



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
MAGISTER EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA

CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Profesor Guía: Dr. Claudio Faúndez Araya
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Concepción

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con Mención
en Física

PATRICIO CERDA CARTER
CONCEPCIÓN - CHILE 2023

*Dedicado a mis padres
Patricio y Angélica.*



Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer al Dr. Claudio Faúndez por la confianza que ha depositado en mí y por brindarme la oportunidad de participar en esta investigación. Su invaluable orientación y profundo conocimiento han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis. Sin su constante apoyo y paciencia, esto no habría sido posible.

También, quiero agradecer al director del programa de Magíster en Ciencias con Mención en Física, Dr. Julio Oliva, que ha sido un apoyo importante en momentos difíciles de mi magíster, permitiéndome finalizar con éxito esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer a la Dirección de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Concepción por el apoyo brindado a través de la beca de investigación VRID N° 219.011.062-INV.

Abstract

In this work the thermodynamic consistency of experimental data on the solubility of binary mixtures of gases in different ionic liquids over a wide range of pressures and temperatures is studied. The gases used are carbon dioxide and sulfur dioxide. The experimental data for modeling are extracted from the literature and subjected to a rigorous thermodynamic consistency test based on the *Gibbs-Duhem* fundamental equation, using as thermodynamic model the *Peng-Robinson* and *Valderrama-Patel-Teja* equations of state, both with the *Kwak-Mansoori* mixing rule. The results obtained by the consistency test are classified into three categories: thermodynamically consistent (TC), not-fully consistent (NFC), thermodynamically inconsistent (TI). Thus, it is shown that the proposed method allows to analyze individual experimental data of a certain set and to determine the thermodynamic consistency or inconsistency of the equilibrium data in all analyzed cases.

Resumen

En esta tesis se estudia la consistencia termodinámica de datos experimentales de solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases en diferentes líquidos iónicos sobre un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Los gases utilizados son el dióxido de carbono y dióxido de azufre. Los datos experimentales para el modelado son extraídos de la literatura y se someten a un estricto test de consistencia termodinámica basada en la ecuación fundamental de *Gibbs-Duhem*, utilizando como modelo termodinámico las ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y *Valderrama-Patel-Teja*, ambas con la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori*. Los resultados obtenidos por el test de consistencia son clasificados en tres categorías: termodinámicamente consistente (TC), no completamente consistente (NCC), termodinámicamente inconsistente (TI). De esta manera se demuestra que el método propuesto permite analizar datos experimentales individuales de un cierto conjunto y determinar consistencia o inconsistencia termodinámica de datos de equilibrio en todos los casos analizados.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Índice general	V
Índice de figuras	V
Índice de tablas	VIII
Prefacio	1
1. Dióxido de Carbono y Dióxido de Azufre	6
1.1. Dióxido de carbono	6
1.1.1. Propiedades del dióxido de carbono	8
1.1.2. Líquidos iónicos para la captura de dióxido de carbono	9
1.2. Dióxido de Azufre	10
1.2.1. Dióxido de azufre y líquidos iónicos	12
2. Líquidos Iónicos	14
2.1. Líquidos Iónicos	14
2.2. Desarrollo histórico	15
2.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos	17
2.4. Líquidos iónicos como disolventes alternativos	19
3. Solubilidad	21
3.1. Termodinámica de las mezclas	21
3.2. Definición de Solubilidad	22
3.3. Sistemas abiertos homogéneos y energía libre de Gibbs	23
3.4. Potencial químico a temperatura constante	24

3.5. Ecuación general de la Termodinámica para el estudio de la solubilidad	26
4. Consistencia termodinámica	28
4.1. Consistencia termodinámica	28
4.2. Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem	29
4.3. Test de Consistencia Termodinámica de datos de equilibrio líquido-vapor	31
5. Ecuaciones de estado (EdE)	34
5.1. Ecuación de estado de un gas ideal	34
5.2. Ecuación de estado de Van der Waals	35
5.3. Ecuaciones de estado cúbicas	36
5.4. Ecuación de estado de Peng-Robinson (PR)	38
5.5. Ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja (VPT)	40
5.6. Reglas de Mezcla	41
5.7. Regla de Mezcla Kwak-Mansoori (KM)	42
5.8. Método de la ecuación de estado para un sistema binario	44
6. Resultados	47
6.1. Modelado con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Valderrama-Patel-Teja	47
6.2. Aplicación del Test de Consistencia Termodinámica de <i>Gibbs-Duhem</i>	52
6.3. Resultados del test de consistencia aplicado a sistemas compuestos por CO ₂ y Líquidos Iónicos	58
6.4. Resultados del test de consistencia aplicado a sistemas compuestos por SO ₂ y Líquidos Iónicos	69
6.4.1. Resultados obtenidos con el modelo PR/KM	69
7. Conclusiones	77

Índice de figuras

1.1. Estructura química del dióxido de carbono.	7
1.2. La curva de Keeling muestra el aumento histórico de la concentración de CO_2 en la atmósfera [76].	8
1.3. Estructura química del dióxido de azufre.	10
2.1. Cationes y aniones comunes utilizados para formar Líquidos Iónicos.	15
2.2. Número de publicaciones sobre líquidos iónicos y patentes de cada año desde 1990 hasta 2019. Fuente: <i>SciFinder</i> [66].	17
5.1. Esquema representativo de los propósitos de las ecuaciones de estado.	37
6.1. Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 303 \text{ K}$, utilizando la EdE PR/KM.	49
6.2. Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 348 \text{ K}$, utilizando la EdE VPT/KM.	50
6.3. Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 348 \text{ K}$, utilizando la EdE VPT/KM.	51
6.4. Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{BMIM}][\text{AC}]$ a $T = 348 \text{ K}$, utilizando la EdE PR/KM.	52
6.5. Diagrama de flujo utilizado en esta tesis para el procedimiento del test de las áreas. [42].	54

6.6. Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 303$ K, utilizando la EdE PR/KM.	58
6.7. Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 371$ K, utilizando la EdE PR/KM.	59
6.8. Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 313$ K, utilizando la EdE PR/KM.	60
6.9. Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 373$ K, utilizando la EdE PR/KM.	61
6.10. Distribución de resultados de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Peng-Ronbinson/Kwak-Mansoori.	62
6.11. Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 303$ K, utilizando la EdE VPT/KM.	65
6.12. Distribución de resultados de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Valderrama-Patel-Teja/Kwak-Mansoori.	66
6.13. Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{BMIM}][\text{Ac}]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE PR/KM.	69
6.14. Distribución de resultados de las mezclas $\text{SO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Peng-Ronbinson/Kwak-Mansoori.	70
6.15. Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE VPT/KM.	72
6.16. Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE VPT/KM.	73

6.17. Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $SO_2 + [HMIM][TF_2N]$ a $T = 323$ K, utilizando la EdE VPT/KM.	74
6.18. Distribución de resultados de las mezclas $SO_2 + LI$ usando el modelo de Valderrama-Patel-Teja/Kwak-Mansoori.	75



Índice de tablas

1.1. Propiedades físicas y químicas del dióxido de carbono.	9
1.2. Publicaciones relacionadas al estudio de la solubilidad de mezclas binarias de CO_2 y líquidos iónicos utilizadas en esta tesis.	10
1.3. Propiedades físicas y químicas del dióxido de azufre.	11
1.4. Publicaciones utilizadas en este trabajo relacionadas sobre solubilidad de mezclas binarias de $\text{SO}_2 + \text{LI}$	13
5.1. Valores de las constantes de algunas ecuaciones de estado cúbicas. Los parámetros b y c se determinan a partir de los datos de las constantes críticas y uno o varios parámetros experimentales.	38
6.1. Intervalos de temperatura, solubilidad y presión para los sistemas $\text{CO}_2 + \text{LI}$.	55
6.2. Intervalos de temperatura, solubilidad y presión para los sistemas $\text{SO}_2 + \text{LI}$.	57
6.3. Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE PR/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $\text{CO}_2 + \text{LI}$	63
6.4. Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE VPT/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $\text{CO}_2 + \text{LI}$	67
6.5. Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE PR/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $\text{SO}_2 + \text{LI}$	71
6.6. Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE VPT/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $\text{SO}_2 + \text{LI}$	76



Introducción

En la actualidad, el exceso de gases contaminantes en la atmósfera es una de las principales preocupaciones en materia ambiental. Las emisiones de estos gases, por parte de la industria, han tomado una gran relevancia por contribuir, entre otras cosas, al cambio climático y a la contaminación del aire, teniendo un impacto negativo en la salud humana y en los ecosistemas. Entre los gases contaminantes que existen en la actualidad están, entre otros, el dióxido de carbono (CO_2) y el dióxido de azufre (SO_2).

El dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero, lo que significa que contribuye al calentamiento global al absorber y emitir radiación infrarroja en sus dos frecuencias de vibración activas en infrarrojos. Se produce naturalmente a través de la respiración y la fermentación, pero también puede ser liberado a la atmósfera a través de la quema de combustibles fósiles y la deforestación. Por otro lado, el uso de dióxido de azufre se ha extendido ampliamente, tomando relevancia como materia prima en la industria de la celulosa y el papel, fabricación de textiles y procesado de alimentos. Estudios sobre el dióxido de azufre son de especial importancia debido a que este compuesto genera grandes problemas en la salud humana, contamina el ambiente y aportan negativamente al calentamiento global [103]. Es un componente importante de la lluvia ácida, que puede dañar la salud de las plantas y los animales y erosionar los edificios y otras estructuras. También puede contribuir a la formación de partículas finas en el aire, lo que puede afectar la salud humana al

causar enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

Para abordar este problema, se han desarrollado diversas tecnologías de captura y almacenamiento de gases contaminantes. Una de las tecnologías más prometedoras en este ámbito son los líquidos iónicos. Estos líquidos son compuestos químicos que contienen iones y que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Tienen una alta afinidad por los gases, tienen baja toxicidad y pueden adsorber grandes cantidades de gas en su estructura, lo que permite reducir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, es por ello que se les considera como disolventes verdes [57] [17] [43]. Se pueden utilizar en diferentes procesos de captura de gases contaminantes, como la captura de dióxido de carbono en centrales eléctricas y fábricas de cemento, y la captura de dióxido de azufre en centrales eléctricas y refinerías de petróleo.

En particular, el estudio de la solubilidad de gases en líquidos iónicos es una información relevante para los procesos de separación de gases usando el líquido iónico como disolventes verdes [12]. El control de las emisiones de gases contaminantes mediante su captura y almacenamiento o mediante mecanismos que minimicen su emisión ha cobrado una gran importancia económica, tecnológica y medioambiental [59].

La información proporcionada en estos trabajos permite el diseño de líquidos iónicos de alto rendimiento, sin embargo, estos datos están propensos a inexactitudes propias de la medición experimental, por lo que es necesario realizar un testeo con algún método la fiabilidad de dichos datos. La Termodinámica provee de mecanismos para determinar la consistencia de estos datos experimentales utilizando relaciones termodinámicas, este método es llamado test de consistencia termodinámica. En particular, la relación termodinámica comúnmente utilizada para estudiar la calidad de datos de equilibrios de fase es el test

de áreas basada en la ecuación fundamental de *Gibbs-Duhem* [45]. Numerosos trabajos han sido reportados sobre consistencia termodinámica en la literatura para diferentes sistemas [45] [47] [48] [51] [46].

Además de las relaciones termodinámicas, en un test de consistencia termodinámica es necesario la elección de modelos termodinámicos. Diferentes mezclas de gases y líquidos iónicos se han estudiado en la literatura usando varios modelos termodinámicos, principalmente las llamadas ecuaciones de estado [44]. Estas ecuaciones ocupan un lugar importante dentro de las técnicas de modelado de propiedades termodinámicas, ya que en los últimos años, gran parte de la investigación basada en el modelado termodinámico se ha dedicado al desarrollo y prueba de ecuaciones de estado para calcular y correlacionar las propiedades termofísicas de componentes puros y mezclas. Las ecuaciones de estado se han aplicado a datos de gases como CO_2 , SO_2 y H_2S y a sistemas compuestos por $CO_2 + LI$, $SO_2 + LI$, $H_2S + LI$, entre otras sustancias [104].

El objetivo general de esta tesis es desarrollar modelos termodinámicos para hacer un test de consistencia termodinámica y evaluar la calidad de los datos de solubilidad de gases en líquidos iónicos para su uso en aplicaciones industriales, especialmente en procesos de separación y captura de gases.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Implementar una completa base de datos de solubilidad de $CO_2 + LI$ y $SO_2 + LI$ para distintas presiones y temperaturas obtenidas en la literatura.
- Aplicar modelos termodinámicos a partir de la aplicación de ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y *Valderrama-Patel-Teja* con la regla de mezcla propuesta por Kwak y Mansoori para modelar la presión de los sistemas considerados en la investigación.

- Implementar un programa para la aplicación del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de *Gibbs-Duhem* y declarar los datos en tres conjuntos según los resultados del test, éstos son: Termodinámicamente Consistente (TC), Termodinámicamente Inconsistente (TI) y No Completamente Consistente (NCC).
- Comparar los resultados obtenidos con el modelo termodinámico de ecuación de estado de *Peng-Robinson* y con el modelo de ecuación de estado de *Valderrama-Patel-Teja* para un conjunto de datos. Ambos modelos tienen en común la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori*.

El plan de la tesis es el siguiente:

En el capítulo 1 se presentan los gases contaminantes, que junto a los líquidos iónicos, constituirán las mezclas binarias utilizadas en esta tesis. Además, se presentan las propiedades físicas del CO_2 y SO_2 y se analizan sus principales efectos al medio ambiente. En el capítulo 2 se introducen los líquidos iónicos como una sustancia de interés en la absorción de gases, su desarrollo histórico, sus propiedades físicas y química, y el rol que cumplen como disolventes verdes. En el capítulo 3 se define la solubilidad y se hace una breve descripción sobre el formalismo de la termodinámica para mezclas y soluciones. Se presenta la solubilidad como una propiedad termodinámica. En el capítulo 4 se presenta el test de consistencia termodinámica basado en la ecuación de *Gibbs-Duhem* y los criterios usados en esta tesis para analizar los datos experimentales y determinar la consistencia o inconsistencia termodinámica de estos datos. En el capítulo 5 se describe el modelo termodinámico de la ecuación de estado necesario para la aplicación del test de consistencia termodinámica. Las ecuaciones de estado utilizadas en esta tesis son la ecuación de estado de *Peng-Robinson* y la ecuación de estado *Valderrama-Patel-Teja*. Por otra parte, la regla de

mezcla utilizada es la regla propuesta por Kwak y Mansoori. En el capítulo 6 se presentan y discuten los resultados obtenidos al aplicar el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* a los datos de solubilidad de mezclas binarias $\text{CO}_2 + \text{LI}$ y $\text{SO}_2 + \text{LI}$. Por último, la tesis finaliza con las conclusiones obtenidas.

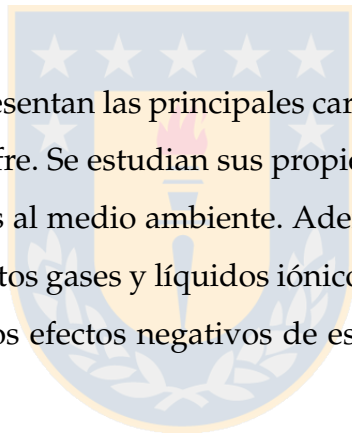


Capítulo 1

Dióxido de Carbono y Dióxido de Azufre

Introducción

En este capítulo se presentan las principales características del dióxido de carbono y el dióxido de azufre. Se estudian sus propiedades y los principales daños que producen estos gases al medio ambiente. Además, se analiza las mezclas binarias compuestas por estos gases y líquidos iónicos, y cómo el uso de estas mezclas podrían disminuir los efectos negativos de estos gases contaminantes en el entorno.



1.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es un importante gas de efecto invernadero inodoro e incoloro. Existe naturalmente en la atmósfera de la Tierra como gas traza en una fracción molar de alrededor de 400 *ppm*, siendo la principal fuente de carbono para la vida en el planeta. La quema de combustibles de carbono desde la Revolución Industrial ha aumentado rápidamente su concentración en la atmósfera, por lo que las emisiones de dióxido de carbono se consideran la principal causa del aumento de la temperatura de la Tierra en los últimos tiempos, debido a la capacidad de este compuesto de afectar el balance radiante del planeta. Aunque existen en la atmósfera otros gases con mayor capacidad de retener la radiación (por ejemplo, el metano, el óxido nitroso, y los halocarbonados), la can-

tividad de emisiones de CO_2 lo convierten en la principal causa del calentamiento global y el cambio climático [75]. El uso de combustibles fósiles como fuente de energía genera las mayores cantidades de CO_2 , debido al contenido de carbono, las cuales se depositan directamente en la atmósfera. Otras actividades humanas, como la deforestación, la quema de biomasa y la producción de cemento también producen CO_2 . Por otro lado, los volcanes emiten entre 0,2 y 0,3 mil millones de toneladas de CO_2 por año, en comparación con los cerca de 29 mil millones de toneladas por año de CO_2 emitido por las actividades humanas [58]. Hasta el 40 % de los gases emitidos por algunos volcanes en erupción subaérea es dióxido de carbono.

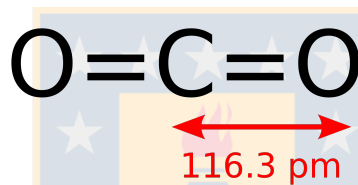


Figura 1.1: Estructura química del dióxido de carbono.

Dado que es un gas de efecto invernadero, el CO_2 absorbe y emite radiación infrarroja en sus dos frecuencias de vibración activas en infrarrojos. Este proceso hace que el dióxido de carbono caliente la superficie y la atmósfera inferior y enfríe la atmósfera superior. Una gran mayoría de climatólogos coinciden en que el aumento en la concentración atmosférica de CO_2 , y por lo tanto en el efecto invernadero inducido por CO_2 , es la principal razón del aumento de la temperatura media global desde mediados del siglo XX [57].

No solo el aumento de las concentraciones de CO_2 conducen a aumentos en la temperatura de la superficie del planeta, sino que el aumento de las temperaturas globales también causan un aumento de las concentraciones de CO_2 . Esto produce una retroalimentación positiva a los cambios inducidos por otros procesos, como los ciclos orbitales [56]. Hace quinientos millones de años la concentración de dióxido de carbono era 20 veces mayor que la de hoy, disminuyó a 4-5 veces durante el período Jurásico y luego declinó lentamente con una reducción particularmente veloz que ocurrió hace 49 millones de años [62].

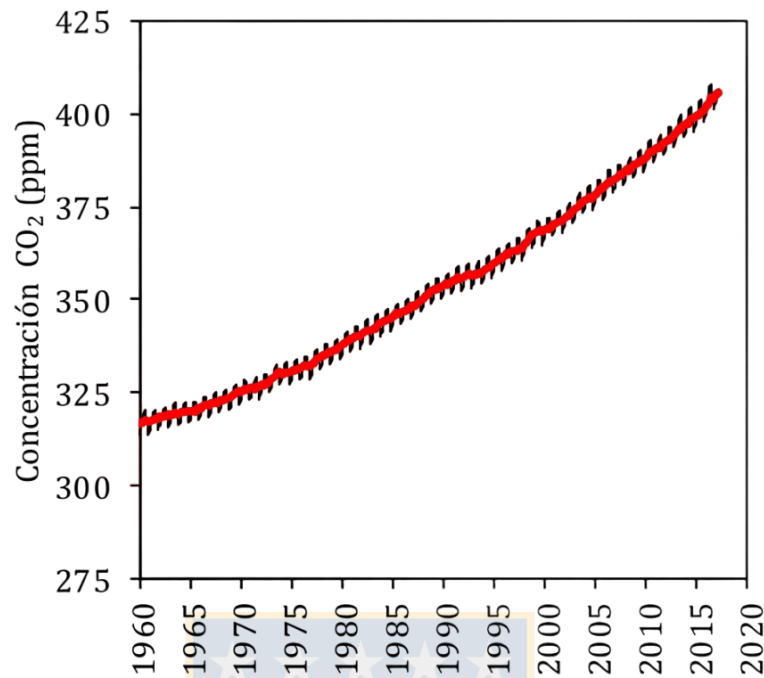


Figura 1.2: La curva de Keeling muestra el aumento histórico de la concentración de CO₂ en la atmósfera [76].

1.1.1. Propiedades del dióxido de carbono

El dióxido de carbono es una molécula lineal y no polar, a pesar de tener dos enlaces polares. Esto se debe a que, dada la hibridación del carbono, la molécula posee una geometría lineal y simétrica. Está compuesto de un átomo de carbono unido con enlaces covalentes dobles a dos átomos de oxígeno, y su representación por estructura de Lewis es: $O = C = O$. El dióxido de carbono es soluble en agua a presión constante e incoloro en condiciones de temperatura y presión estándar. A bajas concentraciones, el gas es inodoro; sin embargo, a concentraciones suficientemente altas, tiene un olor ácido y penetrante [1]. A temperatura y presión estándar, la densidad del dióxido de carbono es de unos 1.98 kg/m³, aproximadamente 1.53 veces la del aire [27].

Propiedades	Valores
Masa molar	44.01 g/mol
Densidad	0.00198 g/cm ³
Punto de fusión	194.7 K (-78 °C)
Punto de ebullición	216 K (-57 °C)
Viscosidad	0.07 cP a -78 °C
Solubilidad en agua	1.45 kg/m ³

Tabla 1.1: Propiedades físicas y químicas del dióxido de carbono.

1.1.2. Líquidos iónicos para la captura de dióxido de carbono

La reducción de las emisiones de CO₂ ha alcanzado especial relevancia por ser este gas uno de los máximos responsables del efecto invernadero que produce el conocido calentamiento global. En los últimos años, algunos estudios han propuesto el uso de líquidos iónicos como absorbentes alternativos a la captura de CO₂, ya que poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la sección de iones.

Entre la gran variedad que existe de líquidos iónicos se ha demostrado que aquellos que se basan en sales de imidazolio presentan una mayor efectividad en la separación de CO₂ de CH₄ [32], así como en la separación del par CO₂/N₂ [36]. También se han realizado estudios acerca de la influencia de la estructura del líquido iónico sobre la efectividad en dicha separación [37], donde los principales líquidos iónicos se prueban basados en la estructura *1-etil, 3-metilimidazolio* y *1-butil, 3-metilimidazolio* como catión, variando la parte aniónica en estructuras tales como [TfO], [Tf₂N], [BF₄], [PF₆] [38]. En la tabla 1.2 se muestran algunos de los trabajos utilizados en esta tesis con información sobre datos experimentales de mezclas binarias entre el dióxido de carbono y líquidos iónicos.

Tabla 1.2: Publicaciones relacionadas al estudio de la solubilidad de mezclas binarias de CO_2 y líquidos iónicos utilizadas en esta tesis.

Sistema	Publicaciones
$\text{CO}_2 + [\text{Bmim}][\text{PF}_6]$	Blanchard <i>et al.</i> [18]
$\text{CO}_2 + [\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Dong <i>et al.</i> [19]
$\text{CO}_2 + [\text{Emim}][\text{BF}_4]$	Watanabe <i>et al.</i> [26]
$\text{CO}_2 + [\text{Hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Shiflett and Yokozeki [29]

1.2. Dióxido de Azufre

El dióxido de azufre (SO_2) es un gas incoloro que, a altas concentraciones, puede ser detectado por su sabor y por su olor cáustico e irritante. Su densidad es el doble que la del aire, no es un gas inflamable, ni explosivo y tiene mucha estabilidad. El SO_2 se puede oxidar fácilmente en la atmósfera, formando trióxido de azufre (SO_3), vapor muy reactivo que se combina rápidamente con vapor de agua para formar un aerosol ultra fino de ácido sulfúrico (H_2SO_4), uno de los principales responsables de la lluvia ácida [35].

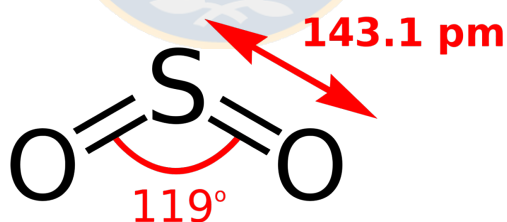


Figura 1.3: Estructura química del dióxido de azufre.

La principal fuente de emisión de SO_2 es la combustión de productos petrolíferos y la quema de carbón en centrales eléctricas y calefacciones centrales. También existen fuentes naturales, como es el caso de los volcanes.

El dióxido de azufre es un compuesto clave en la industria de los derivados del azufre. Se produce principalmente mediante la combustión de azufre elemental o la oxidación de sulfuros. Su uso se ha extendido ampliamente como agente de blanqueo y desinfectante, tomando relevancia como materia prima en la in-

dustria de la celulosa y el papel, fabricación de textiles y procesado de alimentos. Pero es en la fabricación del ácido sulfúrico donde el SO_2 adquiere máximo protagonismo: en torno al 98 % de la cantidad total de SO_2 producida es empleada en fabricar este ácido [105].

Propiedades	Valores
Masa molar	64,06 g/mol
Densidad	0,0026 g/cm ³
Punto de fusión	198 K (-75 °C)
Punto de ebullición	263 K (-10 °C)
Viscosidad	0,39 cP a 0 °C
Solubilidad en agua	9,4 g en 100 g de agua

Tabla 1.3: Propiedades físicas y químicas del dióxido de azufre.

Considerando las propiedades físico-químicas del SO_2 y el volumen en que se genera, el SO_2 residual es considerado como una de las amenazas más importantes para el medio ambiente. Los óxidos de azufre en combinación atmosférica del aire, originando efectos sobre la visibilidad (los aerosoles resultantes de las reacciones fotoquímicas entre el SO_2 , las partículas y otros contaminantes originan una neblina atmosférica), sobre los materiales (corrosión de metales, ataque a piedra caliza, deterioro de tejidos), sobre la salud (irritación del sistema respiratorio, problemas respiratorios crónicos tras exposición continuada), sobre la vegetación (necrosis en plantas) y la lluvia ácida, que puede producirse por deposición húmeda (lluvia, niebla y nieve ácidas), originando un fenómeno de acidificación de las fuentes naturales de agua y la lixiviación de los nutrientes del suelo. Como consecuencia, se producen efectos devastadores sobre la vida de los peces y la desmineralización del suelo, que conlleva un cambio en la vegetación natural [106] [107].

La denominada lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con los contaminantes del aire, tales como dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno (NO_x). Esta combinación química de gases con el vapor de agua forma el ácido sulfúrico y los ácidos nítricos, sustancias que caen en el suelo en forma de precipitación o lluvia ácida. Luego, esta precipitación resultante deposita los áci-

dos en mares, ríos, lagos y suelos, dañando la fauna silvestre de lagos y arroyos, y también las construcciones hechas por el hombre [77].

Tanto la exposición a sulfatos como a los ácidos derivados del SO_2 es de extremo riesgo para la salud, debido a que éstos ingresan directamente al sistema circulatorio humano a través de las vías respiratorias, además de perjudicar el sistema respiratorio, especialmente de las personas que sufren de asma y bronquitis crónica. El SO_2 es un importante broncoconstrictor desde los primeros minutos de exposición y su efecto aumenta con la actividad física, con la hiperventilación, al respirar aire frío y seco y en personas con hiperreactividad bronquial.

1.2.1. Dióxido de azufre y líquidos iónicos

Estudios sobre el dióxido de azufre son de especial importancia debido a que este compuesto genera grandes problemas en la salud humana, contamina el ambiente y aportan negativamente al calentamiento global [103]. Muchos procesos industriales tienen como objetivo eliminar estos gases ácidos de las corrientes de gases de combustión [63]. La absorción de SO_2 por solventes orgánicos, tales como los líquidos iónicos es uno de los procedimientos de captura comúnmente utilizados [103]. La industria pretende diseñar líquidos en el área farmacéutica y de hidrometalurgia, áreas exploradas desde hace sólo un par de años atrás con líquidos iónicos. El uso de líquidos iónicos como solventes industriales representa un avance en la protección del medio ambiente y de las personas.

El estudio de la solubilidad del SO_2 en líquidos iónicos es una información relevante para los procesos de separación del SO_2 usando líquidos iónicos como disolventes [111]. En la literatura se han reportado estudios sobre la captura del SO_2 por líquidos iónicos cuyos resultados han recibido especial atención [109] [111] [110].

Tabla 1.4: Publicaciones utilizadas en este trabajo relacionadas sobre solubilidad de mezclas binarias de SO_2 + LI.

Sistema	Publicaciones
$SO_2 + [Bmim][BF_4]$	Lei et al. [109]
$SO_2 + [Hmim][BF_4]$	
$SO_2 + [Hmim][Tf_2N]$	Anderson et al. [111]
$SO_2 + [Bmim][Ac]$	Shiflett and Yokozeki [110]



Capítulo 2

Líquidos Iónicos

Introducción

En este capítulo se presentan una descripción de los líquidos iónicos y el impacto que ha tenido en la industria química con el paso del tiempo. También, se presentan sus propiedades y principales ventajas como disolventes verdes

2.1. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos son sales constituidas por iones, son líquidas a temperatura ambiente, ya que poseen un punto de fusión inferior a 100 °C, y presentan una presión de vapor muy baja. Además, presentan una alta densidad y viscosidad, no son inflamables y son muy estables. Normalmente son compuestos muy asimétricos, debido a que se conforman por un catión orgánico grande unido a un anión inorgánico pequeño, los cuales les otorgan propiedades fisicoquímicas en comparación con otros solventes orgánicos convencionales.

Los líquidos iónicos han recibido especial atención, debido a sus numerosas aplicaciones: en síntesis, separaciones, catálisis, solventes en electroquímica, absorción de gases, como aditivo en la fabricación de plásticos, en combustibles y lubricantes, como solventes medioambientales benignos y como posibles reemplazantes de los tradicionales solventes orgánicos volátiles, entre otras aplicaciones. Información detallada sobre aplicaciones de los líquidos iónicos se encuentra disponible en la literatura científica [3] [4] [5].

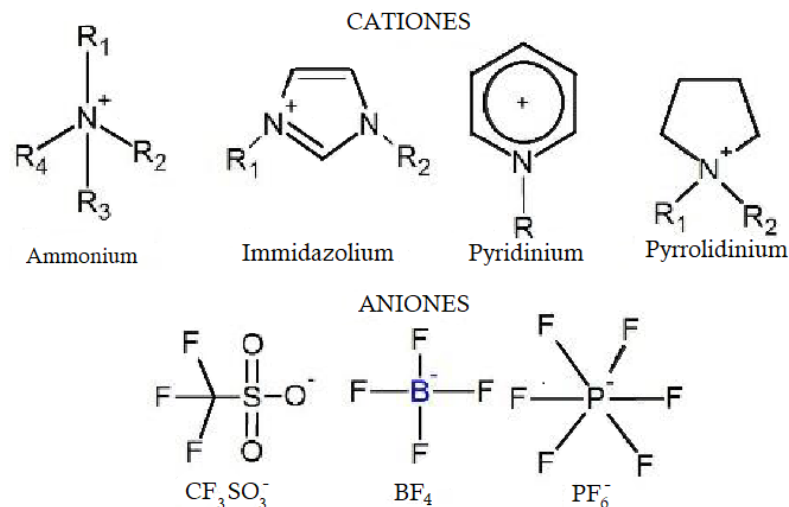


Figura 2.1: Cationes y aniones comunes utilizados para formar Líquidos Iónicos.

2.2. Desarrollo histórico

El desarrollo de los líquidos iónicos se remonta a 1914 cuando Walden reportó la síntesis de nitrato de etilamonio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, punto de fusión igual a 256 K) [79]. Este material simplemente se forma mediante una reacción entre etilamina y ácido nítrico concentrado, pero su descubrimiento no estimuló ningún interés en ese momento. Posteriormente, en el año de 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloroaluminatos por parte Hurley y Wier [80] en el Instituto Rice en Texas como soluciones baño para electrodeposición de aluminio. Sin embargo, estos sistemas lograron ser conocidos a un nivel más global de investigación solo hasta finales de 1970, cuando los grupos de trabajo de Osteryoung y Wilkes [81] [82] los re-descubrieron generando una síntesis exitosa de sales líquidas a temperatura ambiente. Durante ese tiempo, la investigación y el desarrollo se centraron principalmente en aplicaciones electroquímicas. A mediados de 1967, una publicación realizada por Swain *et al.* [83] modificaron la dirección de las aplicaciones mediante la descripción y empleo de benzoato tetra-*n*-hexilamonio como solvente para estudios cinéticos.

En la década de 1980, Hussey *et al.* [84] [85] y Seddon *et al.* [86] estudiaron la aplicación de líquidos iónicos cloroaluminatos como solventes polares, no-

acuosos en la formación y estabilidad de complejos de metales de transición. En ese mismo año, surgieron las primeras publicaciones en las que los líquidos iónicos fueron descritos como nuevos medios de reacción y catalizadores en la síntesis orgánica, donde los líquidos iónicos ácidos constituidos por iones cloroaluminatos demostraron ser catalizadores efectivos de Friedel-Crafts [87], y ciertos halogenuros de fosfonio fueron usados exitosamente en reacciones de sustitución aromática nucleofílica. Posteriormente, en el año 1990 se estudió el uso de líquidos iónicos como solventes para catálisis homogénea de metales de transición en reacciones bifásicas en el cual Chauvin *et al.* [88], reportaron la dimerización de propeno mediante complejos en níquel disueltos en líquidos iónicos cloroaluminatos, y Wilkes *et al.* [89], realizaron la polimerización de etileno con catalizadores de Ziegler-Natta utilizando el mismo tipo de líquidos iónicos. El principal problema con los líquidos iónicos basados en aniones cloroaluminatos es que son sensibles al agua y al oxígeno. Además, estos fluidos son incompatibles con algunos compuestos orgánicos, tales como alcoholes y acetona.

En el año 1992, el concepto de líquidos iónicos recibió un sustancial cambio debido a los estudios realizados por el grupo de trabajo de Wilkes [90], cuando ellos descubrieron la síntesis de sistemas con una estabilidad significativamente mejorada contra la hidrólisis, por ejemplo, fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato [BF₄] y hexafluorofato [PF₆]. En comparación con los líquidos iónicos a base de iones cloroaluminatos, estos sistemas brindan una alta tolerancia a la hidrólisis, generando una gama más amplia de aplicaciones especialmente para catálisis de metales de transición. Es así, como los líquidos iónicos con iones tetrafluoroborato han sido usados exitosamente, por ejemplo en la hidroformilación de olefina catalizadas por rodio. Finalmente, los trabajos más recientes se han enfocado en la síntesis de nuevos líquidos iónicos [91] [92], caracterización en sus propiedades físicas y químicas [93] [94], y el desarrollo de nuevas aplicaciones como solventes y catalizadores. Por otra parte, también se han hecho investigación de los líquidos iónicos en electroquímica [95] y en química compleja [96]. Como se observa en la Figura 2.2, desde principios del siglo XXI ha habido un aumento

significativo en el número de publicaciones relacionadas a los líquidos iónicos, despertando un enorme interés en la comunidad científica.

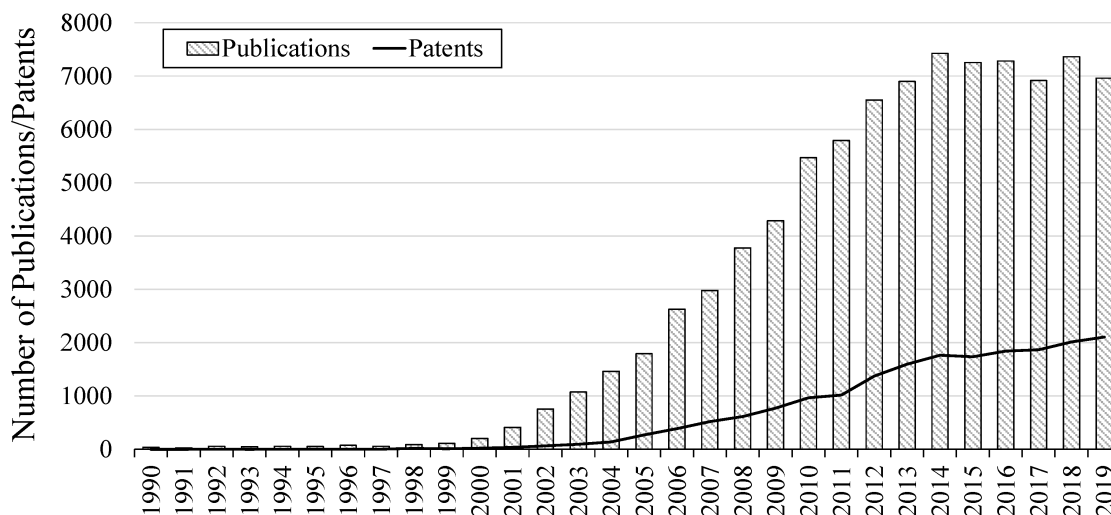


Figura 2.2: Número de publicaciones sobre líquidos iónicos y patentes de cada año desde 1990 hasta 2019. Fuente: *SciFinder* [66].

2.3. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

Una de las propiedades que hacen a los líquidos iónicos especialmente atractivos como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles es su baja presión de vapor, pero también poseen otra serie de propiedades que los hacen muy interesantes. Así, desde el punto de vista de sus aplicaciones potenciales, lo que hace a los líquidos iónicos realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas [67] [68].

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura son las siguientes:

- **Baja presión de vapor:** A diferencia de las redes de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca

la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen una presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.

- **Estabilidad térmica:** Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre 350 y 400 °C para procesos de pirólisis en líquidos iónicos que contienen cationes inorgánicos. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico. Así, la temperatura de descomposición es menor en el caso de sales de tetralquilamonio que en aquellas basadas en el catión imidazolio; como ejemplos de éstos últimos se exponen los casos del [emim][BF₄], que es estable hasta los 300 °C, y del [emim][NTf₂], hasta los 400 °C [70].
- **Bajo punto de fusión:** Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. El punto de fusión depende de forma muy importante del tamaño del líquido iónico, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión. Del mismo modo, un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento del punto de fusión, ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos.
- **Buenas propiedades electroquímicas:** Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos, tales como gran estabilidad a la reducción-oxidación, resistiendo un amplio rango de potenciales y relativamente buena conductividad eléctrica. Además, permanece en estado líquido en un amplio intervalo

de temperaturas [69].

- **Solubilidad de gases:** La solubilidad de gases, como por ejemplo H_2 , CO y O_2 , es generalmente buena en líquidos iónicos y los hace disolventes atractivos para llevar a cabo hidrogenaciones catalíticas, carbonilaciones, hidroformilaciones y oxidaciones [65].

Estas propiedades, entre otras que existen de los líquidos iónicos, han sido foco estudio para determinar los beneficios de estas sustancias. Sin embargo, estudiar estas propiedades con métodos experimentales no es práctico, debido al alto costo que esto implica. Por esta razón los modelos, las técnicas de predicción y estimación ha cobrado gran relevancia y han sido utilizadas en biomoléculas de interés farmacéutico dando como resultado desviaciones menores al 6 % para determinadas propiedades físicas [30].

2.4. Líquidos iónicos como disolventes alternativos

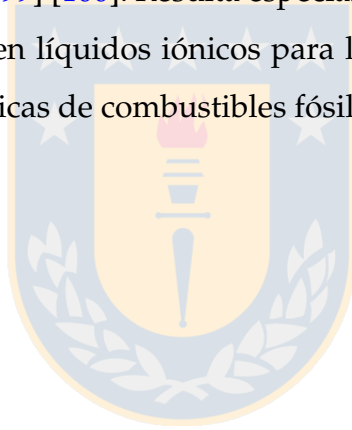
En los últimos años se ha extendido el nuevo concepto de química verde, que implica mayor preocupación por todos los aspectos relacionados con la seguridad y el desarrollo de nuevas tecnologías encaminadas hacia una disminución en la contaminación y los desechos que producen las reacciones químicas. Los objetivos primordiales de la química verde son el desarrollo de nuevos catalizadores más eficaces y la sustitución de los disolventes orgánicos tradicionales por alternativas más seguras y menos contaminantes.

Los disolventes han provocado un impacto en el entorno con el continuo crecimiento de la industria. Muchos de los procesos industriales utilizan compuestos orgánicos volátiles (COV) como disolventes, debido a su facilidad de extracción y evaporación. Los COV tienen una presión de vapor significativa a temperatura ambiente, liberándose de muchas fuentes, incluyendo las industrias de proceso y la mayoría de las formas de transporte, siendo gran responsable de las emisiones de COV.

Los líquidos iónicos son considerados como disolventes verdes en diferentes

procesos de separación debido a su alta estabilidad térmica, capacidad de solvato y por ser compuestos de polaridad muy variable. Además, su baja presión de vapor disminuye la posibilidad de contaminación del aire [1].

Existe un creciente interés en el estudio de los líquidos iónicos como disolventes de absorción en procesos de separación de gases y captura de compuestos contaminantes. De este modo, está siendo ampliamente estudiada la absorción de solutos gaseosos como CO_2 , H_2 , O_2 , SO_2 , H_2S , N_2 , etc. [97] [98]. Una peculiar característica de los líquidos iónicos es su elevada capacidad para absorber grandes cantidades de CO_2 y SO_2 , por lo que numerosos estudios se centran en la aplicación de estos disolventes en la captura de los gases ácidos generados en los procesos de combustión [99] [100]. Resulta especialmente prometedor el desarrollo de procesos basados en líquidos iónicos para la captura en post-combustión de CO_2 de centrales térmicas de combustibles fósiles [101] [102].



Capítulo 3

Solubilidad

Introducción

En este capítulo se presenta el concepto de solubilidad empleado para el estudio de mezclas binarias en equilibrio *líquido-vapor* y se presentan los conceptos que se utilizarán a lo largo de esta tesis.

3.1. Termodinámica de las mezclas

Para hacer una descripción física se deben considerar varios términos y aspectos claves. Para ello, hay que definir y delimitar la porción del universo que se estudiará para aplicar las leyes y principios físicos. Esta parte aislada del universo considerada de interés se denomina *sistema* [55]. En términos físicos, un sistema está constituido por una o más *fases*, donde cada fase es una región homogénea y físicamente distinta, y cuyas propiedades físicas tales como la temperatura, densidad, presión, etc. son uniformes. Por otro lado, en términos químicos, un sistema está compuesto por uno o más *componentes* que interactúan entre sí y pueden ser sustancias puras o mezclas. Estos componentes pueden tener diferentes propiedades químicas y físicas, como la composición química, la estructura molecular, la carga eléctrica y las propiedades intermoleculares.

En Termodinámica, se utilizan los términos *mezclas* y *disoluciones* para describir sistemas donde los componentes están mezclados homogéneamente en una fase. En general, una mezcla termodinámica es un sistema compuesto de varias

partes termodinámicamente distinguibles, es decir, varias fases [54]. Este término se utiliza con carácter general para sistemas compuestos en cualquier estado de agregación, es decir, para mezclas sólidas, líquidas, gaseosas o cualquier combinación. Por otra parte, una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias, donde la sustancia que se encuentra en mayor cantidad se llama solvente y la sustancia que se encuentra en menor cantidad se llama soluto [52]. En el caso de que la suma de las fracciones molares de los solutos sea pequeño comparado a la unidad, entonces la disolución es conocida *disolución diluida* [53].

La Termodinámica de las mezclas es de gran importancia en diversos campos, como la química, la ingeniería química, la metalurgia y la bioquímica, ya que permite comprender el comportamiento y las propiedades de las mezclas y utilizar esta información para el diseño y la optimización de procesos y sistemas relacionados con las mezclas. Es por ello que es necesaria para el estudio de los procesos: fraccionamiento, destilación, purificación, humidificación y saturación del aire, cambios de fase en mezclas, solubilidad, combustión, etc.

3.2. Definición de Solubilidad

La cantidad máxima de soluto que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente (para una temperatura definida) está determinada por la solubilidad, la cual se define como la composición analítica de una mezcla o disolución que está saturada con uno de los componentes de la mezcla o disolución. La solubilidad se expresa en términos de la proporción del componente designado en la mezcla o solución estudiada [64].

En particular, el estudio de la solubilidad de gases en líquidos iónicos es una información relevante para los procesos de separación de gases usando el líquido iónico como disolvente. La solubilidad se expresa generalmente en términos de la cantidad máxima de gas que puede disolverse en el líquido iónico a una temperatura y presión específicas. El control de las emisiones de gases contaminantes mediante su captura y almacenamiento o mediante mecanismos que minimicen su emisión ha cobrado gran importancia económica, tecnológica y medioambien-

tal.

3.3. Sistemas abiertos homogéneos y energía libre de Gibbs

Para un sistema cerrado homogéneo, la energía interna U del sistema se considera una función de la entropía S y del volumen V del sistema, es decir,

$$U = U(S, V) \quad (3.1)$$

Por tanto, para una temperatura T y presión P , la ecuación fundamental para una fase cerrada α es


$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha, \quad (3.2)$$

Sin embargo, en un sistema abierto, hay variables independientes adicionales [60]. Por ejemplo, pueden utilizarse las cantidades de sustancia de los distintos componentes presentes. Por ello hay que considerar U como una función

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \quad (3.3)$$

donde $N_{i=1, \dots, k}$ es el número de moles del componente i . El diferencial total de (3.3) es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} dN_i \quad (3.4)$$

Luego, se define la función μ_i como

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} \quad (3.5)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.4) queda de la siguiente forma

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha dN_i \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) es la ecuación fundamental para una fase de un sistema formado por la mezcla de k componentes, donde T corresponde a la temperatura del sistema, V es el volúmen del sistema y μ_i es el potencial químico de los componentes en la fase α que puede ser sólida, líquida o vapor.

Luego, (3.6) se puede escribir de la siguiente forma,

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha dN_i$$

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha dN_i \quad (3.7)$$

donde $U - TS + PV$ corresponde a la energía libre de Gibbs G . En el caso que temperatura y presión sean constantes, se tiene que la variación de energía libre en una mezcla de gases ideales está dado por

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (3.8)$$

Luego, el potencial químico está dado por

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_j} \quad (3.9)$$

Por lo tanto, la ecuación fundamental se puede escribir de la forma

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha dN_i \quad (3.10)$$

3.4. Potencial químico a temperatura constante

Considerando un gas ideal puro a temperatura constante y solo varía la presión, se estudia la variación del potencial químico usando la ecuación fundamental (3.10) para una sola especie de partículas, es decir,

$$dG^\alpha = V^\alpha dP + \mu^\alpha dN \quad (3.11)$$

Usando (3.8) en (3.11) y utilizando la regla de la cadena, se tiene que

$$\begin{aligned} Nd\mu^\alpha &= V^\alpha dP \\ d\mu^\alpha &= \bar{V}^\alpha dP \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde $\bar{V} = \frac{V^\alpha}{N}$ corresponde al volumen molar. Luego, sustituyendo \bar{V}^α por la ecuación de estado de un gas ideal, (3.12) queda de la forma

$$d\mu^\alpha = \frac{RT}{P^\alpha} \quad (3.13)$$

Como en este caso el gas sufre una variación en la presión, entonces al integrar (3.13) a una cierta presión, se tiene que

$$\begin{aligned} \mu_{i2}^\alpha - \mu_{i1}^\alpha &= RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P^\alpha} dP \\ \mu_{i2}^\alpha - \mu_{i1}^\alpha &= RT(\ln P_2 - \ln P_1) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dado que $P_1 = P^0 = 1 \text{ bar}$ es la presión estándar, entonces se puede definir el potencial químico estándar del gas puro ideal como $\mu = (T, P) = \mu^0$. Luego, (3.14) queda de la forma,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.15)$$

Por otro lado, se puede escribir el potencial químico de un gas no ideal de la forma,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (3.16)$$

donde $r = 1, 2, \dots, n$ es la cantidad de componentes y a_i corresponde a la actividad de la sustancia, la cual está relacionada con el coeficiente de actividad γ definida de la forma

$$\gamma(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \frac{a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{x_i}. \quad (3.17)$$

3.5. Ecuación general de la Termodinámica para el estudio de la solubilidad

Sea una mezcla cuyas fases son α y β . Un componente B en la fase α está en equilibrio en el mismo componente en fase β sólo si

$$B(\alpha) = B(\beta) \quad (3.18)$$

Si se cumple (3.18), los potenciales químicos también estarán en equilibrio. Para un equilibrio termodinámico completo, cada fase debe estar en equilibrio térmico, es decir, temperatura uniforme T , y equilibrio mecánico, o sea, presión uniforme P . Luego, se tiene que

$$\mu_k^\alpha(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\beta(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{r-1}) \quad (3.19)$$

Utilizando (3.16) solamente en el lado izquierdo de (3.19), se obtiene lo siguiente

$$\mu_k^{\alpha 0} + RT \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (3.20)$$

$$\ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{\alpha 0}}{RT} \quad (3.21)$$

Por lo tanto, tomando en cuenta la relación entre la actividad a_i y el coeficiente de actividad (3.17), se tiene que

$$\ln(x_k \gamma_k) = \frac{\mu_k^\beta - \mu_k^{\alpha 0}}{RT} \quad (3.22)$$

$$x_k = \gamma_k^{-1} \exp\left(\frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{\alpha 0}}{RT}\right), \quad (3.23)$$

donde (3.23) corresponde a la definición analítica de la solubilidad.

Por otra parte, utilizando nuevamente (3.16) en la ecuación (3.19), se tiene lo siguiente

$$\mu_k^{\alpha 0} + RT \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^{\beta 0} + RT \ln a_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (3.24)$$

$$\frac{\mu_k^{\beta 0} - \mu_k^{\alpha 0}}{RT} = \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \ln a_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (3.25)$$

$$\frac{\mu_k^{\beta 0} - \mu_k^{\alpha 0}}{RT} = -\ln\left(\frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha}\right). \quad (3.26)$$

En este caso, la ecuación (3.26) permite el cálculo de la mayoría de los equilibrios de fases si se conocen los parámetros necesarios para el comportamiento no ideal, pero no puede ser aplicada a sistemas que poseen un punto de mezcla crítico (solubilidad de líquidos en líquidos) o si poseen fases sólidas tales con hidratos de sales o compuestos intermetálicos que se disocian en disolución [53].

Capítulo 4

Consistencia termodinámica

Introducción

En este capítulo, se presenta el fundamento teórico basado en el formalismo de la Termodinámica para el test de consistencia, derivado de la ecuación de *Gibbs-Duhem*. Además, se presentan los criterios utilizados en este trabajo para determinar si los datos de equilibrio *líquido-vapor* aprueban el test de consistencia.

4.1. Consistencia termodinámica

Los análisis termodinámicos de equilibrio líquido-vapor son fundamentales para el desarrollo y diseño de procesos de separación, por lo que las mediciones experimentales de estos procesos se realizan frecuentemente. Sin embargo, como suele suceder en el área de la Termodinámica del equilibrio de fases, muchos de estos datos no son evaluados en su consistencia termodinámica, lo que hace que éstos no sean aplicables con propósitos de diseño. Este tipo de análisis permite discriminar entre los datos publicados para que en las aplicaciones donde sean requeridos cumplan con al menos las relaciones termodinámicas básicas y se tenga la certeza de que son representaciones reales de los sistemas analizados [42].

Los test de consistencia termodinámica son, en su mayoría, desarrollados a partir de diferentes manipulaciones a la ecuación de Gibbs-Duhem. Otras relaciones termodinámicas son aplicadas dependiendo del desarrollo implementado, como por ejemplo, propiedades en exceso y fugacidades. Actualmente, no exis-

te un método de consistencia que sea absolutamente efectivo para todo tipo de datos de equilibrio, por lo que para cada equilibrio a evaluar debe desarrollarse de forma diferente. Aún cuando tienen variaciones para cada equilibrio líquido-vapor, los test de consistencia se clasifican en tres categorías, dependiendo de la modificación realizada a la ecuación de Gibbs-Duhem: test de punto, test de área y test a dilución infinita [31].

4.2. Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

Dado un sistema que tiene k especies de partículas (componentes químicos). A cada especie i se le asocia su correspondiente potencial químico μ_i y su correspondiente número de partículas N_i . La primera ley nos da

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (4.1)$$

La energía interna como cantidad extensiva, puede verse como función de las variables de estado extensivas

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \quad (4.2)$$

Ahora, en general el valor de una variable extensiva es proporcional al tamaño absoluto del sistema. Esto implica que si duplicamos todas las variables extensivas de estado, todas las demás cantidades extensivas deben duplicarse. En particular, para la energía interna se tiene

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_k) \quad (4.3)$$

donde α es el factor de dilatación o contracción de todas las variables extensivas. Las funciones que cumplen con (4.3) se conocen como funciones homogéneas de primer orden. De manera similar, todas las variables intensivas, al ser independientes del volumen absoluto del sistema, serán funciones homogéneas de orden cero de las variables extensivas. Por ejemplo,

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = T(S, V, N_1, \dots, N_k) \quad (4.4)$$

Considerando un incremento infinitesimal en las variables extensivas del sistema, es decir, $\alpha = 1 + \epsilon$, con ϵ infinitesimal. Expandiendo el lado izquierdo de (4.3) a primer orden en serie de Taylor, se tiene

$$\begin{aligned} U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) &= U((1 + \epsilon)S, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N_1, \dots, (1 + \epsilon)N_k) \\ &= U + \frac{\partial U}{\partial S}\epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V}\epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_1}\epsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k}\epsilon N_k \end{aligned} \quad (4.5)$$

Luego, usando la siguiente notación

$$X \equiv (S, V, N_1, \dots, N_k); \quad \alpha X \equiv (\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k), \quad (4.6)$$

donde X denota todas las variables extensivas, se puede escribir (4.5) en la forma

$$U((1 + \epsilon)X) = U + \frac{\partial U}{\partial S}\epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V}\epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_1}\epsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k}\epsilon N_k \quad (4.7)$$

Por otro lado, de la ecuación (4.1) utilizamos las siguientes notaciones

$$T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -p \equiv \frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu_1 \equiv \frac{\partial U}{\partial N_1}, \dots, \mu_k \equiv \frac{\partial U}{\partial N_k} \quad (4.8)$$

Luego, sustituyendo (4.8) en (4.7), se tiene que

$$\begin{aligned} U((1 + \epsilon)X) &= U(X) + \epsilon TS - \epsilon PV + \epsilon \mu_1 N_1 + \dots + \epsilon \mu_k N_k \\ &= U(X) + \epsilon \left[TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Por otro lado, usando la homogeneidad de primer orden (4.3) de la energía interna con respecto a las variables extensivas X , se tiene

$$\begin{aligned}
 X((1 + \epsilon)X) &= (1 + \epsilon) U(X) \\
 X((1 + \epsilon)X) &= U(X) + \epsilon U(X)
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Por lo tanto, de (4.9) y (4.10) resulta

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i
 \tag{4.11}$$

que corresponde a la ecuación de Euler. Luego, calculando el diferencial de U de la ecuación (4.11) se obtiene

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + SdT - VdP + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i
 \tag{4.12}$$

Tomando en cuenta (4.1), se tiene que (4.12) queda de la forma

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = 0
 \tag{4.13}$$

La ecuación (4.13) corresponde a la relación de Gibbs-Duhem, que es una ecuación fundamental de la termodinámica de disoluciones, donde N es el número de moles del componente k , S es la entropía, V es el volúmen, T es la temperatura y P es la presión.

4.3. Test de Consistencia Termodinámica de datos de equilibrio líquido-vapor

La Termodinámica no solo proporciona los criterios que rigen el equilibrio y el cálculo de las variables involucradas, sino también permite el análisis de los datos con el fin de valorar su calidad. Las medidas experimentales de equilibrio están sujetas a errores que pueden ser observados en las representaciones gráficas con la distribución no-uniforme de ciertas magnitudes obtenidas de manera

directa como la temperatura, presión y solubilidad, o las calculadas indirectamente, como el coeficiente de fugacidad ϕ , energía libre de Gibbs de exceso G^E , entre otras. Sin embargo, es necesario efectuar un análisis riguroso con las relaciones que plantea la Termodinámica para demostrar si existen errores sistemáticos, ocasionados principalmente por el análisis de las muestras o el incorrecto funcionamiento de los equipos. Este análisis termodinámico de los datos se le conoce como test de consistencia termodinámica y se puede obtener por medio del desarrollo de la relación de Gibbs-Duhem (4.13) [33] [34] [42] [43].

Generalmente, los datos de equilibrio líquido-vapor se presentan como un conjunto de datos (T, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios isobáricos y de (P, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios isotérmicos. En este caso, considerando un equilibrio isotérmico y utilizando el potencial químico (3.16), la relación de Gibbs-Duhem (4.13) se escribe de la forma

$$x_i d \ln(a_i) - V^E dP = 0 \quad (4.14)$$

donde se define $V^E = \frac{V}{\sum_{k=1}^m}$ y $x_i = \frac{\sum_{i=1}^k}{\sum_{i=1}^m}$ corresponde a la fracción molar.

Considerando una mezcla binaria gaseosa homogénea a temperatura constante, entonces (4.14) se puede escribir como

$$V^E dP = x_1 d \ln(a_1) + x_2 d \ln(a_2) \quad (4.15)$$

donde a_1 y a_2 son las actividades de los componentes 1 y 2 respectivamente, y x_1 y x_2 son la fracción molar de los componentes 1 y 2 respectivamente.

En términos de los coeficientes de fugacidad ϕ_i y el factor de compresibilidad Z , (4.15) se escribe de la forma

$$\left(\frac{Z-1}{P} \right) dP = x_1 d \ln(\phi_1) + x_2 d \ln(\phi_2) \quad (4.16)$$

Integrando (4.16), se tiene que

$$\int \frac{1}{P} \frac{dP}{x_2} = \int \frac{1}{1-Z} \frac{d\phi_2}{\phi_2} + \int \frac{1-x_2}{\phi_1(Z-1)} \frac{d\phi_1}{x_2} \quad (4.17)$$

Las propiedades ϕ_1 , ϕ_2 y Z se calculan usando una ecuación de estado y reglas de mezclas apropiadas. Al evaluar las integrales en (4.17), se obtienen las áreas. Etiquetando cada integral de (4.17), se tiene

$$A_P = \int \frac{1}{P} \frac{dP}{x_2} \quad (4.18)$$

$$A_\phi = \int \frac{1}{1-Z} \frac{d\phi_2}{\phi_2} + \int \frac{1-x_2}{\phi_1(Z-1)} \frac{d\phi_1}{x_2} \quad (4.19)$$

Por lo tanto,

$$A_P - A_\phi = 0, \quad (4.20)$$

donde A_P se calcula a partir de los datos isotérmicos $P - x$, mientras que A_ϕ se obtiene con alguna ecuación de estado. Luego, para el cálculo de las áreas, los datos experimentales se toman de a pares consecutivos, obteniendo $(N - 1)$ áreas para un conjunto de N datos. Por lo tanto, si un conjunto de datos experimentales es considerado termodinámicamente consistente, A_P debe ser igual a A_ϕ dentro de un margen de error previamente definido [42].

Capítulo 5

Ecuaciones de estado (EdE)

Introducción

En este capítulo se introduce el modelo termodinámico de la ecuación de estado, haciendo repaso desde una ecuación de estado de gas ideal hasta la ecuación de estado de Van der Waals. En particular para este trabajo, se describe el modelo de *Peng-Robinson* y el modelo de *Valderrama-Patel-Teja*. Además la regla de mezcla propuesta y utilizada en ambos modelos es la regla propuesta por *Kwak-Mansoori*.

5.1. Ecuación de estado de un gas ideal

La termodinámica se aplica a muchos tipos diferentes de sistemas; los gases, los sólidos elásticos y las mezclas de sustancias químicas son todos ejemplos de tales sistemas. Cada sistema tiene su propia ecuación de estado, la cual depende de las variables que deben ser medidas para describir su estado interno. Las variables relevantes para un sistema sólo pueden determinarse por medio de un experimento, pero una de esas variables siempre será la temperatura.

Desde el punto de vista matemático puede decirse que las ecuaciones de estado son expresiones algebraicas que permiten establecer relaciones entre las variables de presión (P), temperatura (T) y volumen (V) con la ayuda de algunas constantes individuales. Estas ecuaciones son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas, sólidos e incluso el interior de una estrella, pero sobre todo para predecir el estado de los gases. Una adecuada ecuación de estado sirve

para conocer presiones de vapor, propiedades críticas, densidades de sustancias puras y mezclas, etc. Además, permiten determinar los coeficientes de fugacidad y, por tanto, la solubilidad de sustancias en diferentes disolventes ya que se utiliza una ecuación de estado para estimar el término $\partial P/\partial n_i$ que aparece en las expresiones de fugacidad.

La ecuación de estado más sencilla es aquella que describe el comportamiento de un gas cuando éste se encuentra a una presión baja y a una temperatura alta. La ecuación de estado de un gas ideal es de la forma

$$PV = nRT, \quad (5.1)$$

donde T corresponde a la temperatura absoluta, $R = 8.315 \frac{J}{\text{mol}\cdot K}$ es la constante universal de los gases y n el número de moles.

La ecuación de estado de los gases ideales funciona bien cuando la atracción intermolecular entre las moléculas del gas es insignificante y las moléculas mismas del gas no ocupan una parte importante del volumen total. Esto se cumple cuando la presión es baja y la temperatura es alta. En otras situaciones, como presión alta y/o baja temperatura, la ley de los gases ideales podría dar resultados diferentes a los observadores experimentalmente. En estos casos, se puede utilizar la ecuación de van der Waals (o una similar) para tomar en cuenta que los gases no siempre se comportan como gases ideales [61].

5.2. Ecuación de estado de Van der Waals

La ley de gas ideal trata a las moléculas de un gas como partículas puntuales con colisiones perfectamente elásticas. Esto funciona bien en muchas circunstancias experimentales, con gases diluidos. Sin embargo, las moléculas de gas no son masas puntuales, y hay circunstancias donde las propiedades de las moléculas tienen un efecto medible experimentalmente. Si bien se encontraron relaciones entre las variables termodinámicas presentes en un gas ideal, las cuales se tradujeron en una ecuación de estado, dicha ecuación no predice la transición

gas-líquido.

El primer estudio sistemático realizado de cómo se comporta un gas condensándose en líquido o un líquido condensándose en gas, fue hecho por Thomas Andrews en 1869, donde mostró cómo el dióxido de carbono se comporta en sus fases vapor y líquido [9]. Posteriormente, en 1873, Johannes Diderik van der Waals propuso en su tesis doctoral una teoría muy simple para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido-vapor [10]. Usando argumentos basados en el tamaño finito que poseen las moléculas de un gas real, así como de la consideración de que las fuerzas de interacción que se encuentran lejos de las paredes del recipiente son fuerzas atractivas entre moléculas, van der Waals llegó, de forma semi-empírica, al resultado de que la ecuación de estado de un mol de gas no ideal tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.2)$$

Dentro de la ecuación (5.2) la constante b es el volumen excluido por las moléculas, es decir, repulsión entre moléculas, y está directamente relacionado con el volumen molar de la sustancia v . Por otra parte, la constante a describe la atracción entre las moléculas, indica la magnitud de cohesión y su efecto es la reducción de la presión; estas fuerzas de cohesión son conocidas como fuerzas de van der Waals [61].

Por encima de la temperatura crítica la ecuación de Van der Waals es una mejora de la ley del gas ideal, y para temperaturas más bajas la ecuación es también cualitativamente razonable para el estado líquido y estado gaseoso a baja presión. Sin embargo, el modelo van der Waals no es adecuado para los cálculos cuantitativos rigurosos [61].

5.3. Ecuaciones de estado cúbicas

En general, se llama ecuaciones de estado a las relaciones matemáticas que definen una propiedad termodinámica implícita o explícitamente en función de

dos o más variables termodinámicas. El método de la ecuación de estado se usa de manera frecuente para la predicción y correlación del equilibrio entre fases en sistemas complejos.

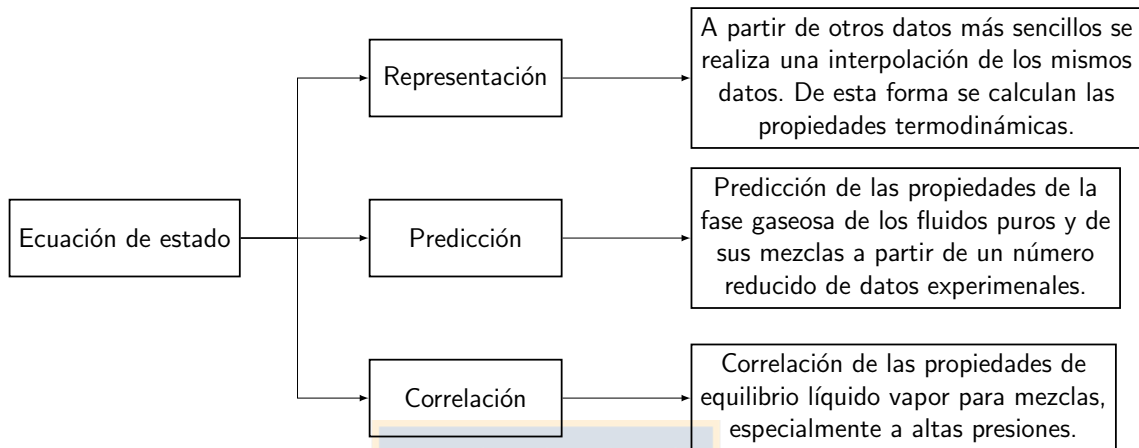


Figura 5.1: Esquema representativo de los propósitos de las ecuaciones de estado.

En particular, las ecuaciones de estado cúbicas son relaciones analíticas de las variables termodinámicas que se expresan en función del volumen como un polinomio de tercer grado [8]. Generalmente, en una ecuación de estado cúbica la presión es expresada como la suma de las fuerzas repulsivas y las fuerzas atractivas [13], es decir,

$$P = P_R + P_A \quad (5.3)$$

Mediante la ecuación de van der Waals (5.2), se define la fuerza atractiva de largo alcance como $P_A = -\frac{a}{v^2}$, y la fuerza repulsiva es definida como $P_R = \frac{RT}{v-b}$ y que explica la pequeña compresibilidad de los fluidos. Por lo tanto, a partir la acción de estas fuerzas se demuestra la existencia de los fluidos.

Si bien, la mayoría de las ecuaciones de estado cúbicas mantienen la expresión para el término repulsivo propuesta por van der Waals [8], para el término atractivo se han propuesto varias expresiones que, de forma genérica, es representada como

$$P_A = -\frac{\phi(T)}{b_0 + b_1v + b_2v^2} \quad (5.4)$$

donde $\phi(T)$ es una función de la temperatura y $b_0 + b_1v + b_2v^2$ es una función del volumen molar v , con b_0 , b_1 y b_2 constantes para un determinado fluido, cuyos valores dependen de la ecuación de estado que se utilice [7] [45] [47]. En la tabla 5.1 se muestran los valores de estas constantes en algunas de las ecuaciones de estados más utilizadas actualmente.

Tabla 5.1: Valores de las constantes de algunas ecuaciones de estado cúbicas. Los parámetros b y c se determinan a partir de los datos de las constantes críticas y uno o varios parámetros experimentales.

Ecuación de estado	b_0	b_1	b_2
van der Waals (1873)	0	0	1
Redlich-Kwong (1949)	0	b	1
Peng-Robinson (1976)	$-b^2$	$2b$	1
Patel-Teja (1982)	$-cb$	$b + c$	1
Valderrama-Patel-Teja (1990)	$-cb$	$b + c$	1

En la literatura se han definido un gran número de ecuaciones de estado, las cuales están basadas en la ecuación de van der Waals.

En esta tesis se trabajarán con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Valderrama-Patel-Teja.

5.4. Ecuación de estado de Peng-Robinson (PR)

La ecuación de estado de Peng-Robinson fue desarrollada en 1976 en la Universidad de Alberta por Ding-Yu Peng y Donald Baker Robinson a partir de la ecuación básica de van der Waals [8]. En principio decidieron desarrollar una ecuación de estado de dos parámetros y que fuese de tercer grado, además respecto al volumen se debe cumplir lo siguiente:

- Los parámetros deben ser expresados en términos de propiedades críticas, es decir, presión crítica (P_c) y temperatura crítica (T_c), y del factor acéntrico ω de Pitzer.

- El modelo debe proveer una mejor aproximación de las propiedades en las proximidades del punto crítico, especialmente en la determinación del factor de compresibilidad Z_c y la densidad de la fase líquida.
- Las reglas de mezcla no deben utilizar más de un parámetro de interacción binaria, el cual debería ser independiente de la temperatura, presión y composición.
- La ecuación debe aplicarse a todos los cálculos de las propiedades termodinámicas de fluidos en procesamiento de gas natural.

La ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) se ha utilizado con reglas de mezcla de uno, dos y tres parámetros. Para mezclas esta ecuación se escribe de la forma,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}. \quad (5.5)$$

Para un fluido puro, b adopta la forma,

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (5.6)$$

mientras que $a(T)$ depende de la temperatura y está representado por

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T), \quad (5.7)$$

donde

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (5.8)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2, \quad (5.9)$$

con T_c la temperatura crítica y κ es un parámetro que depende del factor acéntrico ω de la forma:

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.026992\omega^2 \quad ; \quad 0 \leq \omega \leq 0.5 \quad (5.10)$$

Para gases monoatómicos, como el argón, entre otros, el factor acéntrico ω toma el valor cero, mientras que para sustancias cuyas moléculas son aproximadamente esféricas, como el metano, tomará valores muy pequeños. Por el contrario, para moléculas muy pesadas como algunos hidrocarburos y moléculas polares, el valor ω aumenta considerablemente [60].

5.5. Ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja (VPT)

La ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja (VPT) corresponde a una generalización de la ecuación de estado Patel-Teja y que fue propuesta por J. O. Valderrama en su trabajo titulado “*A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Non-Polar Fluids and Their Mixtures*” publicado en el año 1990 [7], la cual se emplea para modelar los datos de equilibrio de fase. La ecuación de estado VPT contiene tres parámetros: un parámetro de fuerza (a) que depende de la temperatura, y dos parámetros de volumen (b y c) independientes de la temperatura.

La ecuación de estado de *Valderrama-Patel-Teja* se representa de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_R)}{v(v-b) + c(v-b)} \quad (5.11)$$

donde α es la función de atracción que depende de la temperatura reducida T_R , y los parámetros a_c , b , c y α están dados por

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5.12a)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (5.12b)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (5.12c)$$

$$\alpha(T_R) = [1 + F(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (5.12d)$$

donde Ω_a corresponde al coeficiente de fuerza constante, Ω_b y Ω_c son los coeficientes de volumen constante, y F es un parámetro experimental ajustable. Cada uno de estos términos están definidos, respectivamente,

$$\Omega_a = 0.66121 - 0.76105 \cdot Z_c \quad (5.13a)$$

$$\Omega_b = 0.02207 + 0.20868 \cdot Z_c \quad (5.13b)$$

$$\Omega_c = 0.57765 - 1.87080 \cdot Z_c \quad (5.13c)$$

$$F = 0.46283 + 3.58230(\omega \cdot Z_c) + 8.19417(\omega \cdot Z_c)^2, \quad (5.13d)$$

donde Z_c es el factor de compresibilidad crítico y ω es el factor acéntrico. Basado en el estudio de Valderrama [7], la ecuación de estado (5.11) entrega buenos resultados tanto para propiedades de fluidos puros polares y no polares, como también en propiedades de equilibrio *líquido-vapor* en mezclas que contengan sustancias polares y no polares [7]. En general, cuando se trata de sustancias puras, solo basta con utilizar las ecuaciones de estado, ya que los coeficientes a , b , ω , etc. son suficientes. Pero, cuando se trata de estudios de sustancias con dos o más componentes, es necesario utilizar las reglas de mezcla para determinar las constantes de dicha mezcla [41]. Por tanto, para mezclas, se utilizan las siguientes reglas de mezcla y combinación:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i$$

5.6. Reglas de Mezcla

Las reglas de mezclas son ecuaciones que expresan la dependencia de los parámetros de la ecuación de estado con la composición. Las ecuaciones de estado cúbicas entregan modelos para el coeficiente de fugacidad de gases que

pueden extenderse en primera instancia a mezclas binarias. El coeficiente de fugacidad de la mezcla dependerá de las relaciones para los coeficientes a y b y las subsecuentes relaciones de composición.

En general, las reglas de mezcla son casos particulares de la expresión cuadrática que, aplicada al parámetro a , resulta

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (5.14)$$

donde a es el valor del parámetro de la mezcla y a_{ij} representa el parámetro de interacción entre las especies i y j .

Para el parámetro b , por lo general, se utiliza una media aritmética b_{ij} de la forma

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (5.15)$$

En los últimos años el parámetro a_{ij} ha sido modificado con el fin de mejorar los resultados de la regla de mezcla clásica, donde este término es independiente de la composición. Esto ha implicado que la regla no solo sea aplicada a mezclas de hidrocarburos, sino que también a sustancias polares o líquidos asociados, lo que condujo la aparición de reglas de dos parámetros y tres parámetros en el término a_{ij} es función de la composición [41]. Si bien en la actualidad existen varios tipos de reglas de mezclas, como por ejemplo *Wong-Sandler* en 1992 y *Huron-Vidal* en 1979 [14]. En esta tesis, la de principal interés es la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* de 1986 [15] y que ha sido aplicada a las ecuaciones de estado PR y VPT.

5.7. Regla de Mezcla Kwak-Mansoori (KM)

En 1986 Kwak y Mansoori desarrollaron un nuevo concepto de regla de mezcla, utilizando como fundamento la Mecánica Estadística [15]. Esta nueva regla

de mezcla contiene tres parámetros de interacción a , b , y d pudiendo ser aplicada a diferentes ecuaciones de estado cúbicas.

Esta regla de mezcla se define de la siguiente forma

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad (5.16a)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad (5.16b)$$

$$d_m = \sum_i \sum_j x_i x_j d_{ij}, \quad (5.16c)$$

donde los parámetros en a_{ij} , b_{ij} y d_{ij} están definidos como

$$a_{ij} = \sqrt{a_i b_i} (1 - k_{ij}), \quad (5.17a)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{3} \right)^3 (1 - \beta_{ij}), \quad (5.17b)$$

$$d_{ij} = \left(\frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \delta_{ij}). \quad (5.17c)$$

Además, los parámetros a_i , b_i y d_i se reescriben como

$$a_i = a_{ci} (1 + \kappa_i)^2, \quad (5.18a)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad (5.18b)$$

$$d_i = \frac{a_{ci} \kappa_i^2}{RT_{ci}}, \quad (5.18c)$$

donde κ es un parámetro que depende del factor acéntrico ω . Para el estudio de los equilibrios termodinámicos, existen dos maneras de tratar esta regla de mezcla:

- El primer procedimiento se denomina regla de Kwak-Mansoori de dos parámetros, es decir, considerar $d_m = 0$, quedando sólo dos parámetros (a_m, b_m).

- El otro procedimiento se denomina regla de Kwak-Mansoori de tres parámetros, en el cual se consideran los tres parámetros a_m , b_m y d_m .

La ecuación de estado cúbica de *Peng-Robinson* utilizando la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* adopta la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (5.19)$$

Por otro lado, la ecuación de estado cúbica de *Valderrama-Patel-Teja* utilizando la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* queda expresada de la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{v(v + b_m) + c_m(v - b_m)} \quad (5.20)$$

5.8. Método de la ecuación de estado para un sistema binario

Considerando una sistema binario, para una fase vapor y una fase líquida a presión y temperatura constante que está en equilibrio ($f_1^L = f_1^V$ y $f_2^L = f_2^V$), se debe cumplir lo siguiente,

$$T^L = T^V$$

$$P^L = P^V$$

Para obtener la relación de equilibrio de ambas fases, tomando en cuenta que la condición anterior se deber satisfacer de manera simultánea, es necesario el cálculo mediante una ecuación de estado. Por tanto, la presión se puede escribir de la forma

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Por otro lado, para el equilibrio de las fugacidades se tiene

$$\begin{aligned} f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^V, T, V^V) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^V, T, V^V) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Para ambas fases, se debe cumplir lo siguiente

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 1 \\ y_1 + y_2 &= 1 \end{aligned} \quad (5.23)$$

Por lo tanto, (5.21), (5.22) y (5.23) forman un sistema de cuatro ecuaciones,

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \\ f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^V, T, V^V) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^V, T, V^V) \end{aligned} \quad (5.24)$$

En este caso, debido a la complejidad de las ecuaciones de estado válidas para ambas fases, (5.24) tiene que ser resuelto de manera numérica.

Por otro lado, para que el análisis tenga solución, es necesario fijar dos variables cualesquiera. Sin embargo, dependiendo de las variables asignadas, el cálculo de las otras variables reciben el nombre de *puntos de burbuja* y *puntos de rocío* [39] [60] [40]. Los puntos de burbuja se refieren a la temperatura (T, x) y presión (P, x) a las que un sistema inicia su ebullición. Mientras que, los puntos de rocío se refieren a la temperatura (T, y) y presión (P, y) a las que un sistema condensa.

En todos los casos se requieren los datos de los componentes puros, ya que se suponen conocidos y no ingresan como variables al problema.

Luego, en (5.24) se debe expresar las fugacidades en términos del coeficiente de fugacidad, esto es,

$$\begin{aligned}
f_i^L &= x_i \phi_i^L P \\
f_i^V &= y_i \phi_i^V P
\end{aligned}
\tag{5.25}$$

Por lo tanto, (5.24) se reduce a un sistema de ecuaciones dependientes de las variables termodinámicas esenciales para un sistema binario en equilibrio líquido-vapor, es decir,

$$\begin{aligned}
P^L &= P^L(y_1, T, V^L) \\
P^L &= P^L(x_1, T, V^L) \\
x_1 \phi_1^L(x_1, P^L, T, V^L) P^L &= y_1 \phi_1^V(y_1, P^V, T, V^V) P^V \\
(1 - x_1) \phi_2^L(x_1, P^L, T, V^L) P^L &= (1 - y_1) \phi_2^V(y_1, P^V, T, V^V) P^V
\end{aligned}
\tag{5.26}$$

donde las ecuaciones del coeficiente de fugacidad para el estado vapor y estado líquido están dados, respectivamente, por

$$\begin{aligned}
\ln \phi_i^V &= \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \\
\ln \phi_i^L &= \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT}
\end{aligned}
\tag{5.27}$$

Las ecuaciones de (5.26) son una representación general para hallar el equilibrio termodinámico para distintos tipos de mezcla, sin embargo, la elección de la ecuación de estado es de gran importancia. En este trabajo, se utilizarán las ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y de *Valderrama-Patel-Teja*, junto con la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori*.

Capítulo 6

Resultados

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados finales obtenidos en esta tesis. La primera parte muestra los resultados del modelado de la presión por medio de las ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y de *Valderrama-Patel-Teja*, ambas con la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori*. En esta tesis, estos modelos termodinámicos se denotan como PR/KM y VPT/KM, respectivamente. La segunda parte muestra los resultados obtenidos del test de consistencia termodinámica basada en la ecuación fundamental de *Gibbs-Duhem* aplicado a datos de mezclas binarias compuestas por $\text{CO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$ y $\text{SO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$.

6.1. Modelado con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Valderrama-Patel-Teja

Para el cálculo, utilizando usando las ecuaciones de estado de *Peng-Robinson* y *Valderrama-Patel-Teja*, y posteriormente la aplicación del test de las áreas, se adaptó un software en lenguaje *Visual Basic para aplicaciones* (VBA) mediante un libro Excel habilitado para macros. El software determina de forma rigurosa las constantes de las ecuaciones de estado que ajustan en forma óptima los datos de solubilidad disponibles.

Para optimizar la búsqueda de los parámetros óptimos se aplica el método de *Levenberg-Mardquart*. Este método utiliza como función objetivo la desviación

absoluta media entre la presión calculada y la experimental. Los parámetros óptimos son aquellos valores de k_{ij} , l_{ij} , m_{ij} y n_{ij} que dan la desviación media más baja para la presión.

Para determinar la precisión de los modelos PR/KM y VPT/KM se utilizan las desviaciones absolutas medias de la presión en cada punto del sistema binario para una temperatura dada. Esta desviación se define como

$$|\% \Delta P| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}|}{P_i^{\text{exp}}} \quad (6.1)$$

Entonces, las desviaciones relativas promedio se definen

$$|\% \Delta P| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \quad (6.2)$$

y, por lo tanto, las desviaciones relativas individuales se definen de la forma

$$\% \Delta P = 100 \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \quad (6.3)$$

Las pruebas de consistencia termodinámica se pueden aplicar si estas desviaciones relativas se encuentran dentro de unos rangos establecidos [44] [45] [47] [48]. En este caso, el modelo termodinámico es aceptado cuando las desviaciones relativas dadas por (6.3) estaban dentro del intervalo -10% a 10% .

Algunos ejemplos de los resultados obtenidos, utilizando los modelos termodinámicos PR/KM y VPT/KM, se muestran y se comentan en las siguientes figuras:

La Figura 6.1 muestra las desviaciones porcentuales individuales, entre los valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad. En esta figura se muestran las desviaciones obtenidas con la EdE PR/KM para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ a la temperatura de 303 K. Como se observa, hay un buen acuerdo entre los datos calculados de la presión y los experimentales, con una desviación máxima de 8.6 %.

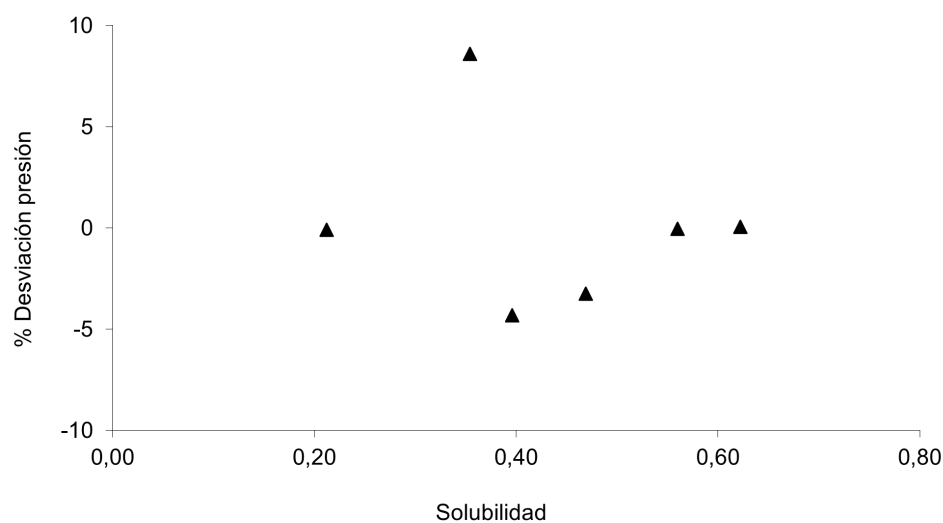


Figura 6.1: Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 303$ K, utilizando la EdE PR/KM.

La Figura 6.2 muestra las desviaciones porcentuales individuales, entre los valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, utilizando la EdE VPT/KM, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a la temperatura de 348 K. Como se observa, el modelo permite una buena estimación de los datos experimentales de la presión, pues las desviaciones individuales son inferiores al 2.0 % para la mayoría de los puntos, excepto uno a solubilidad baja.

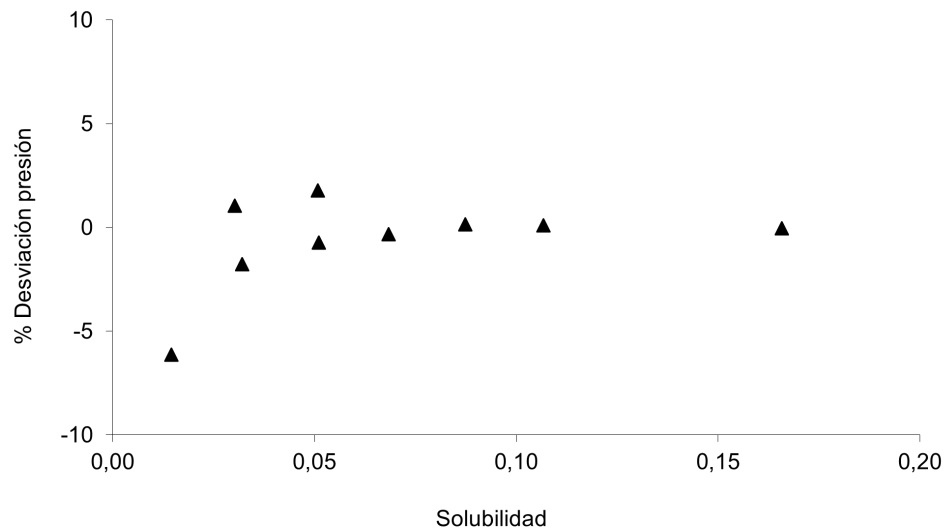


Figura 6.2: Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 348$ K, utilizando la EdE VPT/KM.

En la Figura 6.3 se representan las desviaciones porcentuales individuales, entre los valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad. Se muestran los resultados obtenidos con la EdE VPT/KM para el sistema $\text{SO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a la temperatura de 348 K. Como se observa, existe un excelente acuerdo entre los datos calculados con el modelo para la presión y los experimentales. Aquí, las desviaciones individuales son menores al 2.0 %.

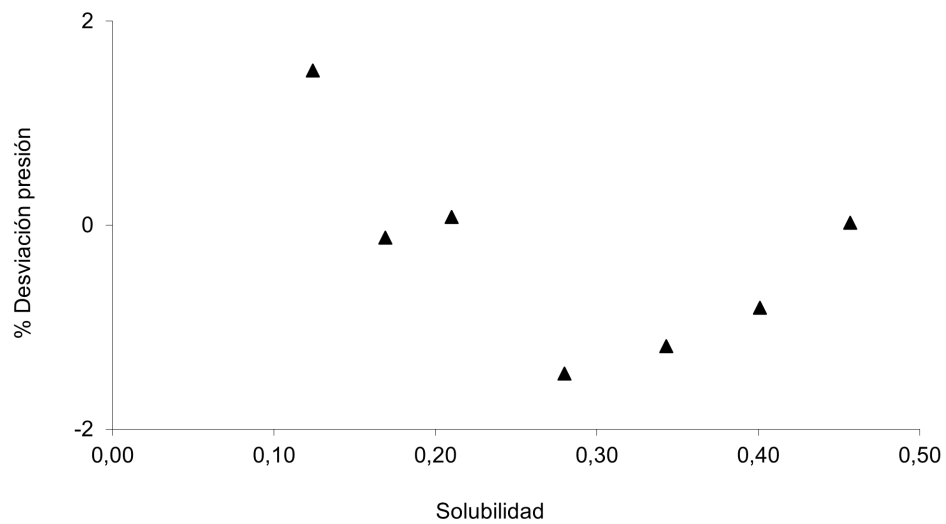


Figura 6.3: Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $SO_2 + [HMIM][TF_2N]$ a $T = 348$ K, utilizando la EdE VPT/KM.

En la Figura 6.4 se muestran las desviaciones porcentuales individuales, entre los valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad. Se muestran los resultados obtenidos con la EdE PR/KM para el sistema $SO_2 + [BMIM][AC]$ a la temperatura de 348 K. Como se aprecia, existe un excelente concordancia entre los datos calculados con el modelo para la presión y los resultados experimentales, obteniéndose desviaciones individuales inferiores al 3.0 %.

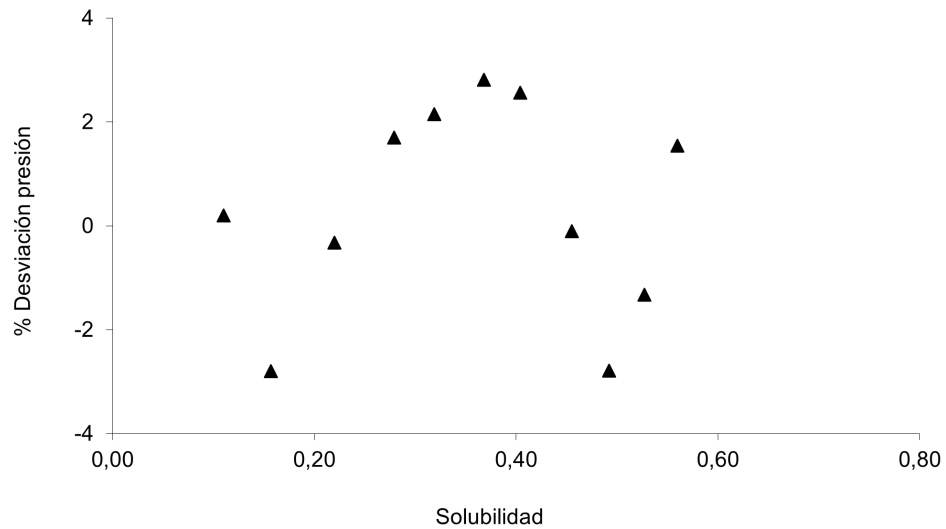


Figura 6.4: Desviaciones entre valores calculados y experimentales de la presión frente a los datos experimentales de solubilidad, para el sistema $SO_2 + [BMIM][AC]$ a $T = 348$ K, utilizando la EdE PR/KM.

6.2. Aplicación del Test de Consistencia Termodinámica de *Gibbs-Duhem*

Una vez que el modelo es aceptado, el siguiente paso consiste en aplicar el test de consistencia de *Gibbs-Duhem*. Este procedimiento determina el área A_p (4.18) por medio de los datos $P - x$ a una temperatura fija, mientras que el área A_ϕ (4.19) se determina utilizando el modelo PR/KM y el modelo VPT/KM. Si un conjunto de datos experimentales es considerado termodinámicamente consistente, se debe cumplir (4.20) dentro de un margen de error previamente definido. Para un conjunto de datos, la desviación absoluta individual porcentual para las áreas $|\% \Delta A_i|$, entre valores experimentales y calculados es definida de la forma

$$\% \Delta A_i = 100 \frac{|A_{\phi i} - A_{p i}|}{A_{p i}} \quad (6.4)$$

y la desviación relativa individual porcentual para las áreas $\% \Delta A_i$ se define

$$\% \Delta A_i = 100 \frac{A_{\phi_i} - A_{P_i}}{A_{P_i}} \quad (6.5)$$

Si los datos son adecuadamente correlacionados, significa que las desviaciones entre los datos experimentales y calculados para la presión están dentro de intervalos aceptables y las desviaciones individuales en las áreas $\% \Delta A_i$ están dentro de un margen de error previamente definido, entonces el conjunto de datos es considerado termodinámicamente consistente.

En esta tesis, como se ha aceptado en la literatura [44] [45] [47] [48] [49] [50], el criterio para declarar que el conjunto de datos es termodinámicamente consistente (TC) se basa en que las desviaciones individuales en las áreas definidas por la ecuación (6.5) estén dentro del intervalo -20% y $+20\%$. Otro criterio utilizado para el test de consistencia termodinámica es la distribución de tales desviaciones, es decir, si unos pocos datos (hasta el 25% de los datos originales) no satisfacen el test de las áreas, no hay razón para eliminar todos los datos. Por lo tanto, esos puntos son eliminados del análisis y se aplica el test al resto de los datos. Si estos datos pasan la prueba de consistencia, este conjunto de datos reducidos es declarado no completamente consistente (NCC). Sin embargo, si más del 25% de los datos originales no satisface el test de las áreas, entonces la totalidad del conjunto de datos es declarado termodinámicamente inconsistente (TI) [44] [45] [47] [48].

En la Figura 6.5 se muestra un diagrama de flujo del test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* aplicado en esta tesis.

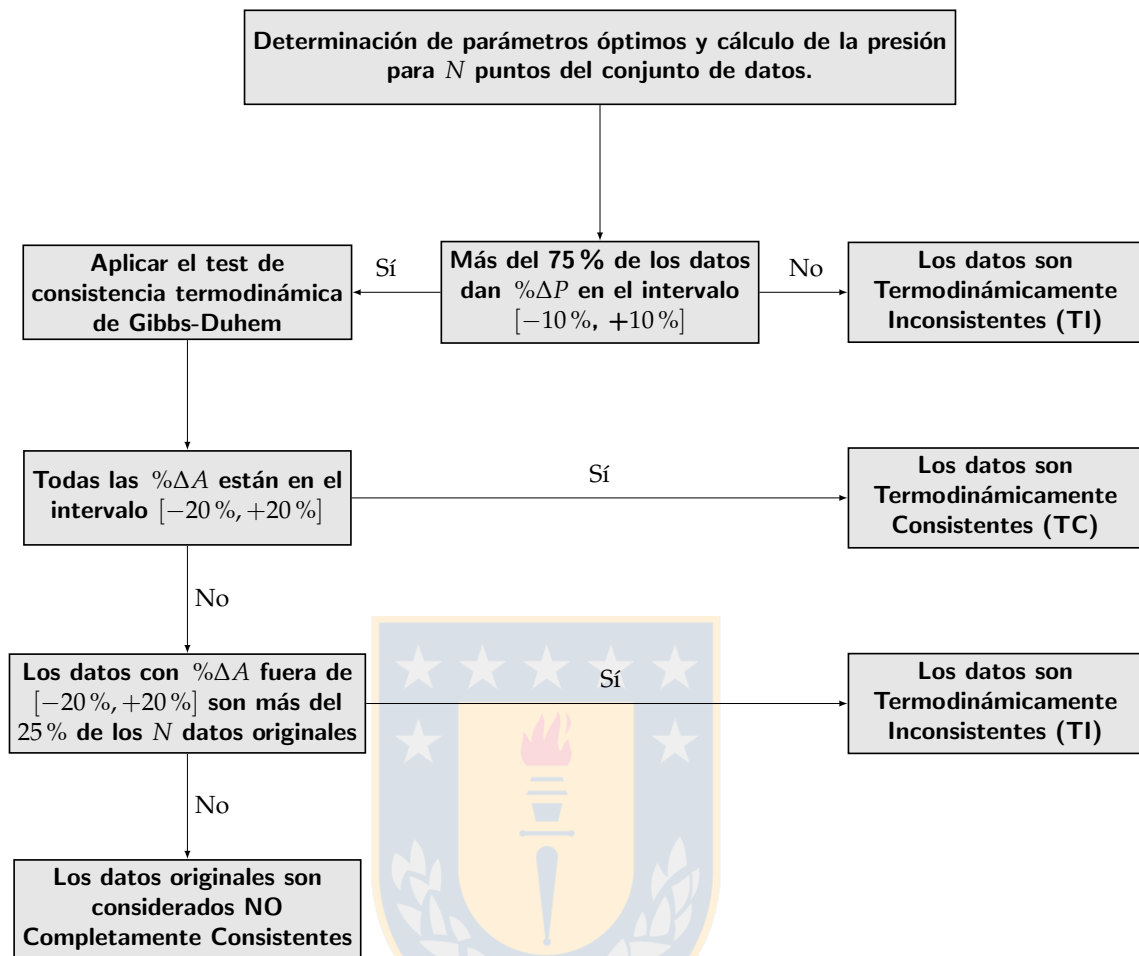


Figura 6.5: Diagrama de flujo utilizado en esta tesis para el procedimiento del test de las áreas. [42].

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar el test de consistencia termodinámica de Gibbs-Duhem. La tabla 6.1 presenta los datos que fueron obtenidos de la literatura [18] [19] [20] [22] [23] [24] [25] [26] [29] [27] [28] para el caso de sistemas CO_2 + Líquidos Iónicos. Por otro lado, la tabla 6.2 muestra los datos que fueron obtenidos de la literatura [109] [110] [111] para sistemas SO_2 + Líquidos Iónicos.

Tabla 6.1: Intervalos de temperatura, solubilidad y presión para los sistemas CO₂+LI.

Sistema	N	$T[K]$	x	$P[bar]$	Referencias
CO ₂ +[Bmim][BF ₄]	18	298	0.0242 – 0.2753	1.450 – 21.280	[20]
	9	313	0.0198 – 0.1896	1.170 – 18.130	
	11	323	0.0155 – 0.1924	1.520 – 22.010	
	9	333	0.0192 – 0.1477	2.250 – 19.280	
	9	348	0.0146 – 0.1658	2.250 – 27.420	
CO ₂ +[Bmim][BF ₄]	6	293	0.141 – 0.610	10.5 – 73.0	[24]
	6	303	0.141 – 0.610	12.0 – 81.0	
	5	313	0.141 – 0.500	13.9 – 74.3	
	5	323	0.141 – 0.500	15.8 – 89.7	
	6	333	0.141 – 0.610	17.8 – 162.0	
	5	343	0.141 – 0.500	20.3 – 125.7	
	5	353	0.141 – 0.500	24.1 – 145.7	
	5	363	0.141 – 0.500	27.2 – 171.0	
	5	373	0.141 – 0.500	30.3 – 198.0	
	5	383	0.141 – 0.500	38.0 – 235.0	
CO ₂ + [Bmim][PF ₆]	7	313	0.231 – 0.729	15.17 – 95.67	[18]
	7	323	0.236 – 0.675	17.38 – 92.46	
	7	333	0.228 – 0.667	15.79 – 93.01	
CO ₂ + [Bmim][PF ₆]	8	298	0.009 – 0.286	0.504 – 19.997	[28]
CO ₂ + [Bmim][Tf ₂ N]	13	299	0.2132 – 0.8041	6.0 – 118.0	[19]
	13	303	0.2132 – 0.8041	7.3 – 142.1	
	13	314	0.2132 – 0.8041	8.7 – 189.5	
	13	324	0.2132 – 0.8041	10.1 – 237.1	
	13	334	0.2132 – 0.8041	11.5 – 276.1	
	13	344	0.2132 – 0.8041	12.9 – 317.2	
CO ₂ + [Bmim][Tf ₂ N]	7	371	0.0847 – 0.5852	9.03 – 139.59	[22]
	5	381	0.0847 – 0.5257	10.03 – 116.25	
	5	390	0.0847 – 0.4866	10.98 – 112.73	
	5	400	0.0847 – 0.5257	11.98 – 140.99	
	5	410	0.0847 – 0.4866	13.03 – 134.73	
	4	420	0.0847 – 0.3818	14.08 – 89.33	
	4	429	0.0847 – 0.3818	15.03 – 95.48	
	4	439	0.0847 – 0.3818	16.03 – 101.98	
	4	449	0.0847 – 0.3818	17.03 – 108.33	

Sistema	N	T[K]	x	P[bar]	Referencias
CO ₂ +[Bmim][Tf ₂ N]	11	298	0.014 – 0.382	0.500 – 18.997	[25]
	11	313	0.011 – 0.311	0.500 – 18.997	
	11	343	0.006 – 0.211	0.501 – 18.997	
CO ₂ +[Emim][BF ₄]	7	313	0.053 – 0.384	5.050 – 59.860	[26]
CO ₂ +[Hmim][BF ₄]	6	303	0.212 – 0.622	12.0 – 87.7	[27]
	6	313	0.212 – 0.622	15.3 – 162.0	
	6	323	0.212 – 0.622	19.3 – 222.8	
	6	333	0.212 – 0.622	23.2 – 271.6	
	6	343	0.212 – 0.622	26.8 – 322.6	
	6	353	0.212 – 0.622	31.4 – 360.5	
	6	363	0.212 – 0.622	34.7 – 393.5	
	6	373	0.212 – 0.622	37.6 – 416.9	
CO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	7	303	0.165 – 0.721	4.2 – 114.9	[27]
	7	313	0.165 – 0.721	5.8 – 82.4	
	7	323	0.165 – 0.721	6.7 – 105.2	
	7	333	0.165 – 0.721	8.0 – 134.7	
	6	343	0.165 – 0.639	9.6 – 99.0	
	6	353	0.165 – 0.639	10.9 – 114.2	
	6	363	0.165 – 0.639	12.4 – 127.1	
	6	373	0.165 – 0.639	13.8 – 143.3	
CO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	9	282	0.006 – 0.539	0.089 – 19.757	[29]
	8	297	0.021 – 0.434	0.482 – 19.760	
	8	323	0.010 – 0.316	0.482 – 19.764	
	7	348	0.012 – 0.247	0.485 – 19.755	
CO ₂ + [Bmim][Ac]	7	298	0.251 – 0.455	0.503 – 19.994	[28]

Tabla 6.2: Intervalos de temperatura, solubilidad y presión para los sistemas SO₂+LI.

Sistema	N	T [K]	x	P[bar]	Referencias
SO ₂ +[Bmim][BF ₄]	10	298	0.152 – 0.697	0.163 – 2.011	[109]
SO ₂ +[Bmim][PF ₆]	5	298	0.0197 – 0.693	0.191 – 1.976	
SO ₂ +[Bmim][TF ₂ N]	10	298	0.158 – 0.814	0.173 – 2.476	
SO ₂ +[Emim][BF ₄]	12	298	0.173 – 0.793	0.168 – 2.511	
SO ₂ +[Hmim][BF ₄]	11	298	0.179 – 0.760	0.145 – 2.048	
SO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	7	283	0.171 – 0.875	1.107 – 1.750	[110]
	8	298	0.124 – 0.881	0.109 – 3.002	
	8	323	0.049 – 0.639	1.109 – 3.002	
	7	348	0.124 – 0.457	0.504 – 3.003	
SO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	8	298	0.099 – 0.844	0.240 – 3.071	[111]
	10	313	0.103 – 0.719	0.300 – 3.090	
	9	333	0.067 – 0.580	0.330 – 3.300	
SO ₂ + [Bmim][Ac]	6	283	0.484 – 0.863	0.103 – 1.758	[110]
	11	298	0.332 – 0.861	0.052 – 3.017	
	11	323	0.181 – 0.679	0.054 – 2.999	
	11	348	0.110 – 0.560	0.053 – 3.003	

6.3. Resultados del test de consistencia aplicado a sistemas compuestos por CO_2 y Líquidos Iónicos

Resultados obtenidos con el modelo PR/KM

A modo de ejemplo, se muestran en forma gráfica algunos resultados obtenidos con el modelo PR/KM.

La Figura 6.6 muestra las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa), utilizando la EdE PR/KM, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a la temperatura de 303 K. En este caso cuando el modelo PR/KM es utilizado el sistema es declarado termodinámicamente inconsistente (TI) debido a que se obtienen altas desviaciones en las áreas (mayores al 20.0 %) como se observa a altas presiones.

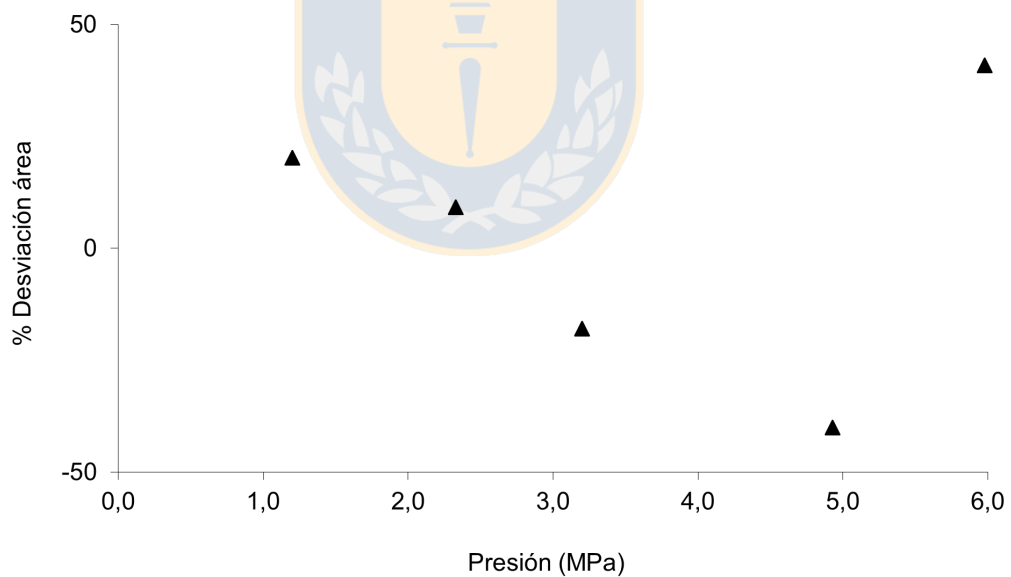


Figura 6.6: Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 303 \text{ K}$, utilizando la EdE PR/KM.

En la Figura 6.7 se representan las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa) para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a la temperatura de 371 K. Se utiliza el modelo PR/KM y de acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado No Completamente Consistente (NCC). En este caso la mayoría de las desviaciones individuales de las áreas son menores al 20.0%, excepto en un punto donde la desviación relativa máxima es del 33.0% para un valor alto de presión.

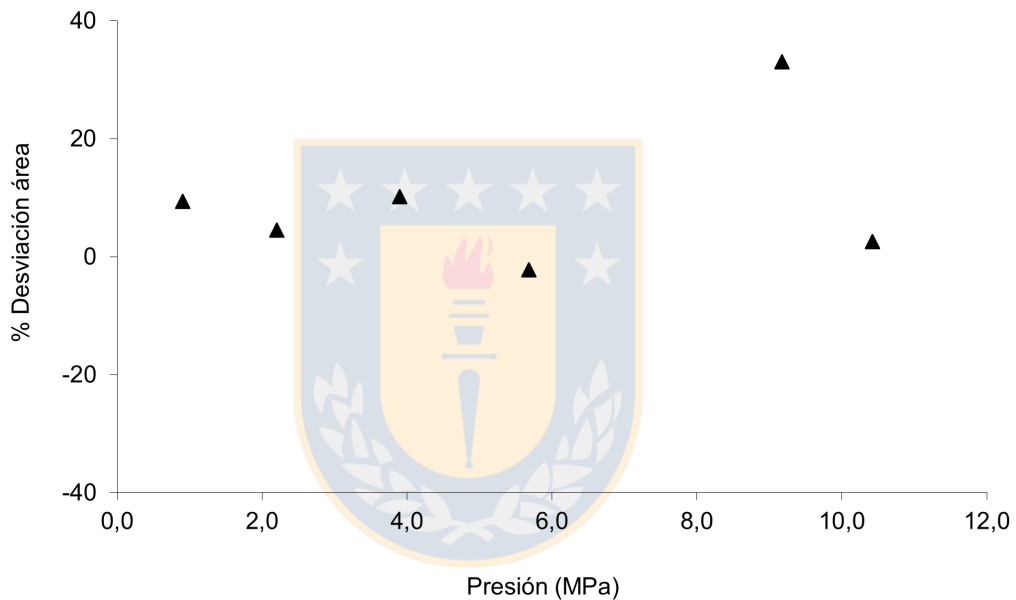


Figura 6.7: Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 371$ K, utilizando la EdE PR/KM.

En la Figura 6.8 se representan las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa), obtenidas con el modelo PR/KM, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ a la temperatura de 313 K. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado Termodinámicamente Consistente (TC). Como se aprecia en la figura, todas desviaciones individuales de las áreas son menores al 20.0 %, cumpliendo de esta manera con el test de las áreas.

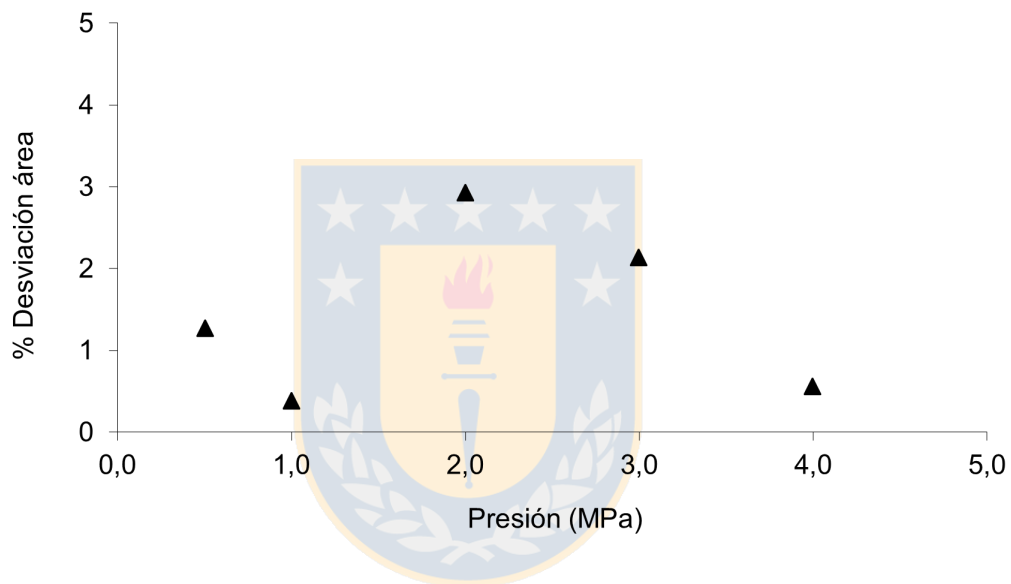


Figura 6.8: Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ a $T = 313 \text{ K}$, utilizando la EdE PR/KM.

En la Figura 6.9 se muestran las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa) para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a la temperatura de 373 K. Se utiliza el modelo PR/KM y de acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado No Completamente Consistente (NCC). En este caso la mayoría de las desviaciones individuales de las áreas son menores al 20.0 %, excepto en un punto donde la desviación relativa máxima es del 26.70 % para un valor de presión de 3.8 MPa.

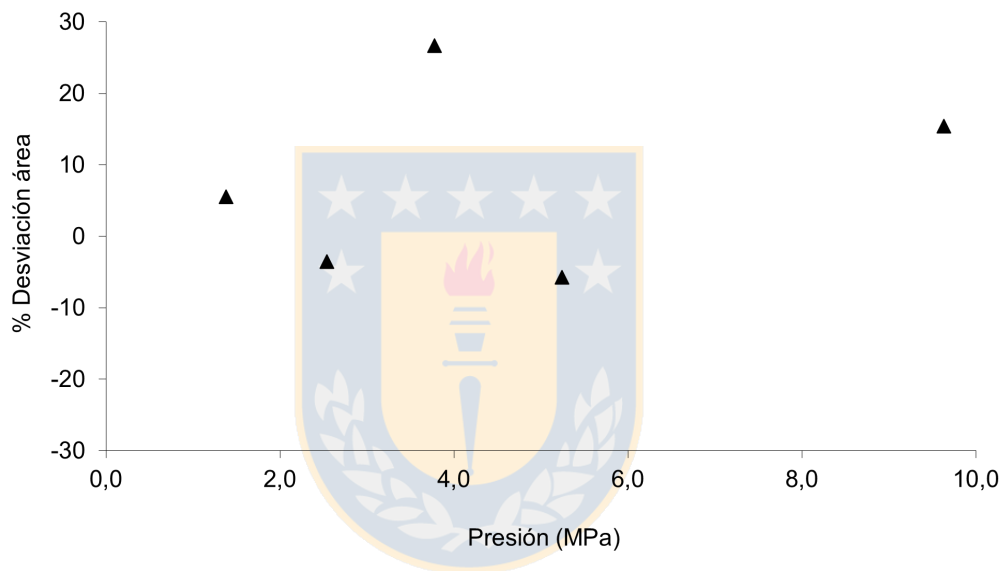


Figura 6.9: Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 373$ K, utilizando la EdE PR/KM.

Para el modelo de PR/KM, de un total de 439 datos experimentales disponibles para los sistemas $\text{CO}_2 + \text{LI}$, el 38.5% aprobó el test de consistencia, es decir, 169 datos fueron declarados termodinámicamente consistentes. Por otro lado, el 25.0% de los datos fueron declarados no completamente consistente, que corresponde a 112 datos. Por último, el 36.0% de los datos reprobó el test de consistencia, es decir, 158 datos fueron declarados termodinámicamente inconsistentes.

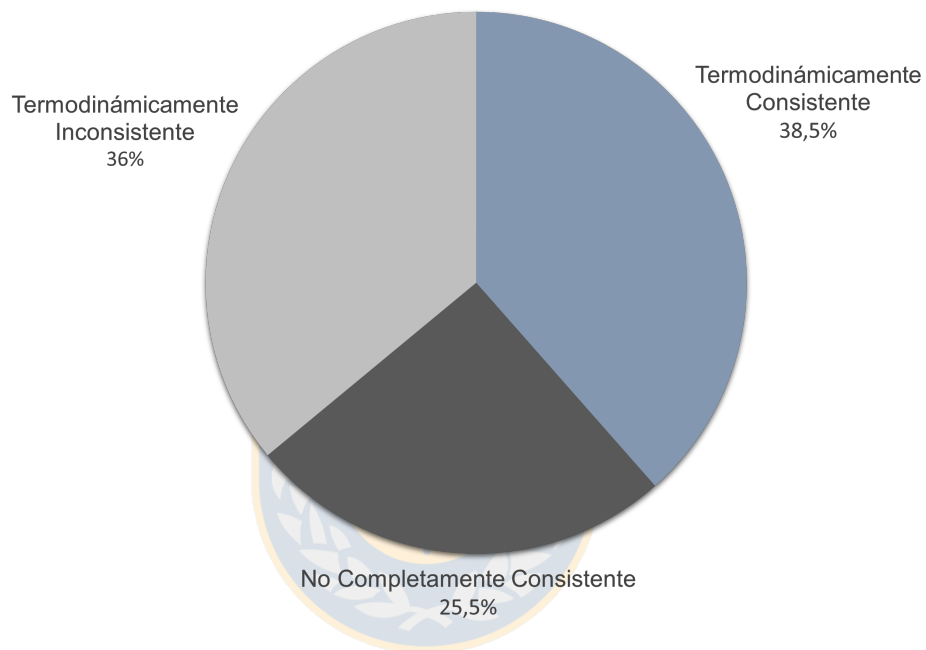


Figura 6.10: Distribución de resultados de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Peng-Ronbinson/Kwak-Mansoori.

Tabla 6.3: Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE PR/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas CO₂+ LI.

Sistema	T[K]	k_{12}	l_{12}	m_{12}	P %	$P_{\text{máx}}$ %	A %	Test
CO ₂ +[Bmim][BF ₄]	298	-0.16978	-0.2752	0.0067	0.6	-1.7	13.2	NCC
	313	-0.1966	-0.2994	0.0057	1.2	-3.4	5.1	TC
	323	-0.8885	-0.01923	-1.5044	0.4	-1.7	3.4	TC
	333	-0.1457	-0.2815	0.0441	0.5	-1.7	1.7	TC
	348	0.0197	-0.2979	0.2911	1.4	-5.9	18.2	NCC
CO ₂ +[Bmim][BF ₄]	293	-0.2024	-0.2665	-0.0726	5.9	11.9	26.8	TI
	303	-0.3081	-0.2596	-0.2472	4.3	9.0	25.7	TI
	313	-1.0128	0.0459	-1.8685	1.9	-2.9	13.3	NCC
	323	-0.9307	-0.0087	-1.5960	1.1	2.2	7.8	TC
	333	0.6355	-0.2413	1.0768	1.5	4.9	14.0	NCC
	343	-0.6699	-0.1258	-0.9426	1.7	-3.8	9.3	NCC
	353	0.6794	-0.2459	1.1048	0.5	-1.2	9.8	TC
	363	-0.5471	-0.1806	-0.6678	0.9	2.8	9.8	TC
	373	-0.2659	-0.2453	-0.1782	2.0	-6.0	19.5	TI
383	-1.0444	0.0627	-1.7249	1.1	2.0	20.7	NCC	
CO ₂ +[Bmim][PF ₆]	313	0.6669	-0.2906	1.1523	0.7	-1.9	6.2	TC
	323	-0.3310	-0.2888	-0.2314	1.4	-2.2	12.0	NCC
	333	-0.3471	-0.2753	-0.2386	2.8	6.0	13.0	NCC
CO ₂ +[Bmim][PF ₆]	298	0.1486	-0.3789	0.5339	1.1	-3.9	2.9	TC
CO ₂ +[Bmim][TF ₂ N]	299	0.0878	-0.4006	0.4424	3.4	-13.3	38.3	TI
	303	0,0964	-0.4171	0.4712	2.5	-5.5	18.7	NCC
	314	0.1037	-0.4191	0.4926	2.8	5.5	15.3	TI
	324	0.1197	-0.4385	0.5414	3.6	24.0	19.9	TI
	334	0.1144	-0.4319	0.5224	3.1	21.9	21.2	TI
	344	0.1163	-0.4252	0.5224	3.1	16.8	51.5	TI
CO ₂ +[Bmim][Tf ₂ N]	371	0.1513	-0.4267	0.5453	1.3	-2.8	10.3	NCC
	381	0.2088	-0.4371	0.6603	0.4	0.8	9.1	NCC
	390	0.4874	-0.4307	1.0806	0.5	-1.1	7.4	TC
	400	0.2174	-0.4367	0.6689	0.3	0.7	13.5	NCC
	410	0.4967	-0.4292	1.0796	0.6	-1.0	10.7	TC
	420	-0.6223	-0.0464	-1.7857	0.4	-0.9	5.9	TC
	429	0.2224	-0.4366	0.6708	0.5	0.9	7.5	TC
	439	-0.6310	-0.0447	-1.7385	0.4	-0.8	6.6	TC
	449	-0.6404	-0.0359	-1.7451	0.3	-0.7	6.8	TC

Sistema	$T[K]$	k_{12}	l_{12}	m_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Test
CO ₂ +[Bmim][Tf ₂ N]	299	0.0295	-0.4234	0.3119	0.3	0.9	1.2	TC
	313	0.0791	-0.4279	0.4200	0.6	-2.2	2.4	TC
	343	-0.5115	-0.1349	-1.5875	2.5	-14.9	6.9	TC
CO ₂ +[Emim][BF ₄]	313	-0.6237	0.0140	-1.2356	0.4	1.1	1.2	TC
CO ₂ +[Hmim][BF ₄]	303	-0.1364	-0.2903	-0.11	2.7	8.6	17.7	TI
	313	-0.0396	-0.2910	0.2517	4.4	-7.3	35.7	TI
	323	0.3792	-0.2943	0.7937	7.4	19.1	163.2	TI
	333	-0.0150	-0.3098	0.2828	6.0	14.4	77.4	TI
	343	0.3504	-0.3110	0.7473	6.0	17.2	90.9	TI
	353	-1.4510	0.2178	-2.5547	4.0	-8.5	65.2	TI
	363	-1.5060	0.2620	-2.6616	3.3	-7.2	62.8	TI
CO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	303	0.0136	-0.4324	0.3112	5.9	12.4	23.5	TI
	313	0.1221	-0.4659	0.5428	3.6	9.8	12.8	NCC
	323	0.0408	-0.4413	0.3553	1.9	5.8	7.4	TC
	333	0.0664	-0.449	0.4149	2.3	6.8	8.2	NCC
	343	0.0341	-0.4423	0.3536	1.5	-3.4	9.3	TC
	353	0.0292	-0.4361	0.3442	2.4	-5.0	11.7	TC
	363	-0.7917	-0.0376	-2.2155	3.0	5.5	17.1	NCC
	373	0.1525	-0.4623	0.5927	2.1	4.6	15.8	TI
CO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	282	-0.7024	-0.1162	-2.2556	2.2	-5.8	6.8	TC
	297	0.6338	-0.4509	1.3173	2.3	8.8	5.3	TC
	323	-0.7466	-0.1082	-2.1468	1.5	8.0	4.6	TC
	348	-0.5339	-0.3278	-0.9319	3.6	20.8	5.9	TI
CO ₂ + [Bmim][Ac]	298	1.7687	0.4246	2.0604	18.9	86.5	16.2	TI

Resultados obtenidos con el modelo VPT/KM

A modo de ejemplo, se muestran en forma gráfica algunos resultados obtenidos con el modelo VPT/KM.

En la Figura 6.11 se muestran las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa) para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a la temperatura de 303 K. De acuerdo a los resultados obtenidos, cuando se utiliza el modelo VPT/KM, el sistema es declarado Termodinámicamente Inconsistente (TI). Como se aprecia en la figura hay dos desviaciones, que se obtienen a presiones mayores a 0.3 MPa, que superan al 20.0 %.

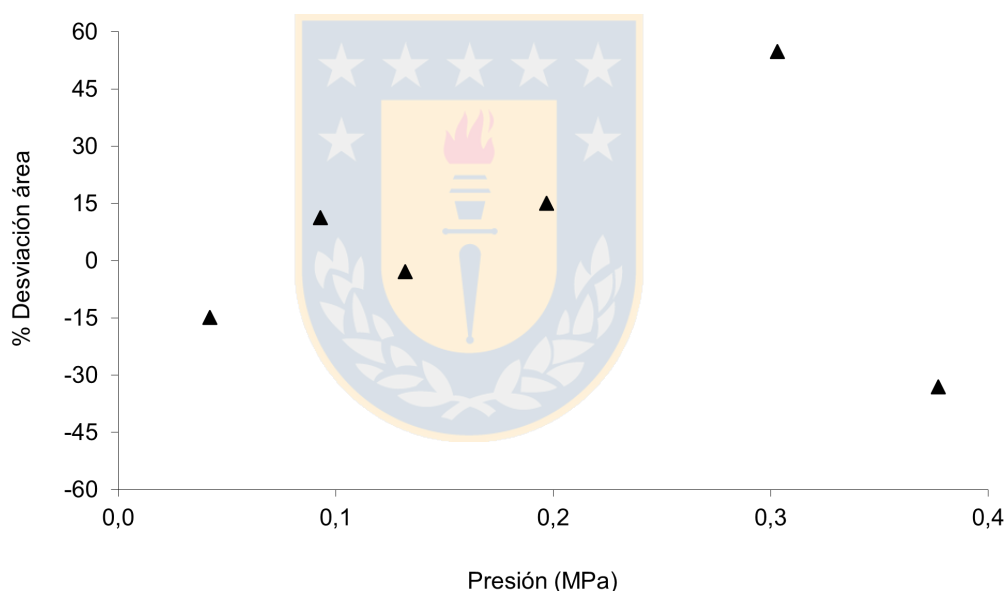


Figura 6.11: Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $\text{CO}_2 + [\text{HMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ a $T = 303 \text{ K}$, utilizando la EdE VPT/KM.

Para el modelo de VPT/KM, de la totalidad de datos experimentales disponibles, el 36.4 % aprobó el test de consistencia, es decir, 160 datos fueron declarados termodinámicamente consistentes. Por otro lado, el 32.1 % fue declarado no completamente consistente, que corresponde a 141 datos. Finalmente, el 31.4 % reprobó el test de consistencia, es decir, 138 datos fueron declarados termodinámicamente inconsistentes.

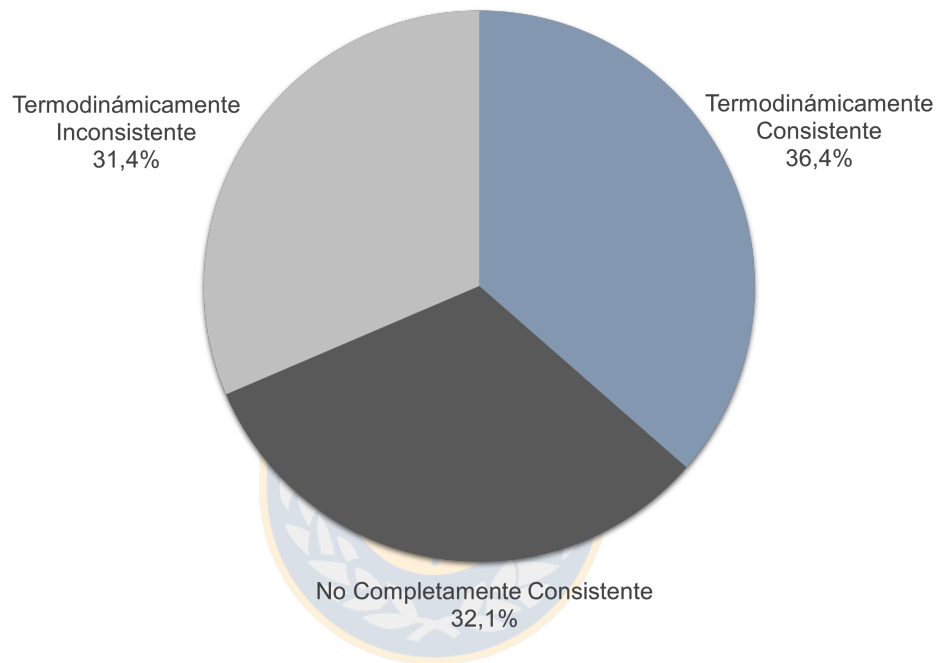


Figura 6.12: Distribución de resultados de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Valderrama-Patel-Teja/Kwak-Mansoori.

Tabla 6.4: Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE VPT/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas CO₂+ LI.

Sistema	T[K]	k_{12}	l_{12}	m_{12}	n_{12}	P %	$P_{\text{máx}}$ %	A %	Test
CO ₂ + [Bmim][BF ₄]	298	-0.7694	-0.5372	-1.4237	3.8858	0.3	1.1	13.0	NCC
	313	-0.0905	-0.6157	0.1212	2.1276	1.0	-2.6	4.0	TC
	323	-0.6123	0.2915	-0.5374	-3.9618	0.4	-1.1	3.3	TC
	333	-0.3081	0.4555	-0.0606	-5.2791	0.2	-0.9	1.5	TC
	348	0.1469	-0.6385	0.4324	2.1823	1.3	-6.1	18.3	NCC
CO ₂ + [Bmim][BF ₄]	293	-0.1728	-0.3384	0.0510	0.11802	5.9	11.1	26.5	TI
	303	-0.3652	-0.0687	-0.1767	-1.85466	4.1	-8.3	24.7	TI
	313	-1.1536	0.0670	-1.8775	-0.2855	1.9	-2.4	13.6	NCC
	323	0.2128	-0.5566	0.5529	1.6157	1.1	3.7	8.2	TC
	333	-0.5298	0.1338	-0.3751	-3.1805	4.7	10.7	13.3	NCC
	343	-0.3796	0.0222	-0.1899	-2.2426	1.7	-4.1	8.6	NCC
	353	-0.5124	-0.1372	-0.4307	-0.9456	1.4	3.7	8.9	NCC
	363	-0.3297	-0.2875	-0.1669	-0.1131	1.0	.8	9.5	TC
	373	-0.8620	-0.3868	-1.1430	1.8821	2.8	5.7	22.8	TI
	383	-1.1155	-0.2411	-1.6388	1.7570	1.1	2.5	82.3	TI
CO ₂ + [Bmim][PF ₆]	313	-0.4580	0.0323	-0.3423	-2.1925	2.9	10.9	7.3	TC
	323	-0.2249	-0.2517	-0.0100	-0.7153	1.4	4.2	11.6	NCC
	333	0.8258	-0.6939	1.2645	1.9405	1.0	2.1	6.5	TC
CO ₂ + [Bmim][PF ₆]	298	-0.7842	0.3431	-1.0358	-3.2985	0.9	3.9	2.9	TC
CO ₂ + [Bmim][Tf ₂ N]	299	0.1082	-0.5751	0.4491	0.9432	3.2	13.4	36.3	TI
	303	0.1064	-0.5825	0.4429	0.9523	2.2	10.3	18.2	NCC
	314	0.0998	-0.5191	0.4418	0.5129	2.6	6.9	15.2	TI
	324	0.1152	-0.4816	0.5244	-0.0862	3.6	24.5	20.4	TI
	334	0.1101	-0.5183	0.4848	0.3374	2.7	18.6	35.2	TI
	344	0.1042	-0.6110	0.4163	1.3146	2.7	6.6	103.4	NCC
CO ₂ + [Bmim][Tf ₂ N]	371	0.1335	-0.7192	0.4254	2.0512	1.2	-2.3	11.2	NCC
	381	0.1971	-0.5428	0.6199	0.4284	0.4	0.8	9.7	NCC
	390	-0.6888	-0.6230	1.3121	1.2989	0.4	0.8	8.6	TC
	400	0.2015	-0.5355	0.6248	0.3656	0.3	0.7	14.9	NCC
	410	0.5716	-0.5298	1.1728	0.3939	0.5	-1.0	10,9	NCC
	420	0.5735	-0.3174	1.1977	-1.2956	0.6	1.0	6.5	TC
	429	-0.4741	0.5005	-1.5096	3.3041	0.5	-1.1	7.8	TC
	439	-0.6047	-0.0964	-1.7275	0.3930	0.4	-0.8	6,6	TC
	449	-0.5107	-0.4398	-1.5830	3.0561	0.4	-0.9	8.7	TC

Sistema	$T[K]$	k_{12}	l_{12}	m_{12}	n_{12}	$ P\% $	$P_{\text{máx}}\%$	$ A\% $	Test
$\text{CO}_2 + [\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	298	0.0113	-0.3542	0.2932	-1.0138	0.3	0.9	1.2	TC
	313	0.0657	-0.4964	0.3737	0.1563	0.6	-2.3	2.4	TC
	343	0.2537	-0.7199	0.6230	2.0793	2.4	-31.2	6.8	TC
$\text{CO}_2 + [\text{Emim}][\text{BF}_4]$	313	0.2746	-0.4607	0.5459	1.9038	0.4	1.0	1.4	TC
$\text{CO}_2 + [\text{Hmim}][\text{BF}_4]$	303	-0.0992	-0.2168	0.2677	-0.9811	3.1	9.3	16.9	NCC
	313	0.9941	-0.2524	-1.3275	0.8693	4.3	10.8	32.8	TI
	323	-0.8157	-0.5097	-0.9943	2.0349	4.9	9.7	118.7	TI
	333	-0.4145	-0.4953	-0.2469	1.0851	4.5	12.2	69.7	TI
	343	0.6083	-0.4949	1.0277	0.9607	5.3	16.7	88.5	TI
	353	-1.1129	-0.2289	-1.4694	1.1545	4.6	11.8	93.0	TI
	363	-1.4575	-0.0407	-2.156	1.1082	2.6	7.5	87.9	TI
$\text{CO}_2 + [\text{Hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	303	0.0352	-0.4309	0.3898	-0.6087	5.6	9.4	22	TI
	313	0.0911	-0.3865	0.5162	-1.0544	3.7	9.9	13	NCC
	323	0.0307	-0.4465	0.3393	-0.4334	1.9	5.7	7.2	TC
	333	0.0265	-0.3695	0.3573	-0.9709	1.6	-2.8	6.4	NCC
	343	0.0331	-0.7656	0.0667	2.0266	2.1	4.1	9.5	NCC
	353	-0.708	-0.1018	-2.1031	0.2258	2.1	-5.4	10.2	TC
	363	0.7883	0.1191	-2.1616	-1.2683	2.9	5.3	16.6	NCC
$\text{CO}_2 + [\text{Hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	373	-0.7831	-0.0868	-2.3452	0.5394	1.8	5.6	11.4	NCC
	282	0.0618	-0.2752	0.5071	-1.9370	0.8	1.6	5.3	TC
	297	0.7109	-0.3639	1.4401	-1.0015	2.7	8.8	7.1	TC
	323	0.3289	-0.3045	0.9450	-1.7675	2.1	-4.1	-5.8	TC
$\text{CO}_2 + [\text{Bmim}][\text{Ac}]$	348	-0.7462	-0.2842	1.4467	-1.5401	3.8	23.4	5.7	TI
$\text{CO}_2 + [\text{Bmim}][\text{Ac}]$	298	-0.0801	0.4249	-1.2278	1.0405	26.8	-44.8	55.8	TI

6.4. Resultados del test de consistencia aplicado a sistemas compuestos por SO_2 y Líquidos Iónicos

6.4.1. Resultados obtenidos con el modelo PR/KM

A modo de ejemplo, se muestran en forma gráfica algunos resultados obtenidos con el modelo PR/KM.

En la Figura 6.13 se muestran las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa) para el sistema $SO_2 + [EMIM][Ac]$ a la temperatura de 373 K. Se utiliza el modelo PR/KM y de acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado Termodinámicamente Consistente (TC). Por lo tanto, todas las desviaciones individuales de las áreas son menores al 20.0 %, cumpliendo de esta manera con el test de las áreas.

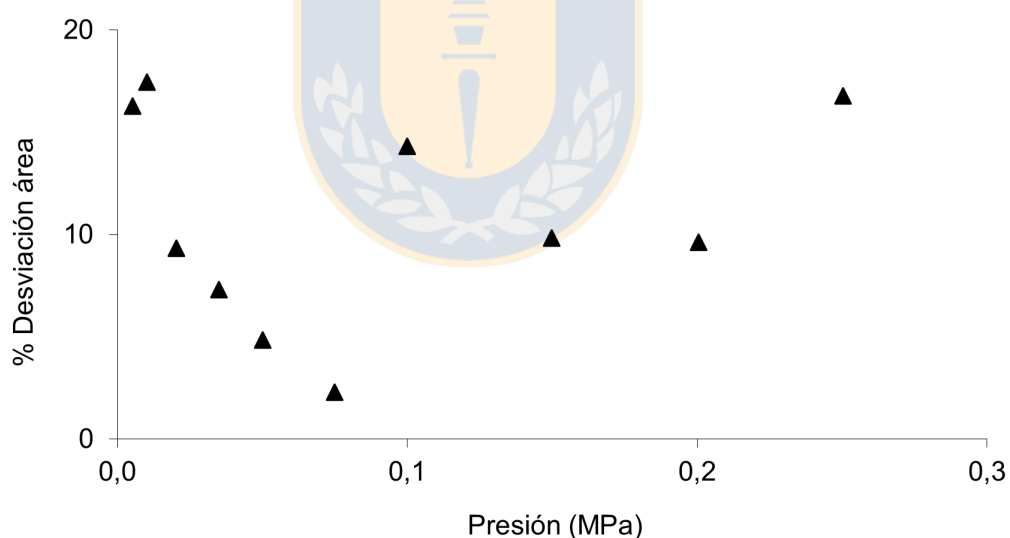


Figura 6.13: Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $SO_2 + [BMIM][Ac]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE PR/KM.

Para el modelo de PR/KM, de un total de 144 datos experimentales disponibles para los sistemas $SO_2 + LI$, el 33.3 % aprobó el test de consistencia, es decir, 48 datos fueron declarados termodinámicamente consistentes. Por otro lado, el 38.2 % de los datos fueron declarados no completamente consistente, que corresponde a 55 datos. Por último, el 28.5 % de los datos reprobó el test de consistencia, es decir, 41 datos fueron declarados termodinámicamente inconsistentes.

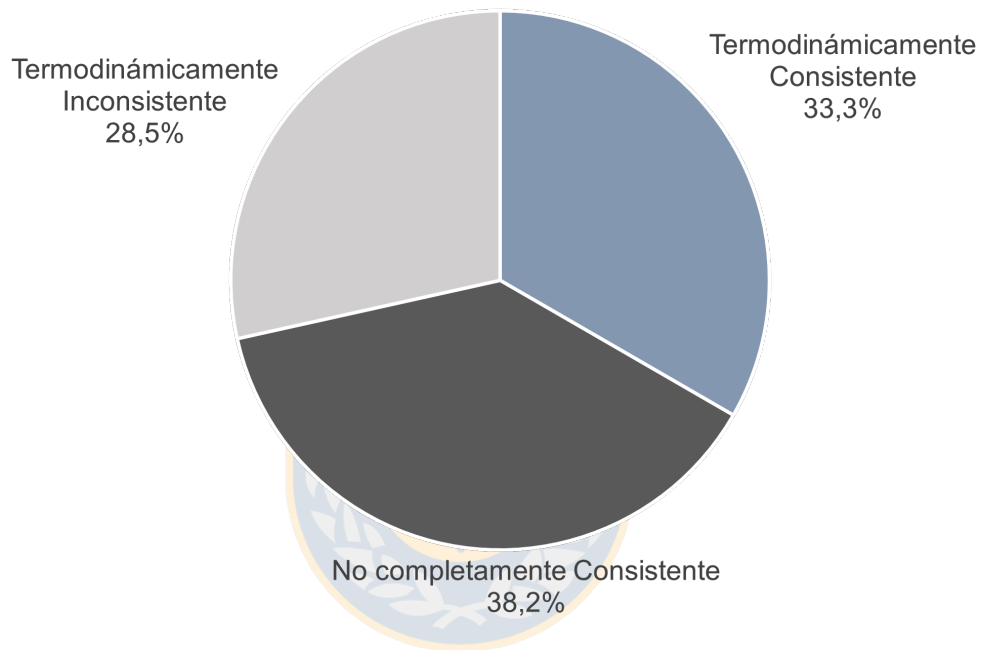


Figura 6.14: Distribución de resultados de las mezclas $SO_2 + LI$ usando el modelo de Peng-Ronbinson/Kwak-Mansoori.

Tabla 6.5: Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE PR/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $SO_2 + LI$.

Sistema	T[K]	k_{12}	l_{12}	m_{12}	$ P\% $	$P_{\text{máx}}\%$	$ A\% $	Test
$SO_2 + [Bmim][BF_4]$	298	-0.50869	-0.14302	-0.56547	3.3	-8.6	20.3	TI
$SO_2 + [Bmim][PF_6]$	298	-0.71117	-0.11868	-1.09718	2.6	4.5	17.2	TI
$SO_2 + [Bmim][TF_2N]$	298	0.00091	-0.3406	0.39855	0.5	-2.0	17.5	NCC
$SO_2 + [Emim][BF_4]$	298	-0.34417	-0.1194	-0.25807	2.8	-7.8	63.1	TI
$SO_2 + [Hmim][BF_4]$	298	-0.503	-0.20851	-0.38771	2.1	-9.9	12.5	NCC
$SO_2 + [Hmim][Tf_2N]$	283	0.00172	-0.38095	0.42449	1.2	3.8	14.3	NCC
	298	-0.00284	-0.36911	0.42449	1.2	3.8	14.3	NCC
	323	0.00181	-0.384	0.41545	0.4	-0.8	3.2	TC
	348	0.62798	-0.30893	1.41618	0.2	0.6	1.4	TC
$SO_2 + [Hmim][Tf_2N]$	298	-0.59519	-0.08703	-2.06891	3.1	-12.3	14.8	TI
	313	0.07957	-0.41754	0.61121	2.6	-7.6	10.5	NCC
	333	-0.6125	-0.09179	-1.88211	3.0	-8.8	6.6	NCC
$SO_2 + [Bmim][Ac]$	283	0.0226	0.0449	0.3238	2.1	-4.1	51.5	TI
	298	0.0482	0.0411	0.3674	1.2	-3.8	10.8	TC
	323	0.2967	0.0165	0.8074	2.1	-10.0	6.3	TC
	348	-0.0590	0.0022	0.1641	1.6	-3.1	6.3	TC

Resultados obtenidos con el modelo VPT/KM

A modo de ejemplo, se muestran en forma gráfica algunos resultados obtenidos con el modelo VPT/KM.

En la Figura 6.15 se muestran las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa), obtenidas con el modelo VPT/KM, para el sistema $SO_2 + [BMIM][BF_4]$ a la temperatura de 298 K. De la figura se observa que hay cuatro puntos que presentan desviaciones individuales de las áreas mayores al 20.0%, no cumpliendo de esta manera con el test de las áreas. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado Termodinámicamente Inconsistente (TI).

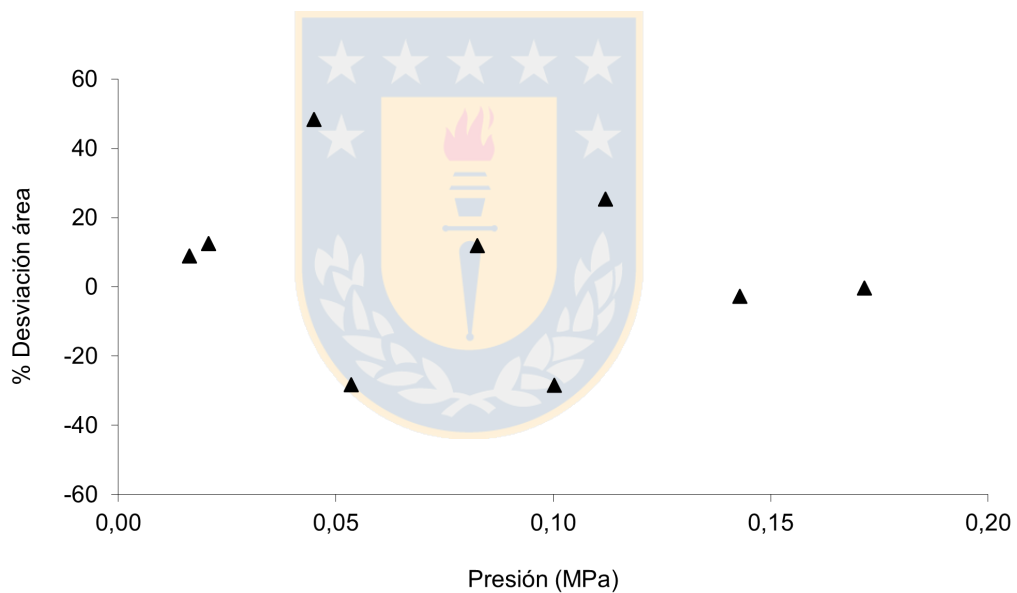


Figura 6.15: Sistema declarado TI. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $SO_2 + [BMIM][BF_4]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE VPT/KM.

La Figura 6.16 muestra las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa), utilizando la EdE VPT/KM, para el sistema $SO_2 + [BMIM][TF_2N]$ a la temperatura de 298 K. Cuando el modelo VPT/KM es utilizado este sistema es declarado no completamente consistente (NCC) debido a que se obtiene una alta desviación en la área (84.0 %) como se observa a la presión de 0.16 MPa.

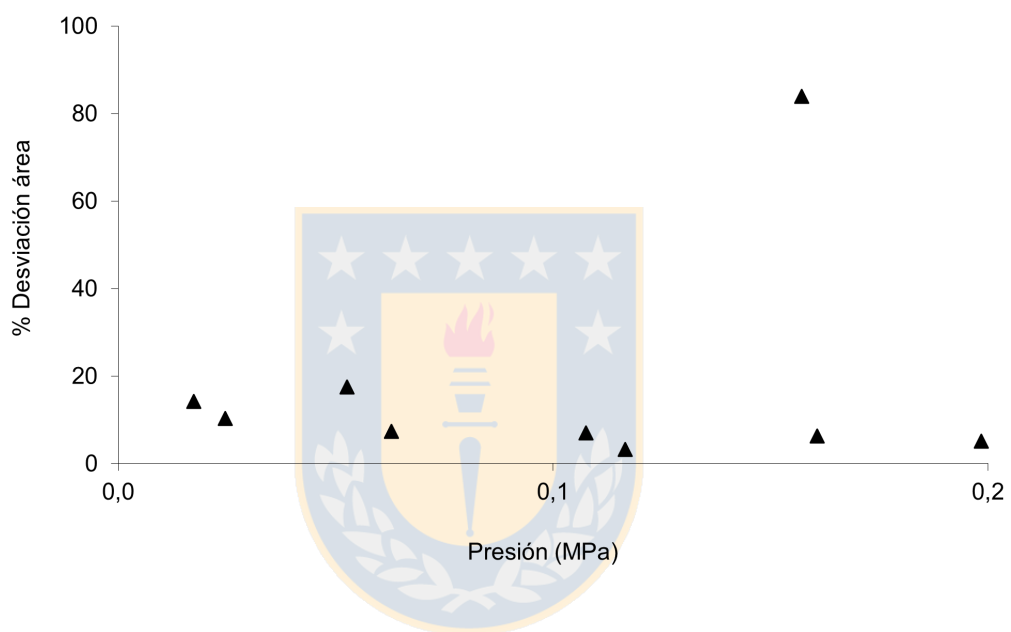


Figura 6.16: Sistema declarado NCC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $SO_2 + [BMIM][TF_2N]$ a $T = 298$ K, utilizando la EdE VPT/KM.

En la Figura 6.17 se representan las desviaciones relativas porcentuales individuales de área frente a los datos experimentales de presión (en MPa) para el sistema $SO_2 + [HMIM][TF_2N]$ a la temperatura de 323 K. Se utiliza el modelo VPT/KM y de acuerdo a los resultados obtenidos, el sistema es declarado Termodinámicamente Consistente (TC). En este caso todas las desviaciones individuales de las áreas son menores al 20.0 %, cumpliendo de esta manera con el test de las áreas.

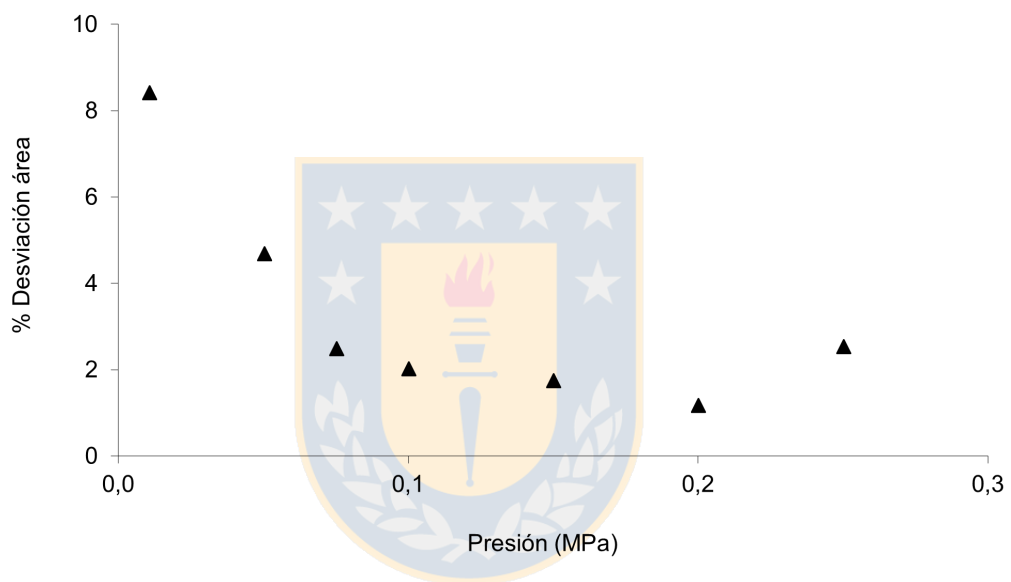


Figura 6.17: Sistema declarado TC. Desviaciones relativas porcentuales de área frente a la presión experimental, para el sistema $SO_2 + [HMIM][TF_2N]$ a $T = 323$ K, utilizando la EdE VPT/KM.

Para el modelo de VPT/KM, de la totalidad de datos experimentales disponibles, el 38.9 % aprobó el test de consistencia, es decir, 56 datos fueron declarados termodinámicamente consistentes. Por otro lado, el 36.1 % fue declarado no completamente consistente, que corresponde a 52 datos. Finalmente, el 25.0 % reprobó el test de consistencia, es decir, 36 datos fueron declarados termodinámicamente inconsistentes.

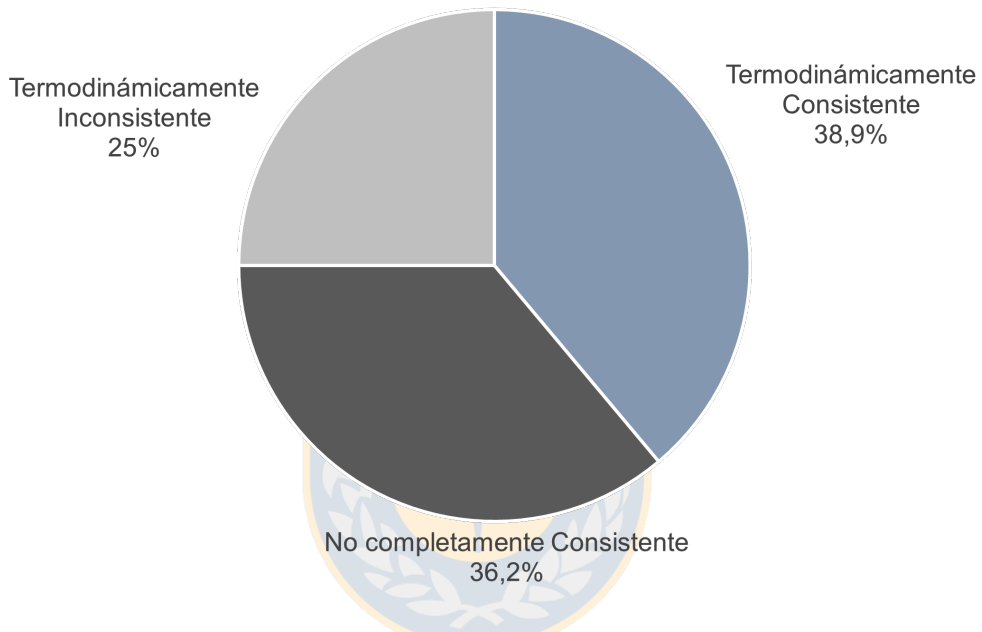


Figura 6.18: Distribución de resultados de las mezclas $\text{SO}_2 + \text{LI}$ usando el modelo de Valderrama-Patel-Teja/Kwak-Mansoori.

Tabla 6.6: Se muestran los parámetros obtenidos para la EdE VPT/KM, la desviación para la presión y las áreas, y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas SO₂+ LI.

Sistema	T[K]	k ₁₂	l ₁₂	m ₁₂	n ₁₂	P %	P _{máx} %	A %	Test
SO ₂ + [Bmim][BF ₄]	298	-0.49786	-0.18279	-0.44995	-0.04928	3.4	-5.8	15.9	TI
SO ₂ + [Bmim][PF ₆]	298	-0.189	-0.25964	0.10622	0.12394	3.0	-9.9	15.9	NCC
SO ₂ + [Bmim][TF ₂ N]	298	0.08184	-0.01113	0.25921	-2.99065	0.3	0.7	17.2	NCC
SO ₂ + [Emim][BF ₄]	298	-0.31814	0.04399	-0.11033	-1.52077	2.7	8.5	62.7	TI
SO ₂ + [Hmim][BF ₄]	298	-0.6094	-0.24776	-0.49511	-0.1071	2,1	-4.5	13.6	NCC
SO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	283	0.01203	-0.62275	0.38789	1.24008	1.0	-1.7	13.6	NCC
	298	-0.01114	-0.6618	0.34236	1.62174	0.3	-1.6	7.8	TC
	323	-0.00496	-0.5579	0.34426	0.81527	0.2	-1.3	3.3	TC
	348	-0.35674	-0.18328	-0.58983	-0.92579	0.7	1.5	2.9	TC
SO ₂ + [Hmim][Tf ₂ N]	298	-0.05715	0.07416	0.40967	-3.82289	2.4	-7.9	13.3	TI
	313	0.07071	-0.73924	0.49915	1.79129	1.9	-9.5	8.0	NCC
	333	0.02779	-0.77143	0.38033	2.05465	3.6	-9.8	7.1	NCC
SO ₂ + [Bmim][Ac]	283	-0.0701	0.0658	0.1217	-0.0893	2.1	-4.5	52.9	TI
	298	0.0337	-0.2024	0.2847	1.3325	1.1	2.6	10.3	TC
	323	-0.1156	-0.2914	-0.0915	1.7560	1.4	-5.5	5.2	TC
	348	-0.0122	-0.0385	0.2527	0.1517	1.7	2.8	6.4	TC

Capítulo 7

Conclusiones

En esta tesis se han considerado un total de 583 datos experimentales de solubilidad de mezclas binarias compuestas por dióxido de carbono, dióxido de azufre y líquidos iónicos, es decir, $\text{CO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$ y $\text{SO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$, los cuales fueron sometidos al test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem. Se emplearon como modelos termodinámicos las ecuaciones de *Peng-Robinson* y la de *Valderrama-Patel-Teja*, ambas con la regla de mezcla propuesta por *Kwak-Mansoori*.

Un total 439 datos de mezclas binarias de $\text{CO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$ fueron aplicados al test de consistencia termodinámica. Utilizando como modelo termodinámico la ecuación de *Peng-Robinson* junto con la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* (PR/KM), los resultados mostraron que el 38.5 % de los datos fue declarado termodinámicamente consistente (TC), un 25.5 % declarado no completamente consistente (NCC) y el 36.0 % fue declarado termodinámicamente inconsistente (TI). Por otro lado, utilizando como modelo termodinámico la ecuación de *Valderrama-Patel-Teja* junto con la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* (VPT/KM) resultó que el 36.4 % de los datos aprobó el test de consistencia (TC), el 32.1 % fue declarado no completamente consistente (NCC) y un 31.4 % no aprobó el test de consistencia (TI).

Por otra parte, al aplicar el mismo test de consistencia termodinámica a los 144 datos de mezclas binarias de $\text{SO}_2 + \text{Líquidos Iónicos}$ usando el modelo termodinámico PR/KM, se obtiene que el 33.3 % fue declarado termodinámicamen-

te consistente, el 38.2 % declarado no completamente consistente y el 28.5 % termodinámicamente inconsistente. Mientras que, usando el modelo termodinámico VPT/KM, los resultados han sido que el 38.9 % aprobó el test de consistencia termodinámica, un 36.2 % fue declarado no completamente consistente y un 25.0 % reprobó el test de consistencia termodinámica, por tanto, declarados termodinámicamente inconsistentes.

Un caso llamativo son los datos del sistema $\text{CO}_2 + [\text{Hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, donde todas las isothermas reprobaron el test de consistencia con el modelo PR/KM y con VPT/KM. Esto muestra que no se puede confiar previamente en un conjunto de datos y plantea la necesidad de implementar un mecanismo de filtrado como el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* al momento de utilizar datos disponibles en la literatura.

Por lo tanto, se puede concluir que los métodos termodinámicos y numéricos explorados, permiten determinar adecuadamente sobre la consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases para este tipo de sistemas binarios compuestos por un gas y un líquido iónico. Además, el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* es un excelente mecanismo de filtrado de datos para modelados termodinámicos, y por tanto, discriminar entre datos correctos y dudosos.

Bibliografía

- [1] D. Eike, J. Brennecke, and E. Maginn. *Predicting melting point of quaternary ammonium ionic liquids*. *Green Chemistry*, 15:323-328 (2003).
- [2] M. Lancaster. *Green chemistry: A introductory text*. Royal Society of Chemistry, pages 163-168 (2002).
- [3] Sheldon, R.A., R.M. Lan, M.J. Sorgedraeger, F. Van Rantwijk, K.R. Seddon, *Bio-catalysis in ionic liquids*. *Green Chemistry*, 4, 147-151 (2002).
- [4] Marsh, K.N. J.A. Boxall, R. Lichtenthaler. *Room temperature ionic liquids and their mixtures. A Review*. *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93-98 (2004).
- [5] Koel, M. (ed.). *Ionic liquids in chemical analysis*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA (2009).
- [6] E. Fierro. *Solubilidad de gases en líquidos iónicos usando datos termodinámicamente consistentes y redes neuronales*. Dpto de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Concepción, 2016.
- [7] J.O. Valderrama. *A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Non-Polar Fluids and Their Mixtures*. *J. Chem. Eng. Japan* 23(1), 87-91 (1990).
- [8] D. Peng and D. Robinson. *A new to constant equation of state*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59-64 (1976).
- [9] T. Andrews. *The Bakerian Lecture: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 159, 575-590, 1869.

- [10] J. D. van der Waals. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid State*, Dissertation Universidad de Leiden, Holanda (1873).
- [11] A. Núñez-Caraballo, M. González-Martínez and G. Saura-Laria. *Proceso de recuperación de CO₂. Generalidades*. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 49(2), 24-32 (2015).
- [12] W. Ren and A. Scurto. *Phase equilibria of imidazolium ionic liquid and the refrigerant gas, 1,1,1,2-tetrafluoroethane (r-134a)*. Fluid Phase Equilib, 286:1-7, 2009.
- [13] J. Martín. *Cubic Equation of state-which?*. Ind. Eng. Chem. Fundam., vol 18, pp. 81-97, 1979.
- [14] M. Hurón and J. Vidal. *New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 3:255-271, 1979.
- [15] T. Kwak and G. Mansoori. *Van der waals mixing rules for cubic equations of state. Application for supercritical fluid extraction modeling*. Chem. Eng. Sci., 41:1303-1309, 1986.
- [16] D. Wong, S. Sandler. *A theoretically correct mixing rule equation of state*. A. I. Ch. E. J. , 38:671-700, 1992.
- [17] E. Fierro, C. Faúndez, A. Muñoz, P. Cerda. *Application of a Single Multiplayer Perception Model to Predict the Solubility of CO₂ in Different Ionic Liquids for Gas Removal Processes*. Processes 2022, 10, 1686.
- [18] L. A. Blanchard, Z. Gu, J. F. Brennecke. *High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems*. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2437-2444.
- [19] Dong-Joon Oh, Byung-Chul Lee. *High-pressure phase behavior of carbon dioxide in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Korean J. Chem. Eng., 23(5), 800-805 (2006).

- [20] M. Ebrahimejadhasanabadi, W. M. Nelson, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath. *Experimental measurement of carbon dioxide solubility in 1-methylpyrrolidin-2-one (NMP) + 1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) mixtures using a new static-synthetic cell*. Fluid Phase Equilibria (2018).
- [21] S. Hwang, Y. Park, K. Park. *Phase Equilibria of the 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethyl)imide and Carbon Dioxide Binary System and 1-Octyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Carbon Dioxide Binary System*. J. Chem. Eng. Data (2012), 57, 2160-2164.
- [22] S. Raeissi, C. J. Peters. *Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family*. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 382-386.
- [23] W. Ren, B. Sensenich, A. M. Scurto. *High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂)+n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide } ionic liquids*. J. Chem. Thermodynamics 42 (2010), 305-311.
- [24] Anne-Laure Revelli, F. Mutelet, Jean-Nöel Jaubert. *High Carbon Dioxide Solubilities in Imidazolium-Based Ionic Liquids and Poly(ethylene glycol) Dimethyl Ether*. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 12908-12913.
- [25] A. Tagiuri, K. Z. Sumon, A. Henni. *Solubility of carbon dioxide in three [Tf₂N] ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria 380 (2014), 39-47.
- [26] M. Watanabe, D. Kodama, T. Makino, M. Kanakubo. *CO₂ absorption properties of imidazolium based ionic liquids using a magnetic suspension balance*. Fluid Phase Equilibria 420 (2016), 44-49.
- [27] J. H. Yim, J. S. Lim. *CO₂ solubility measurement in 1-hexyl-3-methylimidazolium ([HMIM]) cation based ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria 352 (2013), 67-74.

- [28] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, T. Foo. *Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 2008, 112, 16654-16663.
- [29] M. B. Shiflett and A. Yokozeki. *Solubility of CO₂ in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]*. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 2070-2074.
- [30] V. Alvarez, J. Valderrama. *A modified Lydersen-Joback-Reid method to estimate the critical properties of biomolecules*. Alimentaria, 254:55-66, 2004.
- [31] K. Kojima, H. Man Moon, K. Ochi. *Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data*. Fluid Phase Equilibria, 56, 269–284. (1990).
- [32] E.S. Santamaría. *Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos*. Cantabria: Departamento de Ingeniería Química Biomolecular (2014).
- [33] P. Jackson, R. Wilsak. *Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing*. Fluid Phase Equilibria, 103(2), 155–197, 1995.
- [34] J. Wisniak, A. Apelblat, H. Segura. *An Assessment of Thermodynamic Consistency Tests for Vapor-Liquid Equilibrium Data*. Physics and Chemistry of Liquids, 35(1), 1–58, 1997.
- [35] D. Granados Sánchez, G. López Ríos, M. Hernandez García. *La lluvia ácida y los ecosistemas forestales*. Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente (RCHSCFA), 16(2): 187-206, 2010.
- [36] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovvazo. *Diffisivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique*. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 4815-4823, 2005. DOI:10.1021/ie048825v.
- [37] P. Uchytíl, J. Schauer, K. Setnickova, S.Y. Suen. *Ionic liquid membranes for carbon dioxide-methane separation*. J. Membr. Sci., 383, 262-271, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.061>.

- [38] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan. *Long term continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes*. J. Membr. Sci., 327, 41-49, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.056>.
- [39] D. Levine. *Físicoquímica, Quinta Edición*. 5th ed. Editorial Mc Graw Hill, 2003.
- [40] H. Callen. *Termodinámica: Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y la termodinámica irreversible*, 1st ed. Editorial AC, 1981.
- [41] R. Sandoval and R. Bazúa. *Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas*. Tecnol. Ciencia Ed., 5(1):39-44, 1990.
- [42] C. Faúndez, J Valderrama. *Avances sobre Métodos de Consistencia Termodinámica de datos de Equilibrio entre Fases de Mezclas Binarias que contienen Líquidos Iónicos*. Información Tecnológica, Vol. 24(4), 125-136, 2013.
- [43] J. Valderrama, C. Faúndez. *Thermodynamic consistency test of high pressure gas-liquid equilibrium data including both phases*. Thermochimica acta 499, 85-90, 2010.
- [44] C. Faúndez, J. Valderrama and L. Barrientos. *Modeling and thermodynamic consistency of solubility data refrigerants in ionic liquids* Int. J. Refrig., 36 (8), 2242-2250, 2013.
- [45] J. Valderrama, C. Faúndez and J. Díaz-Valdés. *Equation of state dependency of thermodynamic consistency methods. Application to solubility data of gases in ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 449, 76-82, 2017.
- [46] J. Valderrama, C. Faúndez, R. Campusano. *An overview of a thermodynamic consistency test of phase equilibrium data. Application of the versatile VPT equation of state to check data of mixture containing a gas solute and a ionic liquid solvent*. J. Chem. Thermodynamics, 131, 122-132, 2019.

- [47] J. Valderrama and V. Álvarez. *A versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas liquid mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 149-159, 2014.
- [48] J. Valderrama and P. Robles. *Thermodynamic consistency test of high pressure ternary mixtures containing a compressed gas and solid solutes of different complexity*. Fluid Phase Equilibria, 242, 93-102, 2006.
- [49] C. Faúndez, M. Millaldeo, J. Valderrama. *The Kwak-Mansoori approach to the Peng-Robinson equation for determining the thermodynamic consistency of VLE in ethanol + congener mixture*. Comptes Rendus Chimie 18, 867-874, 2015.
- [50] C. Faúndez, G. Ramírez, J. Valderrama. *Thermodynamic consistency of low pressure equilibrium data of water + congener mixture using a versatile equation of state*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2016) 1-8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.017>.
- [51] A. Mohammadi, A. Eslamimanesh and D. Rchon. *Wax solubility in gaseous system: Thermodynamic consistency test of experimental data*. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (8): 4731-4740, 2011.
- [52] G. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*. McGraw Hill, New York, Toronto, London, 2th edition, 1961.
- [53] G. Hefter and R. Tomkins, *The experimental determination of solubilities*. John Wiley and Sons LTD, 1th edition, 2003.
- [54] I. Martínez, *Termodinámica básica y aplicada*, Editorial Dossat, Madrid, España, 1992.
- [55] M. Zamora, *Termo I: Un estudio de los sistemas Termodinámicos*, Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 1th edition, 1998.
- [56] G. Genthon, J. M. Barnola, D. Raynaud, C. Lorius, J. Jouzel, N. I. Barkov, Y. S. Korotkevich and V. M. Kotlyakov. *Vostok ice core: climatic response to CO₂*

- and orbital forcing changes over the last climatic cycle.* Nature 329 (6138): 414–418 (1987).
- [57] M. Ramdin, T.W. de Loos and T.J.H. Vlugt. *State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids.* Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (24), 8149-8177, (2012).
- [58] *Global Warming Frequently Asked Questions.* NOAA Climate.gov. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/global-warming-frequently-asked-questions>, 2020.
- [59] M. Gimeno, J. Mayoral and J. Andrés. *Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en postcombustión.* Boletín grupo Español del Carbón, 30:2-5, 2013.
- [60] J. Prausnitz, R. Lichtenhater and E. Gomez. *Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.* Prentice Hall PTR New Jersey, 1th edition, 1999.
- [61] P. Duque, J. Gracia Fadrique, *Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado.* Educación Química, Universidad Autónoma de México, 26, 187-194 (2015).
- [62] Berner, Robert A.; Kothavala, Zavareth. *Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time.* American Journal of Science 301 (2): 182-204 (2001).
- [63] S. Pacala, R. Socolow. *Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies.* Science, 305 968-972, (2004).
- [64] H. Freiser, G. Nancollas. *Compendium of Analytical Nomenclature.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1th edition, 1987.
- [65] R. A. Sheldon, *Catalytic reactions in ionic liquids,* Chem. Commun. 23 (2001) 2399-2407.

- [66] A. J. Green, J. Jacquemin and Christopher Hardacre. *Industrial Applications of Ionic Liquids*. *Molecules*. 2020; 25(21):5270.
- [67] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile red*. *J. Phys Org. Chem.* 13 (2000) 591-595.
- [68] R. Hagiwara, Y. Ito, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*, *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221-227.
- [69] M. Koel, *Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation*, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 49 (3) (2000) 145-155.
- [70] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten-salts*, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168-1178.
- [71] Sax, N.I. and Lewis, R.J., Sr., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 7th edn. Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- [72] Snyder, J.W., Safir, E.F., Summerville, G.P. and Middleberg, R.A., *Occupational fatality and persistent neurological sequelae after mass exposure to hydrogen sulfide*. *American Journal of Emergency Medicine*, 13(2): 199-203, 1995.
- [73] Bates, M.N., Garrett, N. and Shoemack, P., *Investigation of health effects of hydrogen sulfide from a geothermal source*. *Archives of Environmental Health*, 57(5): 405-411, 2002.
- [74] Legator, M.S., *Health effects from chronic low-level exposure to hydrogen sulfide*. *Archives of Environmental Health*, 56: 123-131, 2001.
- [75] J.F. Isaza, *Cambio climático, glaciaciones y calentamiento global*. Bogotá: Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, 2007.
- [76] *Mauna Loa record - smooth curve*. SCRIPPS Institution of Oceanography at San Diego. https://scrippsco2.ucsd.edu/graphics_gallery/mauna_loa_record/mauna_loa_record_smooth_curve.html, 2019.

- [77] Heinke, H., *Ingeniería Ambiental*, Ed. Prentice Hall, México, 2004.
- [78] Corbitt, A. *Standard handbook of environmental engineering*. Chapter 3, New York York, Mc Graw Hill Inc. 1990.
- [79] S. Sudgen, S. Wilkins, *The parachor and chemical constitution. part XII. part XII. fused metals and salts*. J. Chem. Soc. 1929; 1292-98.
- [80] F.H. Hurley, T.P. Weir, *The electrodesposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature*. J. Electrochem. Soc. 1951; 98: 207-12.
- [81] J. Robinson, R.A. Osteryoung, *An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-nbutylpyridinium chloride*. J. Am. Chem. Soc. 1979; 101: 323-37.
- [82] J.S Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis*. Inorg. Chem. 1982; 21: 1263-4.
- [83] C.G. Swain, A. Ohno, D.K. Roe, R. Brown, T. Maugh, *Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25. degree. a solvent for kinetics or electrochemistry*. J. Am. Chem. Soc. 1967; 89: 2648-9.
- [84] T.B. Scheffler, C.L. Hussey, K.R. Seddon, C.M. Kear, P.D. Armitage, *Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-)*. Inorg. Chem. 1983; 22: 2099-100.
- [85] T.B. Scheffler, C.L. Hussey, *Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methylethylimidazolium chloride ionic liquid*. Inorg. Chem. 1984; 23: 1926-32.
- [86] A.J. Dent, K.R. Seddon, T. Welton, *The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (iii) ionic liquids, determined by EXAFS*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990; 315-6.

- [87] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *Friedel-crafts reactions in ambient-temperature molten salts*. J. Org. Chem. 1986; 51: 480-3.
- [88] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990; 1715-6.
- [89] R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *Complexation of Cp_2MCl_2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta Catalysis*. J. Mol. Catal. 1990; 63: 125-9.
- [90] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992; 965-7.
- [91] R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid*. J. Fluorine Chem. 1999; 99: 1-3.
- [92] M. Hasan, I.V. Kozhevnikov, M.R.H. Siddiqui, A. Steinner, N. Winterton, *Gold compounds as ionic liquids. synthesis, structures, and thermal properties of n,n' -dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts*. Inorg. Chem. 1999; 38:5637-41.
- [93] C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts*. J. Mater. Chem. 1998; 8: 2627-36.
- [94] P.A.Z. Suarez, S. Einfeldt, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- n -butyl-3-methylimidazolium cation*. J. Chim. Phys. 1998; 95: 1626-39.
- [95] C.L. Hussey, *The electrochemistry of room temperature haloaluminate molten salts.. Chemistry of nonaqueous solutions*. Mamantov G, Popov AI. Editores. USA: Wiley- VCH, Weinheim; 1994. p. 227-76
- [96] C.L. Hussey, *Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry*. Pure Appl. Chem. 1988; 60: 1763-72.

- [97] J. Jacquemin, M.F. Costa-Gomes, P. Husson, V. Majer, *Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. *Fluid Phase Equilibria* 2006a; 240: 87-95.
- [98] J. Jacquemin, M.F. Costa-Gomes, P. Husson, V. Majer, *Solubility of carbone dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide, in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric*. *Journal of Chemical Thermodynamic* 2006b; 38; 490-502.
- [99] J.L. Anthony, S. Aki, E.J. Maggin, J.F. Brennecke, *Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capature*. *International Journal of Environmental Technology and Management* 2004; 4 (1-2): 105-115.
- [100] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava, *Advances in CO₂ capture technology. The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008; 2(1): 9-20.
- [101] J.E. Bara, D.E. Camper, D.L. Gin, R.D. Noble, *Room-temperature ionic liquids and composite materials platform technologies for CO₂ capture*. *Account of Chemical Research* 2010; 43 (1): 152-159.
- [102] F. Karadas, M. Atilhan, S. Aparacio, *Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening*. *Energy Fuels*, 2010; 24: 5817-5828.
- [103] Sh. Tian, Y. Hou, W. Wu, Sh. Ren, Jianguo Qian, *Absorption of SO₂ at High Temperatures by Ionic Liquids and the Absorption Mechanism*. *Korean Chemical Journey*. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.9.2791>, 35(9), 2791-2796 (2014).
- [104] A. Freitas, L. Cunico, M. Aznar, and R. Guiraldello. *Modeling vapor liquid equilibrium of ionic liquids + gas binary systems at high pressure with cubic equations od state*. *Brz. J. Chem. Eng.*, 63-73, 2013.

- [105] H. Müller, *Sulfur dioxide*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 2005.
- [106] R. Von Burg, *Toxicology Update*, Journal of Applied Toxicology, 16 (4) 365-371, 1995.
- [107] K. Wark, C.F. Warner, *Contaminación del aire; origen y control*, Editorial Limusa-Noriega, México, 1997.
- [108] C. Faúndez, R. Campusano. *Entrenamiento, Prueba y Predicción de la Solubilidad del Dióxido de Azufre en Líquidos Iónicos utilizando Redes Neuronales Artificiales*. Información Tecnológica, 29(3), 97-204, 2018.
- [109] Z. Lei, C. Dai, B. Chen. *Gas Solubility in Ionic Liquids*. Chem. Rev. 114 1289-1396, (2014).
- [110] M. B. Shiflett, A. Yokozeki. *Chemical Absorption of Sulfur Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 1370-1377, (2010).
- [111] J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke. *Measurement of SO₂ Solubility in Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 110 -15059-15062 (2006).