



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
DIRECCIÓN DE POSTGRADO  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
QUÍMICA**

**DISEÑO MOLECULAR DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON ALTA CAPACIDAD Y BAJA  
VISCOSIDAD PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

POR

**Sebastián Ignacio Cerda Espinoza**

Tesis presentada a la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

Supervisor

Dr. José Matías GARRIDO ACUÑA  
Universidad de Concepción

Co-Supervisor

Esteban Alejandro CEA KLAPP  
Universidad de Concepción

Julio 2024

Concepción (Chile)

© 2024 Sebastián Ignacio Cerda Espinoza

© 2024 Sebastián Ignacio Cerda Espinoza

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## Resumen

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es uno de los gases de efecto invernadero más abundantes y el principal contribuyente al cambio climático mundial debido a su creciente concentración en la atmósfera. Para mitigar las emisiones de carbono liberadas a la atmósfera producidas por la combustión de combustibles fósiles, se han explorado diversas estrategias, siendo una de estas la captura del  $\text{CO}_2$ . A gran escala, la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  es considerada como una solución efectiva para mitigar las emisiones de carbono por unidad de energía generada. Sin embargo, el alto consumo de energía, el impacto ambiental por pérdidas de solventes y problemas de corrosión asociados con la depuración acuosa de aminas subrayan la necesidad de desarrollar nuevos procesos sostenibles basados en una economía circular que utilicen nuevos materiales para capturar  $\text{CO}_2$  de procesos de alta emisión. En este contexto, los líquidos iónicos (ILs) emergen como solventes diseñables con alta capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  y son objeto de intensa investigación. Este estudio se utiliza la ecuación de estado molecular electrolítica ePC-SAFT advanced para modelar y predecir las propiedades termodinámicas de ILs basados en piridinio y pirrolidinio, como la densidad, solubilidad y viscosidad, con el objetivo de identificar ILs adecuados para el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  de postcombustión, que cumplan con bajos valores de constantes de Henry (buena solubilidad) y baja viscosidad dinámica. Se analizan las principales tendencias observadas para estas propiedades y se propone una lista de ILs, además de diferentes alternativas para incrementar la eficacia de este proceso de captura, sugiriendo estudios futuros con los ILs identificados.

Entre los líquidos iónicos evaluados,  $[\text{C}_n\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$  con  $n = 2, 4$ ;  $[\text{C}_n\text{mpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  con  $n = 2, 4$ ;  $[\text{C}_n\text{mpyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , con  $n = 3, 4$ ;  $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{DCA}]$ ;  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{DCA}]$  y  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Ac}]$  destacan como una selección de ILs con una solubilidad y viscosidad aceptable para el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$ .

## Abstract

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is one of the most prevalent greenhouse gases and the primary contributor to global climate change due to its rising atmospheric concentration. To mitigate carbon emissions generated by the combustion of fossil fuels, various strategies have been investigated, one of them involves capturing CO<sub>2</sub>. At an industrial scale, carbon capture and storage is considered an efficacious approach to mitigate carbon emissions per unit of energy produced. However, the high energy consumption, environmental impact from solvent losses, and corrosion issues associated with aqueous amine scrubbing underscore the necessity to develop novel sustainable processes based on a circular economy, utilizing advanced materials for CO<sub>2</sub> capture from high-emission sources. In this context, ionic liquids (ILs) emerge as customizable solvents with a high affinity for CO<sub>2</sub> capture and are the focus of intensive research. This study employs the advanced ePC-SAFT molecular electrolyte equation of state to model and predict the thermodynamic properties of pyridinium- and pyrrolidinium-based ILs, including density, solubility, and viscosity, with the objective of identifying suitable ILs for post-combustion CO<sub>2</sub> capture that have low Henry's law constants (good solubility) and low dynamic viscosity. The primary trends observed in these properties are analyzed, and a list of promising ILs is proposed, along with various strategies to enhance the efficacy of this capture process, suggesting avenues for future research with the identified ILs.

Among the ionic liquids evaluated, [C<sub>n</sub>py][Tf<sub>2</sub>N] with n = 2, 4 ; [C<sub>n</sub>mpy][Tf<sub>2</sub>N] with n = 2, 4 ; [C<sub>n</sub>mpyr][Tf<sub>2</sub>N], with n= 3, 4 ; [C<sub>4</sub>mpy][DCA]; [C<sub>4</sub>mpyr][DCA] and [C<sub>4</sub>mpyr][Ac] stand out as a selection of ILs with acceptable solubility for the CO<sub>2</sub> absorption process.

## Reconocimientos

Quisiera expresar mi más sincero reconocimiento hacia mis profesores guías, el Dr. José Matías Garrido Acuña y el Dr. Esteban Cea Klapp, por el invaluable apoyo brindado durante estos dos años de programa de magíster. Su dedicación y compromiso hacia mi desarrollo académico en este proyecto fueron fundamentales para inspirarme a profundizar en el estudio de la termodinámica avanzada.

Asimismo, deseo reconocer al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción por proporcionarme las herramientas necesarias para alcanzar este logro. Quiero expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Romel Jiménez Concepción, jefe del programa de magíster, quien me brindó orientación en los momentos necesarios durante el desarrollo de esta investigación.

## **Agradecimientos**

A mi madre, a la Jose y a mis amigos, quienes me apoyaron siempre en este periodo.

# Índice general

<b>Índice de Figuras</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de Abreviaciones</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>XI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Contexto global actual contaminación . . . . .	1
1.2. Líquidos iónicos . . . . .	3
1.2.1. Definición y características generales . . . . .	3
1.2.2. Tipos de ILs . . . . .	6
1.3. Motivaciones del estudio . . . . .	8
<b>2. Hipótesis y Objetivos</b>	<b>9</b>
2.1. Hipótesis . . . . .	9
2.2. Objetivos del estudio . . . . .	9
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>10</b>
3.1. Modelos termodinámicos para la modelación de ILs . . . . .	10
3.2. ePC-SAFT para la modelación de sistemas electrolíticos . . . . .	16
3.2.1. Ecuación de estado PC-SAFT . . . . .	16
3.2.2. Ecuación de estado ePC-SAFT . . . . .	20
3.3. Viscosidad y modelos predictivos . . . . .	22
<b>4. Metodología</b>	<b>25</b>
<b>5. Resultados</b>	<b>33</b>
5.1. Estrategias y suposiciones para modelar ILs . . . . .	33
5.2. Cálculo de propiedades termodinámicas . . . . .	36
5.2.1. Densidad . . . . .	36
5.2.2. Solubilidad del CO <sub>2</sub> . . . . .	38
5.2.3. Viscosidad . . . . .	40

<b>6. Conclusiones</b>	<b>48</b>
<b>7. Anexos</b>	<b>49</b>
7.1. Constantes de Henry ILs a 313.15K . . . . .	49
7.2. Parámetros FVT ILs . . . . .	52
7.3. Viscosidades ILs a 313.15K y 1 bar . . . . .	53
7.4. Constantes de Henry y viscosidades a 313K y 1 bar ILs . . . . .	53
7.5. Propiedades críticas y parámetros FVT del CO <sub>2</sub> . . . . .	55
<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>

# Índice de Figuras

1.1. Principales aniones y cationes utilizados en la síntesis de ILs. . . . .	6
3.1. Diagrama para ilustrar la formulación de un sistema de moléculas bajo el enfoque dado por PC-SAFT, partiendo por segmentos de esferas rígidas (a), luego la formación de cadenas (b) y la incorporación de potenciales de interacción dispersivos (c) y de asociación (d). . . . .	17
3.2. Representación de los principales parámetros para caracterizar una molécula en PC-SAFT. . . . .	18
4.1. Metodología cálculo de densidad de un IL puro utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT. . . . .	28
4.2. Metodología cálculo de la solubilidad y de la constante de Henry del CO <sub>2</sub> en un IL utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT. . . . .	31
4.3. Metodología cálculo de la viscosidad de un IL puro utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT + FVT. . . . .	32
5.1. Densidades de ILs a presión atmosférica. A) Basados en piridinio con el anión [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> B) Basados en diferentes cationes con el anión [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> . C) Basados en diferentes ILs de piridinio metilizado [C <sub>4</sub> mpy] <sup>+</sup> D) Basados en diferentes ILs de pirrolidinio [C <sub>4</sub> mpyr] <sup>+</sup> . Línea: cálculo con ePC-SAFT. Símbolos: Datos experimentales extraídos de [156]. . . . .	37
5.2. Solubilidad del CO <sub>2</sub> a 313.15K en diferentes ILs A) familias [C <sub>n</sub> mim] <sup>+</sup> , [C <sub>n</sub> py] <sup>+</sup> , [C <sub>n</sub> mpy] <sup>+</sup> , [C <sub>n</sub> mpyr] <sup>+</sup> con el anión [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> B) familia [C <sub>n</sub> py] <sup>+</sup> con el anión [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> C) catión [C <sub>4</sub> mpy] <sup>+</sup> con diferentes aniones en estudio. . . . .	39
5.3. Viscosidades cinemática a presión atmosférica para: A) la familia de los ILs de piridinio [C <sub>n</sub> py][Tf <sub>2</sub> N], B) la familia de los ILs de metil-piridinio [C <sub>n</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N], C) la familia de los ILs [C <sub>4</sub> mpy] <sup>+</sup> con los diferentes aniones, y D) para la familia de los ILs [C <sub>4</sub> mpyr] <sup>+</sup> con diferentes aniones. Línea predicción del modelo ePC-SAFT+FVT. Datos experimentales especificados en Anexo 7.2. . . . .	42
5.4. Representación gráfica de los ILs a partir de sus propiedades físicas de viscosidad y constantes de Henry. Los (□) morados representan líquidos de la familia [C <sub>n</sub> py] <sup>+</sup> , Los (□) verdes representan líquidos de la familia [C <sub>n</sub> mpy] <sup>+</sup> y los (□) naranjas representan líquidos de la familia [C <sub>n</sub> mpyr] <sup>+</sup> . . . . .	43

5.5. A) Densidad del CO <sub>2</sub> a presión atmosférica, B) Viscosidad del CO <sub>2</sub> a presión atmosférica. Línea resultados ePC-SAFT + FVT y puntos experimentales extraídos del NIST [168]. . . . .	44
--	----

## Índice de Tablas

4.1. Resumen de las estrategias para el modelado de la densidad los ILs . . . . .	26
4.2. Parámetros de la ecuación de estado ePC-SAFT para el CO <sub>2</sub> [92]. . . . .	28
5.1. Parámetros ajustado para las diversas estrategias de modelación para el [C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N] . . . . .	34
5.2. Correlaciones de parámetros ePC-SAFT para diferentes familias de ILs. . . . .	35
5.3. Parámetros ePC-SAFT de aniones según estrategia 6: disociación iónica. . . . .	36
5.4. Comparación cálculos de constante de Henry en bar con modelo ePC-SAFT y experimental. . . . .	40
5.5. Constantes de Henry de CO <sub>2</sub> en diferentes ILs a 313.15 K. . . . .	41
5.6. Viscosidades ILs (mPa·s) a 313.15 K y presión atmosférica a diferentes concentraciones molares absorbidas de CO <sub>2</sub> (x <sub>CO<sub>2</sub></sub> ), considerando el modelo ePC-SAFT + FVT. . . . .	45

## Lista de Abreviaciones

<b>ELV</b>	Equilibrio Líquido Vapor
<b>ELL</b>	Equilibrio Líquido Líquido
<b>EoS</b>	Equation of State (Ecuación de estado)
<b>DES</b>	Deep Eutectic Solvents (Solventes Eutécticos Profundos)
<b>HS</b>	Hard Sphere (Esfera dura)
<b>LJ</b>	Lennard-Jones
<b>RDF</b>	Radial Distribution Function (Función de distribución radial)
<b>SAFT</b>	Statistical Associating Fluid Theory (Teoría estadística de fluidos asociativos)
<b>SW</b>	Square Well (Pozo-cuadrado)
<b>TPT</b>	Thermodynamic Perturbation Theory (Teoría termodinámica de perturbaciones)
<b>ILs</b>	Ionic Liquids (Líquidos iónicos)
<b>FVT</b>	Free Volume Theory (Teoría del volumen libre)
<b>GHGs</b>	Greenhouse Gases (Gases de efecto invernadero)
<b>CCUS</b>	Carbon Capture, Utilization, and Storage (Captura, Utilización y Almacenamiento de Carbono)
<b>MOFs</b>	Metal Organic Frameworks (Estructuras organometálicas)
<b>ILCs</b>	Ionic Liquid Crystals (Cristales Líquidos Iónicos)

## Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción
$A$	Energía de Helmholtz
$c$	Número de componentes
$g^M(r)$	Función de distribución radial
$L$	Alargamiento molecular
$m$	Número de segmentos en la cadena
$n$	Número de moles
$P$	Presión absoluta
$R$	Constante de los gases ideales
$T$	Temperatura absoluta
$V$	Volumen
$\varepsilon$	Energía de dispersión
$\lambda_r$	Parámetro repulsivo del potencial intermolecular
$\lambda_a$	Parámetro atractivo del potencial intermolecular
$\sigma$	Diámetro del segmento
$\rho$	Densidad
$\varepsilon$	Constante dieléctrica del medio
$\varepsilon_0$	Constante dieléctrica del vacío
$N_A$	Constante de Avogadro
$e$	Carga de un electrón
$z_i$	Valencia del anión o catión
<b>Superíndices</b>	
<i>assoc</i>	Contribución de asociación en SAFT-EoS
<i>calc</i>	Calculado
<i>chain</i>	Contribución de cadena en SAFT-EoS

(Continuación)

---

Símbolo	Descripción
<i>disp</i>	Contribución de dispersión en SAFT-EoS
<i>exp</i>	Experimental
<i>mono</i>	Contribución del monómero en SAFT-EoS
<i>polar</i>	Contribución polar en SAFT-EoS
<i>seg</i>	Contribución del segmento en SAFT-EoS
<i>r</i>	Contribución residual en SAFT-EoS

Subíndices

<i>i, j, k</i>	Índices de componente
<i>c</i>	Estado crítico
<i>r</i>	Propiedad reducida

---

# 1. Introducción

---

*Los líquidos iónicos son sales orgánicas que se encuentran total o parcialmente disociados en iones, y destacan por su capacidad de mantenerse en estado líquido a temperaturas inferiores a los 100°C. Han captado la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades singulares y su contribución al desarrollo de nuevas tecnologías. En este capítulo, se presenta una introducción a los líquidos iónicos, se detallan sus propiedades y se destacan sus principales ventajas como disolventes ecológicos en el contexto global de la contaminación, así como su potencial en la tecnología de captura de CO<sub>2</sub>.*

---

## 1.1. Contexto global actual contaminación

El calentamiento global se ha convertido en un tema central en la agenda de los medios, la ciencia y la ingeniería, siendo ampliamente reconocido como uno de los mayores problemas globales que enfrentan los seres humanos. En consecuencia, los esfuerzos globales para controlar la emisión de gases de efecto invernadero (GHGs, por sus siglas en inglés) han encabezado las políticas públicas en numerosos países y las iniciativas de las Naciones Unidas. La emisión de GHGs es el factor más importante del calentamiento global, y es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) el factor principal que representa el 76 % de las emisiones antropogénicas totales de GHGs, según lo informado por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) en 2014 [1]. Desde entonces, las concentraciones atmosféricas han continuado aumentando, alcanzando en 2019 un promedio anual de 410 partes por millón (ppm) de CO<sub>2</sub>, las cuales representan las concentraciones más altas de CO<sub>2</sub> en la atmósfera registradas en, al menos, 2 millones de años [2]. Este escenario plantea el desafío de los países y organizaciones de reducir estos gases de efecto invernadero, dado su impacto significativo en el desarrollo sostenible tanto de la economía global como de la sociedad humana.

La mayoría de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> se originan principalmente por el uso de combustibles fósiles para la generación de energía y el transporte. En cifras, el sector energético representa el 41 % del total de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, mientras que los sectores de transporte, industrial y construcción representan el 23 %, 20 % y 10 %, respectivamente [3]. La quema de combustibles fósiles para generar energía es la causa principal de las altas emisiones

de CO<sub>2</sub> del sector energético. El uso de carbón produce el 43 % de estas emisiones de CO<sub>2</sub>, en comparación con el 37 % del petróleo y el 20 % del gas, respectivamente.

Uno de los enfoques principales para mitigar el cambio climático se basa en los esfuerzos convencionales de reducción de emisiones, que utilizan tecnologías y técnicas de descarbonización. Estos incluyen el uso de energías renovables, la sustitución de combustibles, la energía nuclear, así como la captura, almacenamiento y utilización de carbono (CCUS, por sus siglas en inglés). La mayoría de estas tecnologías están bien establecidas y conllevan un nivel aceptable de riesgo gestionado [4].

La CCUS es una tecnología prometedora que se discute en la literatura como un enfoque potencial para la descarbonización, aplicable tanto en el sector energético como en el industrial. Esta tecnología implica la separación y captura de los gases CO<sub>2</sub> de procesos que utilizan combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas. El CO<sub>2</sub> capturado se transporta y almacena luego en reservorios geológicos durante períodos de tiempo prolongados [4]. El objetivo principal es reducir los niveles de emisión mientras se aprovechan las fuentes de combustibles fósiles. Para lograr esto, se han propuesto varias tecnologías, siendo la captura postcombustión una de las más prometedoras debido a su capacidad para integrarse con facilidad en infraestructuras existentes [5]. Además, se han desarrollado y comercializado diversas tecnologías para la captura y separación de CO<sub>2</sub> en procesos de postcombustión, incluyendo la depuración acuosa de aminas, la adsorción con sólidos porosos y la absorción física con solventes no acuosos.

La depuración acuosa de aminas es una de las tecnologías de postcombustión más utilizadas. Esta tecnología emplea aminas acuosas como solventes químicos para llevar a cabo la captura o separación de CO<sub>2</sub>. Corresponde a un proceso de absorción química en el cual el CO<sub>2</sub> reacciona con la amina formando un compuesto. Se trata de una reacción reversible, donde a altas temperaturas, el CO<sub>2</sub> capturado se libera y la solución de amina se recicla. Algunas aminas comúnmente empleadas en este proceso incluyen la monoetanolamina (MEA) [6], la metildietanolamina (MDEA) [7] y la dietanolamina (DEA) [8]. Este proceso implica la eliminación del CO<sub>2</sub> al hacer circular una corriente de gas de combustión en una cámara que contiene una solución de amina acuosa. Sin embargo, se ha observado que esta técnica consume una cantidad considerable de energía y presenta deficiencias en cuanto a volatilidad, degradación y corrosión [9]. A pesar de ello, los avances en el campo han conducido al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles.

Dos tecnologías relativamente nuevas que han ganado atención son la adsorción por oscilación de presión y la tecnología de membranas [10]. La adsorción por cambio de presión utiliza las características moleculares y afinidades de los gases para separar componentes gaseosos bajo presión, utilizando materiales adsorbentes típicos como el carbón activado, zeolitas y estructuras organometálicas (MOF) [10, 11]. Aunque el carbón activado y las zeolitas son económicos, su capacidad de adsorción es limitada, mientras que el alto precio y la baja estabilidad hidrolítica de los MOFs restringen sus aplicaciones [11, 12]. Por otro lado, la tecnología de membranas ofrece un enfoque compacto y escalable. Sin embargo, existen desafíos tales como el compromiso entre selectividad y permeabilidad [12], lo que dificulta lograr simultáneamente ambos parámetros, y a menudo se necesita un proceso de varias etapas [13] para lograr una separación eficiente.

Por último, otra alternativa de captura de CO<sub>2</sub> corresponde al proceso de absorción física con solventes que no reaccionan. En este proceso el CO<sub>2</sub> obedece a la ley de Henry, al ser un gas que posee un comportamiento cercano al ideal, no reacciona con los solventes utilizados y tiene una estructura molecular que no se disocia en el solvente. En estos procesos la solubilidad del gas es directamente proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio, a una temperatura constante. Normalmente, esto ocurre a altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> y bajas temperaturas. La interacción entre el CO<sub>2</sub> y el solvente se produce mediante fuerzas superficiales no químicas, generalmente interacciones de van der Waals. La regeneración del solvente se logra aumentando la temperatura y disminuyendo la presión del sistema [14]. Los solventes físicos aplicados para la captura de CO<sub>2</sub> incluyen metanol en el proceso Rectisol y éteres dimetílicos de polietilenglicol en el proceso Selexol [15]. Los solventes físicos proporcionan beneficios como requisitos de energía más bajos para la regeneración, mejor selectividad entre gases ácidos y menor calor de absorción en comparación con los solventes químicos [16]. Sin embargo, los solventes físicos también tienen limitaciones, incluida la sensibilidad a la presión parcial del gas, capacidades de captura de CO<sub>2</sub> más bajas y coeficientes de transferencia de masa de absorción y desorción más lentos [17].

Expuesto esto, existe la necesidad de desarrollar y mejorar estas tecnologías para separar el CO<sub>2</sub> de manera eficiente, rentable y respetuosa con el medio ambiente. Bajo este contexto, los líquidos iónicos (ILs) han tenido un notable desempeño en el reemplazo de solventes convencionales, debido a que son sales fundidas que no se evaporan y se anticipan ampliamente como solventes potencialmente benignos para el medio ambiente. Su presión de vapor, insignificamente baja, implica que no haya contaminación de la corriente de gas, con una estabilidad térmica relativamente alta y propiedades ajustables, así como la solubilidad y selectividad relativamente altas del CO<sub>2</sub> y otros gases, hacen que los ILs sean prometedores para la separación de CO<sub>2</sub> [18-20]. Para el desarrollo de tecnologías para la captura y separación de CO<sub>2</sub> con ILs, se debe cumplir con los requisitos de alta capacidad de absorción, alta tasa de desorción y bajo consumo de energía. Para estos parámetros críticos se requiere información sobre la solubilidad del gas, la viscosidad, la tensión superficial y otras propiedades termodinámicas (por ejemplo, densidad, capacidad calorífica, etc.).

## 1.2. Líquidos iónicos

### 1.2.1. Definición y características generales

Los ILs suelen definirse como sales orgánicas que poseen un punto de fusión por debajo de 100 °C y exhiben una presión de vapor muy baja [21]. Por lo general, estos compuestos son altamente asimétricos, dado que están formados por un catión orgánico grande unido a un anión inorgánico u orgánico pequeño, lo que les confiere propiedades físico-químicas distintivas en comparación con otros solventes orgánicos convencionales. Algunas de las propiedades relacionadas con la estructura de los ILs son las siguientes:

- Baja presión de vapor: Los ILs presentan una baja presión de vapor debido a su estructura molecular y las sólidas interacciones entre los iones constituyentes. Estas interacciones iónicas, caracterizadas por su naturaleza electrostática, son lo suficientemente robustas como para impedir la volatilización de los iones individuales. Además, factores como la simetría y el tamaño de los iones influyen en la presión de vapor del IL, con iones de mayor tamaño

y simetría tendiendo a exhibir una presión de vapor más reducida. Esta característica hace que los ILs sean solventes altamente adecuados en diversas aplicaciones industriales, como la catálisis y las extracciones líquido-líquido, donde la eficiente recuperación de productos o sustratos disueltos es esencial [22].

- Estabilidad térmica: Los ILs tienen un amplio intervalo de temperatura en estado líquido, superior al de los disolventes moleculares convencionales. Su temperatura máxima está determinada principalmente por su temperatura de descomposición térmica, que varía según la naturaleza de los iones que los componen. Por ejemplo, los ILs basados en el catión tetraalquilamonio tienen una temperatura de descomposición menor que aquellos basados en el catión imidazolio. Por ejemplo, el  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  es estable hasta los 300 °C, mientras que el  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  lo es hasta los 400 °C [23].
- Bajo punto de fusión: Los ILs tienen un bajo punto de fusión, a menudo por debajo de la temperatura ambiente e incluso llegando a -100 °C en algunos casos. El punto de fusión está influenciado por el tamaño y carga de los iones, así como por su distribución. A medida que aumenta el tamaño de los iones y se incrementa su simetría, el punto de fusión tiende a disminuir [24].
- Buenas propiedades electroquímicas: Los ILs exhiben gran estabilidad en procesos de reducción - oxidación, resistiendo un amplio rango de potenciales electroquímicos. Además, tienen una conductividad eléctrica relativamente buena y permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas.
- Solubilidad de gases: Los ILs suelen tener una buena capacidad de disolución para gases como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , lo que los convierte en solventes atractivos para diversas reacciones catalíticas como hidrogenaciones, carbonilaciones, hidroformilaciones y oxidaciones. Esta característica se le atribuye principalmente a su estructura molecular y a las interacciones específicas entre los iones que los componen y los gases [25].

Además de estas propiedades, los ILs poseen una característica que los hace extremadamente interesantes para el desarrollo de nuevas tecnologías. Desde el punto de vista de sus aplicaciones potenciales, lo que realmente los hace valiosos es su capacidad para modular sus propiedades físicas y químicas mediante la variación de la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas [26, 27]. Las propiedades de los ILs dependen del catión y del anión que los conforman, lo que llevó a que fueran denominados "solventes diseñables". Hasta el momento, se han sintetizado más de mil tipos de ILs. Se estima que en total se pueden sintetizar  $10^{18}$  tipos de ILs, lo que hace deseable diseñar un líquido iónico específico para cumplir con los requisitos de una aplicación particular.

La capacidad de estos ILs para absorber gases y capturar compuestos contaminantes ha despertado un interés considerable en la investigación actual. Este interés se basa en su destacada eficacia como solventes de absorción en procesos de separación de gases. Los ILs están siendo estudiados minuciosamente en relación con la absorción de una variedad de solutos gaseosos, que incluyen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ , entre otros. Es particularmente notable su extraordinaria capacidad para absorber grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , lo que ha generado un enfoque significativo en su aplicación para la captura de gases ácidos, especialmente aquellos generados durante procesos

de combustión. Uno de los desarrollos más prometedores en esta área es la implementación de procesos basados en ILs para la captura post-combustión de CO<sub>2</sub> en centrales térmicas que emplean combustibles fósiles. Este enfoque emerge como una estrategia potencialmente efectiva y sostenible para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero y reducir el impacto ambiental asociado con la producción de energía a partir de combustibles fósiles.

A parte de la solubilidad, la viscosidad corresponde a una de las propiedades físicas relevantes en el diseño de procesos de separación de CO<sub>2</sub> y ha sido objeto de numerosos estudios en relación con la absorción de CO<sub>2</sub>. Esto ya que afecta de manera significativa las tasas de transferencia de masa y calor, así como el comportamiento del flujo [28]. Desde el punto de vista de la tecnología química e ingeniería, la viscosidad es una variable clave para el diseño, análisis y optimización efectivos y confiables de una gran mayoría de procesos. Corresponde a la variable de entrada básica requerida en el cálculo de hidromáquinas, equipos de transferencia de masa y transferencia de calor, así como en el cálculo, análisis y diseño de procesos de ingeniería química [29]. Los ILs muestran un amplio rango de viscosidad de 0.7 a 257 000 mPa·s [30], lo que puede ser utilizado en diferentes campos dependiendo de la función que tengan en los diferentes procesos que se utilizan.

Específicamente para el proceso de absorción, que será el enfoque principal de este trabajo, una viscosidad reducida no solo aumenta la cinética de absorción, lo que conduce a una mayor captura de CO<sub>2</sub>, sino que también facilita la posterior liberación del CO<sub>2</sub> y la regeneración del absorbente [3]. Desde una perspectiva industrial, una menor viscosidad es preferible debido a que facilita su manejo y bombeo, lo que se traduce en una reducción de los costos operativos [31], y minimiza la pérdida de presión a lo largo de las columnas de absorción, optimizando la eficiencia general del proceso [32]. Por lo tanto, lo que se busca de un líquido iónico para que sea utilizado en la captura de CO<sub>2</sub> es que este posea una baja viscosidad y una alta solubilidad del gas.

Por último, es importante mencionar la hidrofobicidad y la hidrofiliidad de los ILs, propiedades que describen la afinidad de estas sustancias por el agua. Estas propiedades ejercen una influencia directa en la viscosidad de los ILs y, por ende, en la rapidez con la que el CO<sub>2</sub> se difunde y solubiliza en el líquido. Estas características también afectan la capacidad del CO<sub>2</sub> para ser liberado en los procesos de regeneración. Si bien tanto cationes como aniones contribuyen a estas propiedades, las cadenas alquílicas en los cationes suelen determinar el grado de hidrofobicidad del IL. A mayor número de átomos de carbono de la cadena alifática mayor hidrofobicidad y mayor viscosidad [33]. Por otro lado, la naturaleza y estructura de los aniones son fundamentales para definir su hidrofiliidad [34]. En la tarea de capturar CO<sub>2</sub>, tanto ILs hidrofóbicos como hidrofílicos han presentado ventajas distintas. Algunos estudios han sugerido que los ILs hidrofóbicos podrían tener ventajas en términos de capacidad de adsorción física del CO<sub>2</sub> [35], pero por otro lado, los líquidos iónicos hidrofílicos podrían ser preferibles en aplicaciones donde se requiera una alta solubilidad en agua y han mostrado buenos resultados de capacidad de captura en procesos de quimisorción a presión atmosférica [35]. La selección entre estos ILs no se reduce a una dicotomía, sino que se centra en encontrar el balance óptimo entre hidrofobicidad e hidrofiliidad, en función del diseño del proceso y las condiciones operativas, para garantizar la máxima eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2. Tipos de ILs

Actualmente existe una gran cantidad de iones para la síntesis de ILs al igual que una gran cantidad de clasificaciones de estos. En la figura 1.1 se muestran algunos cationes y aniones más comunes usados en la síntesis de ILs [36].

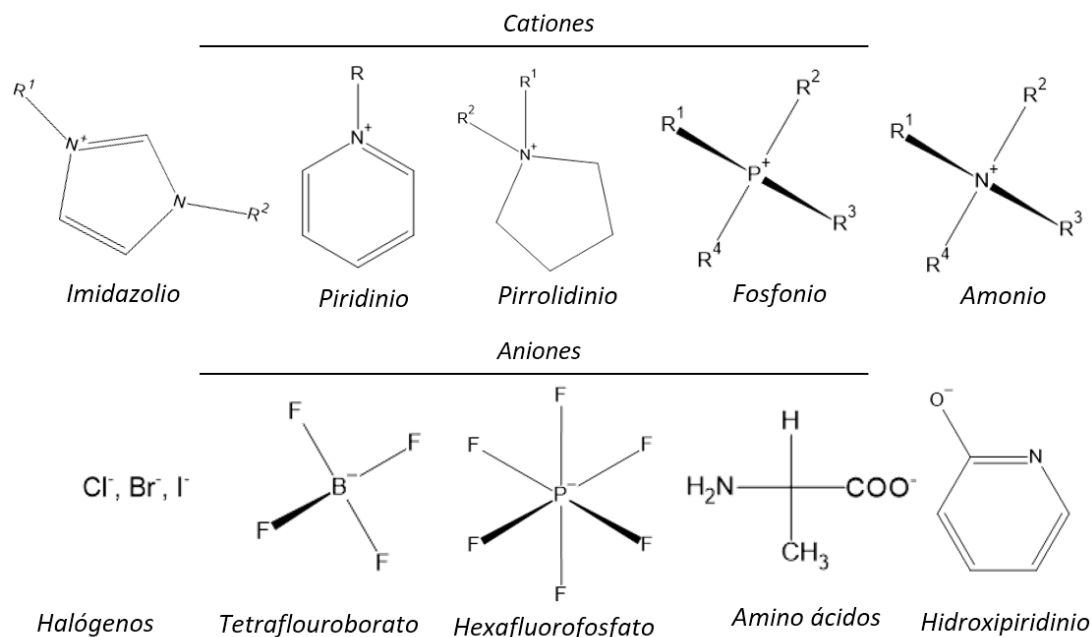


FIGURA 1.1: Principales aniones y cationes utilizados en la síntesis de ILs.

Entre las principales clasificaciones encontramos el mecanismo de síntesis de los ILs. Esta clasificación divide a los ILs en líquidos iónicos próticos (PILs) o sales de Brønsted y líquidos iónicos apróticos (APILs) o convencionales [37]. La síntesis de los PILs consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo, ocasionando la presencia de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno [38]. Por otro lado, los APILs se obtienen mediante una reacción de cuaternización seguida de un intercambio de aniones. Esta reacción de intercambio iónico puede ser por un tratamiento directo de las sales de haluro con ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica [39, 40].

Otra clasificación corresponde a las diferencias de solubilidad entre los ILs y el agua. Bajo este criterio los ILs se pueden dividir en dos categorías: hidrofílicos e hidrofóbicos [41]. La hidrofiliidad y la hidrofobicidad de los ILs están determinadas por el tipo y la estructura de los aniones y cationes presentes. Generalmente, una cadena lateral de alquilo más corta incrementa la hidrofiliidad del IL, mientras que una cadena más larga aumenta su hidrofobicidad. Entre los ILs hidrofílicos comunes se encuentran [C<sub>2</sub>mim][Cl], [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>mim][DMP] y [C<sub>n</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>]; mientras que entre los hidrofóbicos destacan [C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>n</sub>mim][tfo] y [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] [42].

Por último tenemos la clasificación según el tipo de catión- anión que conforman la estructura del IL. Entre estos destacan los ILs formados por el catión imidazolio, piridinio, amonio y fosfonio. Los ILs basados en el catión imidazolio son considerados los ILs más estudiados en la literatura, encontrándose diversas fuentes de información teórica y experimental de las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos [43]. La selección del anillo imidazolio como catión se debe frecuentemente a su estabilidad en condiciones oxidativas y reductivas, conductividad iónica relativamente alta, la baja viscosidad de los ILs de imidazolio y su facilidad de síntesis [44]. Los ILs basados en imidazol se han utilizado en diversas aplicaciones, incluyendo agentes potenciales para el tratamiento de agua debido a su capacidad para coordinarse con átomos de metal, y también por su potencial como solventes orgánicos. Los cationes N-alquil imidazolios reciben la abreviación  $[C_n\text{mim}]^+$ .

Los ILs basados en piridinio son más novedosos en comparación con sus contrapartes basadas en imidazolio, y la investigación sobre su estabilidad, reactividad y papel catalítico en la síntesis orgánica aún está en progreso. El catión piridinio presenta una estructura heterocíclica de seis átomos con un átomo de nitrógeno que interactúa con las moléculas de  $\text{CO}_2$ , y cuando se combina con aniones adecuados, ofrece propiedades fisicoquímicas óptimas, como baja viscosidad y buena conductividad iónica [45]. Esta combinación de características, respaldada por resultados experimentales exitosos, ha consolidado su uso en investigaciones y aplicaciones orientadas a la captura de  $\text{CO}_2$  [20]. Al agregarle un grupo metil al carbono 3 o 4 del anillo de piridinio se forman los compuestos metil-piridinio, los cuales presentan propiedades diferentes de solubilidad y viscosidad [45]. Los cationes N-alquil piridinius reciben la abreviación  $[C_n\text{py}]^+$  y los N-alquil-3-metil piridinius la abreviación  $[C_n\text{mpy}]^+$ .

Los ILs de pirrolidinio corresponden a ILs que contienen un catión de pirrolidinio. Los cationes de pirrolidinio poseen una estructura heterocíclica nitrogenada de 5 átomos, la cual cuenta solo con un átomo de nitrógeno. Esta estructura heterocíclica, por lo general, se encuentra metilada en el nitrógeno, otorgándole propiedades diferentes a los líquidos antes mencionados [46]. Estos líquidos poseen una gran conductividad y estabilidad, lo que ha llamado la atención en la fabricación de baterías de litio [47]. Otra de las propiedades que más ha llamado la atención de estos compuestos corresponde a la toxicidad, donde se ha demostrado que los ILs con cationes de pirrolidinio son menos tóxicos que los de imidazolio [48]. Los cationes N-alquil pirrolidinio reciben la abreviación  $[C_n\text{mpyr}]^+$ .

Los cationes piridinius y pirrolidinius presentan características únicas que brindan ventajas potenciales en la captura de  $\text{CO}_2$ . Estos cationes han demostrado tener menor viscosidad en ciertos ILs en comparación con sus contrapartes de imidazolio con el mismo anión [49], facilitando la absorción de gases en ellos. Otra de las razones subyacentes es que presentan una mayor basicidad en comparación a su contraparte en imidazolio. Esta característica implica una mayor afinidad con el  $\text{CO}_2$ , lo que se puede traducir en el uso de una menor cantidad de IL para capturar la misma cantidad de  $\text{CO}_2$ , reduciendo tanto los costos como el impacto ambiental del proceso de captura. Desde el punto de vista de la síntesis química, en ciertos casos, los cationes piridinius y pirrolidinius pueden ofrecer rutas sintéticas más accesibles o económicas en comparación con imidazolios. Esta naturaleza distintiva abre oportunidades para nuevas vías de investigación y diseño de ILs específicos para la captura de  $\text{CO}_2$  [50].

### 1.3. Motivaciones del estudio

La demanda de modelos termodinámicos robustos ha experimentado un notable aumento en la industria, especialmente aquellos capaces de abordar una amplia gama de fluidos y condiciones. Los ILs, debido a sus características fisicoquímicas, han sido objeto de estudio por parte de varios investigadores, quienes han encontrado en estos compuestos una opción viable y sustituta de solventes convencionales para el proceso de captura del CO<sub>2</sub>. Por tanto, el estudio y la predicción de sus propiedades son fundamentales. Actualmente, los estudios previos proporcionan una cantidad no menor de datos experimentales sobre estas propiedades para diferentes ILs. Sin embargo, considerando la gran cantidad de posibles combinaciones de sales para producir ILs, el amplio rango de temperatura y/o presión en aplicaciones, así como el tiempo y el costo de las investigaciones experimentales, es deseable desarrollar y validar un modelo teórico confiable para predecir las propiedades necesarias de los ILs y las solubilidades del gas en ellos.

La originalidad científica de este proyecto reside en la propuesta y aplicación de un modelo termodinámico teórico que permita una representación universal de las propiedades termodinámicas de mezclas electrolíticas, en particular de ILs, abarcando un amplio rango de presiones y temperaturas. Además, se explorará la caracterización de cationes  $[C_npy]^+$ ,  $[C_nmpy]^+$  y  $[C_nmpyr]^+$ , que aún no han sido estudiados en la literatura tan abiertamente y de forma predictiva. Asimismo, se buscará determinar la viscosidad y las constantes de solubilidad de Henry en CO<sub>2</sub> de estos ILs. A través de la comparación de estos resultados, se podrá determinar qué tipo de compuestos iónicos son más eficientes en la absorción de este compuesto, proporcionando así información valiosa para aplicaciones industriales y tecnológicas.

## 2. Hipótesis y Objetivos

### 2.1. Hipótesis

Considerando la fundamentación expuesta anteriormente, se postula la siguiente hipótesis global. La utilización de un modelo termodinámico iónico como ePC-SAFT permitirá modelar diferentes combinaciones de cationes y aniones basados en piridinio y pirrolidinio permitiendo obtener una combinación de líquidos iónicos con baja viscosidad y alta solubilidad para capturar CO<sub>2</sub>.

### 2.2. Objetivos del estudio

#### Objetivo general

Este trabajo de tesis tiene como objetivo general validar un modelo electrolítico como generador y descriptor de propiedades de líquidos iónicos, mediante la combinación de los siguientes iones:

- Cationes: [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup>.
- Aniones: [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [tfo]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup>, [SCN]<sup>-</sup>, [C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [eFAP]<sup>-</sup>, [Cl]<sup>-</sup>, [Ac]<sup>-</sup> o [Br]<sup>-</sup>.

#### Objetivos específicos

- Evaluar diferentes estrategias de modelación termodinámica de ILs.
- Evaluar el efecto del tipo de catión y anión en la viscosidad del líquido iónico y en la solubilidad de CO<sub>2</sub> mediante la comparación de sus constantes de Henry a condiciones específicas.
- Evaluar el efecto de la cadena alifática de los cationes de los líquidos iónicos estudiados en la viscosidad del líquido y en la solubilidad de CO<sub>2</sub> a condiciones específicas.

## 3. Marco Teórico

---

*En el estudio de la termodinámica, las ecuaciones de estado juegan un papel fundamental al proporcionar un marco teórico para comprender y predecir el comportamiento de sistemas fluidos y no fluidos complejos. En este capítulo se abordará la teoría de los modelos termodinámicos utilizados para la modelación de ILs, más específicamente, la ecuación de estado electrolítica ePC-SAFT, la cual será utilizada en esta investigación.*

---

### 3.1. Modelos termodinámicos para la modelación de ILs

Las ecuaciones de estado son una herramienta importante para analizar y correlacionar las propiedades físicas de la práctica rutinaria en la ingeniería. Esto se debe a su capacidad potencial de predecir cuantitativamente la densidad, el equilibrio de fases, las propiedades energéticas[51, 52] y las propiedades interfaciales de los materiales fluidos [53]. Gran parte del trabajo relacionado con el desarrollo y la evaluación de ecuaciones de estado (EoS) se ha centrado profundamente en la correlación y/o predicción del equilibrio de fases. Se ha establecido claramente que, para tal propósito, los requisitos básicos de los modelos potencialmente útiles son: (a) su capacidad para predecir presiones de vapor precisas y, deseablemente, otras propiedades de saturación de fluidos puros; (b) una e inspirada funcionalidad teórica, capaz de reconocer los efectos de la estructura molecular y las fuerzas sobre las propiedades físicas macroscópicas; (c) una flexibilidad apropiada capaz de ajustar y predecir los datos de equilibrio de fases de mezclas de composición química variable. Según la forma en que se hayan abordado estos requisitos de modelado, los modelos EoS pueden clasificarse en enfoques técnicos, semi-empíricos y teóricos.

Las ecuaciones técnicas [54] corresponden a una familia notable de modelos empíricos precisos y de multiparámetros para fluidos puros (o mezclas de fluidos caracterizados por una concentración fija), que se han desarrollado correlacionando grandes bases de datos experimentales sobre un espacio de datos física y consistentemente medidos en un amplio rango de presión y temperatura. Los ejemplos más conocidos de este tipo de ecuaciones son los modelos propuestos por Span y Wagner [55-57] y por Lemonn y Span [58]. En la actualidad se encuentran disponibles EoS técnicas precisas para casi 90 fluidos clave de interés industrial que incluyen: aire[59], componentes de gas natural[55-58], hidrocarburos lineales y cíclicos [55-58], aromáticos [55-58], refrigerantes [60], agua [61], metanol [62], 2-propanol [63], dióxido de carbono [64], azufre hexafluoruro [65], siloxanos [66,

67] y muchos otros gases inorgánicos [55-58]. Los modelos técnicos son altamente recomendados para calibrar equipos de laboratorio, para predecir balances de energía precisos y para realizar cálculos de equilibrio de fase en aplicaciones de ingeniería de rutina. Además, los datos termofísicos calculados a partir de ecuaciones técnicas son extremadamente útiles para calibrar o probar nuevas teorías y modelos.

Un ejemplo del enfoque semi-empírico del modelado EoS lo proporciona la ecuación cúbica propuesta por van der Waals (vdW), que describe cualitativamente casi todas las propiedades termofísicas de los sistemas fluidos y, además, es capaz de predecir transiciones vapor-líquido de componentes puros y mezclas desde el punto triple hasta el punto crítico. Las EoS mejoradas del tipo vdW se han convertido en modelos bien establecidos en la práctica de la ingeniería y se han aplicado con éxito para suavizar las propiedades de sustancias reales. Sin embargo, los resultados actuales sugieren que la EoS cúbica mejorada no puede proporcionar predicciones precisas simultáneas para todas las propiedades de equilibrio de los fluidos [68]. En consecuencia, los modelos cúbicos tienen que especializarse de muchas maneras, aunque de manera consistente desde un punto de vista físico [69], para encontrar resultados aceptables en aplicaciones prácticas. A pesar de su simplicidad y utilidad, los modelos cúbicos tienen inconvenientes bien reconocidos para: (a) describir con precisión las propiedades de los fluidos a alta presión, (b) predecir de manera confiable las propiedades de moléculas similares a cadenas homonucleares o heteronucleares y (c) representar las propiedades de las moléculas unidas físicamente (también conocidas como fluidos asociados o heteroasociados) [70]. Estas debilidades se deben a las simplificaciones subyacentes de las que se ha deducido el modelo vdW, en concreto: un cuadro molecular muy crudo basado en el movimiento de esferas rígidas bajo fuerzas de cohesión isotrópicas que, a su vez, provienen de campos del potencial de dispersión. En contraste con el enfoque vdW, los fluidos reales de composición química arbitraria se caracterizan por fuerzas de Coulomb y/o polares fuertes, interacciones relacionadas con la flexibilidad de la cadena molecular, fuerzas de inducción, etc. Aunque se pueden usar los modelos cúbicos bien establecidos para ajustar las propiedades de estos fluidos antes mencionados, las debilidades de tal práctica de modelado se hacen rápidamente evidentes ya que no se han tenido en cuenta las interacciones moleculares detalladas. En consecuencia, aunque es posible una correlación precisa de datos para mezclas mediante EoS del tipo cúbicas mejoradas [71], la capacidad predictiva del enfoque, en general, no es confiable en ausencia de datos experimentales.

Con el propósito de tener una sólida base molecular, deficiente para los modelos empíricos y semi-empíricos, las simulaciones moleculares han (y siguen) proporcionado datos macroscópicos básicos para algunos campos de fuerza idealizados, dando lugar así a los llamados modelos teóricos o de base molecular. Ejemplos de referencia de este tipo de modelos son las EoS del fluido de pozo cuadrado [72] (BH-EoS: ecuación de estado de Barker-Henderson) y del fluido Lennard-Jones [73, 74] (JZG-EoS: ecuación de estado de Johnson-Zollweg-Gubbins, KN-EoS: ecuación de estado de Kolafa-Nezbeda). Además de esto, se obtuvieron avances importantes en el desarrollo de teorías analíticas de fluidos cuando se derivó teóricamente la contribución de la repulsión sobre la esfera dura, siendo el modelo de referencia de estos hallazgos el término de Carnahan-Starling [75] (que está en excelente acuerdo con las simulaciones moleculares). Además, la teoría de la perturbación [76] también proporcionó una base sólida para el desarrollo de modelos EoS mediante la llamada teoría generalizada de van der Waals [77].

En un primer intento de incluir sistemáticamente los efectos de forma de una cadena molecular en un modelo práctico, y siguiendo las ideas de la teoría de Prigogine para polímeros [78], Beret y Prausnitz [79] propusieron la EoS fenomenológica de la Teoría de la Cadena Dura Perturbada (PHCT). Sin embargo, hace relativamente poco tiempo se produjo un gran avance en la descripción de fluidos compuestos por moléculas simples en cadena y caracterizados por efectos moleculares adicionales, una vez que la elegante teoría de la asociación de Wertheim [80-83] se aplicó a sistemas reales, lo que llevó a la concepción de la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT-EoS) [84, 85]. Según el formalismo del modelo SAFT, las moléculas se tratan como cadenas de esferas unidas covalentemente, cuyo número es proporcional al peso molecular del fluido. La energía de Helmholtz residual,  $a^{\text{res}}$ , del fluido SAFT viene dada por la Ec. 3.1,

$$a^{\text{res}} = a - a^{\text{id}} = a^{\text{seg}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} \quad (3.1)$$

donde  $a^{\text{id}}$  es la contribución de modelo de gas ideal o perfecto,  $a^{\text{seg}}$  es la contribución a la energía de Helmholtz debido a interacciones entre segmentos (interacciones entre unidades monoméricas de diferentes moléculas, generalmente tratadas como esferas rígidas y duras caracterizadas por Lennard-Jones o interacciones de pozo cuadrado),  $a^{\text{chain}}$  es la energía adicional de Helmholtz debido a la formación de la cadena, y  $a^{\text{assoc}}$  corresponde a la contribución debida a posibles interacciones entre sitios de asociación de moléculas iguales (auto-asociación) o diferentes (asociación cruzada). Las versiones más conocidas del enfoque SAFT, que principalmente difieren en el término de referencia para tratar los segmentos, son:

- SAFT-HR [86, 87] (basado en una referencia de esfera dura): El modelo SAFT-HR es una de las versiones más populares de la ecuación SAFT y generalmente se considera como el modelo "SAFT original". En este enfoque, que es formalmente equivalente al presentado por Chapman *et al.* [84, 85]. En este modelo tanto la asociación como la formación de cadenas moleculares se tienen en cuenta a través de la teoría de Wertheim. La energía de Helmholtz del fluido se calcula considerando la contribución de una secuencia de pasos termodinámicos bien definidos: inicialmente, se supone que un fluido puro está compuesto por esferas duras de igual tamaño. Luego, se considera que el potencial de dispersión de pozos cuadrados explica las atracciones entre estas esferas libres. A continuación, a cada esfera se le asignan dos (o más) sitios "pegajosos", lo que permite la formación de cadenas lineales. Finalmente, se introducen sitios de interacción específicos en ciertas posiciones de la cadena, lo que permite que las cadenas se asocien mediante alguna fuerza de atracción, generalmente representada por el potencial de pozo cuadrado. El modelo SAFT-HR final es una función que depende de la geometría molecular y los segmentos de cadena (esferas, en este caso) de moléculas individuales y las fuerzas de interacción ejercidas entre ellas. Además, los parámetros de asociación deben ser considerados para el caso de sistemas compuestos por fluidos altamente polares, particularmente aquellos capaces de formar puentes de hidrógeno. Estos parámetros moleculares y de asociación se calculan a partir de datos experimentales de la presión de vapor en fluidos puros.
- *soft*-SAFT [88, 89] (con una referencia basada en esferas suaves de Lennard-Jones): El modelo *soft*-SAFT EoS es una modificación de las ecuaciones originales SAFT y SAFT-HR, en las que la contribución de referencia para la interacción entre segmentos esféricos viene dada por

el potencial de Lennard-Jones (LJ). El uso de una esfera blanda en lugar de una referencia de esfera dura permite la superposición de segmentos esféricos cuando hay sitios asociados. Como en otras versiones de SAFT EoS, la contribución de la cadena se obtuvo de la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim, mientras que la ecuación de Johnson *et al.* [73] se utilizó para modelar la referencia de fluido de Lennard-Jones.

- SAFT-VR-SW [90, 91] (con una referencia basada en el potencial de pozo cuadrado: Esta versión de la ecuación SAFT considera un potencial atractivo de rango variable (SAFT-VR). Partiendo de la teoría de la perturbación, se han deducido expresiones analíticas para varios potenciales (siendo el potencial de pozo cuadrado el caso más conocido [72]) para modelar interacciones entre segmentos. El rango variable se agrupa en un parámetro de rango no conforme, lo que permite una descripción precisa de la termodinámica de fase global de sistemas que van desde pequeñas moléculas fuertemente asociadas (o polares) hasta moléculas de cadena extremadamente larga.
- PC-SAFT [92, 93] (cadena de esferas duras): La cadena perturbada (PC)-SAFT es una ecuación de estado de base teórica que se ha propuesto para modelar fluidos que contienen moléculas de cadena larga, como polímeros e hidrocarburos lineales pesados. Según su marco teórico, se supone que las moléculas son cadenas de segmentos esféricos libremente articulados. Sin embargo, en contraste con los enfoques SAFT discutidos anteriormente, el modelo PC-SAFT considera convenientemente la forma no esférica de las moléculas tanto en las contribuciones de dispersión como de repulsión, por lo que es aplicable a cadenas moleculares extremadamente grandes. La teoría de perturbación de segundo orden de Barker y Henderson [72, 94] ha sido convenientemente adoptada en su desarrollo, aunque usando una referencia de fluido de cadena dura en lugar de la de esfera dura.
- SAFT-VR-Mie [95] (con una referencia basada en el potencial Mie): Corresponde a una versión refinada del modelo SAFT-VR-Mie [96-98] y se ha basado en la generalización del potencial de Lennard-Jones [99]. Dentro del alcance de este enfoque, las moléculas se representan como cadenas homonucleares formadas a partir de segmentos esféricos Mie. El desarrollo del modelo también considera una teoría de perturbación mejorada para el monómero de referencia y una función de distribución radial refinada para representar la formación de la cadena. Debido a la flexibilidad con la que las fuerzas de repulsión molecular pueden representarse a partir del potencial de Mie y, además, como consecuencia de sus diversas mejoras teóricas, el modelo EoS arroja predicciones notables y precisas de las propiedades de saturación (presión y densidad de vapor) y propiedades derivadas de primer y segundo orden (como el caso de la entalpía de vaporización y la velocidad del sonido), manteniendo una predicción razonable del domo crítico.

Las revisiones destacadas en la bibliografía [100, 101] han demostrado claramente que el enfoque SAFT proporciona una descripción termodinámica de vanguardia en sistemas moleculares complejos. De hecho, además de las aplicaciones convencionales relativas a la interpolación del equilibrio fluido-fluido en mezclas orgánicas, las diferentes versiones de los modelos SAFT se han aplicado con éxito al tratamiento de mezclas de electrolitos acuosos [102-105], ILs [106-110], solventes eutécticos profundos (DES) [111, 112], y para predecir propiedades interfaciales de fluidos complejos, etc.

El primer uso de un modelo de ecuación de estado de tipo SAFT para sistemas que incluyen ILs fue en 2006 en un trabajo realizado por Kroon *et al.* [106]. Se estudió el comportamiento de fases de sistemas de ILs + CO<sub>2</sub> basados en la ecuación de estado truncada de cadena perturbada polar (tPC-PSAFT). Esta ecuación de estado tiene en cuenta explícitamente las interacciones dipolares entre las moléculas de ILs, las interacciones cuadrupolares entre las moléculas de CO<sub>2</sub>, y el tipo de asociación ácido-base de Lewis entre las moléculas de ILs y las moléculas de CO<sub>2</sub>. En este trabajo se consideró que las moléculas estudiadas no se auto-asocian, pero podían asociarse cruzadamente. Se consideró que el CO<sub>2</sub> tenía un sitio de asociación positivo, mientras que el IL tenía un sitio de asociación negativo. Los ILs modelados en este trabajo fueron [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>8</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. Los parámetros para los ILs se estimaron a partir de datos termodinámicos experimentales de (densidad, entalpía y entropía de disolución de CO<sub>2</sub>) y datos fisicoquímicos para los iones constituyentes (tamaño, polarizabilidad, número de electrones). Un parámetro de interacción binaria dependiente de la temperatura  $k_{ij}$  se ajustó para modelar los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor (VLE). Los resultados del modelo se presentan en forma gráfica y parecen estar en buen acuerdo con los datos experimentales.

Posteriormente, el mismo grupo reestimó los parámetros tPC-PSAFT para ILs [107] ajustando datos experimentales de densidad líquida recientemente disponibles en un rango más amplio de temperaturas. También restringieron el modelo para predecir valores de muy baja presión de vapor para ILs, en acuerdo con evidencia experimental. En este trabajo, los parámetros de componentes puros se utilizaron posteriormente para la correlación de la solubilidad de CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> y CHF<sub>3</sub> en ILs basados en imidazolio. En todos los cálculos, las interacciones ácido-base de Lewis entre las moléculas de CO<sub>2</sub> y los aniones de ILs se modelaron utilizando parámetros de asociación previamente reportados [106]. El AAD (desviación absoluta promedio) en la densidad obtenida en el cálculo de los parámetros de componentes puros estuvo entre el 0.6 y el 2%. En otro trabajo realizado por el mismo grupo [113], tPC-PSAFT fue aplicado a mezclas binarias y ternarias de ILs con solventes orgánicos y agua. Para la estimación de parámetros de los ILs, se utilizaron datos experimentales de densidad líquida en amplios rangos de temperatura y presión, mientras que al mismo tiempo se restringió el modelo para predecir valores de muy baja presión de vapor en todo el rango de temperatura examinado.

En un trabajo publicado por Andreu y Vega en 2007 [108], se pretendía comprobar la capacidad de la ecuación de estado *soft*-SAFT para describir la solubilidad de CO<sub>2</sub> en ILs, con un modelo simplificado para el IL. Las familias de ILs estudiadas en este trabajo fueron [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. Modelaron los ILs como cadenas de Lennard-Jones con un sitio de asociación en cada molécula. Según los autores, el modelo representaba los pares neutros (anión más catión) como una molécula de cadena única, mientras que el sitio de asociación se utilizaba para describir las interacciones específicas debido a las cargas y la asimetría entre las moléculas. Los parámetros de longitud de cadena, tamaño y energía se obtuvieron ajustando las predicciones del modelo a los datos de densidad disponibles, obteniendo valores de AAD inferiores al 0.2%. Para mantener un número mínimo de parámetros ajustados, los autores decidieron, como primera aproximación, utilizar los parámetros de asociación utilizados previamente para alcoholes alquílicos. Encontraron una buena precisión entre las correlaciones del modelo y los datos experimentales para el equilibrio líquido-vapor (VLE).

Posteriormente, el grupo de Vega *et al.* volvió a parametrizar el modelo anterior para la familia  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , y evaluó su fiabilidad para predecir el comportamiento de estos ILs en mezclas binarias con otros compuestos asociativos [114]. El modelo utilizó tres parámetros moleculares, que se estimaron ajustando las predicciones del modelo a datos experimentales seleccionados de densidad en un rango extendido de temperaturas. El AAD en densidad para esta serie de ILs fue del 0.1 %. Los dos parámetros de asociación se adoptaron de alcoholes, como también se hizo en el estudio anterior. Estos valores de asociación fueron elegidos como una primera aproximación y se mantuvieron constantes para toda la familia, suponiendo que la longitud de la cadena alquílica del catión no afecta la fuerza de asociación. Primero probaron el modelo prediciendo diferentes propiedades de fluidos puros y comparando con datos experimentales. Predijeron densidad líquida, tensión interfacial, presiones de vapor y compresibilidad isotérmica. Las predicciones de densidad líquida y tensión interfacial muestran resultados muy buenos con los datos experimentales.

Ji y Adidharma [109] utilizaron la teoría heterosegmentada de fluidos asociantes (hetero-SAFT) para representar la densidad de ILs. En este trabajo, la molécula de IL se dividió en varios grupos que representan el alquilo, la cabeza del catión y el anión. Para tener en cuenta las interacciones electrostáticas/polares entre catión y anión, se asumió que los segmentos esféricos que representan la cabeza del catión y el anión tenían un sitio de asociación, respectivamente, que solo podían asociarse entre sí. Los parámetros para los alquilo se obtuvieron de los correspondientes *n*-alcanos y los parámetros para los grupos que representan la cabeza del catión y el anión, incluidos los dos parámetros de asociación, se ajustaron a datos experimentales de densidad de ILs. El rendimiento del modelo fue examinado describiendo las densidades de las familias de ILs  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  y  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ . Se encontró que el modelo describía satisfactoriamente las densidades de estos ILs, con valores de AAD entre 0.1 % y 0.9 % . El grupo extendió luego el modelo para describir la solubilidad de  $\text{CO}_2$  en los mismos ILs [115]. Las moléculas de IL se modelaron de la misma manera y se adoptaron los parámetros específicos del IL del estudio previo. Se encontró que el modelo representaba satisfactoriamente la solubilidad de  $\text{CO}_2$  en todas las familias investigadas de ILs y capturaba con precisión los efectos del anión y la longitud de la cadena alquílica en la solubilidad de  $\text{CO}_2$ .

En 2011, el estudio realizado por Paduszynski *et al.* [110] investigó el uso de ecuaciones de tipo SAFT para modelar sistemas con ILs, centrándose en el modelo PC-SAFT y el NRHB. Este trabajo se enfocó en el análisis del comportamiento del  $[\text{C}_3\text{mpip}][\text{Tf}_2\text{N}]$  y  $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Los modelos utilizados se basaron en la definición de sitios de asociación dentro de las moléculas de IL, con parámetros ajustados a datos experimentales para componentes puros. Se encontró que PC-SAFT ofrecía resultados ligeramente más precisos que NRHB, especialmente en la predicción de la temperatura crítica. Además, otro trabajo del mismo grupo exploró el equilibrio líquido-líquido (LLE) de sistemas que involucraban ILs basados en piperidinio y hidrocarburos alifáticos, utilizando el modelo NRHB y la ecuación PC-SAFT. Se aplicaron metodologías similares, con parámetros ajustados a datos experimentales para componentes puros y mezclas. Ambos modelos predijeron solubilidades más bajas de hidrocarburos en ILs en comparación con las observaciones experimentales. Además, el estudio investigó sistemas de asociación cruzada y concluyó que, si bien PC-SAFT describía efectivamente los datos experimentales para la fase rica en IL, subestimaba las solubilidades en la fase rica en agua debido a limitaciones en el modelo molecular elegido.

En el último tiempo, la SAFT de electrolitos específicos de iones (ePC-SAFT) ha sido desarrollada y ampliada para describir con precisión aceptable propiedades como la densidad y solubilidad de diferentes gases en ILs precisamente para ILs basados en imidazolio. En el trabajo de Ji *et al.* [49] se especifican los principales valores de solubilidad obtenidos para esta familia de ILs. Queda como motivación profundizar en el rendimiento del modelo para otros ILs conocidos o nuevas combinaciones de aniones y cationes. Estos aspectos pendientes de investigación representan una oportunidad futura para ampliar el alcance y aplicabilidad de la ePC-SAFT en diversos sistemas iónicos de absorción de CO<sub>2</sub>.

## 3.2. ePC-SAFT para la modelación de sistemas electrolíticos

### 3.2.1. Ecuación de estado PC-SAFT

El modelo PC-SAFT corresponde a un modelo teórico ideado por Gross y Sadowski en 2001 donde considera las moléculas de fluido como cadenas uniformes compuestas por segmentos enlazados de tamaño variable. Estas cadenas exhiben diferencias en el número y tamaño de sus segmentos dependiendo del compuesto analizado. La energía de Helmholtz total en este modelo considera la contribución energética de estas cadenas duras con sus segmentos ( $a^{\text{hc}}$ ) e integra un potencial dispersivo que aborda la atracción molecular ( $a^{\text{disp}}$ ), además de un potencial de asociación que facilita interacciones específicas entre cadenas ( $a^{\text{assoc}}$ ), como los enlaces por puente de hidrógeno. En PC-SAFT, la energía libre de Helmholtz residual ( $a^{\text{res}}$ ) se estructura sumando estas contribuciones. El término de cadena dura actúa como referencia para calcular la energía global de Helmholtz de una cadena básica, definiendo así la energía residual del sistema como la Ec. 3.2.

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hc}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{assoc}} \quad (3.2)$$

En el modelo PC-SAFT original para moléculas asociantes se necesitan cinco parámetros para la correcta predicción de las propiedades termodinámicas de un sistema. Hay casos, como hidrocarburos que no asocian, donde es posible modelarlos solo con 3 parámetros. Los tres principales parámetros para una molécula  $i$  corresponden al número de segmento,  $m_i$ , que representa la cantidad de segmentos por molécula y está relacionado con su tamaño, el segundo es la energía de dispersión,  $u_i$ , característica de las fuerzas dispersivas entre las moléculas y el tercero es el diámetro de segmento,  $\sigma_i$ , definido como el diámetro de los segmentos esféricos que componen las moléculas.

Para moléculas que exhiben una fuerte interacción atractiva altamente direccional (puente de hidrógeno) se añade el término de asociación para la energía de Helmholtz residual. De acuerdo al modelo de Wertheim [81, 116, 117], dos moléculas  $i$  y  $j$ , las cuales cada una posee un sitio de asociación  $A$  y  $B$ , interactúan entre ellas con el potencial pozo cuadrado en un rango  $r^{A_i B_j}$ . Este parámetro es proporcional al volumen de asociación comúnmente referido como  $\kappa^{A_i B_j}$ . Es así como en casos de asociación se incluyen dos nuevos parámetros de compuestos puros; la energía de dispersión entre segmentos asociantes,  $\epsilon^{A_i B_j}$  y por último el volumen de asociación,  $\kappa^{A_i B_j}$ . La formulación de un sistema de moléculas según el enfoque dado por la PC-SAFT se resume en la Figura 3.1. y los principales parámetros se indican en la Figura 3.2.

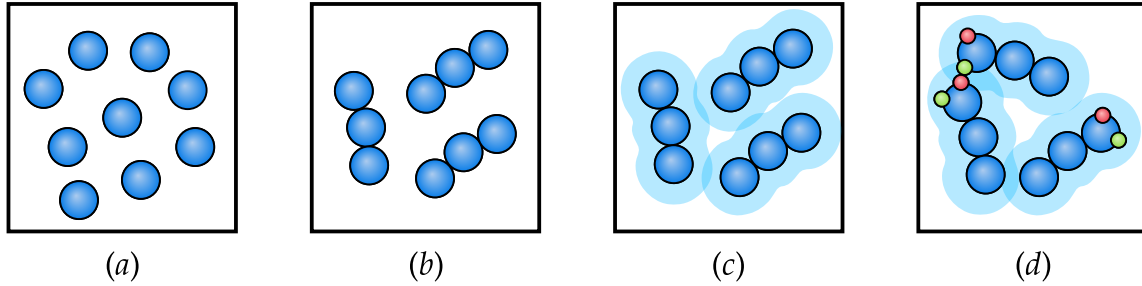


FIGURA 3.1: Diagrama para ilustrar la formulación de un sistema de moléculas bajo el enfoque dado por PC-SAFT, partiendo por segmentos de esferas rígidas (a), luego la formación de cadenas (b) y la incorporación de potenciales de interacción dispersivos (c) y de asociación (d).

El punto de partida para la descripción de un fluido de  $N$  componentes con esta representación de cadena dura, es un sistema de esferas rígidas donde cada una posee dos sitios de unión. En esta teoría los enlaces entre dos esferas adyacentes son irreversibles. Matemáticamente, el término de cadena dura en el modelo PC-SAFT se hereda del modelo SAFT de Chapman *et al.* original, dado por la Ec. 3.3,

$$a^{\text{hc}} = \bar{m}a^{\text{hs}} - \sum_i^N x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{\text{hs}} \quad (3.3)$$

donde  $a^{\text{hs}}$  corresponde a la energía libre de un sistema de esferas duras. Esta expresión viene dada por los autores Boublik [118] and Mansoori *et al.* [119] cuya expresión matemática se encuentra en esa última referencia. El valor  $\bar{m}$  corresponde al número de segmento medio dado por la ponderación de los número de segmentos de cada molécula por su fracción molar  $x_i$ , como se muestra en la Ec. 3.4.

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad (3.4)$$

El término  $g_{ii}^{\text{hs}}$  corresponde a la función de distribución radial para los segmentos de la cadena que dada su dependencia con el estado de referencia seleccionado, esta función cambia según la EoS contemplada. En analogía a dependencia del diámetro de segmento con la temperatura formulada por Barker and Henderson, para la PC-SAFT esta dependencia es definida por la Ec. 3.5,

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp \left( -3 \frac{u_i}{k_B T} \right) \right] \quad (3.5)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

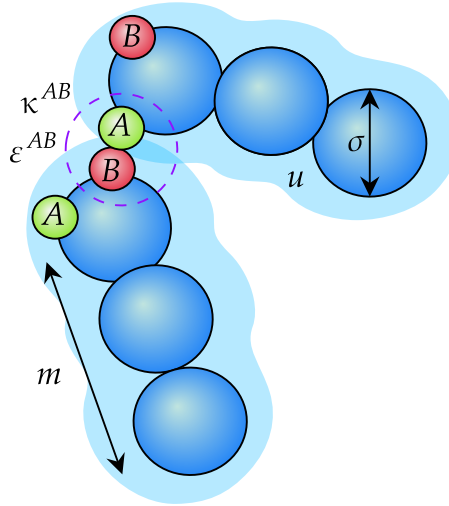


FIGURA 3.2: Representación de los principales parámetros para caracterizar una molécula en PC-SAFT.

Por otro lado, el término de la contribución de dispersión para la ecuación de estado PC-SAFT original viene dada por,

$$a^{\text{disp}} = 2\pi\rho I_1 \overline{m^2 u \sigma^3} - \pi\rho_N \overline{m} C_1 I_2 \overline{m^2 u^2 \sigma^3} \quad (3.6)$$

donde  $\rho$  corresponde al número de densidad, y las integrales de la teoría de la perturbación  $I_1$  e  $I_2$  han sido reemplazadas por series de potencia en función del número de segmento medio  $\overline{m}$  y de la densidad reducida  $\zeta_3$ . Para el término de compresibilidad  $C_1$  y los términos promedios se utilizarán las expresiones presentadas en el trabajo original [92].

Para las interacciones cruzadas en estos términos expuestos, se utilizarán las reglas de mezclado propuestas por Berthelot-Lorenz, que se presentan a continuación,

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.7)$$

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.8)$$

La contribución energética por asociación puede describirse como una suma sobre todos los sitios de asociación de la cadena  $i$ , teniéndose la relación dada por [85];

$$a^{\text{assoc}} = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \sum_{A \in \Gamma^{(i)}} \left( \ln X_A^{(i)} - \frac{X_A^{(i)}}{2} \right) + \frac{1}{2} \Gamma^{(i)} \right], \quad (3.9)$$

donde  $X_A^{(i)}$  representa la fracción de moléculas de especie  $i$  no asociadas al sitio  $A$  y  $\Gamma^{(i)}$  es el número sitios de asociación en la molécula  $i$ . Para obtener  $X_A^{(i)}$ , hay que resolver la siguiente Ec.

3.10,

$$X_A^{(i)} = \left( 1 + \sum_{j=1}^N \rho_j \sum_{B \in \Gamma^{(j)}} X_B^{(j)} \Delta_{AB}^{ij} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

donde  $\Delta_{AB}^{(ij)}$  es la fuerza de asociación entre el sitio de asociación  $A$  de la molécula  $i$  con el sitio de asociación  $B$  de la molécula  $j$ . Esta corresponde a una integral sobre todas las posibles orientaciones relativas de dos moléculas, utilizando un promedio no ponderado sobre todas las orientaciones y una integración sobre las separaciones de estas y esta dada por [120];

$$\Delta_{AB} = \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{hs} \kappa^{A_i B_j} F_{AB}, \quad (3.11)$$

donde  $F_{AB}$  es la función  $f$  de Mayer, dada por la Ec. 3.12.

$$F_{AB} = \exp \left( \frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right) - 1, \quad (3.12)$$

Para evitar dificultades numéricas debido a la gran cantidad de sitios disponibles (en el caso de los polímeros), las ecuaciones anteriores se suelen usar bajo la suposición de que todos los sitios de asociación de una molécula tienen el mismo parámetro de asociación. Por ende, para una molécula  $i$ :  $\varepsilon^{A_i B_i} = \varepsilon_i^{AB}$  y  $\kappa^{A_i B_i} = \kappa_i^{AB}$ .

Para los parámetros cruzados se utilizan las reglas de mezclado de Whilbach y Sandler, dadas por:

$$\varepsilon_{ij}^{AB} = \frac{\varepsilon_i^{AB} + \varepsilon_j^{AB}}{2} \quad (3.13)$$

$$\kappa_{ij}^{AB} = \sqrt{\kappa_i^{AB} \kappa_j^{AB}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_{ij}} \right)^3 \quad (3.14)$$

### 3.2.2. Ecuación de estado ePC-SAFT

La primera versión de la ecuación de estado ePC-SAFT fue desarrollada por Cameretti *et al.* en 2005 [102] y fue motivada por la necesidad de extender la ecuación de estado de PC-SAFT para modelar soluciones electrolíticas acuosas, como soluciones de proteínas que contenían sales. En esta EoS, la energía de Helmholtz residual  $a^{\text{res}}$  del sistema se escribe como la suma de dos contribuciones. Estas contribuciones provienen de interacciones de corto alcance  $a^{\text{SR}}$  (fuerzas repulsivas, de dispersión y de asociación) y de interacciones de largo alcance  $a^{\text{LR}}$  (fuerzas electrostáticas).

$$a^{\text{res}} = a^{\text{SR}} + a^{\text{LR}} \quad (3.15)$$

La primera parte, de corto alcance, corresponden a las contribuciones dadas por la PC-SAFT original; mientras que la parte de largo alcance o electrolítica se introduce el término de Debye-Huckel ( $a^{\text{DH}}$ ). Este aporte iónico, describe la contribución de la energía de Helmholtz iónica al sistema causada por una especie cargada  $j$ , donde los iones son tratados como especies esféricas inmersas en un continuo caracterizado por la constante dieléctrica. Este término viene dada por la Ec. 3.16,

$$a^{\text{DH}} = -\frac{\kappa}{12\pi k_B T \epsilon} \sum_j^N x_j q_j^2 \chi_j \quad (3.16)$$

donde  $q_j$  representa la carga del ion  $j$ ,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del medio y  $\chi$  es una función auxiliar, definida como,

$$\chi_j = \frac{3}{(\kappa a_j)^3} \left[ \frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa a_j) - 2(1 + \kappa a_j) + \frac{1}{2}(1 + \kappa a_j)^2 \right] \quad (3.17)$$

siendo  $\kappa$  la longitud de proyección de Debye inversa dada por la siguiente ecuación,

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A}{k_B T \epsilon} \cdot \sum_j^N q_j^2 x_j} \quad (3.18)$$

donde se puede aproximar la distancia  $a_j$  a la del diámetro  $\sigma_j$  del ion. El término  $N_A$  corresponde a la constante de Avogadro.

En 2014, Held *et al.* [105] avanzaron en el desarrollo del modelo PC-SAFT para sistemas electrolíticos, buscando optimizar la versión inicial de ePC-SAFT en la representación de soluciones electrolíticas altamente concentradas. Esta mejora tenía como objetivo abordar tanto el emparejamiento de iones como la solvatación parcial de iones sin añadir parámetros adicionales ajustables. Mientras que la ePC-SAFT original solo contemplaba fuerzas de dispersión entre agua e iones, Held *et al.* propusieron incorporar energías de dispersión entre contraiones y entre iones y agua. Esta adaptación, denominada ePC-SAFT revised, se realizó ajustando las energías de dispersión y los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ , ya presentes en ePC-SAFT, para reflejar el emparejamiento de iones en soluciones altamente concentradas. Así, se evitó la necesidad de parámetros adicionales. Además, los parámetros de componentes puros de los iones ( $\sigma_i$  y  $u_i$ ), junto con los parámetros de

interacción binaria  $k_{ij}$ , se consideraron universalmente aplicables, permitiendo su uso en diversos solventes y no solo en interacciones entre agua e iones, como en la versión original de ePC-SAFT.

Bülow *et al.* [121] encabezaron la iniciativa de considerar una constante dieléctrica variable en la predicción de LLE en combinaciones de agua e ILs mediante una EoS. La versión original de ePC-SAFT asumía una constante dieléctrica que no variaba con la concentración, manteniéndose igual al solvente puro. Sin embargo, esta suposición puede ser una simplificación considerable en solventes mixtos y en soluciones electrolíticas concentradas, donde se anticipan variaciones significativas en las propiedades dieléctricas. Ante esto, Bülow *et al.* [122] sugirieron una regla de mezcla lineal para la constante dieléctrica en función de la concentración, respaldada por literatura que indica una relación lineal de esta constante en soluciones acuosas de IL. Así, la constante dieléctrica relativa de una mezcla ternaria se expresa en función de su composición mediante la ecuación 3.19;

$$\epsilon_r(\underline{x}) = \epsilon_{r,1} \cdot x_1 + \epsilon_{r,2} \cdot x_2 + \epsilon_{r,3} \cdot x_3 \quad (3.19)$$

La ecuación de estado ePC-SAFT advanced, desarrollada por Mark Bülow, Moreno Ascani y Christoph Held en 2020 [121, 123], incorpora tanto los aportes de la versión ePC-SAFT revised, como la influencia de la constante dieléctrica. Pero lo que la distingue es la adición del término de solvatación de Born para medios no acuosos. Este avance permite la aplicación de la ecuación independientemente del disolvente en estudio. En este marco, la energía libre de Helmholtz residual se descompone en suma de contribuciones energéticas específicas, que se expresan en la ecuación 3.20;

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hc}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{assoc}} + a^{\text{DH}}(\epsilon_r(\underline{x})) + a^{\text{Born}}(\epsilon_r(\underline{x})) \quad (3.20)$$

Los términos incluidos en ePC-SAFT advanced de  $a^{\text{DH}}(\epsilon_r(\underline{x}))$  y  $a^{\text{Born}}(\epsilon_r(\underline{x}))$  corresponden a las contribuciones de interacción de Coulomb en función de una constante dieléctrica y el término de Born (solvatación) en función también de una constante dieléctrica. Ambas constantes dieléctricas en función de la concentración.

El término de Born, fundamental en la teoría de solvatación iónica, representa el trabajo requerido para transferir un ion desde el vacío (o una distancia infinitamente lejana) hasta un solvente específico, y está intrínsecamente ligado a las interacciones electrostáticas entre el ion y las moléculas del solvente. Esta descripción se basa en el proceso conceptual de desplazar una esfera cargada hacia un solvente neutro y posteriormente restablecer su carga original. Es importante destacar que la solvatación iónica no es simplemente una interacción de un único ion con el solvente, sino que también implica interacciones entre los iones en solución, lo que genera una dependencia con la concentración de sal. Visualmente, el término de Born puede ser representado como un ciclo energético que comprende las etapas de descarga del ion, su transferencia al solvente y finalmente su recarga. La contribución de la energía de solvatación viene dada por la Ec. 3.21.

$$a^{\text{Born}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{a_i} \quad (3.21)$$

En esta expresión,  $e$  corresponde a la carga de un electrón,  $\epsilon_0$  a la permitividad del vacío,  $z_i$  la valencia del anión o catión y  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica relativa del medio.

### 3.3. Viscosidad y modelos predictivos

La viscosidad dinámica es la relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la tasa de corte y, por lo tanto, es una medida de la resistencia de un líquido al flujo. La viscosidad es una de las propiedades más relevantes requeridas para la caracterización de cualquier fluido [29] y corresponde a una de las propiedades físicas más importantes requeridas en el diseño de procesos de separación de CO<sub>2</sub>, ya que afecta fuertemente las tasas de transferencia de masa y calor, así como el comportamiento del flujo. Es bien sabido que la viscosidad de los ILs puros es relativamente alta en comparación con la de los disolventes orgánicos comunes, y varía considerablemente según el tipo de catión y anión del IL, la temperatura y la presión [28]. Además, la viscosidad de los IL puros cambia significativamente al disolver CO<sub>2</sub>. Debido al gran número de IL que pueden sintetizarse y a la alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en los IL, medir las viscosidades de los IL y del CO<sub>2</sub>/IL implica un enorme esfuerzo experimental. Por lo tanto, es deseable desarrollar un modelo teórico que represente la viscosidad de los IL puros y sus mezclas con CO<sub>2</sub>. Esta es una tarea desafiante, ya que las mezclas CO<sub>2</sub>/IL son sistemas altamente asimétricos en el sentido de que la viscosidad de un IL es extremadamente alta y la del CO<sub>2</sub> es extremadamente baja.

Se han propuesto varios enfoques teóricos para modelar la viscosidad de sistemas de IL. Abbott [124] utilizó la teoría del pozo para representar la viscosidad de los IL puros con éxito limitado, ya que la desviación relativa promedio entre los datos calculados y experimentales fue muy alta. Se han propuesto métodos de contribución de grupos [125, 126] para representar la viscosidad de los IL, y la mayoría de ellos solo son aplicables a bajas presiones. Polishuk [127] propuso un modelo modificado de Yarranton-Satyro combinado con una teoría de fluidos de asociación estadística SAFT con EoS cúbica y correlacionó la viscosidad de los IL basados en imidazolio con buena precisión a los datos experimentales. Sin embargo, solo se consideraron unos pocos IL puros. Riva *et al.* [128] refinaron los datos experimentales de viscosidad de 134 IL estadísticamente y ajustaron la viscosidad a una ecuación de tipo Arrhenius. La viscosidad de las mezclas que contienen IL se representó mediante modelos basados en la teoría de Eyring, en los que se requería y utilizaba la viscosidad de los IL puros como valor de entrada. El trabajo que representa la viscosidad de IL puros y mezclas que contienen IL en el mismo marco es limitado. Llovell y Vega *et al.* [129] utilizaron FVT combinado con *soft*-SAFT para representar la viscosidad de [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y una mezcla binaria de [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

Mientras tanto, se han desarrollado modelos teóricos para calcular la viscosidad de fluidos distintos de los IL. Entre ellos, la teoría del volumen libre (FVT) es prometedora y tiene la ventaja adicional de representar propiedades termodinámicas y de transporte simultáneamente, dentro del mismo marco. Basándose en la dificultad habitual de varios modelos para predecir simultáneamente la viscosidad de fluidos de altas y bajas densidades, Allal *et al.* [130] introdujeron la teoría del volumen libre (también conocida como FVT, por sus siglas en inglés). Esta teoría fue desarrollada para fluidos Newtonianos y se centra en el concepto de volumen libre y la difusión molecular, con el objetivo de relacionar la viscosidad con las características moleculares. De esta

manera, la viscosidad dinámica del sistema,  $\mu$ , se expresa como,

$$\mu = \mu_0 + \Delta\mu, \quad (3.22)$$

donde  $\mu_0$  representa la viscosidad de un gas diluido de baja densidad y  $\Delta\mu$  es la contribución densa.

El término de gas diluido es descrita por la teoría cinética de Chapman-Enskog. Este término es evaluado desde el modelo de Chung *et al.* [131], dado por,

$$\mu_0 = 40.7850 \frac{\sqrt{M_w T}}{\tilde{v}_c^{2/3} \Omega^*} F_c, \quad (3.23)$$

donde  $\mu$  tiene unidades de cp,  $M_w$  es la masa molar en (g/mol),  $T$  la temperatura en (K),  $\tilde{v}_c$  el volumen molar crítico en (cm<sup>3</sup>/mol),  $\Omega^*$  la integral reducida de colisión, dada por

$$\begin{aligned} \Omega^* = & \frac{1.16145}{(T^*)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \\ & - 6.435 \cdot 10^{-4} (T^*)^{0.14874} \sin \left[ 18.0323 (T^*)^{-0.76830} - 7.27371 \right], \end{aligned} \quad (3.24)$$

con  $T^* = k_B T / \epsilon$ , y  $F_c$  un parámetro de corrección empírico dado por

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + \kappa', \quad (3.25)$$

donde  $\omega$  es el factor acéntrico, el término  $\mu_r^4$  corresponde al momento dipolar adimensional y  $\kappa'$  corresponde a un factor de corrección del efecto del enlace de hidrógeno en sustancias asociativas. Estos dos últimos parámetros se consideraron nulos para la modelación.

Por otra parte, el término  $\Delta\mu$  de la Ec. 3.22 representa la corrección para altas densidades. Esta expresión es desarrollada por Allal *et al.* [130, 132] y viene dada por la Ec. 3.26.

$$\Delta\mu = \frac{L_v (\alpha\rho^2 + PM_w)}{\sqrt{3RTM_w}} \exp \left[ B \left( \frac{\alpha\rho^2 + PM_w}{RT\rho} \right)^{3/2} \right], \quad (3.26)$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $L_v$ ,  $\alpha$  y  $B$  los parámetros característicos de la molécula, relacionados con su longitud, la barrera energética de difusión y el volumen libre para superposición, respectivamente. Los resultados obtenidos mediante este modelo permiten describir viscosidades tanto líquidas como gaseosas, incluyendo además la transición entre ambos estados.

En FVT, la fracción de volumen libre se vincula estrechamente con la densidad del fluido, que se emplea como parámetro de entrada para expresar la viscosidad. Por ende, FVT guarda relación con propiedades termodinámicas como la presión y la densidad, accesibles a través de una EoS. Las modificaciones posteriores, realizadas mediante ecuaciones de estado basadas en la SAFT, permiten incorporar descripciones para sistemas multicomponente [133-135].

Se han llevado a cabo estudios previos sobre viscosidad utilizando FVT con SAFT. Llovel *et al.* [114, 133, 134] emplearon FVT con soft-SAFT para modelar la viscosidad de *n*-alcanos, hidrofluorocarbonos y sus combinaciones, así como mezclas de agua/1-alcánol. Por otro lado, Tan *et al.* [136, 137] utilizaron tanto FT como FVT en conjunto con PC-SAFT para estimar la viscosidad de *n*-alcanos. Burgess *et al.* [138] combinaron FT y FVT con PC-SAFT para calcular la viscosidad de una amplia gama de compuestos, incluyendo *n*-alcanos, alcanos ramificados, aromáticos monocíclicos, aromáticos bicíclicos y compuestos nafténicos hasta 276 MPa. Además, Polishuk [127] empleó los modelos FT y FVT en combinación con una EoS SAFT junto con una EoS cúbica para representar la viscosidad de diversos fluidos puros y mezclas.

En este trabajo, se aborda la representación de la viscosidad de sistemas que contienen IL, incluyendo IL puros y sus combinaciones. Se emplea la combinación de FVT junto con ePC-SAFT para modelar la densidad y la presión residual de IL puro. Estos parámetros obtenidos se utilizan como datos de entrada para FVT, permitiendo así el cálculo de la viscosidad de los ILs. Además, el modelo ePC-SAFT+FVT se aplica para representar la viscosidad de las mezclas de IL/CO<sub>2</sub>. Es importante señalar que la ecuación de viscosidad para modelar los ILs puros no incluirá el aporte de la parte diluida de la ecuación 3.22, ya que tiene una contribución casi nula en el valor final de viscosidad, a diferencia del CO<sub>2</sub>, donde el aporte de gas diluido si es considerado para la modelación de la viscosidad. Una investigación preliminar [139] mostró que las siguientes reglas de mezcla son especialmente adecuadas para representar las viscosidades de las mezclas de IL/CO<sub>2</sub>.

$$\alpha_{mix} = \sum_i x_i \alpha_i \quad (3.27)$$

$$L_{mix} = \sum_i x_i L_i \quad (3.28)$$

$$B_{mix} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{B_i}} \quad (3.29)$$

## 4. Metodología

Esta tesis corresponde a un estudio de aplicación del modelo termodinámico ePC-SAFT para diferentes mezclas de ILs con CO<sub>2</sub>. Se calcularán las propiedades termodinámicas de densidad, solubilidad y viscosidad a través de la ecuación de estado ePC-SAFT a condiciones de un proceso real de postcombustión y se compararán con la literatura existente. El estudio se enfocará en la generación de diferentes combinaciones de ILs que cumplan con valores altos de solubilidad en CO<sub>2</sub> y baja viscosidad, restringiendo el uso de parámetros moleculares existentes para su modelación directa. Para esta investigación se estudiarán distintas estrategias de modelación en la búsqueda de una generalidad de la familia de parámetros moleculares.

La dificultad de modelar ILs se presenta principalmente por su complejidad estructural y química, lo que conlleva a la necesidad de establecer estrategias fundamentadas en suposiciones para obtener los parámetros adecuados que permitan una correcta utilización de las EoS. Los ILs exhiben una amplia variedad de estructuras y comportamientos, lo que complica aún más su modelado preciso. Para abordar estos desafíos, se requiere una selección de las estrategias de modelado, así como una comprensión profunda de las interacciones subyacentes. Los parámetros necesarios para las EoS se obtienen típicamente a través de un ajuste, generalmente mediante la minimización de los residuos, utilizando datos experimentales de densidad líquida y presión de vapor disponibles en literatura. Para los ILs la presión de vapor es muy baja para disponer de una gran cantidad de datos experimentales confiables, por lo que para estos compuestos los parámetros se obtienen usualmente de un ajuste a la densidad líquida de estos. Este proceso de ajuste debe garantizar que el modelo prediga con precisión las propiedades termodinámicas de los ILs en una amplia gama de condiciones.

El estudio de Ji *et al.* [49] investigó las solubilidades de CO<sub>2</sub> en diferentes ILs basados en imidazolio mediante la ecuación de estado ePC-SAFT. Para ello, utilizaron seis estrategias para modelar las densidades de los ILs puros. Estas estrategias diferían en los aportes energéticos incluidos en el cálculo final de la energía de Helmholtz residual, además de si se consideran parámetros moleculares para el ILs como una sola molécula no disociada (estrategias 1 - 3) o si son tratados como electrolitos fuertes que disocian completamente en cationes y aniones (estrategias 4 - 6). Aun así, todas estas estrategias tuvieron en cuenta tanto las fuerzas de cadena dura como las fuerzas dispersivas. La estrategia 1 consistió en modelar los ILs sin ninguna interacción específica aparte de las fuerzas repulsivas (cadena dura) y de dispersión. En la estrategia 2, a cada IL se le asignó dos sitios de asociación y se permitió la interacción de asociación entre dos sitios diferentes de dos moléculas de ILs. En la estrategia 3, los ILs se modelaron como moléculas no asociativas pero polares,

y las interacciones polares se representaron con el término propuesto por Gross *et al.* [140-142]. En la estrategia 4, se consideraron únicamente las atracciones dispersivas entre los iones. Para la estrategia 5, se introdujo el concepto de asociación para tomar en cuenta las interacciones atractivas entre los iones. Para ello, cada ion fue asignado a un único sitio de asociación, lo que implicaba que solo se permitió la asociación cruzada entre aniones y cationes. En la estrategia 6, adoptaron la teoría de Debye-Hückel para describir las fuerzas de Coulomb entre los iones. Aunque esta teoría es válida únicamente para cargas puntuales en electrolitos diluidos, los autores la aplicaron colocando la carga puntual en cada molécula iónica. Argumentaron que el término de Debye-Hückel es solo una contribución adicional a la energía total de Helmholtz del sistema, y que la energía total no queda completamente determinada por este término. Este enfoque permite capturar las fuerzas interiónicas debidas a la carga, integrando de manera efectiva las contribuciones del término de Debye-Hückel.

La Tabla 4.1 resume todas estas estrategias utilizadas en el estudio de Ji *et al.* [49] y detalla los aportes de energía de Helmholtz en cada una de ellas.

TABLA 4.1: Resumen de las estrategias para el modelado de la densidad los ILs

Estrategia	Moléculas	Iones	$a^{hc}$	$a^{disp}$	$a^{assoc}$	$a^{polar}$	$a^{DH}$
1 - No asociativa	✓		✓	✓			
2 - Asociativa	✓		✓	✓	✓		
3 - Polar	✓		✓	✓		✓	
4 - Disociación no asociativa		✓	✓	✓			
5 - Disociación asociativa		✓	✓	✓	✓		
6 - Disociación iónica		✓	✓	✓			✓

Entre los principales supuestos para la modelación considerados por Ji *et al.* se destaca que, para la estrategia 2, se fijaron los parámetros de asociación en  $\epsilon_{A_i B_i} / k_B = 5000$  y  $\kappa^{A_i B_i} = 0.1$ , debido a los resultados sobresalientes en la modelización de densidades reportados por otros autores y con el objetivo de hacerlos comparables a otros estudios citados en dicha investigación. De manera análoga, se estableció un momento dipolar de 1.7 D para todos los ILs en la estrategia 3, siguiendo la sugerencia de autores como Economou *et al.* [143, 144]. Para reducir el número de parámetros ajustables en la estrategia 5, se asumió que los parámetros de asociación entre todos los pares de cationes y aniones eran equivalentes a los del metanol, como también se ha empleado en investigaciones anteriores realizadas por Vega *et al.* [145, 146]. Para la estrategia 6, la inclusión de un término de energía de Helmholtz de Coulomb requiere la consideración de la constante dieléctrica relativa del medio respectivo, teniendo en cuenta los efectos del solvente. Ya que la falta de solventes en los ILs no ocasiona un efecto de apantallamiento significativo, se estableció la constante dieléctrica relativa en uno (es decir, un valor de vacío) para todos los ILs.

Dado todos estos antecedentes, la primera parte de los resultados estará enfocada en determinar la EoS que mejor represente y modele las propiedades termodinámicas, en este caso la densidad, de

las familias de ILs de piridinius y pirrolidinius. Se utilizará la metodología de Ji *et al.* con sus diferentes estrategias y sus respectivas suposiciones, considerando un IL de estas familias. Se analizará el error de cada una de las modelaciones con el objetivo de seleccionar, entre los datos disponibles de la literatura, las correlaciones a utilizar para los cálculos posteriores de la densidad, la solubilidad y la viscosidad de los ILs, además de sus mezclas con CO<sub>2</sub>.

Ya definida la estrategia, es importante definir los ILs con los cuales se va a trabajar y definir los parámetros necesarios para la utilización de la EoS. El enfoque principal del estudio se dirige hacia el análisis de las mezclas que involucran ILs y CO<sub>2</sub> a condiciones reales del proceso de absorción física industrial. La investigación se restringe a una lista específica de iones que forman ILs, entre los cuales se encuentran: [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [tfo]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup>, [SCN]<sup>-</sup>, [C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [eFAP]<sup>-</sup>, [Cl]<sup>-</sup>, [Ac]<sup>-</sup> y [Br]<sup>-</sup>. La obtención de un IL implica la combinación adecuada de uno de esos cationes y aniones, lo cual proporciona una variedad considerable de opciones. Además, es imperativo definir el valor de “*n*”, que representa el número de átomos de carbono en la cadena del catión. Este número no solo contribuirá a reducir la amplia gama de posibilidades, sino también deberá evitar la formación de estructuras cristalinas iónicas más conocidas como Ionic Liquid Crystals (ILCs).

Los ILCs son estructuras cristalinas con una composición similar a la de los ILs, pero con cadenas catiónicas más largas que les confieren propiedades físicas y químicas distintas a los ILs. Cuando la longitud de la cadena lateral catiónica es intermedia, puede formarse un estado líquido segregado a escala nanométrica (NSL), el cual se transforma en ILCs cuando la cadena lateral catiónica es suficientemente larga. La formación del estado NSL se debe a la interacción coulombiana entre los grupos catiónicos de cabeza y los aniones, lo que lleva a la agregación de las cadenas laterales catiónicas y la formación de dominios de cola no polares separados. Conforme aumenta la longitud de la cadena lateral, también aumenta las interacciones de van der Waals entre las cadenas laterales catiónicas, lo que permite su alineación en paralelo y la formación de ILCs con características únicas, como capas polares conectadas por grupos atómicos cargados [147]. Para cada familia de cationes, la transición de líquido a cristal ocurre en diferentes longitudes de cadena y depende del anión también que se vea involucrado, en el caso del imidazolio empieza a cambiar sus propiedades a un largo de 14-18 carbonos [148]. Se ha observado experimentalmente que para el catión pirrolidinio, la formación cristalina comienza a ocurrir cuando hay presentes 11 carbonos, mientras que para el catión piridinio, este cambio se presenta a una cadena de aproximadamente 12 carbonos [149]. Por consiguiente, con el fin de cumplir los objetivos de esta tesis, se ha seleccionado un rango de valores de “*n*” igual 2, 4, 6 y 8.

Para cada ILs definido, es necesario especificar los parámetros moleculares para definir la EoS, tanto para el solvente como para cada ion que compone el IL. Estos quedarán determinados según la estrategia utilizada los primeros resultados. Para poder aplicar la ecuación en su forma electrolítica, es necesario disponer de parámetros adicionales aparte los parámetros moleculares para cada especie. Estos parámetros adicionales son la valencia de los iones y las constantes dieléctricas del medio. Los ILs utilizados en este estudio corresponden a una mezcla equimolar del catión con su anión, donde la valencia del catión es +1 y la del anión es -1. La constante dieléctrica relativa es considerada unitaria tanto para los ILs como para el CO<sub>2</sub>, debido a que la ausencia de disolventes extras en los ILs puros no provoca una perturbación en las fuerzas interiónicas de las especies. Se

descarta el efecto del CO<sub>2</sub> en la constante dieléctrica de una solución con IL, estrategia que dio buenos resultados en la investigación de Ji *et al.* [49]. Para el CO<sub>2</sub>, los parámetros son extraídos directamente de la literatura [92], el cual lo considera sin interacciones cuádrupolares. Estos valores se muestran en la Tabla 4.2.

TABLA 4.2: Parámetros de la ecuación de estado ePC-SAFT para el CO<sub>2</sub> [92].

$m$	2.0727
$\sigma$ [Å]	2.7852
$u/k_B$ [K]	169.21

Con la EoS, la lista de ILs definida y los parámetros seleccionados, es posible pasar al cálculo de propiedades termodinámicas. La primera de ellas será la densidad, una propiedad física que indica la cantidad de masa presente en un determinado volumen. Se puede determinar mediante experimentos en laboratorio, lo que la convierte en una herramienta valiosa para la caracterización de los ILs. En este estudio, los parámetros obtenidos para la utilización de la ecuación de estado se basan en ajustes a datos experimentales de densidad. Es necesario verificar que las correlaciones presentadas por los autores concuerden con los datos experimentales disponibles en la literatura, comparando los valores de densidad del modelo con aquellos presentados en la literatura. En la Figura 4.1 se presentan las metodologías del cálculo para la densidad de un IL puro.

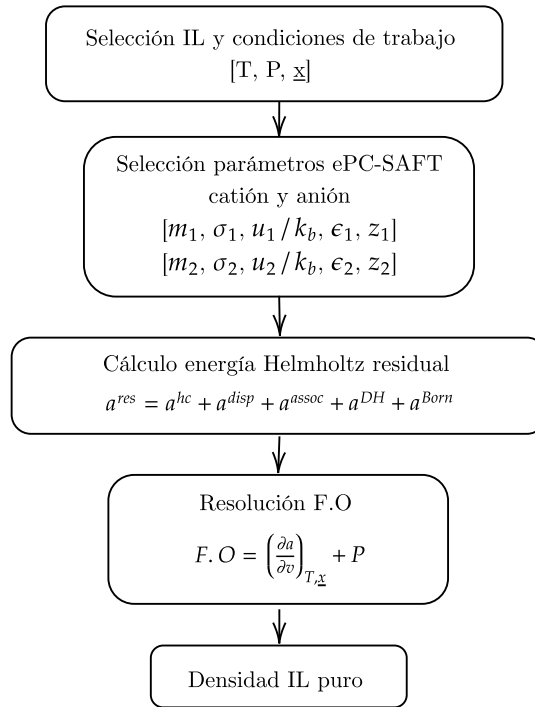


FIGURA 4.1: Metodología cálculo de densidad de un IL puro utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT.

Para el cálculo de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los diferentes ILs, es posible usar un enfoque  $\phi$ - $\phi$  para describir la condición de equilibrio entre las fases de vapor y líquido, tal como se expresa en la Ec. 4.1.

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i) = x_i \phi_i^L(T, P, x_i) \quad (4.1)$$

En esta ecuación,  $y_i$  y  $x_i$  representan las fracciones molares del vapor y el líquido, respectivamente, y  $T$  y  $P$  es la temperatura y presión absoluta del sistema. Los coeficientes de fugacidad ( $\phi_i^V$  y  $\phi_i^L$  del vapor y el líquido) se calculan utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT. Dado que la presión de vapor de los ILs es extremadamente baja hasta temperaturas de 450 K, es posible asumir que el IL no se evapora hacia la fase vapor. Por lo tanto, las relaciones de equilibrio de fase para la solubilidad de un solo gas en un IL pueden reducirse a la expresión dada en la Ec. 4.2,

$$\phi_j^V(T, P, y_i) = x_j \phi_j^L(T, P, x_i) \quad (4.2)$$

donde  $j$  representa un componente diferente al IL.

La constante de Henry es un parámetro de solubilidad que permite cuantificar y comparar la eficacia de diversos líquidos en la disolución de un gas específico, como el CO<sub>2</sub>. La constante de Henry es inversamente proporcional a la solubilidad de un gas en un líquido a una temperatura constante. Un valor más bajo de constante de Henry indica una mayor solubilidad del gas en el líquido, mientras que un valor más alto de constante de Henry indica una menor solubilidad. Para ello, la constante de Henry se obtendrá a través de la Ec. 4.3.

$$H_{(j,IL)} = \lim_{x_j \rightarrow 0} \left( \frac{P \phi_j^V}{x_j} \right) \quad (4.3)$$

Siendo  $j$  el componente diferente al IL, en este caso el CO<sub>2</sub>.

La mayoría de los estudios experimentales y de simulación revelan una notable solubilidad del CO<sub>2</sub> en ILs, principalmente en los basados en imidazolio de alquilo [150], los cuales se utilizan como principal referencia en esta investigación. Se ha estudiado la solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios ILs que contienen cationes de imidazolio y aniones como [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>. En la mayoría de estos informes es el anión el que domina la interacción con el CO<sub>2</sub>. Experimentalmente se ha demostrado que los ILs de imidazolios que contienen aniones [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> son los que presentan una de las mayores solubilidades de CO<sub>2</sub>. Algunos autores especulan que el anión juega un papel primario en determinar la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los ILs, siguiendo el orden de [bFAP]<sup>-</sup> > [eFAP]<sup>-</sup> > [C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> > [methide]<sup>-</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> > [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > [tfa]<sup>-</sup> > [tfo]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, mientras que la contribución de los cationes a la solubilidad del CO<sub>2</sub> es secundaria [151].

A pesar de su papel secundario, la longitud de la cadena alquilo en los cationes imidazolio incide en la solubilidad del CO<sub>2</sub>. Esta influencia puede ser explicada tanto a nivel macroscópico como molecular. Macroscópicamente, la mayor solubilidad se atribuye a la disponibilidad de un mayor espacio libre en la mezcla, ya que las cadenas largas proporcionan más flexibilidad para acomodar

las moléculas de CO<sub>2</sub> en la matriz del IL [152]. No obstante, a nivel molecular, este comportamiento se justifica por las interacciones y la fuerza de atracción electrostática entre los catión-ánion y entre las mismas especies y la molécula de CO<sub>2</sub>. Para insertar una molécula de gas entre dos iones, estos deben estar separados, lo que generalmente se facilita cuando las interacciones catión-anión son débiles e incluso repulsivas. Las cadenas alifáticas, al ser generalmente apolares, generan estas regiones repulsivas en el fluido, ideales para la solubilidad de moléculas pequeñas lineales y apolares como el CO<sub>2</sub> [151]. Además, se ha observado que las cadenas laterales con sustituyentes fluorados aumentan significativamente la captura de CO<sub>2</sub> en comparación con aquellas sin flúor, aunque este incremento suele estar asociado a un aumento sustancial en la viscosidad del líquido [151].

Es importante señalar que este estudio se centra en el proceso de captación de CO<sub>2</sub>, un proceso de postcombustión que ocurre de manera general en la industria a presiones atmosféricas y temperaturas entre 303.15 K y 333.15 K [5, 153, 154]. A pesar de esto, se realizará un breve análisis de las principales tendencias observadas a altas presiones, para luego pasar a los resultados bajo las condiciones necesarias donde se calcularán las constantes de Henry para cada familia de IL con cada ion del estudio a 313.15 K, una temperatura seleccionada por estar dentro del intervalo del proceso y por ser un valor en el que es posible encontrar datos de constantes de Henry y viscosidades en la literatura. En la Figura 4.2 se presenta la metodología del cálculo para la solubilidad y constante de Henry del CO<sub>2</sub> en un IL.

La viscosidad constituye uno de los parámetros físicos más importantes a la hora de realizar un proceso de absorción física de CO<sub>2</sub>. Para estos cálculos, a diferencia de la solubilidad de CO<sub>2</sub>, existen múltiple literatura de datos experimentales para una gran cantidad de ILs. A pesar de esto, la gran mayoría corresponde a ILs basados en imidazolio siendo no la totalidad de los que corresponde estudiar. La información de diversas fuentes científicas son especificadas en el Anexo 7.2. La modelación de la viscosidad requiere la obtención de los parámetros de FVT, los cuales se ajustan mediante la minimización del error, proceso que se realizará para cada uno de los ILs cuya data experimental se encuentre disponible.

A diferencia del cálculo de solubilidad y densidad, donde la disponibilidad de datos experimentales a diversas temperaturas y condiciones es limitada para una amplia gama de ILs, se optará en esta investigación la estrategia propuesta por los autores Shen *et al.* [28] para el modelado. En esta estrategia, se considera la mezcla de catión y anión como un único compuesto en un enfoque pseudocomponente, permitiendo así modelar y obtener con mayor precisión los parámetros FVT específicos para cada mezcla en particular, como se evidencia en la publicación de los autores mencionados. Sin embargo, la dificultad de este enfoque para este trabajo reside en la limitada transferibilidad de los parámetros y en su aplicación restringida a un número limitado de mezclas posibles. En los casos donde no se obtengan resultados, para el análisis subsiguiente se considerarán las viscosidades a 313.15 K de mezclas similares, pero pertenecientes a la familia del imidazolio. Se ha demostrado que, para un mismo anión y longitud de cadena, estas presentan una menor viscosidad que las familias estudiadas en este trabajo [28], punto importante a considerar.

Ya con los parámetros FVT obtenidos, se realizará el cálculo de la viscosidad a 313.15 K y presión atmosférica para ILs puros. En la Figura 5.3 se presenta la metodología del cálculo para la viscosidad de un IL puro.

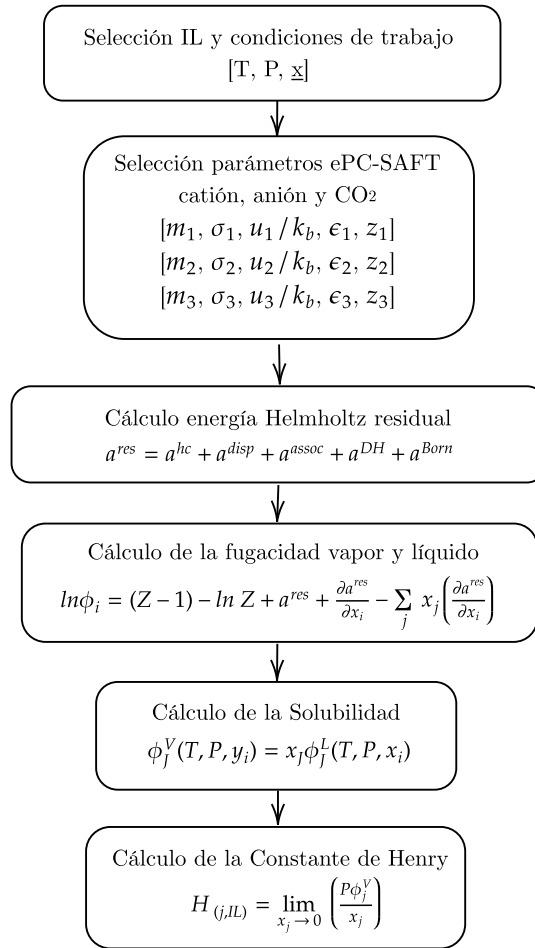


FIGURA 4.2: Metodología cálculo de la solubilidad y de la constante de Henry del CO<sub>2</sub> en un IL utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT.

Al disponer ya en este paso de valores de constantes de Henry y de viscosidades a 313.15 K y presión atmosférica, es posible crear un gráfico de dos variables que ubique en el plano los diferentes ILs estudiados, permitiendo así seleccionar una lista acotada preliminar de ILs que cumplan con una alta solubilidad y baja viscosidad. En este gráfico, un eje representa la solubilidad, dada por la constante de Henry, y el otro la viscosidad. El tercer cuadrante englobaría las mejores solubilidades y las menores viscosidades, correspondiendo a la selección de las mezclas más ideales para el trabajo. Sin embargo, surge la pregunta de cómo definir las líneas que indicarán los límites de los cuadrantes. Para ello, se comparan con los líquidos de imidazolio [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>, tanto en solubilidad como en viscosidad, con el fin de que las propiedades sean mejores que las de esta familia de ILs.

Después de seleccionar las mezclas y tener un número mucho más reducido de opciones, se procederá a evaluar el impacto de la adición de CO<sub>2</sub> al IL. La viscosidad experimenta cambios notables al incorporar este nuevo componente, ya que la absorción de CO<sub>2</sub> altera la composición de la

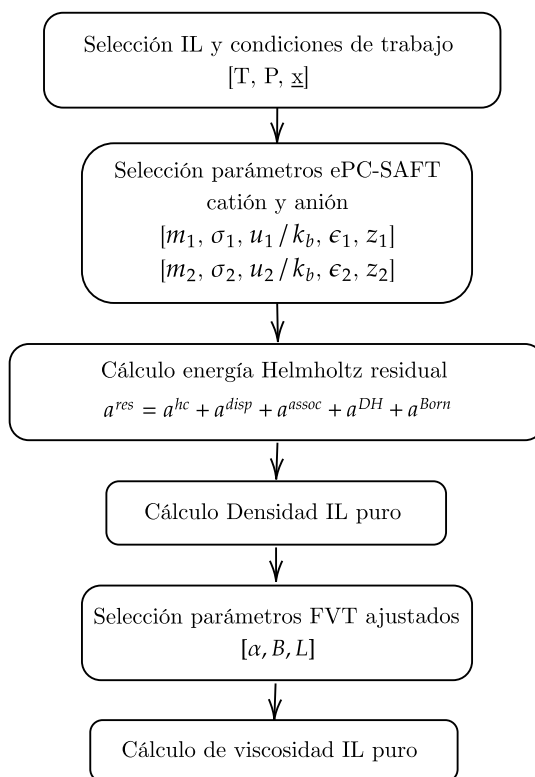


FIGURA 4.3: Metodología cálculo de la viscosidad de un IL puro utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT + FVT.

mezcla, requiriendo el recalcu continuo de sus propiedades a medida que avanza el proceso de absorción. Para abordar esta situación, se seguirá la estrategia propuesta por Shen *et al.* [28], que considera al CO<sub>2</sub> como un nuevo componente en la mezcla. El primer paso consiste en obtener los parámetros del CO<sub>2</sub>, utilizando datos moleculares de la literatura y optimizando los parámetros FVT con datos experimentales de viscosidad. En este proceso, se incorpora la contribución del gas diluido en el modelo, a diferencia del IL. El segundo paso consiste en calcular las viscosidades considerando la adición del gas a diferentes concentraciones, hasta llegar al límite de solubilidad de la mezcla. Ya con estos resultados de viscosidad en mezcla será posible discernir cual será la lista final que cumpla con las mejores propiedades para el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

## 5. Resultados

---

*El enfoque principal de este trabajo es el modelado y la predicción de las propiedades termodinámicas de los ILs para la captura de CO<sub>2</sub>. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos, comenzando con las diferentes estrategias y suposiciones utilizadas para el modelado de estos compuestos, y luego pasando al cálculo de solubilidades y viscosidades en condiciones del proceso de postcombustión. Una vez obtenidas estas propiedades, se buscarán combinaciones de cationes y aniones que cumplan con características esperadas para el proceso y se estudiará el impacto del gas en la viscosidad, un parámetro importante en la selección de los compuestos finales.*

---

### 5.1. Estrategias y suposiciones para modelar ILs

Siguiendo una metodología similar a la realizada por Ji *et al.* [49], este trabajo se enfocó en ILs de la familia piridinio y pirrolidinio. Los resultados de la investigación de Ji sugieren que la estrategia 6 es la más adecuada para el cálculo de propiedades. No obstante, en este estudio se evaluaron las diferentes estrategias presentadas en la Tabla 4.1, enfocándose en un IL de la familia de los piridinos. Se seleccionó el IL [C<sub>6</sub>py][Tf<sub>2</sub>N] para este análisis, utilizando los valores de densidad experimental a presión atmosférica obtenidos del trabajo de Olivera *et al.* [155], que abarcan un rango de temperatura de 278.15 a 363.15 K. Para la obtención de los parámetros, se minimizó la función de error a través del método de optimización de Nelder-Mead, utilizando como valores iniciales los empleados en la investigación de Ji *et al.* y se estableció un límite de  $\pm 0.5$  el valor inicial, para garantizar que los parámetros tengan valores comparables con los parámetros del imidazolio y no se dispersen a valores sin sentido físico.

Para la estrategia 4 - 6 los parámetros moleculares del anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> se mantuvieron constantes de acuerdo a los valores obtenidos por las publicaciones Ji *et al.* [49, 156] para las diferentes estrategias. Esos valores obtenidos fueron producto de una gran cantidad de optimizaciones a diferentes ILs por lo que se considerará un valor fijo para la obtención de los parámetros del catión en este cálculo. Los parámetros obtenidos se encuentran detallados en la Tabla 5.1 acompañados del error de ajuste ARD % en la densidad del [C<sub>6</sub>py][Tf<sub>2</sub>N].

TABLA 5.1: Parámetros ajustado para las diversas estrategias de modelación para el  $[\text{C}_6\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 

Estrategia		$m$	$\sigma$ [Å]	$u/k_B$ [K]	ARD %
1 - No asociativa	$[\text{C}_6\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$	7.414	4.067	407.9	2.6
2 - Asociativa	$[\text{C}_6\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$	8.101	3.920	339.8	1.7
3 - Polar	$[\text{C}_6\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$	7.414	4.067	407.9	2.6
4 - Disociación no asociativa	$[\text{C}_6\text{py}]^+$	3.362	3.671	221.7	0.9
	$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	5.183	3.950	529.0	
5 - Disociación asociativa	$[\text{C}_6\text{py}]^+$	4.151	3.952	225.6	0.4
	$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	5.384	3.523	505.0	
6 - Disociación iónica	$[\text{C}_6\text{py}]^+$	4.082	3.431	281.9	1.1
	$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	6.010	3.742	375.6	

$$\text{ARD \%} = (100/N_p) \times \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \text{ donde } N_p \text{ son puntos experimentales.}$$

De las estrategias basadas en la disociación en iones (estrategias 4-6), el valor del ARD % es comparable entre ellas y menor que el de las basadas en moléculas (estrategias 1-3). Esto confirma que las estrategias que consideran una separación de las moléculas ajusta de mejor forma a la densidad del IL. Entre las estrategias 1-3 es importante señalar que incluir interacciones polares no aumenta en absoluto el rendimiento del modelo en la descripción de la densidad. Esto se debe al hecho de que los valores relativamente altos del diámetro del segmento, el número de segmentos y el parámetro de energía de dispersión de las IL inducen un momento dipolar reducido muy pequeño, haciendo que el término polar sea insignificante en comparación con otras contribuciones de energía de PC-SAFT. Entre los resultados de las estrategias 4-6, es importante destacar la similitud entre la estrategia que considera solo dispersión y aquella que incorpora interacciones coulombianas. Se observa una disminución en el error al considerar la asociación entre los iones. Estos hallazgos son consistentes con los obtenidos por Ji *et al.* en su investigación, donde se evidencia esta misma tendencia en los resultados.

Para determinar qué estrategia utilizar, se descartaron las primeras tres estrategias debido al alto error observado tanto en este ajuste como en el presentado por la investigación de Ji *et al.* Posteriormente, es necesario reconocer la interacción entre los iones; por lo tanto, omitir cualquier otro tipo de interacción, como lo hace la estrategia 4, no sería apropiado desde un enfoque interactivo. Por lo tanto, el análisis se centra en las estrategias 5 y 6. Aunque los resultados numéricos favorecen a la estrategia 5, es importante destacar que el fenómeno de asociación no representa de manera precisa la interacción iónica de los ILs, ya que el enlace puente de hidrógeno es de otra naturaleza. Según los hallazgos de Ji *et al.*, todas las estrategias pueden modelar adecuadamente la densidad, especialmente las estrategias 5 y 6. Sin embargo, es la estrategia 6 la que proporciona una modelización más confiable de la solubilidad de los ILs con  $\text{CO}_2$  en comparación con las demás

estrategias. Dado este contexto, la estrategia 6 se consideró la más idónea para abordar el estudio de esta propiedad específica en esta investigación. Por lo tanto, fue la estrategia seleccionada.

Para modelar los ILs en este trabajo, se adoptará un enfoque que considera únicamente la interacción entre aniones y cationes, abarcando tanto las fuerzas de cadena como las fuerzas de dispersión y las interacciones coulombianas. Para ello se requiere únicamente tres parámetros del modelo ePC-SAFT; el número de segmentos  $m$ , el diámetro de segmento  $\sigma$  y la energía de dispersión entre segmentos  $u/k_B$ . En un estudio previo realizado por Ji & Held [156], se obtuvieron los parámetros de los cationes  $[\text{C}_n\text{py}]^+$ ,  $[\text{C}_n\text{mpy}]^+$  y  $[\text{C}_n\text{mpyr}]^+$  mediante el ajuste a datos experimentales de densidad para varios ILs. Los autores desarrollaron correlaciones lineales basadas en el peso molecular del IL, las cuales pueden emplearse junto con la ecuación de estado ePC-SAFT para modelar otras propiedades. Las correlaciones utilizadas para modelar cationes se presentan en la Tabla 5.2.

TABLA 5.2: Correlaciones de parámetros ePC-SAFT para diferentes familias de ILs.

Familia	Ecuaciones
$[\text{C}_n\text{py}]^+$	$m = 4.8410 \times 10^{-2} \text{ MW} - 3.4605$ $\sigma = 3.9762 \times 10^{-4} \text{ MW} + 3.2589$ $u/k_B = 3.7096 \text{ MW} + 185.1174$
$[\text{C}_n\text{mpy}]^+$	$m = -1.2684 \times 10^{-2} \text{ MW} + 4.4561$ $\sigma = 2.6666 \times 10^{-2} \text{ MW} - 2.0172 \times 10^{-1}$ $u/k_B = 8.2432 \text{ MW} + -9.6130 \times 10^2$
$[\text{C}_n\text{mpyr}]^+$	$m = 2.4411 \times 10^{-2} \text{ MW} - 8.3618 \times 10^{-1}$ $\sigma = 9.7383 \times 10^{-3} \text{ MW} + 2.3594$ $u/k_B = 7.5581 \text{ MW} - 8.0131 \times 10^2$

MW corresponde al peso molecular en g/mol.

Para los aniones, se consideraron los parámetros presentados por estos autores en [156] (véase Tabla 5.3). Una de las razones para la utilización de estos parámetros es su transferibilidad para el cálculo de propiedades al mezclarlos con diferentes cationes.

TABLA 5.3: Parámetros ePC-SAFT de aniones según estrategia 6: disociación iónica.

Aniones	MW	$m$	$\sigma$ [Å]	$u/k_B$ [K]
[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	280.145	6.010	3.746	375.652
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	144.973	4.277	3.588	492.283
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	86.809	3.822	3.508	496.117
[tfo] <sup>-</sup>	149.07	3.743	3.877	509.311
[DCA] <sup>-</sup>	66.042	3.433	3.731	578.035
[SCN] <sup>-</sup>	58.082	4.547	3.357	624.243
[C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	111.092	3.852	3.698	503.593
[C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	151.122	4.136	3.837	623.482
[eFAP] <sup>-</sup>	445.006	8.844	3.596	318.481
[Cl] <sup>-</sup>	35.453	2.867	3.974	368.586
[Ac] <sup>-</sup>	59.044	3.726	3.560	533.113
[Br] <sup>-</sup>	79.904	4.863	2.886	322.156

## 5.2. Cálculo de propiedades termodinámicas

### 5.2.1. Densidad

Entre los ILs investigados, se observa una variación significativa en los valores de densidad, principalmente en tres escenarios distintos. En la Figura 5.1A se ilustra cómo la densidad varía con el tamaño de la cadena alquílica. Esta figura muestra diferentes ILs de piridinio con [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> a diferentes tamaños de cadena, revelando una tendencia a disminuir la densidad a medida que aumenta la longitud de la cadena. La Figura 5.1B compara la densidad de tres familias de cationes con la misma longitud de cadena: los cationes piridínicos, piridínicos metilados y pirrolidinio. Los cationes piridínicos exhiben una mayor densidad en comparación con los cationes piridínicos metilados, seguidos por los líquidos de pirrolidinio. Esto se debe principalmente a la estructura compacta de los iones piridínicos en contraste con las otras familias de cationes. En la Figura 5.1C y la Figura 5.1D se observa cómo la densidad también se ve afectada por el tipo de anión presente. Las mayores densidades se obtienen con los iones [eFAP]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> y [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, mientras que los halogenuros muestran densidades más bajas. Este análisis está en concordancia con lo presentado en otros ILs estudiados, más conocidos como los imidazolios [157-159].

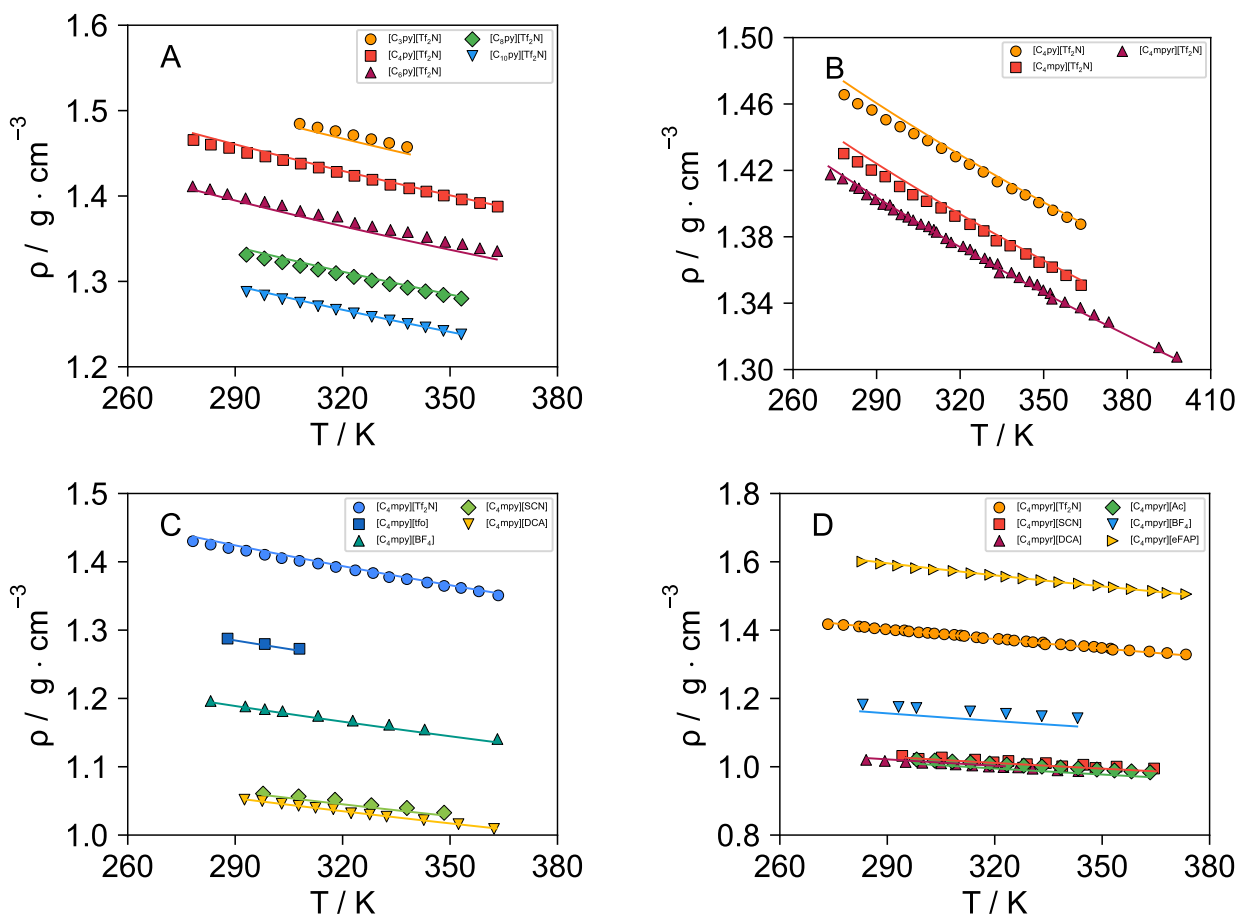


FIGURA 5.1: Densidades de ILs a presión atmosférica. A) Basados en piridinio con el anión  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  B) Basados en diferentes cationes con el anión  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ . C) Basados en diferentes ILs de piridinio metilizado  $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$  D) Basados en diferentes ILs de pirilodinio  $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+$ . Línea: cálculo con ePC-SAFT. Símbolos: Datos experimentales extraídos de [156].

### 5.2.2. Solubilidad del CO<sub>2</sub>

Como se mencionó en la metodología, primero se realiza un análisis de las tendencias de solubilidad para los ILs. Posteriormente, se procede a calcular las constantes de Henry bajo las condiciones deseadas del proceso de postcombustión. Las principales tendencias de solubilidad de los ILs a altas presiones se pueden observar en la Figura 5.2. De las tres familias de ILs examinadas, se observa que los líquidos de [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup> exhiben una mayor solubilidad, particularmente a presiones más altas, en comparación con las otras familias cuando se utilizan con el mismo anión. Les siguen la familia de [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup> y posteriormente la de [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>. Adicionalmente, se comprueba que, en la mayoría de los casos, el aumento en la longitud de la cadena incrementa la solubilidad del gas en los ILs a presiones elevadas. Sin lugar a dudas, el factor más determinante en la solubilidad es el tipo de ion que constituye el IL. Para la mayoría de las familias a altas presiones, se presenta la tendencia descrita por:



Se calculan las constantes de Henry para cada familia de IL con cada ion del estudio a 313.15 K, una temperatura seleccionada por estar dentro del intervalo del proceso y por ser un valor en el que es posible encontrar datos de constantes de Henry y viscosidades en la literatura. Los resultados de todos los ILs están disponibles en el Anexo 7.1. Al analizar los resultados, se observa que las mayores solubilidades se obtienen para los líquidos [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup> y [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup> cuando tienen cadenas más largas, coincidiendo con el análisis a altas presiones. Sin embargo, esta tendencia no se aplica a los líquidos con [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup>, donde la mayor solubilidad se presenta con cadenas más cortas. En la mayoría de los estudios mencionados, la longitud de la cadena aumenta la solubilidad, por lo que las dos primeras familias entrarían en esta categoría. No obstante, es importante considerar esta característica anómala de la familia [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup>.

De acuerdo a los resultados de Ji *et al.* [49], autores explicitan un desvío aproximado del 10 % en el modelo respecto a las constantes de Henry en ese estudio. Al comprobar estos resultados con tres ILs de esta investigación, cuya información experimental está disponible en la literatura, se observa un error relativo promedio del 10.8 % entre los tres, muy cercano a lo indicado por los autores (véase Tabla 5.4). Ghaslani *et al.* [160] realizan un compilado de variadas constantes de Henry donde [C<sub>4</sub>mpyr][eFAP] y [C<sub>4</sub>py][DCA] presentan valores de 28.5 bar y 79.7 bar respectivamente, valores que difieren en un 4 % y 19 % con los calculados por la ePC-SAFT. Es importante señalar que no se dispone de gran cantidad de información experimental de las constantes de Henry de los ILs estudiados, y menos en condiciones que permitan una comparación directa. Algunos autores indican que otra alternativa de comparación es con las constantes de Henry de compuestos de imidazolio. Esto se considera válido debido a la semejanza en su naturaleza química y estructural. Siguiendo esa premisa, para [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], valores como 53.4 bar y 59.0 bar respectivamente [161] son comparables, considerando el error señalado anteriormente, con las constantes para las familias de [C<sub>4</sub>mpy]<sup>+</sup>, pero se alejan de otras como la familia de [C<sub>4</sub>py]<sup>+</sup>.

A partir de estas constantes, se observa una discrepancia en la tendencia a altas presiones entre las tres familias de cationes. Esto se debe a que algunas curvas entre 1 y 20 bar cambian su pendiente de forma más abrupta dependiendo de la combinación de IL, lo que genera un cambio en

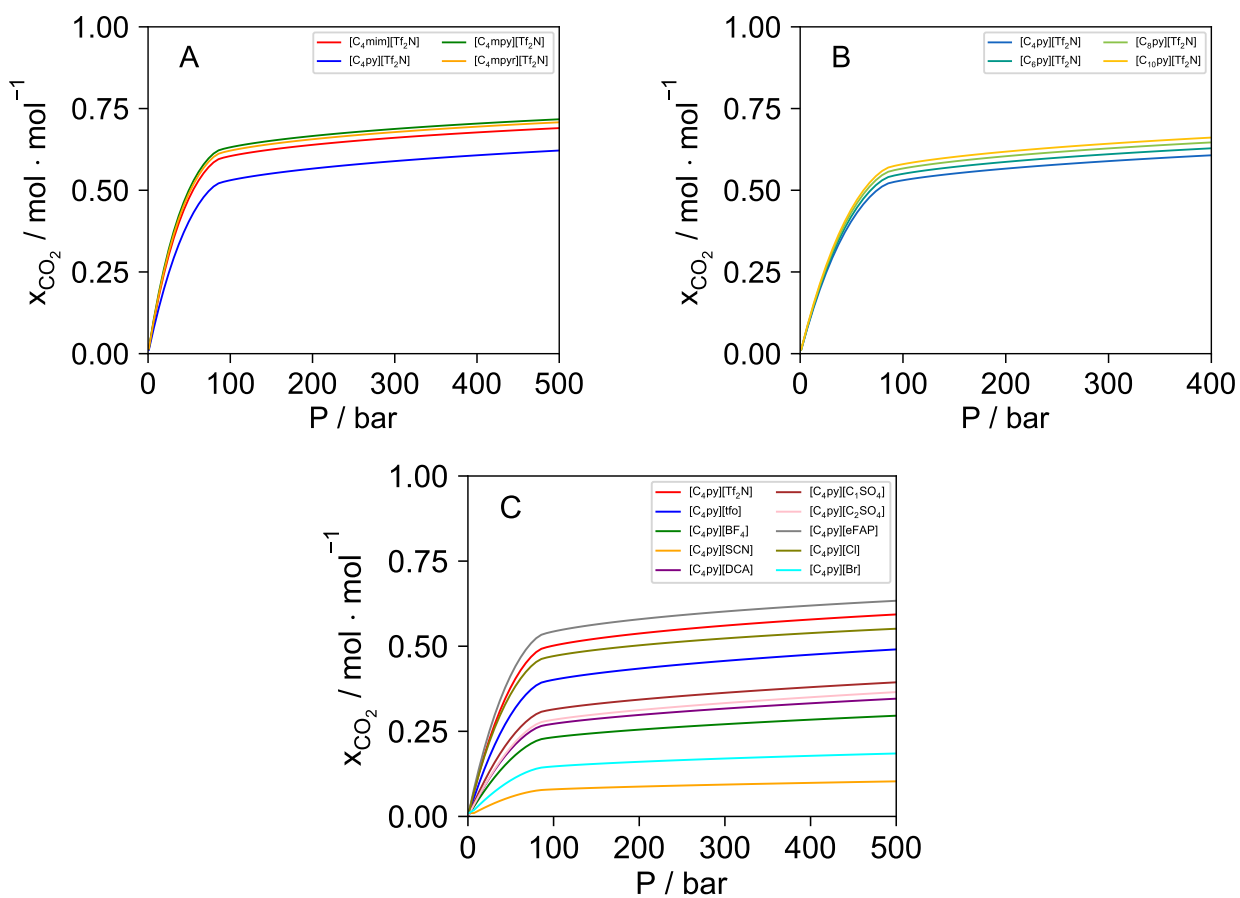


FIGURA 5.2: Solubilidad del CO<sub>2</sub> a 313.15K en diferentes ILs A) familias [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup>, [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup> con el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> B) familia [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup> con el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> C) catión [C<sub>4</sub>mpy]<sup>+</sup> con diferentes aniones en estudio.

TABLA 5.4: Comparación cálculos de constante de Henry en bar con modelo ePC-SAFT y experimental.

Compuesto	Calculada	Experimental	Error (%)	Referencia
[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	37.2	40.6	8.3	[162]
[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	31.0	35.1	13.35	[163]
[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	31.7	35.1	10.74	[163]

las tendencias de solubilidad. Tanto el catión [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup> como el [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup> muestran las mayores solubilidades cuando se combinan con aniones como [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [eFAP]<sup>-</sup>, [Cl]<sup>-</sup> y [tfo]<sup>-</sup>. Sin embargo, en el caso de los ILs de [C<sub>n</sub>mpy]<sup>+</sup>, se registra una mayor solubilidad al unirse con aniones como [Cl]<sup>-</sup>, [tfo]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup> y [C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Esta variación en las solubilidades subraya la importancia de analizar cada combinación por separado y obtener valores independientes para comprender completamente su comportamiento, ya que no se pueden establecer tendencias claras de manera generalizada.

El poder encontrar una selección de ILs que tengan las mejores características está ligado a la solubilidad, pero también está fuertemente relacionado con la viscosidad. La viscosidad de los ILs comúnmente utilizados es muy alta a temperatura ambiente. A la misma temperatura de 306 K, la viscosidad de [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] es 40 veces mayor que la de la solución de MEA al 30 % en masa [164]. Para hacer frente a esta limitación de viscosidad de los ILs, se pueden mezclar con agua o solventes orgánicos comunes [165]. Sin embargo, la adición de tales líquidos provoca una reducción en la capacidad de captura de gas. En la próxima sección se estudia la viscosidad de las mezclas. Uno de los primeros resultados indica que entre más larga sea la cadena del catión, más viscoso será el IL, por lo que es necesario encontrar un punto medio entre viscosidad y solubilidad.

Al analizar los datos recopilados, se observa que el aumento en la longitud de la cadena alquílica aumenta la viscosidad a una escala mucho mayor que la solubilidad. De hecho, en algunas familias, la disminución de la constante de Henry es muy poca. Por lo tanto, se prioriza el uso de fluidos con cadenas más cortas, de 2 a 4 carbonos. El análisis de las constantes de Henry revela que se obtienen mayores solubilidades a medida que aumenta la longitud de la cadena. Por consiguiente, considerar que las familias con una cadena alifática de 4 carbonos podría justificar una alta solubilidad y, al mismo tiempo, una baja viscosidad, ambas condiciones necesarias para el proceso. Esta conclusión también se fundamenta en los resultados obtenidos y en estudios previos que indican que los ILs más comunes de imidazolio en este proceso de absorción son el [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> y el [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>, con diferentes aniones [3]. Los resultados de las constantes de Henry de los ILs utilizados en los análisis próximos se pueden ver en la Tabla 5.5.

### 5.2.3. Viscosidad

Se modelan 25 ILs de las familias estudiadas para poder obtener parámetros y encontrar tendencias que aclaren los comportamientos que presentan estas mezclas. Los parámetros obtenidos se pueden encontrar en el Anexo 7.2, junto con el error de ajuste. Una vez obtenidos los parámetros, se generan las curvas de viscosidad para las diferentes familias con diversos aniones y longitudes

TABLA 5.5: Constantes de Henry de CO<sub>2</sub> en diferentes ILs a 313.15 K.

Anión	[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup>	[C <sub>4</sub> m <sub>2</sub> py] <sup>+</sup>	[C <sub>4</sub> m <sub>2</sub> pyr] <sup>+</sup>
[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	37.3	31.0	31.7
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	76.7	53.7	58.5
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	88.4	60.5	67.5
[tfo] <sup>-</sup>	52.4	37.6	40.6
[DCA] <sup>-</sup>	79.7	51.8	58.2
[SCN] <sup>-</sup>	218.7	127.3	149.6
[C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	67.2	46.9	51.7
[C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	79.2	52.5	54.1
[eFAP] <sup>-</sup>	30.9	27.6	27.2
[Cl] <sup>-</sup>	40.9	31.1	39.6
[Ac] <sup>-</sup>	91.9	60.4	68.5
[Br] <sup>-</sup>	112.6	81.7	92.8

de cadena. Se han graficado algunos casos representativos, disponibles en la Figura 5.3. La primera tendencia evidente es que, al aumentar la longitud de las cadenas con un ion fijo, la viscosidad de la mayoría de las mezclas también aumenta, alcanzando valores muy altos con cadenas de seis o más carbonos. Por lo tanto, una consideración inicial para encontrar mezclas adecuadas es utilizar cadenas lo más cortas posible. En cuanto a los iones, no se observan tendencias tan claras, por lo que fue necesario evaluarlos por separado. La familia de cationes, incluso al considerar el mismo anión, no muestra una diferencia definitiva en viscosidad entre una familia y otra, a diferencia de lo observado con la solubilidad.

Ya con los parámetros obtenidos, se realiza el cálculo de la viscosidad a 313.15 K y presión atmosférica. Los resultados están disponibles en el Anexo 7.3. Sin considerar la adición de otro componente, se observan ciertas tendencias que señalan cuáles compuestos podrían ser más favorables para el proceso. Se aprecia que los compuestos con aniones [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup>, [SCN]<sup>-</sup> y [tfo]<sup>-</sup> presentan las menores viscosidades. Como se mencionó en el capítulo anterior, es necesario analizar tanto las cadenas de menor longitud, dado que son menos viscosas, como las más largas, para una mejor solubilidad. Dados los antecedentes obtenidos, se eligen las familias con un largo de cadena de 4 carbonos para el análisis completo de las propiedades. También es importante mencionar que la mayoría de las mezclas con cadenas de 4 carbonos cuentan con información experimental en la literatura, lo que facilita los cálculos. Aunque preferiblemente se considerarían también compuestos con cadenas de 2 carbonos, la dificultad para encontrar datos experimentales solo permite considerarlos en algunos casos particulares.

En el Anexo 7.4 se muestran los valores de las constantes de Henry y las viscosidades a 313.15 K para los ILs. En los casos en los que no se disponen de datos de solubilidad y viscosidad, se consideran iguales a las propiedades del [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> con el anión correspondiente. . La Figura 5.4

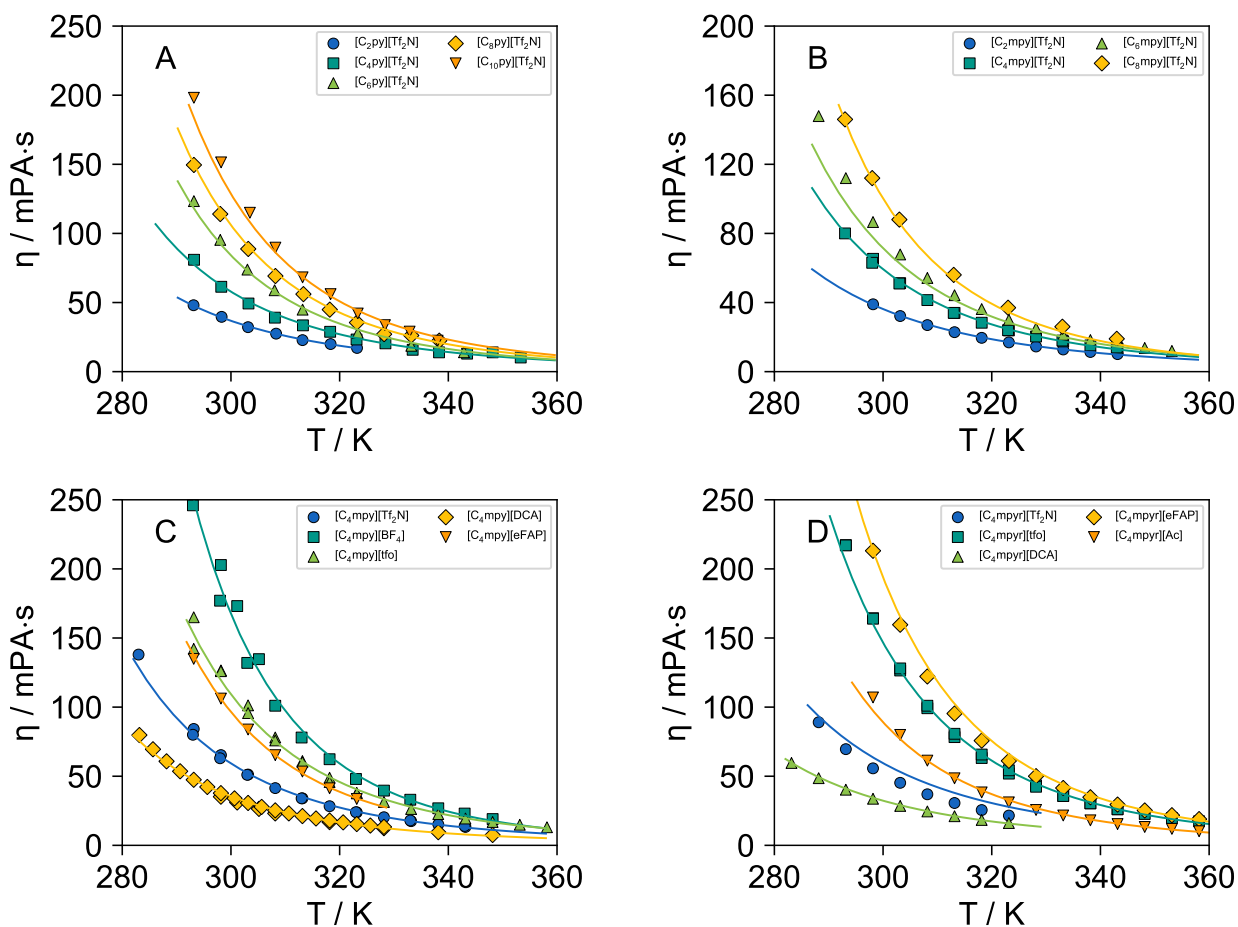


FIGURA 5.3: Viscosidades cinemática a presión atmosférica para: A) la familia de los ILs de piridinio  $[C_n\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , B) la familia de los ILs de metil-piridinio  $[C_n\text{mpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , C) la familia de los ILs  $[C_4\text{mpy}]^+$  con los diferentes aniones, y D) para la familia de los ILs  $[C_4\text{mppy}]^+$  con diferentes aniones. Línea predicción del modelo ePC-SAFT+FVT. Datos experimentales especificados en Anexo 7.2.

muestra de forma gráfica los resultados obtenidos en un plano con la constante de Henry en un eje y la viscosidad en el otro. El cuadrante 3, que engloba las mejores solubilidades y las menores viscosidades, corresponde a la selección de las mezclas más ideales para el trabajo. Sin embargo, surge la pregunta de cómo definir las líneas que indicarán los límites de los cuadrantes. Como se menciona, se comparan con los líquidos de imidazolio  $[C_4mim]^+$ . La constante de Henry a 313.15 K oscila entre 45-51 bar [166]. Por lo tanto, para el problema en cuestión, seleccionar una constante menor a 50 se consideraría bueno. Además, la viscosidad del compuesto a 313.15K es de 28 cp [167]. Por lo tanto, aunque una viscosidad de 30 cp sería ideal, tras revisar los resultados obtenidos, se observa que muy pocas mezclas cumplen con este criterio. Por lo tanto, se considerará que 50 cp es un número más adecuado para la selección. Las mezclas que cumplan con ambas características se considerarán idóneas para pasar al siguiente análisis.

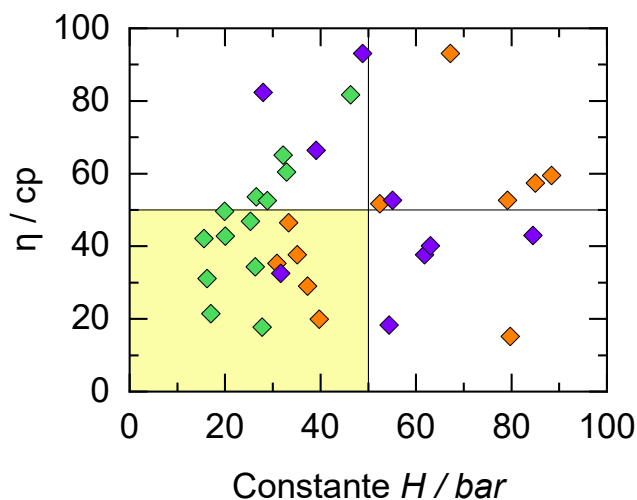


FIGURA 5.4: Representación gráfica de los ILs a partir de sus propiedades físicas de viscosidad y constantes de Henry. Los ( $\square$ ) morados representan líquidos de la familia  $[C_npy]^+$ , Los ( $\square$ ) verdes representan líquidos de la familia  $[C_nmpy]^+$  y los ( $\square$ ) naranjas representan líquidos de la familia  $[C_nmpyr]^+$ .

Los ILs que cumplen con ambos de estos requisitos son  $[C_npy][Tf_2N]$  para  $n = 2, 4, 6$  y  $8$ ;  $[C_4py][DCA]$ ;  $[C_4py][eFAP]$ ;  $[C_nmpy][Tf_2N]$  para  $n = 4, 6, 8$ ;  $[C_4mpy][DCA]$ ;  $[C_4mpy][eFAP]$ ;  $[C_4mpy][tfo]$ ;  $[C_4mpy][C_1SO_4]$ ;  $[C_4mpy][Cl]$ ;  $[C_4mpyr][Tf_2N]$ ;  $[C_4mpyr][BF_4]$  y  $[C_4mpyr][DCA]$ . Las mezclas con el anión  $[DCA]^-$  se agregaron a esta lista a pesar de no cumplir los criterios tan estrictamente, debido a que presentan una viscosidad muy baja, de hecho, una de las más bajas observadas en los resultados por lo que es interesante considerarlas.

Después de seleccionar las mezclas, se procede a evaluar el impacto de la adición de  $CO_2$  al IL.

La viscosidad experimenta cambios notables al incorporar este nuevo componente, ya que la absorción de  $\text{CO}_2$  altera la composición de la mezcla, requiriendo el recálculo continuo de sus propiedades a medida que avanza el proceso de absorción. Para abordar esta situación, se sigue la estrategia propuesta por Shen *et al.* [28], que considera al  $\text{CO}_2$  como un nuevo componente en la mezcla. El primer paso consiste en obtener los parámetros del  $\text{CO}_2$ , utilizando datos moleculares de la literatura y optimizando los parámetros FVT con datos experimentales de viscosidad. En este proceso, se incorpora la contribución del gas diluido en el modelo, a diferencia del IL. Los valores de los parámetros obtenidos y los valores críticos del  $\text{CO}_2$  utilizados se detallan en el Anexo 7.5. A continuación, se presentan los resultados del modelado en la Figura 5.5.

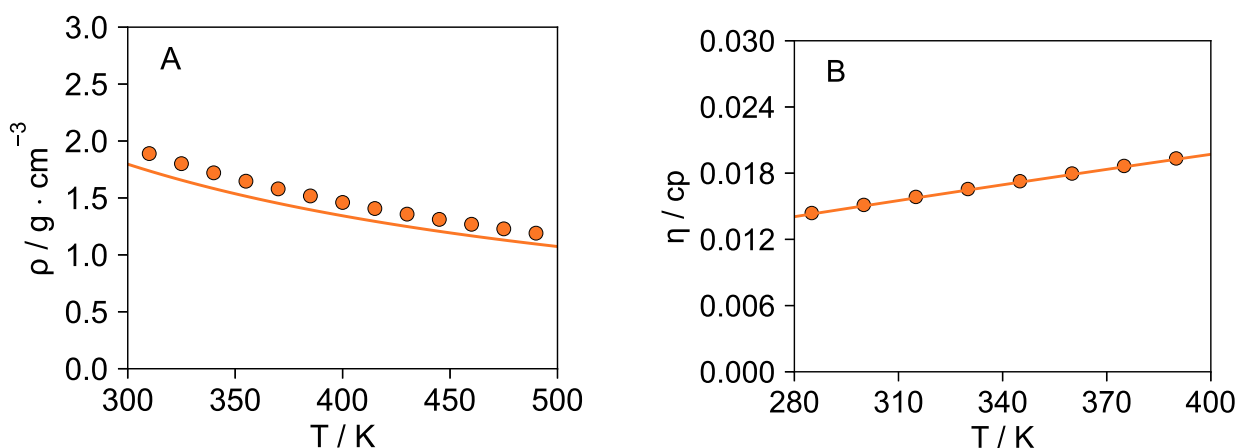


FIGURA 5.5: A) Densidad del  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica, B) Viscosidad del  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica. Línea resultados ePC-SAFT + FVT y puntos experimentales extraídos del NIST [168].

Con los parámetros establecidos y la selección de los líquidos, se realiza el cálculo de viscosidades a la temperatura y presión del proceso, considerando tres concentraciones molares de  $\text{CO}_2$  absorbido. Los resultados se presentan en la Tabla 5.6, donde se observa claramente, en primer lugar, que al aumentar la concentración de gas en el líquido se produce un incremento significativo en los valores de viscosidad. En segundo lugar, se evidencia que el aumento en la longitud de la cadena alifática resulta en un incremento considerable de la viscosidad final al agregar este gas, lo que lleva a descartar los ILs de 6 a 8 carbonos en la cadena de la selección. Al analizar estos resultados, se destaca que los compuestos con aniones  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{DCA}]^-$  y  $[\text{Ac}]^-$  muestran las viscosidades más bajas, manteniéndose en niveles bajos al agregar gas. El inconveniente con los compuestos que contienen  $[\text{tfo}]^-$  y  $[\text{eFAP}]^-$  radica en que al incorporar el gas se produce un aumento muy abrupto en los valores de viscosidad, casi duplicando el valor para cada caso, condición no deseable para el proceso. Para la comparación final se calcula también el límite de solubilidad (L.S.) de los ILs con el gas en las condiciones estudiadas y la viscosidad en el L.S., para verificar que se encuentran en una zona factible de solubilidad.

Entre todos los ILs seleccionados, destacan  $[\text{C}_n\text{py}][\text{Tf}_2\text{N}]$  con  $n = 2, 4$ ;  $[\text{C}_n\text{mpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  con  $n = 2, 4$ ;  $[\text{C}_n\text{mpyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , con  $n = 3, 4$ ;  $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{DCA}]$ ;  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{DCA}]$  y  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Ac}]$ , como una

TABLA 5.6: Viscosidades ILs (mPa·s) a 313.15 K y presión atmosférica a diferentes concentraciones molares absorbidas de CO<sub>2</sub> ( $x_{\text{CO}_2}$ ), considerando el modelo ePC-SAFT + FVT.

IL	$x_{\text{CO}_2} = 0.01$	$x_{\text{CO}_2} = 0.02$	$x_{\text{CO}_2} = 0.03$	L.S.	Visc./L.S.
[C <sub>2</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	29.42	42.80	-	0.0231	47.91
[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	42.81	62.24	-	0.0244	72.96
[C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	59.98	92.18	-	0.0255	115.00
[C <sub>8</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	90.12	166.80	-	0.0264	241.92
[C <sub>2</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	30.45	45.89	-	0.0263	58.95
[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	56.89	106.96	194.97	0.0312	209.13
[C <sub>6</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	73.38	151.05	299.63	0.0389	535.92
[C <sub>4</sub> mpy][tfo]	84.05	137.33	-	0.0274	193.28
[C <sub>4</sub> mpy]DCA	34.82	-	-	0.0197	63.89
[C <sub>4</sub> mpy][eFAP]	99.54	218.18	450.76	0.0331	558.83
[C <sub>3</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	26.62	33.78	42.37	0.0303	42.65
[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	39.84	48.60	58.83	0.0303	59.16
[C <sub>4</sub> mpyr][DCA]	29.88	-	-	0.0186	45.02
[C <sub>4</sub> mpyr][Ac]	62.96	-	-	0.0155	79.31

L.S.= Límite de solubilidad y Visc./L.S.= viscosidad en el límite de solubilidad.

selección con una solubilidad aceptable para el proceso de absorción de CO<sub>2</sub>, en comparación con los imidazolios, y además presentan viscosidades relativamente bajas tanto en estado puro como al añadir gas al líquido. Según la literatura disponible, el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> se destaca por tener una alta solubilidad y una baja viscosidad al unirse a las moléculas de imidazolio. Por otro lado, en algunos casos se menciona que el [DCA]<sup>-</sup> tiene una solubilidad relativamente baja; sin embargo, en comparación con el resto de compuestos, su solubilidad no es notablemente baja, especialmente considerando que exhibe una de las mejores viscosidades observadas en los resultados.

A pesar de contar con una lista preliminar, es fundamental evaluar otros factores para la selección de ILs para el proceso de absorción de CO<sub>2</sub>. Dada la presencia de gases e impurezas en los gases de escape, la selectividad del CO<sub>2</sub> en los ILs se vuelve relevante en esta técnica de captura de carbono. Según Zhang *et al.* [20], los ILs convencionales presentan una selectividad superior hacia el CO<sub>2</sub> en comparación con otros gases, atribuible al gran momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub>. Esta alta selectividad resulta significativa dado que los gases de escape son una mezcla de diferentes componentes, lo que sugiere que los ILs absorben el CO<sub>2</sub> con mayor facilidad que otros gases. Aunque la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los ILs generalmente supera a la de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, es importante optimizar la selectividad del CO<sub>2</sub> en función de la composición del gas y las condiciones operativas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que mejorar la selectividad suele implicar un aumento en el número de etapas requeridas en los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, lo que conlleva un incremento en los costos operativos y de capital [169].

El segundo problema corresponde al costo del proceso. Actualmente, los ILs no están tan disponibles comercialmente en la misma medida que los solventes a base de aminas que se utilizan convencionalmente en la captura de CO<sub>2</sub>. Por lo general, se emplean a escala de laboratorio, lo que está muy lejos de la escala industrial en cuanto a eficiencia, operación y costos. Los ILs son más costosos en comparación con las aminas. Aunque el precio de los ILs a gran escala (menos de \$40/kg) puede ser mucho más bajo que el precio actual a escala de laboratorio (\$1000/kg), el costo sigue siendo de 10 a 20 veces más alto que el costo de los solventes convencionales [153]. Los investigadores necesitan encontrar soluciones de síntesis simples y económicas para la captura de CO<sub>2</sub> donde el solvente objetivo sea un IL. Para utilizar ILs en el método de absorción a gran escala, se debe seleccionar un diseño de sistema apropiado y condiciones de operación óptimas.

Actualmente, se están desarrollando alternativas para reducir la viscosidad de las mezclas y aumentar su solubilidad, mejorando así las características para la absorción de CO<sub>2</sub>. En algunos casos, los ILs convencionales puros no son una opción prometedora para los procesos de captura de CO<sub>2</sub>. Como respuesta a esta limitación, se han diseñado ILs específicos o funcionalizados con la capacidad de quimisorción en lugar de fisorción. En estos ILs, se incorporan grupos funcionales, como aminas, en los ILs convencionales, lo que puede aumentar considerablemente su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> [170].

Sin embargo, la síntesis de estos compuestos es complicada, junto con la alta viscosidad que ralentiza la transferencia de masa de CO<sub>2</sub>, y el costo elevado de producción, representan los principales desafíos para utilizar ILs funcionalizados en la captura de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, Camper *et al.* [171]. concluyeron que la síntesis de ILs basados en imidazolio funcionalizados con aminas requiere varios pasos, lo que sugiere que el proceso no es económicamente viable en comparación con los procesos de absorción que emplean solventes convencionales como el MEA. Para superar estas dificultades y mejorar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, se propone la mezcla de ILs con otros compuestos apropiados, como agua y aminas. Esta estrategia permite aumentar la solubilidad gracias a la reducción de la viscosidad del IL en presencia de agua, conservando así las propiedades favorables de los ILs para la captura de CO<sub>2</sub> y superando sus desventajas inherentes, como la alta viscosidad y el costo elevado [20]. Además, una combinación de alcanoaminas como MEA y un IL puede aumentar la eficiencia energética, la tasa y la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>. Hay varios estudios de investigación en la literatura que abordan este tema desafiante, y algunas de las mezclas comunes de IL-amina incluyen MEA + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>O y MEA + [C<sub>6</sub>mim][DCA] + H<sub>2</sub>O [169].

Recientemente, ha surgido una nueva generación de ILs específicos para tareas, incluyendo super bases e ILs de aminoácidos, que muestran una capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> equimolar. En los ILs específicos super básicos, se observa que la molécula de CO<sub>2</sub> se enlaza a los átomos de nitrógeno en la parte aniónica de los ILs, lo que resalta su eficacia en la captura de carbono. Además, los ILs de aminoácidos se presentan como una opción prometedora gracias a la presencia de grupos funcionales como carboxílicos y amino, lo que amplía su potencial en la absorción de CO<sub>2</sub>. Por otra parte, los DESs emergen como una alternativa a considerar, ya que, sintetizados a partir de sales de amonio y fosfonio con diversos donantes de enlace de hidrógeno (HBDs), como la urea, ofrecen una solubilidad de CO<sub>2</sub> superior y una menor viscosidad en comparación con los ILs convencionales. Estas innovaciones prometen impulsar aún más la eficacia y la viabilidad económica

de los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, haciéndolas especialmente relevantes para compararlas con la tecnología de ILs en términos de sostenibilidad [169].

## 6. Conclusiones

La utilización de un modelo termodinámico robusto como ePC-SAFT permitió modelar propiedades termodinámicas como densidad, solubilidad y viscosidad de una amplia gama de ILs puros basados en piridinio y pirrolidinio, logrando predecir propiedades en diferentes condiciones físicas de temperatura y presión. Fue posible predecir viscosidades de mezclas de ILs/CO<sub>2</sub> en condiciones del proceso de captura de CO<sub>2</sub> bajo el modelo ePC-SAFT + FVT.

Se evaluaron diversas estrategias de modelado para los ILs utilizando el [C<sub>6</sub>py][Tf<sub>2</sub>N] de la familia de los piridinio. Se determinó que la estrategia más efectiva para la modelación de la densidad fue la disociación iónica, utilizando un modelo electrolítico sin asociación de tres parámetros moleculares. Estos resultados son comparables con los obtenidos en la literatura para otra familia de ILs.

El modelado y predicción de propiedades como solubilidad y viscosidad permitió obtener una lista acotada de mezclas que cumplieran con el requisito de alta solubilidad y baja viscosidad, propiedades necesarias para el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Entre los líquidos iónicos evaluados, [C<sub>n</sub>py][Tf<sub>2</sub>N] con n = 2, 4 ; [C<sub>n</sub>mpy][Tf<sub>2</sub>N] con n = 2, 4 ; [C<sub>n</sub>mpyr][Tf<sub>2</sub>N], con n= 3, 4 ; [C<sub>4</sub>mpy][DCA]; [C<sub>4</sub>mpyr][DCA] y [C<sub>4</sub>mpyr][Ac] destacan como una selección de ILs con una solubilidad aceptable para el proceso de absorción de CO<sub>2</sub>.

Se evaluaron varios escenarios para analizar el impacto del catión y del anión en diferentes líquidos iónicos estudiados, considerando tanto la solubilidad como la viscosidad de estos compuestos. Respecto a la solubilidad, se observó que el tipo de anión tuvo un efecto determinante, destacándose más que la longitud de la cadena en una misma familia de ILs. Se identificaron tendencias específicas para cada familia de líquidos iónicos tanto a altas como bajas presiones, sin embargo, no se observó una tendencia general aplicable a todos los cationes estudiados, lo que resaltó la necesidad de evaluar la solubilidad de manera individual para cada uno de los ILs. A diferencia de la solubilidad, la viscosidad mostró una dependencia tanto del tipo de anión como del número de carbonos en la cadena alifática. Esta característica se hizo mucho más evidente al añadir CO<sub>2</sub> a la mezcla.

Por último, el efecto de la cadena alifática en las propiedades obtenidas fue estudiado, observándose que la solubilidad del CO<sub>2</sub> aumenta al incrementar la longitud de la cadena en los casos de la familia de los piridinio, mientras que ocurre lo contrario en la familia de los pirrolidinio. Por otro lado, la viscosidad presentó un aumento significativo al incrementar la longitud de la cadena alifática para las tres familias estudiadas.

## 7. Anexos

### 7.1. Constantes de Henry ILs a 313.15K

Líquido iónico	C. de Henry	Líquido iónico	C. de Henry
[C <sub>2</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	39.7	[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	37.3
[C <sub>2</sub> py][PF <sub>6</sub> ]	90.9	[C <sub>4</sub> py][PF <sub>6</sub> ]	76.7
[C <sub>2</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	122.2	[C <sub>4</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	88.4
[C <sub>2</sub> py][tfo]	55.2	[C <sub>4</sub> py][tfo]	52.4
[C <sub>2</sub> py][DCA]	91.5	[C <sub>4</sub> py][DCA]	79.7
[C <sub>2</sub> py][SCN]	337.6	[C <sub>4</sub> py][SCN]	218.7
[C <sub>2</sub> py][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	84.8	[C <sub>4</sub> py][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	67.2
[C <sub>2</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	85.0	[C <sub>4</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	79.2
[C <sub>2</sub> py][eFAP]	33.3	[C <sub>4</sub> py][eFAP]	30.9
[C <sub>2</sub> py][Cl]	44.6	[C <sub>4</sub> py][Cl]	40.9
[C <sub>2</sub> py][Ac]	115.9	[C <sub>4</sub> py][Ac]	91.9
[C <sub>2</sub> py][Br]	164.5	[C <sub>4</sub> py][Br]	112.6
[C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	35.1	[C <sub>8</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	33.3
[C <sub>6</sub> py][PF <sub>6</sub> ]	67.0	[C <sub>8</sub> py][PF <sub>6</sub> ]	60.1
[C <sub>6</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	74.6	[C <sub>8</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	65.3
[C <sub>6</sub> py][tfo]	49.5	[C <sub>8</sub> py][tfo]	46.8
[C <sub>6</sub> py][DCA]	70.7	[C <sub>8</sub> py][DCA]	64.1
[C <sub>6</sub> py][SCN]	160.2	[C <sub>8</sub> py][SCN]	127.0
[C <sub>6</sub> py][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	69.3	[C <sub>8</sub> py][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	55.2
[C <sub>6</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	72.7	[C <sub>8</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	66.4
[C <sub>6</sub> py][eFAP]	28.9	[C <sub>8</sub> py][eFAP]	26.9
[C <sub>6</sub> py][Cl]	38.1	[C <sub>8</sub> py][Cl]	35.9
[C <sub>6</sub> py][Ac]	77.9	[C <sub>8</sub> py][Ac]	68.5
[C <sub>6</sub> py][Br]	86.4	[C <sub>8</sub> py][Br]	71.0

Líquido iónico	C. de Henry	Líquido iónico	C. de Henry
c	32.9	[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	31.0
[C <sub>2</sub> mpy][PF <sub>6</sub> ]	63.9	[C <sub>4</sub> mpy][PF <sub>6</sub> ]	53.7
[C <sub>2</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	76.0	[C <sub>4</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	60.5
[C <sub>2</sub> mpy][tfo]	45.5	[C <sub>4</sub> mpy][tfo]	37.6
[C <sub>2</sub> mpy][DCA]	67.2	[C <sub>4</sub> mpy][DCA]	51.8
[C <sub>2</sub> mpy][SCN]	164.9	[C <sub>4</sub> mpy][SCN]	127.3
[C <sub>2</sub> mpy][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	57.4	[C <sub>4</sub> mpy][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	46.9
[C <sub>2</sub> mpy][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	61.8	[C <sub>4</sub> mpy][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	52.5
[C <sub>2</sub> mpy][eFAP]	27.0	[C <sub>4</sub> mpy][eFAP]	27.6
[C <sub>2</sub> mpy][Cl]	44.1	[C <sub>4</sub> mpy][Cl]	31.1
[C <sub>2</sub> mpy][Ac]	76.3	[C <sub>4</sub> mpy][Ac]	60.4
[C <sub>2</sub> mpy][Br]	94.6	[C <sub>4</sub> mpy][Br]	81.7
[C <sub>6</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	26.3	[C <sub>8</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	20.0
[C <sub>6</sub> mpy][PF <sub>6</sub> ]	38.3	[C <sub>8</sub> mpy][PF <sub>6</sub> ]	23.2
[C <sub>6</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	39.5	[C <sub>8</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	22.1
[C <sub>6</sub> mpy][tfo]	26.1	[C <sub>8</sub> mpy][tfo]	15.5
[C <sub>6</sub> mpy][DCA]	33.0	[C <sub>8</sub> mpy][DCA]	17.7
[C <sub>6</sub> mpy][SCN]	93.3	[C <sub>8</sub> mpy][SCN]	48.2
[C <sub>6</sub> mpy][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	32.2	[C <sub>8</sub> mpy][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	18.8
[C <sub>6</sub> mpy][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	36.5	[C <sub>8</sub> mpy][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	21.9
[C <sub>6</sub> mpy][eFAP]	26.3	[C <sub>8</sub> mpy][eFAP]	23.0
[C <sub>6</sub> mpy][Cl]	20.0	[C <sub>8</sub> mpy][Cl]	11.0
[C <sub>6</sub> mpy][Ac]	39.4	[C <sub>8</sub> mpy][Ac]	21.7
[C <sub>6</sub> mpy][Br]	61.1	[C <sub>8</sub> mpy][Br]	36.7
[C <sub>2</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	31.7	[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	31.6
[C <sub>2</sub> mpyr][PF <sub>6</sub> ]	58.5	[C <sub>4</sub> mpyr][PF <sub>6</sub> ]	55.8
[C <sub>2</sub> mpyr][BF <sub>4</sub> ]	67.5	[C <sub>4</sub> mpyr][BF <sub>4</sub> ]	61.8
[C <sub>2</sub> mpyr][tfo]	40.6	[C <sub>4</sub> mpyr][tfo]	39.1
[C <sub>2</sub> mpyr][DCA]	58.2	[C <sub>4</sub> mpyr][DCA]	54.4
[C <sub>2</sub> mpyr][SCN]	149.6	[C <sub>4</sub> mpyr][SCN]	135.1
[C <sub>2</sub> mpyr][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	51.7	[C <sub>4</sub> mpyr][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	48.8
[C <sub>2</sub> mpyr][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	54.1	[C <sub>4</sub> mpyr][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	55.1
[C <sub>2</sub> mpyr][eFAP]	27.2	[C <sub>4</sub> mpyr][eFAP]	28.0
[C <sub>2</sub> mpyr][Cl]	39.6	[C <sub>4</sub> mpyr][Cl]	32.0
[C <sub>2</sub> mpyr][Ac]	68.5	[C <sub>4</sub> mpyr][Ac]	63.0
[C <sub>2</sub> mpyr][Br]	61.1	[C <sub>4</sub> mpyr][Br]	36.7

Líquido iónico	C. de Henry	Líquido iónico	C. de Henry
[C <sub>6</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	34.9	[C <sub>8</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	43.7
[C <sub>6</sub> mpyr][PF <sub>6</sub> ]	61.4	[C <sub>8</sub> mpyr][PF <sub>6</sub> ]	78.0
[C <sub>6</sub> mpyr][BF <sub>4</sub> ]	65.8	[C <sub>8</sub> mpyr][BF <sub>4</sub> ]	80.7
[C <sub>6</sub> mpyr][tfo]	41.9	[C <sub>8</sub> mpyr][tfo]	51.4
[C <sub>6</sub> mpyr][DCA]	58.0	[C <sub>8</sub> mpyr][DCA]	71.3
[C <sub>6</sub> mpyr][SCN]	152.6	[C <sub>8</sub> mpyr][SCN]	211.6
[C <sub>6</sub> mpyr][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	52.5	[C <sub>8</sub> mpyr][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	64.8
[C <sub>6</sub> mpyr][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	61.0	[C <sub>8</sub> mpyr][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	86.1
[C <sub>6</sub> mpyr][eFAP]	31.5	[C <sub>8</sub> mpyr][eFAP]	39.6
[C <sub>6</sub> mpyr][Cl]	29.4	[C <sub>8</sub> mpyr][Cl]	30.5
[C <sub>6</sub> mpyr][Ac]	67.5	[C <sub>8</sub> mpyr][Ac]	83.4
[C <sub>6</sub> mpyr][Br]	61.1	[C <sub>8</sub> mpyr][Br]	114.0

## 7.2. Parámetros FVT ILs

IL	L <sub>v</sub> [A]	α [J m <sup>3</sup> / (mol kg)]	β	ARD	Referencia
[C <sub>2</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	0.06257	378.286	0.001564	1.56E-01	[45]
[C <sub>2</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.04484	377.228	0.0027945	2.79E-01	[172-174]
[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	0.05048	397.945	0.0017889	1.79E-01	[41, 45, 175, 176]
[C <sub>4</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	0.00812	534.034	0.0021071	2.11E-01	[41, 177, 178]
[C <sub>4</sub> py][tfo]	0.03923	348.63	0.0029538	2.95E-01	[178]
[C <sub>4</sub> py][SCN]	0.02897	699.05	0.0012905	1.29E-01	[41]
[C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	0.02644	423.237	0.002049	2.05E-01	[155, 172]
[C <sub>8</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	0.02342	550.603	0.0015051	1.51E-01	[41, 155, 172, 175, 176]
[C <sub>10</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	0.02335	631.02	0.0013186	1.32E-01	[175]
[C <sub>2</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	0.08207	416.542	0.0013332	1.33E-01	[179]
[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	0.03614	543.082	0.0011866	1.19E-01	[45, 172, 179-182]
[C <sub>4</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	0.00927	490.717	0.0025322	2.53E-01	[41, 45, 172]
[C <sub>4</sub> mpy][tfo]	0.02701	502.071	0.0017996	1.80E-01	[45, 183]
[C <sub>4</sub> mpy][DCA]	0.02063	662.315	0.001404	1.40E-01	[184, 185]
[C <sub>4</sub> mpy][eFAP]	0.01716	520.318	0.0012464	1.25E-01	[45]
[C <sub>6</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	0.03083	607.894	0.0011143	1.11E-01	[172, 186, 187]
[C <sub>8</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	0.01051	765.094	0.0009786	9.79E-02	[172]
[C <sub>3</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	0.0638	319.914	0.002396	2.40E-01	[188, 189]
[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	0.16541	324.462	0.0022225	2.22E-01	[179, 182, 187, 188, 190-193]
[C <sub>4</sub> mpyr][tfo]	0.04841	377.134	0.0028637	2.86E-01	[179, 183, 190]
[C <sub>4</sub> mpyr][DCA]	0.07131	647.794	0.0012246	1.22E-01	[194, 195]
[C <sub>4</sub> mpyr][eFAP]	0.02394	544.818	0.002304	2.30E-01	[190, 196, 197]
[C <sub>4</sub> mpyr][Ac]	0.01602	531.05	0.002476	2.48E-01	[198]

$$ARD \% = (100/N_p) \times \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\eta_i^{exp} - \eta_i^{calc}}{\eta_i^{exp}} \right| \text{ donde } N_p \text{ son puntos experimentales.}$$

### 7.3. Viscosidades ILs a 313.15K y 1 bar

IL	$\eta$ [cp]	IL	$\eta$ [cp]
[C <sub>2</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	19.943	[C <sub>4</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	65.083
[C <sub>2</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	57.445	[C <sub>4</sub> mpy][tfo]	49.625
[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	28.990	[C <sub>4</sub> mpy][DCA]	17.763
[C <sub>4</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	59.505	[C <sub>4</sub> mpy][eFAP]	42.093
[C <sub>4</sub> py][tfo]	51.720	[C <sub>6</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	34.307
[C <sub>4</sub> py][SCN]	36.614	[C <sub>8</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	42.793
[C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	37.683	[C <sub>3</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	20.783
[C <sub>8</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	46.457	[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	32.517
[C <sub>10</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	55.363	[C <sub>4</sub> mpyr][tfo]	66.403
[C <sub>2</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	21.422	[C <sub>4</sub> mpyr][DCA]	18.305
[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	29.343	[C <sub>4</sub> mpyr][eFAP]	82.358
[C <sub>4</sub> mpyr][Ac]	40.146		

### 7.4. Constantes de Henry y viscosidades a 313K y 1 bar ILs

IL	C. de Henry	$\eta$ [cp]	Referencia
[C <sub>2</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	39.71	19.94	-
[C <sub>2</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	85.04	57.45	-
[C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	37.27	28.99	-
[C <sub>4</sub> py][PF <sub>6</sub> ]	76.66	109.2	[199]
[C <sub>4</sub> py][BF <sub>4</sub> ]	88.36	59.51	-
[C <sub>4</sub> py][tfo]	52.42	51.72	-
[C <sub>4</sub> py][DCA]	79.74	15.20	[200]
[C <sub>4</sub> py][SCN]	218.72	36.61	-
[C <sub>4</sub> py][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	67.20	93.11	[201]
[C <sub>4</sub> py][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	79.18	52.62	[201]
[C <sub>4</sub> py][eFAP]	30.87	35.33	[202]
[C <sub>4</sub> py][Cl]	40.88	193.44	[203]
[C <sub>4</sub> py][Ac]	91.89	155.00	[204]

IL	C. de Henry	$\eta$ [cp]	Referencia
[C <sub>4</sub> py][Br]	112.60	43.00	[205]
[C <sub>6</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	35.11	37.68	-
[C <sub>8</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	33.27	46.46	-
[C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	17.03	21.42	-
[C <sub>4</sub> mpy][PF <sub>6</sub> ]	26.54	109.2	[199]
[C <sub>4</sub> mpy][BF <sub>4</sub> ]	32.15	65.08	-
[C <sub>4</sub> mpy][tfo]	19.91	49.63	-
[C <sub>4</sub> mpy][DCA]	27.73	17.76	-
[C <sub>4</sub> mpy][SCN]	76.54	18.23	[206]
[C <sub>4</sub> mpy][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	25.28	46.87	[201]
[C <sub>4</sub> mpy][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	28.87	52.52	
[C <sub>4</sub> mpy][eFAP]	15.59	42.09	-
[C <sub>4</sub> mpy][Cl]	16.25	31.07	-
[C <sub>4</sub> mpy][Ac]	32.91	60.42	-
[C <sub>4</sub> mpy][Br]	46.29	81.66	-
[C <sub>6</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	26.31	34.31	-
[C <sub>8</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N]	20.03	42.79	-
[C <sub>4</sub> mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	31.64	32.52	-
[C <sub>4</sub> mpyr][PF <sub>6</sub> ]	55.85	132.30	[199]
[C <sub>4</sub> mpyr][BF <sub>4</sub> ]	61.76	37.66	[203]
[C <sub>4</sub> mpyr][tfo]	39.06	66.40	-
[C <sub>4</sub> mpyr][DCA]	54.36	18.31	-
[C <sub>4</sub> mpyr][SCN]	135.14	18.23	[206]
[C <sub>4</sub> mpyr][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]	48.82	93.11	[201]
[C <sub>4</sub> mpyr][C <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	55.06	52.62	[201]
[C <sub>4</sub> mpyr][eFAP]	28.00	82.36	-
[C <sub>4</sub> mpyr][Cl]	32.02	193.44	[203]
[C <sub>4</sub> mpyr][Ac]	63.05	40.15	-
[C <sub>4</sub> mpyr][Br]	84.49	43.00	-

## 7.5. Propiedades críticas y parámetros FVT del CO<sub>2</sub>

Compuesto	T <sub>c</sub> [K]	P <sub>c</sub> [bar]	V <sub>c</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	ω	Referencia
CO <sub>2</sub>	304.1	73.8	91.9	0.225	[168]

Compuesto	Lv [A]	α [J m <sup>3</sup> / (mol kg)]	β	ARD	Referencia
CO <sub>2</sub>	0.564	25.988	0.0142	2.12E-01	[168]

$$ARD\% = (100/N_p) \times \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\eta_i^{exp} - \eta_i^{calc}}{\eta_i^{exp}} \right| \text{ donde } N_p \text{ son puntos experimentales.}$$

## Bibliografía

- <sup>1</sup>G. I. de Expertos sobre el Cambio Climático, "Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático", 1-157 (2014).
- <sup>2</sup>G. I. de Expertos sobre el Cambio Climático, "Resumen para responsables de políticas. En: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", 1-40 (2021).
- <sup>3</sup>W. Faisal Elmobarak, F. Almomani, M. Tawalbeh, A. Al-Othman, R. Martis y K. Rasool, "Current status of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Development and progress", *Fuel* **344**, 128102 (2023).
- <sup>4</sup>S. Fawzy, A. Osman, W. Doran y D. Rooney, "Strategies for mitigation of climate change: a review", *Environmental Chemistry Letters* **18**, 10. 1007/s10311-020-01059-w (2020).
- <sup>5</sup>E. Torralba-Calleja, J. Skinner y D. Gutierrez Tauste, "CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods", *Journal of Chemistry* **2013**, 10. 1155/2013/473584 (2013).
- <sup>6</sup>L. Faramarzi, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, K. Thomsen y E. H. Stenby, "Absorber Model for CO<sub>2</sub> Capture by Monoethanolamine", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 3751-3759 (2010).
- <sup>7</sup>P. Huttenhuis, N. Agrawal, E. Solbraa y G. Versteeg, "The solubility of carbon dioxide in aqueous N-methyldiethanolamine solutions", *Fluid Phase Equilibria* **264**, 99-112 (2008).
- <sup>8</sup>J. I. Lee, F. D. Otto y A. E. Mather, "Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **17**, 465-468 (1972), eprint: <https://doi.org/10.1021/je60055a015>.
- <sup>9</sup>A. A. Olajire, "CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review", *Energy* **35**, 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies, 2610-2628 (2010).
- <sup>10</sup>N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah y P. Fennell, "An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies", *Energy Environ. Sci.* **3**, 1645-1669 (2010).
- <sup>11</sup>C. Shen, C. A. Grande, P. Li, J. Yu y A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on activated carbon beads", *Chemical Engineering Journal* **160**, 398-407 (2010).
- <sup>12</sup>S. Cavenati, C. A. Grande y A. E. Rodrigues, "Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **49**, 1095-1101 (2004).

- <sup>13</sup>L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *Journal of Membrane Science* **62**, 165-185 (1991).
- <sup>14</sup>X. Gui, Z. Tang y W. Fei, "CO<sub>2</sub> Capture with Physical Solvent Dimethyl Carbonate at High Pressures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 3736-3741 (2010), eprint: <https://doi.org/10.1021/je1002708>.
- <sup>15</sup>L. H. Ngu, "Carbon Capture Technologies", *Encyclopedia of Sustainable Technologies (Second Edition)*, ed. por M. A. Abraham, Second Edition (Elsevier, Oxford, 2024), 358-377.
- <sup>16</sup>T. N. Borhani y M. Wang, "Role of solvents in CO<sub>2</sub> capture processes: The review of selection and design methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **114**, 109299 (2019).
- <sup>17</sup>U. Khan, C. C. Ogbaga, O.-A. O. Abiodun, A. A. Adeleke, P. P. Ikubanni, P. U. Okoye y J. A. Okolie, "Assessing absorption-based CO<sub>2</sub> capture: Research progress and techno-economic assessment overview", *Carbon Capture Science & Technology* **8**, 100125 (2023).
- <sup>18</sup>F. Karadas, M. Atilhan y S. Aparicio, "Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO<sub>2</sub> Capture and Natural Gas Sweetening", *Energy & Fuels* **24**, 5817-5828 (2010).
- <sup>19</sup>J. F. Brennecke y B. E. Gurkan, "Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture and Emission Reduction", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3459-3464 (2010).
- <sup>20</sup>X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang e Y. Huang, "Carbon capture with ionic liquids: overview and progress", *Energy Environ. Sci.* **5**, 6668-6681 (2012).
- <sup>21</sup>"Introduction: Ionic Liquids", *Chemical Reviews* **117**, PMID: 28535681, 6633-6635 (2017), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>.
- <sup>22</sup>R. Ludwig y U. Kragl, "Do We Understand the Volatility of Ionic Liquids?", *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 6582-6584 (2007), eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200702157>.
- <sup>23</sup>P. C. Carter, "Consistencia Termodinámica de Datos de Solubilidad de Gases en Líquidos Iónicos", (2023).
- <sup>24</sup>J. O. Valderrama y R. A. Campusano, "Melting properties of molten salts and ionic liquids. Chemical homology, correlation, and prediction", *Comptes Rendus Chimie* **19**, 654-664 (2016).
- <sup>25</sup>Z. Lei, C. Dai y B. Chen, "Gas Solubility in Ionic Liquids", *Chemical Reviews* **114**, PMID: 24195614, 1289-1326 (2014), eprint: <https://doi.org/10.1021/cr300497a>.
- <sup>26</sup>A. Carmichael y K. Seddon, "Polarity study of some 1alkyl3methylimidazolium ambienttemperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red", *Journal of Physical Organic Chemistry* **13**, 591 -595 (2000).
- <sup>27</sup>R. Hagiwara e Y. Ito, "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", *Journal of Fluorine Chemistry* **105**, 221-227 (2000).
- <sup>28</sup>G. Shen, C. Held, J.-P. Mikkola, X. Lu y X. Ji, "Modeling the Viscosity of Ionic Liquids with the Electrolyte Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 20258-20268 (2014).
- <sup>29</sup>N. Gao, Y. Yang, Z. Wang, X. Guo, S. Jiang, J. Li, Y. Hu, Z. Liu y C. Xu, "Viscosity of Ionic Liquids: Theories and Models", *Chemical Reviews* **124**, PMID: 38156796, 27-123 (2024), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00339>.
- <sup>30</sup>K. Paduszyński, "Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquids Properties. 2. Viscosity", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **58**, 17049-17066 (2019), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03150>.

- <sup>31</sup>P. Castillo y M. Alicia, "Absorption of carbon dioxide in ionic liquids and their mixtures", (2014).
- <sup>32</sup>I. Liñares Domínguez, "Síntese de líquidos iónicos ea súa utilización como absorbentes na captura de co<sub>2</sub>", (2016).
- <sup>33</sup>J. Huddleston, A. Visser, W. Reichert, H. Willauer, G. Broker y R. Rogers, "Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation", *Green Chemistry - GREEN CHEM* **3**, 156-164 (2001).
- <sup>34</sup>L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter y T. Welton, "Molecular states of water in room temperature ionic liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5192-5200 (2001).
- <sup>35</sup>M. P. Gimeno, M. del Carmen Mayoral Gastón y J. M. A. Gimeno, *Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión*, 2013.
- <sup>36</sup>M. Hasib-ur Rahman, M. Sij y F. Larachi, "Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture - Development and Progress", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **49**, 313-322 (2010).
- <sup>37</sup>K. Ghandi, "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications", *Green and Sustainable Chemistry* **4**, 44-53 (2014).
- <sup>38</sup>M. Iglesias, R. Gonzalez-Olmos, I. Cota y F. Medina, "Brønsted ionic liquids: Study of physicochemical properties and catalytic activity in aldol condensations", *Chemical Engineering Journal* **162**, 802-808 (2010).
- <sup>39</sup>C. M. Gordon, M. J. Muldoon, M. Wagner, C. Hilgers, J. H. Davis Jr. y P. Wasserscheid, "Synthesis and Purification", *Ionic Liquids in Synthesis* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007) cap. 2, 7-55, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527621194.ch2>.
- <sup>40</sup>J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton y R. A. Mantz, "Physicochemical Properties", *Ionic Liquids in Synthesis* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007) cap. 3, 57-174, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527621194.ch3>.
- <sup>41</sup>D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu y N. Nie, "A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **37**, 47-68 (2014).
- <sup>42</sup>C. Chiappe, L. Neri y D. Pieraccini, "Application of hydrophilic ionic liquids as co-solvents in chloroperoxidase catalyzed oxidations", *Tetrahedron Letters* **47**, 5089-5093 (2006).
- <sup>43</sup>S. Handy, "Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties", *Current Organic Chemistry* **9**, 959-988 (2005).
- <sup>44</sup>N. A. Noorhisham, D. Amri, A. H. Mohamed, N. Yahaya, N. M. Ahmad, S. Mohamad, S. Kamaruzaman y H. Osman, "Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review", *Journal of Molecular Liquids* **326**, 115340 (2021).
- <sup>45</sup>B. Bittner, R. J. Wrobel y E. Milchert, "Physical properties of pyridinium ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **55**, 159-165 (2012).
- <sup>46</sup>M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano y D. Lemordant, "Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids", *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, PMID: 18826270, 13335-13343 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp805992b>.
- <sup>47</sup>L. M. McGrath y J. F. Rohan, "Pyrrolidinium Containing Ionic Liquid Electrolytes for Li-Based Batteries", *Molecules* **25**, 10.3390/molecules25246002 (2020).

- <sup>48</sup>F. Hernández-Fernández, A. de los Ríos, P. Licence y G. Stephens, "Exploring ionic liquids based on pyrrolidinium and imidazolium cations with low toxicity towards *Escherichia coli* for designing sustainable bioprocesses", *Journal of Biotechnology* **360**, 192-197 (2022).
- <sup>49</sup>X. Ji, C. Held y G. Sadowski, "Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT", *Fluid Phase Equilibria* **335**, 64-73 (2012).
- <sup>50</sup>P. Verdia Barbara, "Diseño y síntesis de líquidos iónicos para aplicaciones específicas", (2012).
- <sup>51</sup>H. Segura, D. Seiltgens, A. Mejía, F. Llovel y L. F. Vega, "An accurate direct technique for parameterizing cubic equations of state: Part I. Determining the cohesion temperature function in the low-temperature range", *Fluid Phase Equilibria* **265**, 66-83 (2008).
- <sup>52</sup>H. Segura, D. Seiltgens, A. Mejía, F. Llovel y L. F. Vega, "An accurate direct technique for parameterizing cubic equations of state: Part II. Specializing models for predicting vapor pressures and phase densities", *Fluid Phase Equilibria* **265**, 155-172 (2008).
- <sup>53</sup>A. Mejía, H. Segura, L. F. Vega y J. Wisniak, "Simultaneous prediction of interfacial tension and phase equilibria in binary mixtures", *Fluid Phase Equilibria* **227**, 225-238 (2005).
- <sup>54</sup>R. Span, *Multiparameter Equations of State* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000).
- <sup>55</sup>R Span y W Wagner, "Equations of state for technical applications. I. Simultaneously optimized functional forms for nonpolar and polar fluids", *International Journal of Thermophysics* **24**, 1-39 (2003).
- <sup>56</sup>R Span y W Wagner, "Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids", *International Journal of Thermophysics* **24**, 41-109 (2003).
- <sup>57</sup>R Span y W Wagner, "Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids", *International Journal of Thermophysics* **24**, 111-162 (2003).
- <sup>58</sup>E. W. Lemmon y R. Span, "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **51**, 785-850 (2006).
- <sup>59</sup>E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello y D. G. Friend, "Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **29**, 331-385 (2000).
- <sup>60</sup>E. W. Lemmon y R. T. Jacobsen, "Equations of State for Mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **33**, 593-620 (2004).
- <sup>61</sup>W. Wagner y A. Prúß, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **31**, 387-535 (2002).
- <sup>62</sup>K. M. D. Reuck y R. J. B. Craven, *International thermodynamic tables of the fluid state-12. Methanol* (Blackwell Scientific. London, 1993).
- <sup>63</sup>G Scalabrin y P Stringari, "A Fundamental Equation of State for 2-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) in the Extended Equation of State Format", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **38**, 127-170 (2009).
- <sup>64</sup>R. Span y W. Wagner, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **25**, 1509-1596 (1996).
- <sup>65</sup>C Guder y W Wagner, "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) for Temperatures from the Melting Line to 625K and Pressures up to 150MPa", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **38**, 33-94 (2009).

- <sup>66</sup>P. Colonna, N. Nannan, A. Guardone y E. Lemmon, "Multiparameter equations of state for selected siloxanes", *Fluid Phase Equilibria* **244**, 193-211 (2006).
- <sup>67</sup>P. Colonna, N. Nannan y A. Guardone, "Multiparameter equations of state for siloxanes:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}^{1/2}]_2\text{-[O-Si-(CH}_3)_2]_{i=1,\dots,3}$ , and  $[\text{O-Si-(CH}_3)_2]_6$ ", *Fluid Phase Equilibria* **263**, 115-130 (2008).
- <sup>68</sup>J. O. Valderrama, "The State of the Cubic Equations of State", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 1603-1618 (2003).
- <sup>69</sup>H. Segura, T. Kraska, A. Mejía, J. Wisniak e I. Polishuk, "Unnoticed Pitfalls of Soave-Type Alpha Functions in Cubic Equations of State", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 5662-5673 (2003).
- <sup>70</sup>J. M. Prausnitz y F. W. Tavares, "Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations", *AIChE Journal* **50**, 739-761 (2004).
- <sup>71</sup>H. Orbey y S. I. Sandler, *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules* (Cambridge University Press, 1998).
- <sup>72</sup>J. A. Barker y D. Henderson, "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential", *The Journal of Chemical Physics* **47**, 2856-2861 (1967).
- <sup>73</sup>J. K. Johnson, J. A. Zollweg y K. E. Gubbins, "The Lennard-Jones equation of state revisited", *Molecular Physics* **78**, 591-618 (1993).
- <sup>74</sup>J. Kolafa e I. Nezbeda, "The Lennard-Jones fluid: an accurate analytic and theoretically-based equation of state", *Fluid Phase Equilibria* **100**, 1-34 (1994).
- <sup>75</sup>N. F. Carnahan y K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", *The Journal of Chemical Physics* **51**, 635-636 (1969).
- <sup>76</sup>R. W. Zwanzig, "High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases", *The Journal of Chemical Physics* **22**, 1420-1426 (1954).
- <sup>77</sup>J. Vera y J. Prausnitz, "Generalized van der Waals theory for dense fluids", *The Chemical Engineering Journal* **3**, 1-13 (1972).
- <sup>78</sup>I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions* (North-Holland: Amsterdam, 1957).
- <sup>79</sup>S. Beret y J. M. Prausnitz, "Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules", *AIChE Journal* **21**, 1123-1132 (1975).
- <sup>80</sup>M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics", *Journal of Statistical Physics* **35**, 19-34 (1984).
- <sup>81</sup>M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics* **35**, 35-47 (1984).
- <sup>82</sup>M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization", *Journal of Statistical Physics* **42**, 477-492 (1986).
- <sup>83</sup>M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites", *Journal of Statistical Physics* **42**, 459-476 (1986).
- <sup>84</sup>W. G. Chapman, G. Jackson y K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids", *Molecular Physics* **65**, 1057-1079 (1988).
- <sup>85</sup>W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, "New reference equation of state for associating liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 1709-1721 (1990).
- <sup>86</sup>S. H. Huang y M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 2284-2294 (1990).

- <sup>87</sup>S. H. Huang y M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 1994-2005 (1991).
- <sup>88</sup>F. J. Blas y L. F. Vega, *The Alkali Metal Ions: Their Role for Life*, ed. por A. Sigel, H. Sigel y R. K. O. Sigel, vol. 16, *Metal Ions in Life Sciences 1* (Springer International Publishing, Cham, 2016), 135-150.
- <sup>89</sup>F. J. Blas y L. F. Vega, "Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **37**, 660-674 (1998).
- <sup>90</sup>A. Galindo, L. Davies, A. Gil-Villegas y G. Jackson, "The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range", *Molecular Physics* **93**, 241-252 (1998).
- <sup>91</sup>A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson y A. N. Burgess, "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *The Journal of Chemical Physics* **106**, 4168-4186 (1997).
- <sup>92</sup>J. Gross y G. Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 1244-1260 (2001).
- <sup>93</sup>J. Gross y G. Sadowski, "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 5510-5515 (2002).
- <sup>94</sup>J. A. Barker y D. Henderson, "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids", *The Journal of Chemical Physics* **47**, 4714-4721 (1967).
- <sup>95</sup>T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller y G. Jackson, "Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments", *The Journal of Chemical Physics* **139**, 154504 (2013).
- <sup>96</sup>T. Lafitte, D. Bessieres, M. M. Piñeiro y J.-L. Daridon, "Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach", *The Journal of Chemical Physics* **124**, 024509 (2006).
- <sup>97</sup>T. Lafitte, M. M. Piñeiro, J.-L. Daridon y D. Bessièrès, "A Comprehensive Description of Chemical Association Effects on Second Derivative Properties of Alcohols through a SAFT-VR Approach", *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 3447-3461 (2007).
- <sup>98</sup>T. Lafitte, F. Plantier, M. M. Piñeiro, J.-L. Daridon y D. Bessièrès, "Accurate Global Thermophysical Characterization of Hydrofluoroethers through a Statistical Associating Fluid Theory Variable Range Approach, Based on New Experimental High-Pressure Volumetric and Acoustic Data", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 6998-7007 (2007).
- <sup>99</sup>G. Mie, "Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper", *Annalen der Physik* **316**, 657-697 (1903).
- <sup>100</sup>E. A. Müller y K. E. Gubbins, "Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 2193-2211 (2001).
- <sup>101</sup>Y. S. Wei y R. J. Sadus, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria", *AIChE Journal* **46**, 169-196 (2000).

- <sup>102</sup>L. Cameretti, G. Sadowski y J. Mollerup, "Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 3355-3362 (2005).
- <sup>103</sup>C. Held, L. F. Cameretti y G. Sadowski, "Modeling aqueous electrolyte solutions: Part 1. Fully dissociated electrolytes", *Fluid Phase Equilibria* **270**, 87-96 (2008).
- <sup>104</sup>C. Held y G. Sadowski, "Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 2. Weak electrolytes", *Fluid Phase Equilibria* **279**, 141-148 (2009).
- <sup>105</sup>C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza y G. Sadowski, "ePC-SAFT revised", *Chemical Engineering Research and Design* **92** (2014).
- <sup>106</sup>M. C. Kroon, E. K. Karakatsani, I. G. Economou, G.-J. Witkamp y C. J. Peters, "Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State", *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, PMID: 16671743, 9262-9269 (2006), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp060300o>.
- <sup>107</sup>E. K. Karakatsani, G. M. Kontogeorgis e I. G. Economou, "Evaluation of the Truncated Perturbed Chain-Polar Statistical Associating Fluid Theory for Complex Mixture Fluid Phase Equilibria", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 6063-6074 (2006).
- <sup>108</sup>J. S. Andreu y L. F. Vega, "Capturing the solubility behavior of CO<sub>2</sub> in ionic liquids by a simple model", *Journal of Physical Chemistry C* **111**, Cited by: 125, 16028-16034 (2007).
- <sup>109</sup>X. Ji y H. Adidharma, "Thermodynamic modeling of ionic liquid density with heterosegmented statistical associating fluid theory", *Chemical Engineering Science* **64**, Cited by: 65; All Open Access, Green Open Access, 1985-1992 (2009).
- <sup>110</sup>K. Padiuszyński, J. Chiyen, D. Ramjugernath, T. M. Letcher y U. Domańska, "Liquid-liquid phase equilibrium of (piperidinium-based ionic liquid+an alcohol) binary systems and modelling with NRHB and PCP-SAFT", *Fluid Phase Equilibria* **305**, Cited by: 67, 43-52 (2011).
- <sup>111</sup>E. Cea-Klapp, I. Polishuk, R. I. Canales, H. Quinteros-Lama y J. M. Garrido, "Estimation of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in Systems of Deep Eutectic Solvents by PC-SAFT EoS", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **59**, 22292-22300 (2020), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05109>.
- <sup>112</sup>L. F. Zubeir, C. Held, G. Sadowski y M. C. Kroon, "PC-SAFT Modeling of CO<sub>2</sub> Solubilities in Deep Eutectic Solvents", *The Journal of Physical Chemistry B* **120**, 2300-2310 (2016).
- <sup>113</sup>E. K. Karakatsani, I. G. Economou, M. C. Kroon, M. D. Bermejo, C. J. Peters y G.-J. Witkamp, "Equation of state modeling of the phase equilibria of ionic liquid mixtures at low and high pressure", *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, Cited by: 42, 6160-6168 (2008).
- <sup>114</sup>F. Llovel, O. Vilaseca, N. Jung y L. Vega, "Water+1-alkanol systems: Modeling the phase, interface and viscosity properties", *Fluid Phase Equilibria* **360**, 367-378 (2013).
- <sup>115</sup>X. Ji y H. Adidharma, "Thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquid with heterosegmented statistical associating fluid theory", *Fluid Phase Equilibria* **293**, Cited by: 65; All Open Access, Green Open Access, 141-150 (2010).
- <sup>116</sup>M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics* **35**, 35-47 (1984).
- <sup>117</sup>M. S. Wertheim, "Fluids of dimerizing hard spheres, and fluid mixtures of hard spheres and dispheres", *The Journal of Chemical Physics* **85**, 2929-2936 (1986).
- <sup>118</sup>T. Boublík, "Hard-sphere equation of state", *The Journal of chemical physics* **53**, 471-472 (1970).

- <sup>119</sup>G. Mansoori, N. F. Carnahan, K. Starling y T. Leland Jr, "Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres", *The Journal of Chemical Physics* **54**, 1523-1525 (1971).
- <sup>120</sup>G. Jackson, W. G. Chapman y K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids Spherical molecules with multiple bonding sites", *Molecular Physics* **65**, 1-31 (1988).
- <sup>121</sup>M. Bülow, M. Ascani y C. Held, "ePC-SAFT advanced - Part I: Physical Meaning of Including a concentration-dependent dielectric constant in the Born term and in the Debye-Hückel theory", *Fluid Phase Equilibria* **535**, 112967 (2021).
- <sup>122</sup>M. Bülow, X. Ji y C. Held, "Incorporating a concentration-dependent dielectric constant into ePC-SAFT. An application to binary mixtures containing ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* **492**, 26-33 (2019).
- <sup>123</sup>M. Bülow, M. Ascani y C. Held, "ePC-SAFT advanced - Part II: Application to Salt Solubility in Ionic and Organic Solvents and the Impact of Ion Pairing", *Fluid Phase Equilibria* **537**, 112989 (2021).
- <sup>124</sup>A. Abbott, "Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids", *Chemp-hyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **5**, 1242-6 (2004).
- <sup>125</sup>F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath y D. Richon, "Development of a group contribution method for determination of viscosity of ionic liquids at atmospheric pressure", *Chemical Engineering Science* **80**, 326-333 (2012).
- <sup>126</sup>R. L. Gardas y J. A. Coutinho, "A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* **266**, 195-201 (2008).
- <sup>127</sup>I. Polishuk, "Modeling of Viscosities in Extended Pressure Range Using SAFT + Cubic EoS and Modified Yarranton-Satyro Correlation", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 13527-13537 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie3021208>.
- <sup>128</sup>J. de Riva, V. R. Ferro, L. del Olmo, E. Ruiz, R. Lopez y J. Palomar, "Statistical Refinement and Fitting of Experimental Viscosity-to-Temperature Data in Ionic Liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 10475-10484 (2014), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie5014426>.
- <sup>129</sup>F. Llovell y L. F. Vega, "Assessing Ionic Liquids Experimental Data Using Molecular Modeling: [Cnmim][BF4] Case Study", *Journal of Chemical & Engineering Data* **59**, 3220-3231 (2014), eprint: <https://doi.org/10.1021/je5002472>.
- <sup>130</sup>M. M.-o. A. Allal y C. Boned, "A New Free Volume Model for Dynamic Viscosity and Density of Dense Fluids Versus Pressure and Temperature", *Physics and Chemistry of Liquids* **39**, 1-30 (2001), eprint: <https://doi.org/10.1080/00319100108030323>.
- <sup>131</sup>T. C. Horng, M. Ajlan, L. L. Lee, K. E. Starling y M. Ajlan, "Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **27**, 671-679 (1988).
- <sup>132</sup>A. Allal, C. Boned y A. Baylaucq, "Free-volume viscosity model for fluids in the dense and gaseous states", *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **64**, 10 (2001).
- <sup>133</sup>F. Llovell, R. M. Marcos y L. F. Vega, "Free-volume theory coupled with soft-SAFT for viscosity calculations: Comparison with molecular simulation and experimental data", *Journal of Physical Chemistry B* **117**, 8159-8171 (2013).
- <sup>134</sup>F. Llovell, R. M. Marcos y L. F. Vega, "Transport properties of mixtures by the soft-SAFT + Free-volume theory: Application to mixtures of n-alkanes and hydrofluorocarbons", *Journal of Physical Chemistry B* **117**, 5195-5205 (2013).

- <sup>135</sup>I. Polishuk y A. Yitzhak, "Modeling viscosities of pure compounds and their binary mixtures using the modified yarranton-satyro correlation and free volume theory coupled with SAFT+Cubic EoS", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **53**, 959-971 (2014).
- <sup>136</sup>S. P. Tan, H. Adidharma, B. F. Towler y M. Radosz, "Friction Theory Coupled with Statistical Associating Fluid Theory for Estimating the Viscosity of n-Alkane Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 2116-2122 (2006), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie051110n>.
- <sup>137</sup>S. P. Tan, H. Adidharma, B. F. Towler y M. Radosz, "Friction Theory and Free-Volume Theory Coupled with Statistical Associating Fluid Theory for Estimating the Viscosity of Pure n-Alkanes", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 8409-8418 (2005), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie050723x>.
- <sup>138</sup>W. A. Burgess, D. Tapriyal, I. K. Gamwo, B. D. Morreale, M. A. McHugh y R. M. Enick, "Viscosity Models Based on the Free Volume and Frictional Theories for Systems at Pressures to 276 MPa and Temperatures to 533 K", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 16721-16733 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie301727k>.
- <sup>139</sup>Y. Khoshnamvand y M. Assareh, "Viscosity Prediction for Petroleum Fluids Using Free Volume Theory and PC-SAFT", *International Journal of Thermophysics* **39**, 10.1007/s10765-018-2377-0 (2018).
- <sup>140</sup>J. Gross y J. Vrabec, "An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules", *AIChE Journal* **52**, 1194-1204 (2006), eprint: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.10683>.
- <sup>141</sup>M. Kleiner y J. Gross, "An equation of state contribution for polar components: Polarizable dipoles", *AIChE Journal* **52**, 1951-1961 (2006), eprint: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.10791>.
- <sup>142</sup>J. Vrabec y J. Gross, "Vapor-Liquid Equilibria Simulation and an Equation of State Contribution for Dipole-Quadrupole Interactions", *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, PMID: 18072758, 51-60 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp072619u>.
- <sup>143</sup>E. K. Karakatsani, I. G. Economou, M. C. Kroon, C. J. Peters y G.-J. Witkamp, "tPC-PSAFT Modeling of Gas Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids", *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 15487-15492 (2007), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp070556+>.
- <sup>144</sup>M. C. Kroon, E. K. Karakatsani, I. G. Economou, G.-J. Witkamp y C. J. Peters, "Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State", *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, PMID: 16671743, 9262-9269 (2006), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp060300o>.
- <sup>145</sup>J. S. Andreu y L. F. Vega, "Capturing the Solubility Behavior of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids by a Simple Model", *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 16028-16034 (2007), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp074353x>.
- <sup>146</sup>J. S. Andreu y L. F. Vega, "Modeling the Solubility Behavior of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and Xe in [C<sub>n</sub>-mim][Tf<sub>2</sub>N] Ionic Liquids", *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, PMID: 18989904, 15398-15406 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp807484g>.
- <sup>147</sup>S. Li e Y. Wang, "Percolation Phase Transition from Ionic Liquids to Ionic Liquid Crystals", *Scientific Reports* **9**, 10.1038/s41598-019-49493-3 (2019).
- <sup>148</sup>Y. Ji, R. Shi, Y. Wang y G. Saielli, "Effect of the Chain Length on the Structure of Ionic Liquids: from Spatial Heterogeneity to Ionic Liquid Crystals", *The Journal of Physical Chemistry B* **117**, PMID: 23305509, 1104-1109 (2013), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp310231f>.

- <sup>149</sup>A. Alvarez Fernandez y P. H. J. Kouwer, "Key Developments in Ionic Liquid Crystals", *International Journal of Molecular Sciences* **17**, 10.3390/ijms17050731 (2016).
- <sup>150</sup>C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke y E. J. Maginn, "Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?", *Journal of the American Chemical Society* **126**, PMID: 15099115, 5300-5308 (2004), eprint: <https://doi.org/10.1021/ja039615x>.
- <sup>151</sup>M. Klähn y A. Seduraman, "What Determines CO<sub>2</sub> Solubility in Ionic Liquids? A Molecular Simulation Study", *The Journal of Physical Chemistry B* **119**, PMID: 26168324, 10066-10078 (2015), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03674>.
- <sup>152</sup>Y.-F. Hu, Z.-C. Liu, C.-M. Xu y X.-M. Zhang, "The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids", *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3802-3823 (2011).
- <sup>153</sup>M. Ramdin, T. W. de Loos y T. J. Vlugt, "State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 8149-8177 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie3003705>.
- <sup>154</sup>L. Li, X. Huang, Q. Jiang, L. Xia, J. Wang y N. Ai, "New process development and process evaluation for capturing CO<sub>2</sub> in flue gas from power plants using ionic liquid [emim][Tf<sub>2</sub>N]", *Chinese Journal of Chemical Engineering* **28**, 721-732 (2020).
- <sup>155</sup>F. S. Oliveira, M. G. Freire, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo e I. M. Marrucho, "Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf<sub>2</sub>-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 4514-4520 (2010), eprint: <https://doi.org/10.1021/je100377k>.
- <sup>156</sup>X. Ji y C. Held, "Modeling the density of ionic liquids with ePC-SAFT", *Fluid Phase Equilibria* **410**, 9-22 (2016).
- <sup>157</sup>C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki y J. F. Brennecke, "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **49**, 954-964 (2004), eprint: <https://doi.org/10.1021/je034261a>.
- <sup>158</sup>R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira y J. A. P. Coutinho, "P $\rho$ T Measurements of Imidazolium-Based Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **52**, 1881-1888 (2007), eprint: <https://doi.org/10.1021/je700205n>.
- <sup>159</sup>L. I. N. Tomé, P. J. Carvalho, M. G. Freire, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, J. A. P. Coutinho y R. L. Gardas, "Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **53**, 1914-1921 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/je800316b>.
- <sup>160</sup>D. Ghaslani, Z. Eshaghi Gorji, A. Ebrahimpoor Gorji y S. Riahi, "Descriptive and predictive models for Henry's law constant of CO<sub>2</sub> in ionic liquids: A QSPR study", *Chemical Engineering Research and Design* **120**, 15-25 (2017).
- <sup>161</sup>J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn y J. F. Brennecke, "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids", *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, PMID: 16851709, 6366-6374 (2005), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp0464041>.
- <sup>162</sup>N. M. Yunus, M. A. Mutalib, Z. Man, M. A. Bustam y T. Murugesan, "Solubility of CO<sub>2</sub> in pyridinium based ionic liquids", *Chemical Engineering Journal* **189-190**, 94-100 (2012).
- <sup>163</sup>S. Kelley, L. Flores, M. Shannon, J. Bara y R. Rogers, "Understanding Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids by Exploring the Link with Liquid Clathrate Formation", *Chemistry - A European Journal* **23**, 10.1002/chem.201703117 (2017).

- <sup>164</sup>I. Iliuta, M. Hasib-ur Rahman y F. Larachi, "CO<sub>2</sub> absorption in diethanolamine/ionic liquid emulsions - Chemical kinetics and mass transfer study", *Chemical Engineering Journal* **240**, 16-23 (2014).
- <sup>165</sup>P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. M. N. B. F. Santos y J. A. P. Coutinho, "Specific Solvation Interactions of CO<sub>2</sub> on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures", *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, PMID: 19374423, 6803-6812 (2009), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp901275b>.
- <sup>166</sup>O. Yuksel-Orhan, C. S. Ume y E. Alper, "The Absorption Kinetics of CO<sub>2</sub> into Ionic Liquid—CO<sub>2</sub> Binding Organic Liquid and Hybrid Solvents", (dic. de 2017), 241-261.
- <sup>167</sup>K. R. Harris, M. Kanakubo y L. A. Woolf, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", *Journal of Chemical & Engineering Data* **52**, 1080-1085 (2007), eprint: <https://doi.org/10.1021/je700032n>.
- <sup>168</sup>E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber y M. O. McLinden, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, ed. por P. Linstrom y W. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg, MD 20899, sin año.
- <sup>169</sup>M. Aghaie, N. Rezaei y S. Zendejboudi, "A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **96**, 502-525 (2018).
- <sup>170</sup>B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider y J. F. Brennecke, "Equimolar CO<sub>2</sub> Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids", *Journal of the American Chemical Society* **132**, PMID: 20121150, 2116-2117 (2010), eprint: <https://doi.org/10.1021/ja909305t>.
- <sup>171</sup>D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin y R. D. Noble, "Room-Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO<sub>2</sub>", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**, 8496-8498 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie801002m>.
- <sup>172</sup>J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson y J. F. Brennecke, "Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **37**, Ionic Liquids, 559-568 (2005).
- <sup>173</sup>B. González, N. Calvar, E. Gómez, E. A. Macedo y Domínguez, "Synthesis and Physical Properties of 1-Ethyl 3-methylpyridinium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **53**, 1824-1828 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/je800159w>.
- <sup>174</sup>A. M. Pinto, H. Rodríguez, A. Arce y A. Soto, "Carbon dioxide absorption in the ionic liquid 1-ethylpyridinium ethylsulfate and in its mixtures with another ionic liquid", *International Journal of Greenhouse Gas Control* **18**, 296-304 (2013).
- <sup>175</sup>N. M. Yunus, M. Abdul Mutalib, Z. Man, M. A. Bustam y T. Murugesan, "Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **42**, 491-495 (2010).
- <sup>176</sup>H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu y M. Watanabe, "How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties", *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, PMID: 17004825, 19593-19600 (2006), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp064159v>.

- <sup>177</sup>B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi y F. Sadeghian, "Density and viscosity of pyridinium-based ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **41**, 323-329 (2009).
- <sup>178</sup>I. Bandrés, F. M. Royo, I. Gascón, M. Castro y C. Lafuente, "Anion Influence on Thermophysical Properties of Ionic Liquids: 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and 1-Butylpyridinium Triflate", *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, PMID: 20166693, 3601-3607 (2010), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp9120707>.
- <sup>179</sup>R. G. Seoane, S. Corderí, E. Gómez, N. Calvar, E. J. González, E. A. Macedo y Domínguez, "Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 2492-2504 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie2029255>.
- <sup>180</sup>A. Bhattacharjee, P. J. Carvalho y J. A. Coutinho, "The effect of the cation aromaticity upon the thermophysical properties of piperidinium- and pyridinium-based ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* **375**, 80-88 (2014).
- <sup>181</sup>Q.-G. Zhang, Y. Wei, S.-S. Sun, C. Wang, M. Yang, Q.-S. Liu e Y.-A. Gao, "Study on Thermodynamic Properties of Ionic Liquid N-Butyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**, 2185-2190 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/je300153f>.
- <sup>182</sup>A. S. Rodrigues, H. F. Almeida, M. G. Freire, J. A. L. da Silva, J. A. Coutinho y L. M. Santos, "The effect of n vs. iso isomerization on the thermophysical properties of aromatic and non-aromatic ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* **423**, 190-202 (2016).
- <sup>183</sup>M. Okuniewski, K. Padiuszyński y U. Domańska, "Effect of Cation Structure in Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquids: Density, Viscosity, and Aqueous Biphasic Systems Involving Carbohydrates as "Salting-Out" Agents", *Journal of Chemical & Engineering Data* **61**, 1296-1304 (2016), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00931>.
- <sup>184</sup>L. G. Sánchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma y A. B. d. Haan, "Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **54**, 2803-2812 (2009), eprint: <https://doi.org/10.1021/je800710p>.
- <sup>185</sup>I. Bandrés, B. Giner, I. Gascón, M. Castro y C. Lafuente, "Physicochemical Characterization of n-Butyl-3-methylpyridinium Dicyanamide Ionic Liquid", *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 12461-12467 (2008), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp805816x>.
- <sup>186</sup>Q.-S. Liu, P.-P. Li, U. Welz-Biermann, J. Chen y X.-X. Liu, "Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of pyridinium-based hydrophobic ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **66**, 88-94 (2013).
- <sup>187</sup>Y. Deng, P. Husson, A.-M. Delort, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme y M. F. Costa Gomes, "Influence of an Oxygen Functionalization on the Physicochemical Properties of Ionic Liquids: Density, Viscosity, and Carbon Dioxide Solubility as a Function of Temperature", *Journal of Chemical & Engineering Data* **56**, 4194-4202 (2011), eprint: <https://doi.org/10.1021/je2006743>.
- <sup>188</sup>M. Geppert-Rybczyńska, J. K. Lehmann y A. Heintz, "Physicochemical properties of two 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquids and of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with methanol or acetonitrile", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **71**, 171-181 (2014).

- <sup>189</sup>T. Makino, M. Kanakubo, T. Umecky, A. Suzuki, T. Nishida y J. Takano, "Pressure-volume-temperature-composition relations for carbon dioxide+pyrrolidinium-based ionic liquid binary systems", *Fluid Phase Equilibria* **360**, 253-259 (2013).
- <sup>190</sup>F. M. Gaciño, T. Regueira, L. Lugo, M. J. P. Comuñas y J. Fernández, "Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **56**, 4984-4999 (2011), eprint: <https://doi.org/10.1021/je200883w>.
- <sup>191</sup>H. Liu, E. Maginn, A. E. Visser, N. J. Bridges y E. B. Fox, "Thermal and Transport Properties of Six Ionic Liquids: An Experimental and Molecular Dynamics Study", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 7242-7254 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie300222a>.
- <sup>192</sup>M. Shamsipur, A. A. M. Beigi, M. Teymouri, S. M. Pourmortazavi y M. Irandoust, "Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", *Journal of Molecular Liquids* **157**, 43-50 (2010).
- <sup>193</sup>M. Vranes, S. Dozic, V. Djeric y S. Gadzuric, "Physicochemical Characterization of 1-Butyl-3-methylimidazolium and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**, 1072-1077 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/je2010837>.
- <sup>194</sup>N. Zec, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš y S. Gadžurić, "Physicochemical properties of (1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide+ $\gamma$ -butyrolactone) binary mixtures", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **91**, 327-335 (2015).
- <sup>195</sup>M. Królikowska, M. Zawadzki y M. Królikowski, "Physicochemical and thermodynamic study on aqueous solutions of dicyanamide – based ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **70**, 127-137 (2014).
- <sup>196</sup>S. I. Fletcher, F. B. Sillars, N. E. Hudson y P. J. Hall, "Physical Properties of Selected Ionic Liquids for Use as Electrolytes and Other Industrial Applications", *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 778-782 (2010), eprint: <https://doi.org/10.1021/je900405j>.
- <sup>197</sup>S. Stevanovic y M. Costa Gomes, "Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, and nitrogen in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium and trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (eFAP) ionic liquids", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **59**, 65-71 (2013).
- <sup>198</sup>H. F. D. Almeida, H. Passos, J. A. Lopes-da Silva, A. M. Fernandes, M. G. Freire y J. A. P. Coutinho, "Thermophysical Properties of Five Acetate-Based Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**, 3005-3013 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/je300487n>.
- <sup>199</sup>Y. Qiao, F. Yan, S. Xia, S. Yin y P. Ma, "Densities and Viscosities of [Bmim][PF6] and Binary Systems [Bmim][PF6] + Ethanol, [Bmim][PF6] + Benzene at Several Temperatures and Pressures: Determined by the Falling-Ball Method", *Journal of Chemical & Engineering Data* **56**, 2379-2385 (2011), eprint: <https://doi.org/10.1021/je1012444>.
- <sup>200</sup>M. Engelmann, H. Schmidt, J. Safarov, J. Nocke y E. Hassel, "Thermal properties of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide at high pressures and temperatures", *Acta Chimica Slovaca* **5**, 86-94 (2012).
- <sup>201</sup>A. Bhattacharjee, C. Varanda, M. G. Freire, S. Matted, L. M. N. B. F. Santos, I. M. Marrucho y J. A. P. Coutinho, "Density and Viscosity Data for Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Alkylsulfates + Water", *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**, 3473-3482 (2012), eprint: <https://doi.org/10.1021/je300622r>.

- <sup>202</sup>J. Safarov, F. Lesch, K. Suleymanli, A. Aliyev, A. Shahverdiyev, E. Hassel e I. Abdulagatov, "Viscosity, Density, Heat Capacity, Speed of Sound and Other Derived Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium tris(Pentafluoroethyl) Trifluorophosphate over a Wide Range of Temperature and at Atmospheric Pressure", *Journal of Chemical & Engineering Data* **62**, 3620-3631 (2017), eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00618>.
- <sup>203</sup>J. Li, H. Zhu, C. Peng y H. Liu, "Densities and viscosities for ionic liquids [BMIM][BF<sub>4</sub>] and [BMIM][Cl] and their binary mixtures at various temperatures and atmospheric pressure", *Chinese Journal of Chemical Engineering* **27**, 2994-2999 (2019).
- <sup>204</sup>J. Safarov, M. Geppert-Rybczyńska, I. Kul y E. Hassel, "Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate over a wide range of temperatures and pressures", *Fluid Phase Equilibria* **383**, 144-155 (2014).
- <sup>205</sup>P. N. Tshibangu, S. N. Ndwandwe y E. D. Dikio, "Density, Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide", *International Journal of Electrochemical Science* **6**, 2201-2213 (2011).
- <sup>206</sup>M. Tariq, J. M. Esperança, L. P. Rebelo, X. Paredes, F. J. Santos y C. A. Nieto de Castro, "Viscosity of [C<sub>4</sub>mim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [C<sub>4</sub>mim][N(CN)<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>mim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>] and [Aliquat][N(CN)<sub>2</sub>] in a wide temperature range. Measurement, correlation, and interpretation", *Journal of Molecular Liquids* **337**, 116482 (2021).