un modelo termodinámico de una plata piloto por Aspen Plus que facilita la proyección de tendencias en la composición gaseosa, permitiendo una comparación crítica con los datos experimentales.

En el Entregable 5, correspondiente a los pasos cinéticos de cada mecanismo por DFT, se presentó un diagrama de rutas reactivas para PE, PP y PET bajo condiciones que replican la operación industrial (700 °C y 5 atm). En este análisis, se identificaron las etapas clave de degradación, tales como la β-escisión, las transferencias de H, la estabilización de radicales y la fragmentación sucesiva. Asimismo, se dio prioridad a las rutas que presentan una mayor viabilidad energética hacia la obtención de especies ligeras $C_1$–$C_4$ y precursores gaseosos. Este documento proporciona el “enlace” entre la ruptura de cadena y la distribución de productos, facilitando la comprensión de por qué algunas estructuras poliméricas tienden a gasificarse mientras que otras favorecen la formación de líquidos o compuestos oxigenados, incluso antes de abordar cinéticas más complejas.

En el Entregable 6, que aborda el equilibrio en Aspen Plus, se determinó que el PET exhibe una fracción de $H_2$+CO que varía entre 0.582 y 0.596 mol/mol a temperaturas de 450–650 °C y presiones de 1 a 10 atm. En contraste, los polímeros PP y HDPE no alcanzan valores superiores a $6.78\times10^{-4}$ mol/mol, lo que sugiere que la composición del polímero influye significativamente en la tendencia del syngas. El análisis estadístico indicó que el 94.62% de la varianza de $H_2$+CO se debe a las características del polímero, lo que reafirma su importancia como un factor determinante. Al comparar con los experimentos, Aspen tiende a subestimar los valores en un rango de 10.8 a 13.4 puntos porcentuales, lo que resulta en un error relativo de entre el 52% y el 54%. Esto sugiere que, aunque el equilibrio puede ser útil para identificar tendencias, no refleja adecuadamente las limitaciones cinéticas ni los efectos de transferencia. Por lo tanto, es necesario realizar una calibración y/o integrar consideraciones cinéticas.

# EL PROBLEMA

El principal reto al desarrollar estrategias para la producción de syngas a partir de residuos plásticos radica en la necesidad de no solo identificar condiciones extremas, sino también en establecer una conexión efectiva entre la química radicalaria y las proyecciones del proceso. Esto debe hacerse sin recurrir a simplificaciones que puedan afectar la precisión del rendimiento gaseoso. En el proceso de pirólisis de polímeros, la proporción de $H_2$/CO no se determina exclusivamente por la "alta temperatura", sino que es el resultado de una serie de eventos interrelacionados: la ruptura inicial, la estabilización de radicales, y las reacciones secundarias, que incluyen cracking consecutivo, deshidrogenación y recombinación. En el caso de polímeros que contienen oxígeno, como el PET, también se presentan rutas competitivas que conducen a la formación de CO/$CO_2$ y otros subproductos oxigenados.

La ausencia de una descripción mecanística básica, incluso si se considera a través de rutas energéticas, hace que la relación entre la estructura del polímero y la generación de especies ligeras sea una cuestión especulativa. Esto dificulta la priorización de rutas plausibles para el proceso de pirólisis. Simultáneamente, la aplicación de modelos de equilibrio estricto en la simulación de procesos puede generar ciertos sesgos. Este tipo de equilibrio tiende a "imponer" composiciones que son termodinámicamente favorables; sin embargo, en un reactor real, factores como la cinética, la transferencia de masa y calor, así como el tiempo de residencia, restringen la posibilidad de alcanzar ese estado ideal.

## LA SOLUCIÓN

Con el fin de abordar este obstáculo, los Entregables 5 y 6 incorporan dos niveles complementarios de análisis.

Etapa computacional (Entregable 5): se desarrolló un marco DFT que sistematiza la degradación a través de rutas radicalarias viables en PE, PP y PET, considerando condiciones extremas de 700 °C y 5 atm. Esto facilita la transición de la “observación de productos” a la “explicación de rutas”, al identificar las fases que regulan la fragmentación hacia especies más ligeras. En este contexto, la β-escisión actúa como un evento fundamental, mientras que las transferencias de hidrógeno juegan un papel clave en la estabilidad de los radicales. Además, las rutas secundarias se erigen como factores determinantes en la distribución final entre $C_1$–$C_4$ y líquidos. Esto permite establecer un criterio de priorización, ya que no todas las rutas posibles poseen la misma viabilidad. El DFT se encarga de limitar el conjunto de hipótesis a aquellas que son coherentes desde el punto de vista energético.

En la etapa de proceso (Entregable 6), se utilizó Aspen Plus para analizar las tendencias termodinámicas de la composición de gases en función de la temperatura y la presión. Este análisis permitió identificar diferencias significativas entre los polímeros PET y PP/HDPE, evidenciando de manera estadística que el tipo de polímero es el principal factor influyente, representando un 94.62% de la varianza en $H_2$+CO. La diferencia observada en el experimento, que muestra una subestimación de entre 10.8 y 13.4 pp y un error relativo del 52 al 54%, no se considera un "fracaso", sino que se valora como un resultado significativo. Esto sugiere que el equilibrio debería ser utilizado como referencia inicial, aunque es necesario realizar ajustes cinéticos, así como calibraciones y validaciones, para que refleje de manera precisa los sistemas en la práctica.

# ENTREGABLES

A continuación, se presenta un resumen detallado de los Entregables 5 y 6 generados en el proyecto, resaltando su alcance, resultados cuantitativos y las implicaciones directas para el logro de los objetivos contractuales.

## ENTREGABLE 5: MECANISMOS DE FORMACIÓN DE COMPUESTOS TIPO HIDROCARBUROS GASEOSOS MEDIANTE DFT

**Alcance.** Se elaboró un modelo mecanístico y cuantitativo que permite caracterizar la degradación de las cadenas radicalarias y la generación de productos gaseosos a partir de polietileno (PE), polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET). Este modelo incluye la construcción de perfiles de energía libre ($\Delta G$) y la priorización de las rutas reactivas en condiciones de pirólisis extrema (700 °C, 5 atm), con el objetivo de facilitar escenarios de pirólisis dirigidos a la producción de syngas.

**Diseño del estudio.** El estudio se dividió en dos fases: (i) un filtrado termodinámico de caminos para determinar secuencias de propagación y terminación que sean factibles; (ii) la creación de diagramas de energía libre que incorporan de manera explícita los reactivos, intermediarios y estados de transición. En la fase dos, se llevó a cabo la evaluación de cinco rutas para PE (PE–M06-2X/def2-TZVP), dos para PP (PP–ωB97X-D/def2) y una para PET, conservando las condiciones operativas de 700 °C y 5 atm.

**Resultados principales.** Las trayectorias sugeridas indican que, tras la formación de radicales, la difusión a través de β-escisión y las fases de terminación propician la generación de olefinas ligeras ($C_2$–$C_3$) en las poliolefinas. En contraste, el PET continúa a través de secuencias que están principalmente regidas por la activación del grupo éster y la fragmentación que involucra oxígeno. En el ámbito operativo, el verdadero cuello de botella no radica en la producción de olefinas en sí, sino en mantener de manera constante la iniciación radicalaria. Este proceso exige estrictos criterios en cuanto a la severidad térmica y el control de la residencia y transferencia de calor.

**Implicaciones para el contrato.** El documento establece trayectorias y elementos clave que facilitan la priorización de condiciones para la validación experimental (temperatura, presión, tiempo de residencia) y guían la elección de estrategias de optimización, como la co-alimentación, con el objetivo de aumentar la selectividad hacia fracciones gaseosas que son relevantes desde el punto de vista energético.

## ENTREGABLE 6: COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO Y DISEÑO DE FASE DE VALIDACIÓN EXPERIMENTAL Y TECNOLÓGICA

**Alcance.** Se estableció una línea base termoquímica para la pirólisis enfocada en la producción de syngas, utilizando simulaciones en Aspen Plus. Este análisis incluyó métricas de composición como $H_2$, CO y la suma de $H_2$+CO, así como el poder calorífico inferior (LHV) y el balance energético (Q) para los polímeros PP, PE (HDPE), PS y PET.

**Diseño del estudio.** Se llevaron a cabo simulaciones de 60 escenarios, combinando 4 tipos de polímeros, 5 niveles de temperatura y 3 presiones diferentes. La alimentación fue de 10 kg/h, con temperaturas que oscilaron entre 450 y 650 °C, incrementándose en pasos de 50 °C, y presiones de 1, 5 y 10 atm. Para este análisis, se utilizó un enfoque R-YIELD + R-GIBBS junto con el modelo de Peng-Robinson. Se ha añadido un proceso de validación externa para el PET, en el cual se comparan los rendimientos experimentales de syngas con los valores predichos, en un rango de temperatura de 450 a 550 °C.

**Resultados cuantitativos.** La cantidad de la fracción $H_2$+CO fue casi inexistente en PP, HDPE y PS, alcanzando picos de 6.780e-04 en PP a 650 °C y 1 atm, 4.660e-04 en HDPE bajo las mismas condiciones, y 4.080e-11 en PS. (ii) PET mostró un notable potencial de CO, logrando una relación $H_2$+CO de 0.596, donde el CO dominó con un valor de 0.596 a 450 °C y 10 atm. (iii) El LHV del gas fluctuó entre 12.21 y 66.79 MJ/kg, siendo el valor más alto registrado en PS con 66.79 MJ/kg a 450 °C y 1 atm. (iv) La demanda térmica neta positiva se situó en un rango de 2.05 a 5.95 kW (10 kg/h), alcanzando un pico de 5.95 kW en el caso del HDPE a 650 °C y 10 atm. Además, se observó un caso particular para el PET a 450 °C, donde se registró una Q negativa de aproximadamente -11.74 kW.

**Validación y ajuste del modelo.** En el caso del PET, los rendimientos de syngas obtenidos a través de experimentos fueron de 25% a 450 °C, 20.7% a 500 °C y 22.5% a 550 °C. Por otro lado, las estimaciones realizadas por Aspen indicaron valores de 11.6%, 9.9% y 10.3%, respectivamente, lo que se traduce en un margen de error relativo que oscila entre el 53.6% y el 54.2%. Esta discrepancia en los datos cuantitativos subraya la importancia de integrar restricciones cinéticas, considerar caminos paralelos hacia líquidos y sólidos, así como realizar modificaciones en los supuestos de equilibrio, con el fin de reflejar adecuadamente la conversión efectiva a $H_2$/CO.

**Evidencia estadística de efectos T–P.** El análisis mediante el modelo de efectos mixtos reveló una interacción significativa entre temperatura y presión en las condiciones de 450 °C y 5 atm (coeficiente = -0.037367; p = 0.043). Esto sugiere

que es crucial considerar conjuntamente el efecto de la presión en la métrica de syngas al momento de diseñar el experimento.

**Implicaciones para el contrato:** El documento establece las ventanas operativas y destaca a PET como el principal aportante a CO en condiciones de presión, mientras que PP/HDPE necesitan enfoques de reformado o catalíticos para favorecer la selectividad hacia $H_2$/CO. La combinación de LHV y Q facilita un equilibrio entre el rendimiento energético y la demanda térmica, ofreciendo criterios medibles que son fundamentales durante la fase de validación piloto y en el proceso de toma de decisiones para la optimización.

A partir de lo expuesto, los Entregables 3 a 6 ofrecen una trazabilidad completa que abarca desde la evidencia experimental, incluyendo la síntesis o modificación de catalizadores y los rendimientos de $H_2$/CO, hasta un análisis mecanístico que involucra BDE y rutas DFT, así como el diseño de condiciones operativas que considera el equilibrio termodinámico y la priorización de factores. En términos generales, el conjunto de herramientas técnicas facilita la identificación de polímeros y catalizadores que muestran un mayor potencial para la producción de syngas. Además, contribuye a minimizar las diferencias entre los modelos y los experimentos a través de una calibración cinética adecuada. Asimismo, dirige la fase de validación experimental hacia situaciones que podrían tener un impacto significativo para la ANH.