

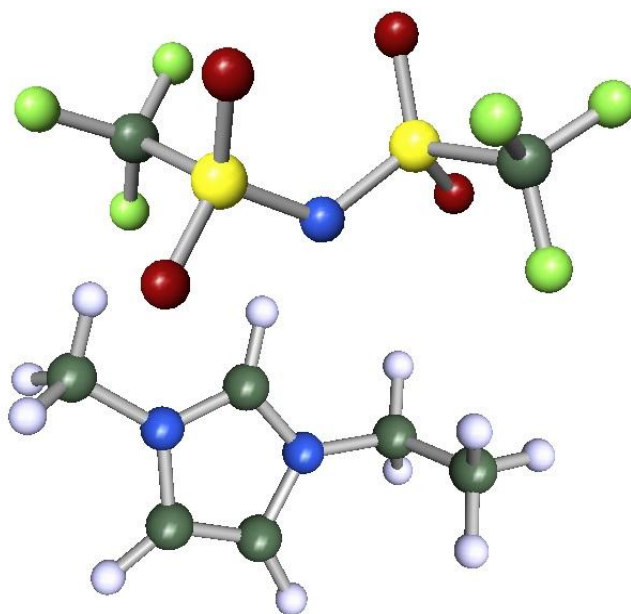


FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Sección Departamental de Ingeniería Química

**GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

Modelo semiempírico para la predicción de un set termodinámicamente consistente de propiedades del equilibrio LV de líquidos iónicos puros



FRANCISCO JAVIER BASTANTE FLORES

Madrid a 25 de mayo de 2016

RESUMEN

Este trabajo tiene por objetivo el desarrollo de una metodología para la predicción de conjuntos completos de propiedades del equilibrio LV de los líquidos iónicos (LIs) puros, para crear una base de datos que, incorporada a un simulador de procesos concreto, permita el uso de dicha herramienta en el diseño de nuevos procesos industriales basados en el uso de este tipo de compuestos.

La primera parte del trabajo consiste en una exhaustiva revisión bibliográfica sobre el estado del arte en la determinación de las propiedades del equilibrio LV de los líquidos iónicos puros, pudiéndose constatar un conjunto de notables dificultades que entorpecen el cumplimiento de este propósito. En particular destaca el tratamiento del tema por propiedades individuales, que impide utilizar directamente la información disponible en esta tarea, porque no garantiza la consistencia termodinámica del conjunto de valores para cada líquido iónico. Adicionalmente, los valores publicados están afectados por una gran variabilidad debido al empleo de métodos muy diferentes de distintos orígenes experimentales y teóricos.

La propuesta metodológica presentada en este trabajo radica en la solución de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el equilibrio LV de sustancias puras con diferentes grados de desarrollo para la dependencia de la presión de vapor con la temperatura. Los parámetros de las ecuaciones resultantes se obtienen por ajuste estadístico-matemático de todos los valores disponibles de la relación P_v vs. T para los diferentes LIs. Lo destacable de esta propuesta es que los parámetros de los modelos más simples (2 y 3 parámetros ajustables) tienen un contenido físico concreto relacionados con la dependencia de la entalpía (ΔH) y la variación de la capacidad calorífica del cambio de fase con la temperatura (ΔC_p) y se pueden estimar directamente por métodos teóricos como COSMO-RS. Este método garantiza una exactitud en la predicción de estas propiedades adecuadas para simulaciones propias de las Ingenierías Conceptual y Básica durante el diseño de los nuevos procesos. Especificar los valores de los parámetros ajustables correspondientes en el ajuste de los datos disponibles al modelo de interés facilita el cálculo y mejora la calidad de las estimaciones que se pueden hacer con el mismo. A esto contribuye también el refinado y la validación estadística de las series de datos primarios utilizados para los ajustes.

Los valores de ΔH y ΔC_p obtenidos a partir de mediciones experimentales, por el método COSMO-RS u otros métodos teóricos (una vez filtradas estadísticamente) correlacionan muy bien con descriptores moleculares de los líquidos iónicos como el número de átomos de carbono de las cadenas alquílicas del catión y el anión y sus pesos moleculares. Estas relaciones pueden servir como alternativa a la estimación de dichas propiedades o como forma de validación de las determinaciones por otras vías. En este trabajo se encontraron más de 60 correlaciones con la información calculada para más de 250 líquidos iónicos y que pueden aplicarse con una elevada fiabilidad para obtener por interpolación los valores de dichas propiedades para un número considerablemente mayor de compuestos que aún no han sido sintetizados.

Finalmente en este trabajo se aplican de forma sistemática los conceptos de homología química a la predicción de ΔH y ΔC_p de familias de LIs poco investigadas a partir de los valores de las mismas propiedades en series homólogas mejor estudiadas. Con esto se consigue un importante aumento de la capacidad de creación y gestión de la información sobre las propiedades del equilibrio LV de líquidos iónicos puros.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTADO DEL ARTE	10
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL MODELO	14
4. CASO DE ESTUDIO	17
4.1.Procedimiento de cálculo	18
4.2.Resultados	22
5. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO	30
5.1.Determinación por COSMO	31
5.2.Evolución con el peso molecular	33
5.3.Homología	38
6. CONCLUSIONES	39
7. BIBLIOGRAFÍA	40

ANEXOS

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los líquidos iónicos (LIs) han suscitado gran interés por sus excepcionales propiedades físicas. Entre ellas, por ejemplo, se encuentra su reducida presión de vapor, lo que permite utilizarlos como disolventes poco volátiles, convirtiéndolos en una excelente alternativa a los compuestos orgánicos utilizados de forma convencional en diversos tipos de procesos de la industria. Estas propiedades proceden de su estructura modular, compuesta de un catión y un anión intercambiables a conveniencia. Así, el número de posibles LIs que se pueden seleccionar es sustancialmente elevado (del orden de 10^6). Esto permite obtener las propiedades óptimas requeridas para cada aplicación específica (algunas se muestran en la Figura 1.1).

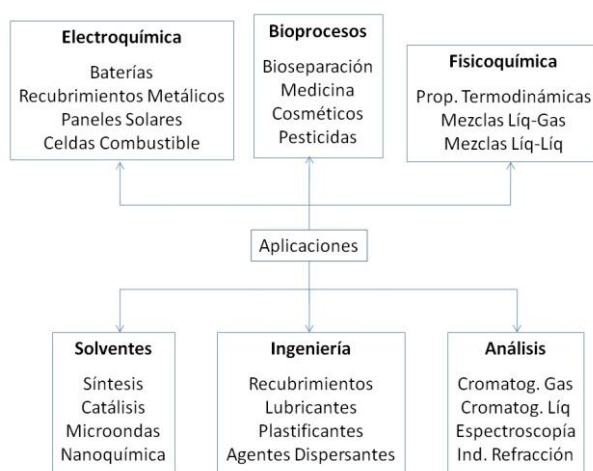


Figura 1.1. Aplicaciones de los LIs en diferentes sectores industriales (Valderrama & Rojas 2009)

Para todas las aplicaciones enumeradas en la Figura 1.1 o en cualquier otra, se debe disponer de abundante información de diferente naturaleza sobre los LIs que se pretenden utilizar, así como de un método de optimización que permita seleccionar el compuesto idóneo para la aplicación requerida. La información necesaria debe cubrir tanto las propiedades termodinámicas y cinéticas como los aspectos tecnológicos y/o económicos derivados de todos los LIs propuestos. Sin embargo, dado que este tipo de compuestos tienen un coste elevado y que los métodos que actualmente permiten obtener sus propiedades precisan de equipos sofisticados. De hecho, los equipos de investigación que trabajan en el estudio de estas propiedades son muy reducidos. Por lo tanto, la vía experimental como forma de determinar dichas propiedades parece no ser la opción más viable cuando se trata de evaluar un elevado número de LIs diferentes de manera sistemática.

La otra alternativa que permite aportar la información necesaria para poder seleccionar un líquido iónico concreto es la simulación de procesos. Sin embargo, la simulación requiere de una base de datos compuesta por un conjunto de propiedades, derivadas de expresiones y correlaciones consistentes que permitan describir con la mayor fiabilidad posible, el proceso que se desea llevar a cabo. No obstante, en ausencia de datos experimentales suficientes para esta tarea, por los motivos mencionados anteriormente, se plantea la necesidad de establecer una metodología de cálculo,

objeto del presente trabajo, basada en correlaciones termodinámicas fundamentales y procedimientos estadísticos que permitan describir el equilibrio LV de líquidos iónicos puros con capacidad de predecir y estimar las propiedades de los diferentes líquidos iónicos que se pretendan evaluar utilizando los simuladores de procesos. Entre los simuladores más extendidos en el mercado actual, se encuentran los productos de la Aspen Technology. Debido a que los líquidos iónicos son sustancias notablemente diferentes a las utilizadas hasta ahora, no existe un paquete de fluidos que aporte sus propiedades. Dado que sin esta información la simulación de procesos no puede llegar a resultados concluyentes, se hace necesaria la creación de una base de datos termodinámicamente consistente que permita introducir los líquidos iónicos en los simuladores de proceso.

En el simulador: Para ello hay disponibles en el sistema de propiedades del Aspen Plus dos opciones: como Componente Convencional o como Pseudo-componente. En cualquier caso, la estrategia para crear los nuevos componentes consiste en especificar el menor número posible de propiedades del componente nuevo y estimar el resto, las *propiedades desconocidas* (En la terminología de la simulación de procesos “propiedades desconocidas” son propiedades no especificadas o aportadas por el usuario, pero que el programa necesita para estimar las propiedades de los fluidos en las simulaciones correspondientes. Para resolver esta falta de información, el sistema de propiedades del simulador incluye un conjunto de métodos y modelos de cálculo que permiten estimar las propiedades que faltan para caracterizar de forma completa el componente a partir de las propiedades especificadas por el usuario), mediante modelos empíricos y métodos termodinámicos implementados en el sistema de propiedades del propio programa con este fin.

El esquema del pseudo-componente necesita especificar un menor número de propiedades (por lo general: temperatura de ebullición, densidad y peso molecular) del compuesto y utiliza, fundamentalmente, correlaciones empíricas desarrolladas por el Instituto Americano del Petróleo (API) para crear fracciones hipotéticas de crudos. El esquema del Componente Convencional demanda especificar un mayor número de propiedades del nuevo componente y calcula, de forma general, el resto de propiedades por métodos de contribución de grupos siempre que se disponga de información sobre la estructura molecular del compuesto en alguna forma que sea reconocible en términos de grupos UNIFAC.

La selección de una u otra alternativa es importante y particularmente compleja en el caso de los LIs. Las correlaciones API no son las más adecuadas para estimar sus propiedades, pero el elevado número de especificaciones que exige el procedimiento del Componente Convencional le limita considerablemente por la ya comentada poca disponibilidad de datos experimentales sobre las propiedades de los LIs (fuente tradicionalmente más recurrida para obtener la información, que el usuario especificaba para la creación de un nuevo componente). Una alternativa a este conflicto

puede consistir en utilizar el procedimiento del Pseudo-componente pero aportando un set consistente de valores de propiedades que sean relativamente accesibles y seleccionar aquellos modelos de estimación que, previa validación, acrediten la mejor capacidad para estimar las propiedades de los LIs. Esto último, por supuesto, teniendo en cuenta que los simuladores existentes en el mercado no disponen de las mismas metodologías para la estimación de las propiedades desconocidas de los nuevos componentes y estas están implementadas de diferentes maneras al pasar de un simulador a otro.

Modelos y propiedades: La inclusión, por parte del usuario, de las propiedades relacionadas con el equilibrio LV de los componentes puros en el sistema de propiedades de los simuladores de proceso es particularmente compleja por varias razones. En primer lugar, porque son un número relativamente grande en comparación con otros tipos de propiedades incluidas en el sistema de propiedades de los simuladores de procesos como la densidad, la viscosidad, etc. Estas últimas suelen presentarse aisladas o integradas en pequeños bloques de propiedades relativamente independientes entre sí en las rutas de cálculo que utiliza el simulador para estimar las propiedades de los fluidos en el entorno de la simulación. Los dos entornos más frecuentes en los que están organizados los simuladores de procesos son el entorno de las bases de propiedades y el entorno de simulación. En cada uno de estos entornos existen modos diferentes de estimar propiedades con finalidades diferentes. En el entorno de las bases los modelos y métodos de cálculo existentes están destinados, principalmente, a la estimación de las propiedades de los componentes puros (incluidas las *desconocidas*), mientras que los modelos y métodos implementados en el entorno de simulación se utilizan para predecir las propiedades de las mezclas del proceso modelizado para las condiciones de operación del mismo, a partir de las propiedades de los componentes puros.

En el caso del equilibrio LV de los componentes puros, las propiedades más importantes son: temperatura normal de ebullición (T_{eb}), temperatura y presión críticas (T_c , P_c), entalpía de vaporización (H_{vap}) y los parámetros de la ecuación de Antoine que describe la dependencia de la presión de vapor del componente puro con la temperatura. La ecuación de Antoine en su forma integrada más simple es una ecuación logarítmica, paramétrica, con dos parámetros ajustables:

$$\ln(P_v) = A + \frac{B}{T} \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde P_v es la presión de vapor (dada, por ejemplo, en Pa) y T es la temperatura (usualmente expresada en K). A y B son parámetros ajustables. En algunos desarrollos empíricos de la ecuación de Antoine suelen utilizarse formulaciones extendidas, de mayor número de parámetros ajustables, con el objetivo de mejorar la descripción de la dependencia de P_v con la temperatura. La forma utilizada en el sistema de propiedades de Aspen Plus es:

$$\ln(P_v) = A + \frac{B}{T + C} + D \cdot T + E \cdot \ln(T) + F \cdot T^G \quad [\text{Ec. 2}]$$

En segundo lugar, las propiedades del equilibrio LV de un compuesto puro cualquiera están funcionalmente relacionadas, lo que impone la necesidad de la consistencia del conjunto de valores de las propiedades que se aporten al simulador durante la creación del nuevo componente. Aunque en el contexto de los sistemas de propiedades de los simuladores de proceso, la ecuación de Antoine suele tratarse como una ecuación eminentemente empírica, en realidad se puede obtener mediante la integración de una relación termodinámica fundamental del equilibrio LV para componentes puros: Clausius-Claperyron (se verá más adelante en el desarrollo de este trabajo). Como consecuencia de ello, los parámetros A y B de la Ec.1 tienen un sentido físico. Así, por ejemplo, si los parámetros $C = D = E = F = G = 0$ en la expresión extendida de la ecuación de Antoine (Ec.2), el parámetro B está relacionado con la entalpía de vaporización según la Ec.3. Pero además, cuando $P_v = 1 \text{ atm}$, $T = T_{eb}$ y, finalmente, si la ecuación de Antoine es evaluada hasta las condiciones del punto crítico del fluido en cuestión, P_c y T_c tienen que pertenecer a la curva descrita por la Ec.1.

$$B = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Y en tercer lugar, las rutas de cálculo que utilizan los sistemas de propiedades de los simuladores de procesos comerciales para estimar algunas de las propiedades *desconocidas* relacionadas con el equilibrio LV del componente puro pueden ser diferentes y, a la vez, independientes. De esta forma se puede llegar a un set de propiedades para el cual, el conjunto de propiedades especificadas y estimadas puede resultar inconsistente.

Llegados a este punto pueden ocurrir dos cosas. Si el simulador tiene implementado un procedimiento automático para evaluar la consistencia del conjunto final de propiedades del pseudo-componente, encuentra que efectivamente hay problemas de inconsistencia y detiene cualquier desarrollo posterior de la simulación (como se muestra en el ejemplo que se presenta a continuación) o bien, si el programa no cuenta con ese procedimiento de contraste (o este no es capaz de detectar los problemas de inconsistencia), es posible continuar con el trabajo, pero esas contradicciones se revelarán durante la simulación como inconsistencia de los resultados obtenidos o errores de la simulación que conduzcan a su colapso total. Cualquiera de estos dos resultados conduce a que sea imposible llevar a cabo la simulación.

A modo de ejemplo, la Figura 1.2 muestra los resultados de la creación de un pseudo-componente *Líquido Iónico* en Aspen HYSYS. El usuario especifica las siguientes propiedades: peso molecular (MW), temperatura normal de ebullición (T_{eb}) y densidad del líquido (ρ) en Base Properties, obtenidas por procedimientos experimentales y/o teóricos. Se estimaron las propiedades desconocidas (Estimate Unknown Properties) utilizando los modelos API implícitos del programa,

tal como se comentó anteriormente. Se observa en la Figura 1.2 cómo el valor calculado de $T_c=1366\text{ °C}$ es inferior al valor de $T_{eb}=1433\text{ °C}$ especificado por el usuario. Además, el programa estima un valor negativo para la acentricidad molecular (acentricity, ω), cuando esta magnitud es intrínsecamente positiva. Por lo tanto, las propiedades críticas estimadas por los modelos API y las especificadas por el usuario constituyen un conjunto de propiedades inconsistente, debido a que el programa calcula, por implícito, T_c y ω por las ecuaciones de Twu (Twu 1984). Si por el contrario, se utilizan la ecuación de Cavet (Reid, Prausnitz, & Poling 1987a) para determinar T_c y la ecuación de Peng y Robinson (Peng & Robinson 1976) para ω se obtienen valores consistentes: $\omega = +2,9843$ y $T_c = 2311\text{ °C} > T_{eb} = 1433\text{ °C}$. El sistema de propiedades de Aspen HYSYS, tras contrastar toda información (especificada y estimada) disponible sobre el componente *Líquido Iónico* identifica la inconsistencia y genera el mensaje mostrado en la Figura 1.3.

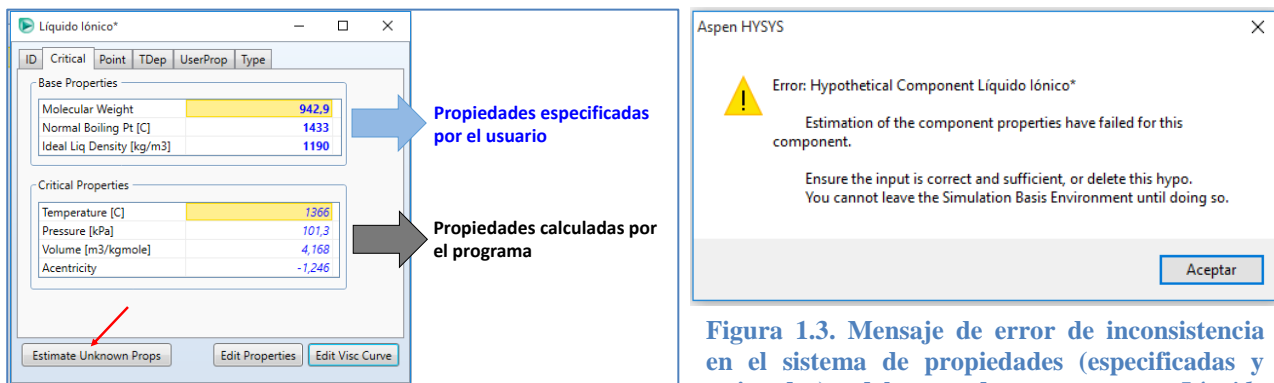


Figura 1.2. Creación de un componente nuevo (no disponible en la base de datos del programa) en Aspen HYSYS del tipo pseudo-componente

Figura 1.3. Mensaje de error de inconsistencia en el sistema de propiedades (especificadas y estimadas) del pseudo-componente *Líquido Iónico* generado por el programa Aspen HYSYS para la situación mostrada en la Figura 1.2

Tal como indica la Figura 1.3, no es posible continuar con la simulación en estas circunstancias.

Un segundo ejemplo que ilustra la complejidad del tema es el siguiente: se desea crear el pseudo-componente *1-etil-3-metilimidazolium bis(trifluorometilsulfonil)amida*, en adelante, [emim][NTf₂], en Aspen Plus especificando las siguientes propiedades: $T_{eb}=806,9\text{ °C}$, $\rho=1489,9\text{ kg/m}^3$ y $MW=391,3$. Utilizando el modelo termodinámico COSMO-SAC implementado en este simulador se estimaron las propiedades del componente puro en el entorno de simulación. La temperatura de ebullición calculada definiendo la condición del flash LV Fracción de Vapor=0/1 para $P=1\text{ atm}$, fue de 2410 °C , muy superior a la especificada al crear el pseudo-componente. Esto se debe a que el sistema de propiedades de Aspen Plus utiliza la T_{eb} especificada para calcular las propiedades críticas del nuevo componente, pero la temperatura de ebullición del componente puro en la simulación se calcula a partir de la ecuación de Antoine. Los parámetros de la ecuación de Antonie del pseudo-componente se estiman a partir de los valores de las variables especificadas (T_{eb}) mediante el modelo BK-10 desarrollado para el cálculo de propiedades de fracciones petrolíferas (Aspen Technology 2006).

Una vez asumida la decisión de introducir el nuevo componente en la base de datos del programa vía pseudo-componente, para resolver situaciones como las descritas aquí, existen dos alternativas. La primera consiste en mantener un esquema mínimo de especificaciones del pseudo-componente basado en el MW, T_{eb} , y ρ y buscar los modelos de estimación de propiedades que garanticen un set físicamente consistente. La segunda sería especificar un set de propiedades relacionadas con el equilibrio LV del componente puro completo y ya consistente, de manera que se evite la necesidad de extensas estimaciones de propiedades *desconocidas*, reduciéndolas a medida que el conjunto de propiedades especificado sea más completo.

A modo de ejemplo podrían aportarse T_{eb} , T_c , P_c , ΔH_{vap} y los parámetros de la ecuación de Antoine para la dependencia de la presión de vapor del LI con la temperatura. Tal y como se señaló anteriormente en esta Introducción, la primera alternativa está limitada de partida para el caso de los LIs porque los modelos que utilizan los simuladores para la estimación de las propiedades *desconocidas* no fueron, en origen, desarrollados para LIs y no han tenido procesos posteriores de validación y/o extensión sistemática a este tipo de componentes. De esta forma, la segunda alternativa se presenta como la vía más razonable.

En correspondencia con lo anterior, el objetivo general de este TFG es la creación de una base de datos físicamente consistente para el equilibrio LV de LIs puros, que se pueda utilizar en simulaciones de proceso con Aspen Plus y/o Aspen HYSYS dirigidas al diseño conceptual y básico de procesos industriales que utilicen los LIs como alternativa ecológica a los disolventes orgánicos convencionales. El cumplimiento de este objetivo tiene dificultades añadidas, debido a dos fenómenos diferentes, pero estrechamente relacionados: las excepcionales propiedades de los LIs en comparación con los disolventes orgánicos convencionales y el estado de la investigación dirigida a la determinación de las propiedades de LIs puros.

La base de datos: Por un lado, los LIs comenzaron a investigarse intensivamente con el propósito de utilizarlos de forma extensiva como disolventes en la industria hace relativamente poco (menos de dos décadas). En este tiempo la cantidad de información obtenida por vía experimental sobre sus propiedades es relativamente escasa, sobre todo si se tiene en cuenta que con apenas unos 500 cationes y aniones disponibles comercialmente es posible sintetizar un número extraordinariamente grande (del orden de 10^6) de LIs con interés potencial en operaciones industriales. Por otro lado, como también se ha señalado aquí, los LIs se caracterizan por tener unas propiedades excepcionales si son comparados con disolventes orgánicos convencionales (entre las que destacan, por su repercusión en la temática del presente trabajo, su baja presión de vapor) y precios muy altos en el mercado. Debido a ello, la investigación experimental dirigida a la determinación de sus propiedades esté limitada materialmente. Al comenzar a trabajar en esta dirección no se disponía

del equipamiento ni de las metodologías experimentales adecuadas para trabajar con fluidos de tan extraordinarias propiedades. Se ha necesitado mucho tiempo para adaptar los métodos utilizados con otros fluidos a este tipo de sistemas o para desarrollar nuevos exclusivos para ellos (Ver más adelante en la descripción del estado del arte en este campo de investigación). Así, los resultados experimentales sobre propiedades de los LIs son relativamente escasos y los obtenidos en los primeros años son, en muchas ocasiones, de una exactitud bastante cuestionable y necesitan una profunda revisión antes de aceptarlos como válidos o descartarlos definitivamente. Lo importante de esto para el presente trabajo es que esta última opción debe considerarse con mucho cuidado por la poca disponibilidad de información. En consecuencia, es importante hacer un buen tratamiento de los datos que evite la pérdida injustificada de datos existentes.

En la misma dirección anterior, debe significarse también que la determinación experimental de las propiedades de los LIs ha acusado una notable falta de sistematicidad: no se ha trabajado (salvo muy raras excepciones) por obtener conjuntos completos de propiedades para LIs individuales. Por lo general ha prevalecido la especialización no sobre las familias de LIs sino sobre las propiedades. Mientras unos grupos de investigación se dedican a la determinación de un grupo de propiedades, otros lo hacen con otras diferentes. Como consecuencia de ello, en la actualidad, es casi imposible disponer de la información experimental necesaria y suficiente para generar un set completo y consistente de propiedades para un número de LIs que se ajuste a las necesidades del diseño de nuevos procesos industriales basados en su uso. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que la selección de los disolventes en los procesos de separación o disolventes de reacción en una tarea básica del desarrollo de nuevos procesos y exige evaluar y comparar muchos de ellos diferentes.

El carácter excepcional de las propiedades de los LIs con respecto a los disolventes orgánicos convencionales tiene, para aquellas relacionadas con el equilibrio LV de los componentes puros, un impacto destacable. Por consiguiente también sobre el cumplimiento del objetivo general de este TFG. Aportar la temperatura de ebullición para la creación de un componente nuevo es una exigencia ineludible del sistema de propiedades en cualquier simulador de procesos. Esto, sin embargo, en el caso de los LIs no es una exigencia de fácil cumplimiento porque dichos compuestos tienen presiones de vapor muy bajas (despreciables a temperatura ambiente). Como resultado, sus temperaturas de ebullición deben ser muy elevadas, de modo que se descomponen térmicamente antes de alcanzarla. Así, hasta el momento no se ha podido determinar de forma experimental directa esta propiedad para ningún LI al no disponerse de técnicas experimentales que eviten o superen las consecuencias de su descomposición térmica. Otra situación semejante se presenta con la entalpía de vaporización. Se ha determinado experimentalmente para temperaturas relativamente altas (por lo general se han determinado entalpías de vaporización a temperaturas relativamente

altas (100°C o más) y sólo excepcionalmente en los últimos 2 años se ha determinado para temperaturas inferiores a 100°C), porque sólo en estas condiciones se consigue detectar el LI en la fase de vapor debido a su muy baja volatilidad. Sin embargo, la entalpía de vaporización suele tabularse como propiedad de un líquido a 298 K. Para generar este valor a partir de los obtenidos experimentalmente a $T > 298$ K debe aplicarse la ecuación fundamental de la termodinámica (Clarke & Glew 1966):

$$\Delta H_{\text{vap}}^T = \Delta H_{\text{vap}}^{T_0} + \Delta C_p (T - T_0) \quad [\text{Ec. 4}] \quad \text{donde} \quad \Delta C_p = C_p(\text{g}) - C_p(\text{l}) \quad [\text{Ec. 5}]$$

La C_p del líquido puede evaluarse experimentalmente con relativa facilidad, pero no $C_p(\text{g})$ debido a que no se ha conseguido hasta el momento una masa crítica del LI en la fase gas suficiente para hacer mediciones calorimétricas. En consecuencia, el valor de ΔC_p suele definirse de manera aproximada o, simplemente, se toman valores correspondientes a fluidos moleculares convencionales que puedan asemejarse a los LIs por sus propiedades, pero que en realidad se distinguen mucho de ellos. Posteriormente se tratará este tema con mayor profundidad.

Reconocidas las limitaciones de las técnicas experimentales para estimar las propiedades de los LIs, los investigadores que trabajan en este campo se plantearon desde el inicio la posibilidad de utilizar métodos computacionales predictivos en la tarea de estimar las propiedades de los LIs puros (Coutinho, Carvalho, & Oliveira 2012; Valderrama & Rojas 2009). Con todo, esta vía encontró dificultades de la misma naturaleza que los métodos experimentales. Al no existir métodos predictivos desarrollados específicamente para este tipo de compuestos, se vieron obligados a recurrir a métodos elaborados para disolventes convencionales y extenderlos a los LIs. La mayor parte de estos métodos son modelos empíricos o semi-empíricos cuyos parámetros ajustables no se habían obtenido específicamente para los LIs. Lograr esas adecuaciones ha consumido grandes esfuerzos y algunas veces no han conseguido los resultados esperados. En cualquier caso, es una alternativa necesaria cuando las propiedades a determinar no se pueden obtener directamente por vía experimental (como T_{eb} o $\Delta H_{\text{vap}}^{298\text{K}}$). De esta forma, la investigación dirigida a la determinación de las propiedades de los LIs puros está obligada a incluir los modelos predictivos.

Entre los modelos predictivos utilizados en este campo se identifican cuatro grandes categorías:

- Los que se basan en relaciones termodinámicas fundamentales como la regla de Truton (Jones et al. 2007) y las ecuaciones de Eötvös y Guggenheim (Rebelo et al. 2005) para determinar la temperatura de ebullición y/o las temperaturas críticas de los LIs,
- Los que se basan en métodos de contribución de grupos. Estos últimos han recibido un gran impulso para la estimación, sobre todo, de las propiedades críticas y T_{eb} de LIs (Valderrama, Forero, & Rojas 2012). Los trabajos realizados en esta dirección han sido modificaciones de los

métodos de Lydersen, Jacob y/o Reid (Reid, Prausnitz, & Poling 1987b) para compuestos orgánicos convencionales. También se han aplicado para la determinación de otras propiedades como ρ , la viscosidad y la Cp de los LIs (Valderrama & Rojas 2009).

- Los del tipo QSPR y redes neuronales, que se han aplicado a la determinación de diferentes propiedades de los LIs y sus mezclas con disolventes convencionales (Eiden et al. 2011; Tochigi & Yamamoto 2007).

- Los basados en cálculos químico-cuánticos, dinámica molecular y métodos híbridos que combinan cálculos de mecánica cuántica y termodinámica estadística. Dentro de estos destaca por su grado de generalidad y la calidad de los resultados obtenidos los métodos COSMO. El método COSMO tiene dos desarrollos independientes cercanos en el tiempo: el original COSMO-RS (Klamt 1995) y una derivación de este conocida como COSMO-SAC (Lin & Sandler 2002). En particular, el método COSMO-RS ha demostrado (Diedenhofen & Klamt 2010) una razonable capacidad predictiva respecto a las propiedades termodinámicas de los LIs puros y sus mezclas con componentes moleculares.

En el Grupo de Modelización Molecular y Simulación de Procesos de la UAM se trabaja por la integración de los resultados de los cálculos COSMO-RS a la simulación de procesos con los programas de la suite Aspen ONE desarrollada y comercializada por la Aspen Technology (en particular Aspen Plus y Aspen HYSYS) como vía para la selección y diseño de LIs con propiedades optimizadas para diferentes operaciones industriales. Esto exige, como se comentó anteriormente, la creación de una base de datos de LIs puros que se pueda utilizar con dichos simuladores. El presente TFG aborda (ver objetivo general) la parte correspondiente a las propiedades relacionadas con el equilibrio LV. Debido a las dificultades relacionadas con la disponibilidad de la información sobre este tema descrita en los párrafos anteriores, los objetivos específicos de este TFG son los siguientes:

- **Recopilar la información disponible en la bibliografía de acceso público sobre las propiedades del equilibrio LV de LIs puros obtenida tanto por vía experimental como teórica.**
- **Evaluar la calidad de la información disponible en la bibliografía de acceso público sobre las propiedades del equilibrio LV de LIs puros obtenida tanto por vía experimental como teórica.**
- **Definir estrategias adecuadas a la información disponible, para generar un set completo y consistente de propiedades del equilibrio LV de LIs puros.**
- **Desarrollar y/o aplicar procedimientos estadístico-matemáticos convenientes para depurar la información recopilada sobre el equilibrio LV de LIs puros y generar la base de datos proyectada.**

2. ESTADO DEL ARTE

Entalpía de vaporización (ΔH): En un primer intento por describir el equilibrio LV de los líquidos iónicos se trabajó con modelos sencillos basados en la Ec.1 (Zaitsau et al. 2006) de modo que el objetivo de muchos trabajos comenzó siendo la determinación de la entalpía de vaporización. La limitación de esta expresión es que los valores que se obtienen de ΔH_{vap} solo son válidos para el intervalo de temperaturas en el que se realizan las mediciones experimentales de presión de vapor. Por lo tanto, rápidamente se ve la necesidad de establecer un procedimiento por el cual se pueda determinar la entalpía a cualquier temperatura. Esto se consigue basándose en la Ec.4, donde la temperatura de referencia se suele fijar en 298K. De esta manera comienzan a publicarse distintos artículos en los cuales el objetivo final acaba siendo establecer el valor de ΔH_{vap}^{298K} por diferentes vías. Schröder and Coutinho (2014) calculan mediante el método COSMO-RS las entalpías estándar de vaporización de un total de 102 líquidos iónicos, comparándolas con datos obtenidos por vía experimental, obteniéndose un error absoluto en torno a 10kJ/mol.

El valor de ΔC_p : Se trata de un parámetro que a simple vista puede parecer de carácter secundario en este tipo de metodologías, pero que posee sin embargo una importancia vital en la determinación de entalpías de vaporización y por consiguiente de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura. Durante los últimos años el valor de ΔC_p para los diferentes líquidos iónicos estudiados hasta el momento se ha obtenido o proporcionado de maneras muy diversas. Esto se debe a que $\Delta C_p = C_p(g) - C_p(l)$ es difícil de obtener por la vía experimental. $C_p(l)$ es relativamente sencilla de determinar, pero $C_p(g)$ es más costoso, puesto que aún no se ha conseguido disponer de una masa crítica de líquido iónico en estado gas-vapor que permita la determinación de sus propiedades físicas por las técnicas experimentales disponibles hasta el momento. Por otro lado, aunque está bastante bien documentado que los LIs en estado gas-vapor conservan la organización de par iónico típica del estado líquido de agregación, se desconoce qué cambios en la estructura del par iónico puede originar el cambio de fase debido al debilitamiento de interacciones específicas que le dan un carácter específico en muchos líquidos iónicos a la interacción catión-anión. De esta forma, no está claro qué podría reflejar exactamente el valor de ΔC_p experimental determinado.

Algunos autores como Santos et al. (2007) proponen un método termodinámico estadístico que utiliza parámetros dependientes de cada líquido iónico como son el volumen molar (V_m), el coeficiente de expansión térmica (α_p) o la compresibilidad isotérmica (k_T) para estimar el valor de

ΔC_p según la expresión $\Delta C_p = -2R - \frac{\alpha_p^2}{k_T} V_m T$.

Paulechka et al. (2005) proponen la misma metodología y calculan $\Delta C_p = -94 \text{ J/molK}$ para $T = 323 \text{ K}$. Este valor es tomado por Deyko et al. (2009) como constante para cualquier temperatura. De la misma forma harán Armstrong et al. (2007) y Emel'yanenko et al. (2008).

Por otro lado, otros autores proponen valores únicos para todo el conjunto de líquidos iónicos. Uno de ellos es $\Delta C_p = -105 \text{ J/molK}$, como resultado de redondear un valor que en realidad no corresponde a ΔC_p , sino a $C_p(g) = -104,5 \text{ J/molK}$ (Paulechka et al. 2003). A pesar tomarlo de forma errónea, Zaitsau, et al. (2006) no utilizan el valor de -105 J/molK , sino que escogen -100 J/molK como valor promedio para cualquier líquido iónico. Una situación similar ocurre en Emel'yanenko, Verevkin, and Heintz (2007), donde calculan $\Delta C_p = -105,4 \text{ J/molK}$ pero utilizan -100 J/molK . Como consecuencia de ello, Zaitsau et al. (2012a) cogerán este último valor, el cual aparece posteriormente en otros muchos artículos como valor aceptado promedio.

Sin embargo, Verevkin et al. (2011) determinan que para el [emim][NTf2] este valor no es adecuado, proponiendo $\Delta C_p = -40 \text{ J/molK}$. Poco después, Zaitsau et al. (2011) publicarán lo siguiente: “*We used the previously suggested value for ILs of $\Delta C_p = -100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the sake of comparison with our previous work. However, setting $\Delta C_p = -100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for all ILs studied is a somewhat doubtful procedure, since ΔC_p of course will differ for ILs with different chain length n . Unfortunately, there are no ΔC_p data available in the literature for this series of ILs. To assess the effect of ΔC_p on $\Delta H_{\text{vap}}(T)$ we additionally performed the same adjustment procedure for $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ using arbitrary ΔC_p values of -40 and $-200 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ”.*

De esta forma, afirman que ΔC_p depende de cada líquido iónico, concretamente del número de átomos de carbono de la cadena del catión, cuestionando notablemente cualquier método que suponga de forma arbitraria un valor de ΔC_p . Si bien esto supone un avance, Verevkin et al. (2012a) aún continuarán utilizando -100 J/molK como valor promedio, hasta que en ese mismo año Verevkin et al. (2012c) indican: “*The value of ΔC_p is not constant and it is definitely chain length dependent. The value of ΔC_p should decrease with the increasing n in the alkyl chain*”.

En este punto, comienzan a buscarse diferentes formas de obtener ΔC_p . La mencionada en un primer momento de la discusión reaparece en Zaitsau et al. (2012b) completamente desarrollada. Más adelante, se propone en Verevkin et al. (2013b) una correlación empírica lineal que permite obtener ΔC_p a partir de $C_p(l)$. Aquí también se propone que ΔC_p se puede calcular a partir de entalpías de vaporización a diferentes temperaturas (despejando de la Ec.4):

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_{\text{vap}}(T) - \Delta H_{\text{vap}}(T_0)}{(T - T_0)}$$

Ambas entalpías se obtienen por métodos de medición diferentes (QCM, TGA), los cuales dan valores de entalpía a diferentes temperaturas, en teoría. Dichos valores se obtienen calculando $\Delta H_{\text{vap}}^{298\text{K}}$ mediante regresión no lineal de datos experimentales:

$$R \times \ln\left(\frac{df}{dt}\sqrt{T}\right) = a + [298 \times \Delta C_p - \Delta H_{\text{vap}}^{298\text{K}}] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

En dicha regresión se aprecia que el valor utilizado para ΔC_p es -100 J/molK, utilizándose para calcular $\Delta H_{\text{vap}}^{298\text{K}}$ así como el resto de entalpías a otras temperaturas. Por lo tanto, los valores de ΔC_p calculados de esta forma son altamente cuestionables. Es por ello que Zaitsau et al. (2013) utilizarán diferentes valores de ΔC_p para realizar las antes mencionadas regresiones, recalculando los valores de ΔC_p obtenidos. Poco después Zaitsau et al. (2014) publicarán un artículo en el que recogen todas estas metodologías y las combinan para obtener los diferentes valores de entalpías de vaporización, dejando clara la mencionada dependencia de ΔC_p con la longitud de la cadena de carbonos. Tras esto, y aunque algunos autores siguen utilizando el valor de $\Delta C_p = -100\text{J/molK}$ o algún otro alternativo (Yermalayeu et al. 2015) otros autores diferentes a estos sí que calculan, incluso mediante simulaciones (Fakhraee et al. 2014) diferentes valores de ΔC_p para diferentes LIs. En el presente trabajo se utilizará una metodología que introduzca algunos de los procedimientos de cálculo mencionados anteriormente, con pequeñas variaciones que permitan automatizar la obtención de valores de ΔC_p y $\Delta H_{\text{vap}}^{298\text{K}}$ consistentes, de cara a describir el equilibrio LV de la forma más rigurosa posible.

Temperatura de ebullición (Tb): Otro de los parámetros que, como ya se ha comentado, tiene especial relevancia en este trabajo es el de la temperatura normal de ebullición. Con el fin de predecir las T_{eb} de los LIs se han desarrollado diferentes métodos soportados por la determinación experimental de algunas propiedades relacionadas y métodos de naturaleza teórica. En los métodos de base experimental, las T_{eb} se estiman mediante relaciones físicas específicas a partir de ciertas propiedades de los LIs determinadas experimentalmente. Rebelo, et al. (2005) lo hacen a partir de la densidad y la tensión superficial mediante las ecuaciones empíricas de Eötvos y Guggenheim. Jones, et al. (2007) utilizan la regla de Trouton y las entalpías de vaporización obtenidas de forma experimental. Zaitsau, et al. (2006) mediante las presiones de vapor experimentales y ecuaciones similares a la de Antoine.

Las predicciones basadas en las ecuaciones de Eötvos y Guggenheim conducen a T_{eb} relativamente bajas respecto a todos los demás métodos (Ludwig (2008); Zaitsau, et al. (2006)). La predicción de la temperatura normal de ebullición de Zaitsau, et al. (2006), por su parte, se basa en mediciones de presión de vapor para diferentes temperaturas y extrapolación a $P=101,3\text{ kPa}$. Dicha extrapolación es muy drástica y puede conducir a errores significativos. La alternativa de la regla de Trouton

parece la más prometedora de todas las mencionadas por la calidad y la cantidad de las determinaciones experimentales de la entalpía de vaporización de los LIs (Armstrong, et al. (2007); Deyko, et al. (2009)). A esto se suma el hecho de que las entalpías de vaporización se pueden estimar también y con una elevada capacidad predictiva por métodos teóricos de dinámica molecular (Kelkar (2007); Raabe and Kohler (2008); Deyko, et al. (2009)) o químico-cuántico y termodinámico-estadísticos (Ludwig 2008). A pesar de esto, la aplicación de la regla de Trouton a la estimación de las temperaturas normales de ebullición posee una importante dificultad: las entalpías de vaporización se determinan, por lo general para $T=298$ K, mientras que la regla obliga a evaluar ΔS y ΔC_p precisamente para T_{eb} (Valderrama & Robles 2007a). Entre los métodos teóricos de estimación de T_{eb} destacan por la magnitud de su aportación los de contribución de grupos (MCG) (Valderrama & Robles 2007).

Los MCG en general han sido objeto de críticas (Reid, et al. 1987b), así como su aplicación a la estimación de las T_{eb} de los LIs (Jones, et al. 2007). No obstante, permiten predicciones rápidas y directas dentro de los márgenes de error de los cálculos característicos de las ingenierías conceptual y básica en el desarrollo de nuevos procesos. Por otra parte, Ludwig (2008) combinó métodos cuánticos *ab initio* y termodinámico-estadísticos para determinar las propiedades termodinámicas de los LIs utilizando clusters de cationes y aniones. Por otra parte, Diedenhofen et al. (2007) demostraron que las presiones de vapor y las entalpías de vaporización calculadas por el método COSMO-RS reproducen bien las experimentales, lo que sirve de fundamento para su uso en este trabajo para estimar T_{eb} .

Temperatura y Presión Críticas: En lo que concierne a las propiedades críticas (T_c , P_c) muy poco se ha publicado. La imposibilidad de la determinación experimental de la temperatura crítica, dado que la temperatura de descomposición es inferior a esta, obliga a una estimación predictiva basada en correlaciones empíricas como las de Eötvös y Guggenheim (Rebelo, et al. (2005); Jones, et al. (2007)) o bien mediante métodos de contribución de grupos. Valderrama and Robles (2007) son los únicos autores que predicen directamente el valor de la temperatura crítica, siendo además la única referencia bibliográfica encontrada que aporta valores de presión crítica.

Homología: También en cuanto a homología química hay poca información, dado que se trata de una temática de reciente implantación en el campo de los líquidos iónicos, de cara a la estimación de propiedades de determinadas familias conocidas las de otro conjunto de referencia. La única publicación que utiliza la homología en el procedimiento de cálculo (Zaitsau, et al. 2014) se sirve de ella para estimar los valores de $C_p(l)$ de la familia *PYRROLIDINIUM* conocidos los de los *IMIDAZOLIUM*. Se dedicará un epígrafe a esta cuestión más adelante.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL MODELO

Deducción del modelo: El modelo que se propone para la descripción del equilibrio LV de líquidos iónicos puros posee un carácter semiempírico. Esto sugiere que se fundamenta en un conjunto de expresiones de origen termodinámico que, tras un desarrollo matemático y estadístico, permiten obtener las ecuaciones y parámetros que sirvan para caracterizar adecuadamente el equilibrio líquido-vapor: presión de vapor (P) como función de la temperatura (T), temperatura de ebullición (T_b), temperatura y presión críticas (T_c, P_c).

En primer lugar se aborda la dependencia de la presión de vapor con la temperatura. Para ello, consideramos una primera integración de la ecuación diferencial de Clausius-Clapeyron (Ec. 6 y 7) en la que la entalpía de vaporización (en adelante, ΔH) se mantiene constante en el intervalo de temperaturas en el que aplica dicha ecuación.

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad [\text{Ec. 6}] \quad \rightarrow \quad \ln(P) = -\frac{\Delta H}{RT} + c \quad [\text{Ec. 7}]$$

Estas expresiones se ajustan a los valores experimentales de P y T de forma correcta cuando el intervalo de T en el que se realizan las mediciones es relativamente pequeño. No obstante, cuando este intervalo se hace mayor, como es el caso del presente trabajo, en el que se describirá el equilibrio LV en todo el rango de temperaturas posible, ΔH pasa a tener una dependencia que puede considerarse de tipo lineal con respecto a T. Expresando esa dependencia mediante la ecuación explícita de la recta y sustituyendo cada parámetro por su valor (según la Ec.4) se tiene que:

$$\Delta H = a + bT \quad [\text{Ec. 8}] \quad \text{donde} \quad a = \Delta H(T_0) - T_0 \Delta C_p \quad [\text{Ec. 9}] \quad \text{y} \quad b = \Delta C_p \quad [\text{Ec. 10}]$$

Según la Regla de Trouton (1884), el cociente entre ΔH(T_b) y la temperatura de ebullición (T_b) es una constante que, aunque Trouton afirmaba que era igual para todas las sustancias, posteriormente se ha constatado diferente para cada una. La Ec.8 concuerda con esta Regla, dándole un carácter de generalidad al presente procedimiento de cálculo. Si se realiza una integración alternativa de la Ec.6 sustituyendo el valor de ΔH por su expresión según la Ec.8, llegamos fácilmente a la Ec.11, donde se pueden evaluar los parámetros a y b con las Ec. 9 y 10, obteniéndose la Ec.12:

$$\ln(P) = c - \frac{a}{RT} + \frac{b}{R} \ln(T) \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$\ln(P) = c + \frac{T_0 \Delta C_p - \Delta H^{T_0}}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln(T) \quad [\text{Ec. 12}]$$

Los valores de los parámetros a y b pueden obtenerse mediante regresión lineal (Ec.8) de un conjunto de valores de ΔH respecto de T (estimados por COSMO-RS en este trabajo). Si por otro lado se dispone de un set de valores de P y T, se sustituyen los valores obtenidos de a y b en la Ec.11 y mediante regresión no lineal se determina el parámetro c. Dado que termodinámicamente

los parámetros a y b tienen un sentido físico (Ec. 9 y 10) parece lógico proceder según la metodología planteada, ya que el objetivo es obtener un set termodinámicamente consistente de propiedades y si algunas de ellas contribuyen en diferentes ecuaciones del proceso, deben ser las mismas en todas ellas. Es importante señalar que una regresión no lineal de la Ec.11 arroja un conjunto de parámetros que satisface, por el método de mínimos cuadrados, un ajuste a los datos de P y T de los que se disponga pero que no necesariamente debe estar en concordancia con los valores de las magnitudes termodinámicas presentes en el modelo, como son ΔC_p y $\Delta H(T_0)$. Fijando dichas magnitudes, obtenidas mediante otro método, se debe obtener un valor del parámetro c que ayude a que el conjunto de los tres parámetros sea también consistente, permitiendo posteriormente obtener valores de T_b , T_c y P_c de una forma más sólida desde el punto de vista metodológico.

Propiedades críticas: La Ec.11, como modelo semiempírico que se define, tiene sus limitaciones, las cuales como se muestra a continuación, tienen su origen en principios termodinámicos básicos. La primera de ellas y más inmediata es que los valores de P y T que se propongan deben ser positivos y superiores a 0, dado que el dominio y el recorrido de la función obligan a ello. Por otro lado y debido a la estructura misma de la expresión, es de esperar que esta tenga un extremo relativo que haga que a partir de una determinada temperatura cambie la tendencia creciente de la curva. Para poder hallar posibles extremos locales se procede a igualar a 0 la derivada de la Ec.11 respecto de la temperatura (Ec.13). Al ir avanzando en el cálculo se llega a la Ec.14. Parece obvio ver la similitud entre esta expresión y la Ec.8, de lo cual se deduce que en el punto en el que la curva posee un máximo relativo, el valor de la entalpía de vaporización es 0. En la bibliografía encontramos que “*A medida que crece la presión absoluta del vapor de agua su entalpía de vaporización decrece, haciéndose cero para la presión crítica absoluta*” (Severns, Miles, & Degler 1961). Esta afirmación es extensible al resto de las sustancias, por lo que de forma general: “*La entalpía de vaporización en el punto crítico es cero*” (L. de Castro, Valcarcel Cases, & T.V. de la Torre 1993).

$$\frac{d(\ln(P))}{dT} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT} = 0 \quad [\text{Ec. 13}] \quad \rightarrow \quad a + bT = 0 \quad [\text{Ec. 14}]$$

Por lo tanto, la Ec.11 describe una curva creciente en el intervalo $0 < T \leq T_c$, fuera de lo cual el modelo deja de tener sentido físico, ya que a temperaturas superiores a la crítica, no procede hablar de equilibrio LV ni de ΔH , dado que ambas fases se combinan en una sola, siendo imposible distinguir entre ellas. Esto permite obtener el valor de la temperatura crítica del componente puro (Ec.15) de forma inmediata despejando T y sustituyendo los valores de a y b en la Ec.14. Por lo tanto, para determinar la presión crítica, se toma $T=T_0=T_c$ en la Ec.12, obteniéndose la Ec.16:

$$T_c = -\frac{a}{b} = T_0 - \frac{\Delta H(T_0)}{\Delta C_p} \quad [\text{Ec. 15}] \quad P_c = \exp \left[c + \frac{\Delta C_p}{R} (1 + \ln(T_c)) \right] \quad [\text{Ec. 16}]$$

De esta forma, se obtienen las propiedades críticas del líquido iónico, así como el intervalo de temperaturas en el que el modelo (Ec. 11 y 12) es válido.

Punto de ebullición: En cuanto a la temperatura de ebullición, se obtiene considerando $P=P_{atm}$. A partir de la Ec.12 y suponiendo $T_o=T_c$ (por lo que $\Delta H=0$) se llega fácilmente a la Ec.17.

$$T_c = T_b [j - \ln(T_b)] \quad [\text{Ec. 17}] \quad \left(\text{donde } j = \frac{R}{\Delta C_p} [\ln(P_{atm}) - c] \right)$$

La curva que describe la Ec.17 posee un máximo absoluto en el punto $T_c = T_b = e^{(j-1)}$, a partir del cual se tiene que $T_b > T_c$, por lo que los resultados obtenidos no serían válidos más que en el intervalo $0 < T \leq e^{(j-1)}$. Incluso mediante software de cálculo simbólico como son Matlab (Mathworks) o Mathematica (Wolfram) ha sido imposible obtener una expresión analítica para T_b como función de T_c a partir de la Ec.17. No obstante, el valor de T_b puede determinarse mediante un ajuste polinómico o por resolución numérica, una vez que se tienen los valores de T_c , ΔC_p y c por los métodos descritos anteriormente.

Otros desarrollos: El procedimiento descrito supone que ΔH es función lineal de T (Ec. 4 y 8), con lo que ΔC_p se considera constante con la temperatura. No obstante, Clarke and Glew (1966) publicaron un conjunto de expresiones que evidencian la dependencia de la entalpía de vaporización con la temperatura mediante el desarrollo del polinomio de Taylor. Dicho desarrollo puede truncarse en el número de sumandos necesario como para aproximarse lo suficiente al valor real de la variable que se calcula, pudiendo establecer una dependencia de ΔH con respecto a la temperatura de tipo lineal o incluso de tipo polinomial. Esta última opción supondría que ΔC_p no se considera constante con la temperatura, lo cual se muestra en una de las expresiones que aparecen en la publicación.

Si se considera ΔC_p como función lineal de la temperatura se obtiene una ampliación de la Ec.10, que tras sustituir ΔC_p por la Ec.18 permite establecer la Ec.19. Si se vuelve a integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec.6) considerando en esta ocasión ΔH según la Ec.19, se obtiene la Ec.20.

$$\Delta C_p = b + dT \quad [\text{Ec. 18}] \quad \Delta H = a + bT + dT^2 \quad [\text{Ec. 19}]$$

$$\ln(P) = c - \frac{a}{RT} + \frac{b}{R} \ln(T) + \frac{d}{R} T \quad [\text{Ec. 20}]$$

Es fácil observar la similitud existente entre las Ec. 11 y 20, dado que la segunda es una extensión de la primera, en donde la adición del término dT/R permite considerar la dependencia lineal de ΔC_p con la temperatura. Si se continúa aumentando el número de sumandos previos al truncamiento del desarrollo de Taylor se obtendrán expresiones con una mayor extensión, de modo que para una dependencia cuadrática de ΔC_p con la temperatura se obtenga la Ec.21, donde se aprecia la adición de un único término.

$$\ln(P) = c - \frac{a}{RT} + \frac{b}{R} \ln(T) + \frac{d}{R} T + \frac{e}{2R} T^2 \quad [\text{Ec. 21}]$$

Llegados a este punto parece inevitable comparar la Ec.21 con la ecuación de Antoine incorporada en el simulador (Ec.2), la cual puede truncarse en el número de términos que el usuario decida: 2 (Ec.1), 3 (Ec.11), 4 (Ec.20) o 5 (Ec.21). Como se verá posteriormente en el caso de estudio, el modelo que contiene 2 parámetros ajustables permite determinar valores de entalpía muy similares al modelo con 3 parámetros. Parece razonable utilizar esta última (Ec. 11 y 12) tal como han hecho anteriormente autores que han utilizado las ecuaciones de Clark y Glew (Rocha et al. 2011).

4. CASO DE ESTUDIO

Los modelos de base termodinámica que relacionan presión de vapor (P_v) y temperatura (T), desarrollados en el capítulo anterior permiten, en principio, generar un conjunto consistente de valores para las principales propiedades del equilibrio LV de cualquier sustancia pura. El problema que surge cuando intentan aplicarse a los LIs está relacionado con la información disponible (en cantidad y calidad) y la forma en que se gestiona la misma para obtener el mejor conjunto de valores posibles para las propiedades del equilibrio LV conservando su consistencia. Esta información, que por lo general es muy escasa, procede de diversas fuentes (diferentes métodos experimentales y teóricos) y está frecuentemente muy afectada por una gran variabilidad.

Para evaluar diferentes esquemas de tratamiento de la información que aseguren el objetivo de este trabajo, se ha escogido en el presente caso de estudio el líquido iónico 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([emim][NTf2]) que es, con diferencia, el LI del que más información se dispone sobre el equilibrio LV y la mejor contrastada. En la Tabla 2A.1 del Anexo 2 se resume la distribución de los datos compilados. En este capítulo se analizan diferentes esquemas de tratamiento de los datos sobre el equilibrio LV del [emim][NTf2] con el objetivo de establecer un esquema metodológico que pueda ser extendido, en principio, a cualquier LI independientemente de la información disponible. Se considerarán, en este caso, todos los resultados existentes en la bibliografía obtenidos, tanto por vía experimental como por vía teórica. Asimismo, se incluirá información obtenida en este trabajo por el método COSMO-RS mediante el programa *COSMOtherm*.

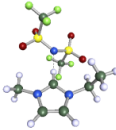
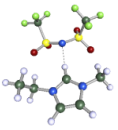
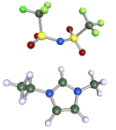
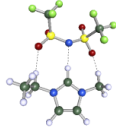
Es importante destacar que la denominación “métodos experimentales” utilizada en el presente trabajo para referir ciertos métodos que usan mediciones experimentales para determinar algunas propiedades del equilibrio LV del [emim][NTf2] (la temperatura de ebullición o las propiedades críticas, por ejemplo) no debe entenderse en el sentido literal de la expresión, debido todos los LIs conocidos se descomponen térmicamente antes de comenzar a hervir. En realidad lo que se hace es

utilizar mediciones de alguna otra propiedad del equilibrio LV (Pv vs. T, ΔH , etc) realizadas a presiones reducidas para calcular la propiedad en cuestión utilizando ecuaciones que de alguna forma se extrapolan desde las condiciones reducidas del equilibrio LV a las que se realizó la medición experimental hasta la presión atmosférica o superiores.

4.1. Procedimiento de cálculo

Cálculos COSMO y COSMO-RS: El [emim][NTf2] se representó en todos los cálculos de este capítulo mediante el modelo molecular del par iónico (CA). La geometría del complejo (CA) se optimizó a nivel TZVP utilizando el programa Turbomole (v4.1) tanto en fase gas (molécula aislada) como considerando efectos de disolvente según el método COSMO. Se tuvieron en cuenta cuatro conforméromos (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Conforméromos del [emim][NTf2] considerados en este trabajo y sus energías relativas (ΔE), dadas respecto al conforméromo más estable.

Conforméromo	emimNTf2(0)	emimNTf2(1)	emimNTf2(2)	emimNTf2(3)
Estructura				
ΔE [TZVP] (kJ/mol)	0	4,828	6,868	23,318
ΔE [TZVPD-FINE] (kJ/mol)	0	0,333	4,977	15,833

También se optimizaron las correspondientes estructuras en fase gas. De los cálculos COSMO anteriores se generaron los archivos .cosmo y .energy que se utilizaron en los cálculos COSMO-RS. Adicionalmente se realizaron cálculos del tipo punto simple (sin optimización de geometría) sobre las estructuras optimizadas anteriormente, con un nivel de cómputo superior (TZVPD-FINE). En algunos casos no se emplearon los archivos .energy en los cálculos COSMO-RS de las propiedades del equilibrio LV, lo que computacionalmente significa que el programa no dispone de información “exacta” de la estructura y la energía del compuesto en fase gas al resolver la condición de equilibrio de fase ($\mu_i^L = \mu_i^V$) y recurre a estimaciones aproximadas para lograrlo.

Esto, de forma general, no es recomendable porque afecta el rigor de la estimación, pero puede favorecer la predicción si la descripción que hace el usuario de la estructura y energía del compuesto en fase gas (recogida en el archivo .energy) no es correcta. Esto puede ocurrir con relativa frecuencia con los LIs para los que las estructuras en fase gas y en disolución pueden variar de forma significativa.

El método COSMO-RS, según la implementación en el programa COSMO $therm$ (versión C30_1601), utilizando la parametrización BP_TZVPD_FINE_C30_1601 desarrollada por COSMO $logic$, se utilizó en este trabajo para estimar las presiones de vapor y las entalpías de vaporización del LI para diferentes temperaturas en el intervalo entre 250 y 2000 K así como la

temperatura normal de ebullición. En los cálculos COSMO-RS se consideraron los niveles TZVP y TZVPD-FINE representando la estructura molecular del [emim][NTf2] por el conformero más estable (emimNTf2(0)) o, alternativamente, por la mezcla de los cuatro conformeros (Tabla 4.1) según los pesos relativos determinados por la metodología implementada en COSMO $_{therm}$ para el tratamiento de conformeros.

Ajuste de los datos de P vs. T a modelos del tipo Antoine: Los datos de P vs. T obtenidos de la bibliografía y/o calculados en este trabajo se ajustaron a la ecuación de Antoine con 2-5 parámetros (ecuaciones 7, 11, 20 y 21 de Fundamentos Teóricos del Modelo) por el método de mínimos cuadrados. En los ajustes se siguieron dos procedimientos diferentes: En primer lugar el ajuste “libre” de los datos al modelo propuesto, es decir, obteniendo todos los parámetros del modelo por el algoritmo de ajuste utilizado; o bien ajustando los datos a un modelo dado en el que alguno de los parámetros fue previamente especificado por el usuario. Este segundo caso se justifica por el hecho de que los parámetros ajustables del modelo pueden tener un sentido físico concreto (ver Fundamentos del modelo) y pueden obtenerse por modelos o métodos independientes de la ecuación de Antoine como puede suceder con ΔH y ΔC_p . Cuando se dispone del valor de alguno de estos parámetros obtenido por algún método alternativo (de calidad contrastada) puede incorporarse a la definición del modelo a ajustar, reduciendo de esta forma el esfuerzo computacional del ajuste y mejorando la capacidad predictiva del modelo resultante.

A partir de los diferentes regresiones de los valores de $\ln(P/Pa)$ vs. $T(K)$ obtenidos se calcularon (siempre que fue posible) los valores de las propiedades del equilibrio LV utilizando procedimientos específicos para cada una de ellas (se explicarán más adelante para cada propiedad). Los resultados de estos cálculos se compararon con los obtenidos por otras vías en este mismo trabajo o publicados en la bibliografía.

Estimación de la temperatura normal de ebullición: En este trabajo se estimó la temperatura normal de ebullición del [emim][NTf2] por el método COSMO-RS según la técnica implementada en el COSMO $_{therm}$. Se utilizaron las estructuras correspondientes al conformero de menor energía y la mezcla de conformeros (Tabla 4.1) y los niveles de cálculo TZVP y TZVPD-FINE. La temperatura normal de ebullición se obtuvo también por métodos numéricos, calculando la temperatura que hace que $P \equiv P_{atm} = 101325 Pa$ para la ecuación de Antoine $\ln(P/Pa)$ vs. $T(K)$ resultante del ajuste de los datos de P_v vs. T .

Estimación de las propiedades críticas (P_c y T_c): Las propiedades del punto crítico del [emim][NTf2] fueron calculadas por los métodos de Cavett, Edmister, Lee-Kesler, Riazi-Daubert, Standing y Twu en la forma implementada en Aspen HYSYS para la estimación de propiedades de

componentes hipotéticos. Se utilizó el propio programa para las predicciones, especificando el peso molecular (391 kg/kmol), la densidad determinada experimentalmente a 15,6 °C (1527,3 kg/m³) y la temperatura de ebullición del LI (T_b). El valor de la densidad especificado para la estimación de las propiedades críticas resultó del refinado estadístico de todos los valores experimentales de densidad publicados hasta el momento para este LI. Se emplearon todas las temperaturas de ebullición calculadas en este trabajo por cualquiera de los procedimientos empleados, así como obtenidas de la bibliografía. En total, 20 valores de la temperatura normal de ebullición en el intervalo entre 495,5 y 1327,5 K. De esta manera se obtuvo un conjunto de valores de las propiedades críticas como función de la temperatura de ebullición y el método de cálculo utilizado para su estimación.

La temperatura del punto crítico se determinó también a partir del máximo de la función de P_v vs. T obtenida por mínimos cuadrados, siempre que este pudo ser analíticamente localizado (ver Fundamentos teóricos del modelo). La ecuación 15 es una formulación físicamente equivalente para determinar T_c. Una vez determinada T_c, evaluando la ecuación de Antoine ln(P/P_a) vs. T(K) del ajuste para T ≡ T_c se obtuvo también P_c.

Estimación de la entalpia de vaporización del cambio de fase: Los valores de ΔH para diferentes temperaturas en el intervalo entre 250 y 2.000 K fueron calculados en este trabajo por el método COSMO-RS para el [emim][NTf₂], según el procedimiento implementado en el programa COSMO_{therm}. En algunos casos, también, como forma de contrastar los resultados obtenidos, se determinó a partir del parámetro correspondiente de la ecuación de Antoine obtenida por ajuste de datos de P_v vs. T.

Estimación de la ΔC_p del cambio de fase LV: Para el intervalo de temperaturas en que ΔH varía linealmente con la temperatura, la ΔC_p del cambio de fase L→V se calculó como la pendiente de la recta obtenida ajustando por mínimos cuadrados los datos de ΔH vs. T predichos por COSMO-RS o recopilados de la bibliografía (donde pueden ser determinados por diferentes métodos). En algunos casos, también, como forma de contrastar los resultados obtenidos se determinó a partir del parámetro correspondiente de la ecuación de Antoine obtenida por ajuste de datos de P_v vs. T.

Contraste de los valores de las propiedades individuales del equilibrio LV: Los valores de las propiedades individuales del equilibrio LV (T_b, T_c, P_c, ΔH, ΔC_p) obtenidas en este trabajo por métodos específicos para cada propiedad, así como los obtenidos a partir de los ajustes de los datos P_v vs. T y también los obtenidos de la bibliografía fueron evaluados en conjunto y comparados por diferentes técnicas estadísticas tratando de establecer los mejores valores para cada propiedad, conservando su consistencia con respecto a los valores de las demás propiedades del equilibrio LV. En principio, ningún dato disponible fue rechazado *a priori*. Es importante destacar que el refinado

estadístico de las variables individuales en este trabajo se realizó sin considerar ningún tipo de restricción por razones de consistencia del conjunto de propiedades del equilibrio LV, considerando a las diferentes propiedades como variables absolutamente independientes. El refinado estadístico en este caso pretende dar sólo un valor orientativo que facilite los análisis posteriores, donde ya el problema de la consistencia del conjunto de valores de las propiedades del equilibrio LV si es restrictivo. En cierto sentido, el análisis estadístico de los valores de las propiedades individuales aporta información sobre el estado del arte en la predicción de las mismas.

Procedimiento estadístico para el ajuste y el refinado de las dependencias con T: El ajuste de los datos de P y ΔH vs. T se realizó en este trabajo por mínimos cuadrados a una función concreta, previamente definida. En algunos casos, por interés expreso del trabajo, estos datos fueron refinados mediante el procedimiento estadístico de bandas de confianza con diferentes niveles estadísticos de significación. Este es un procedimiento iterativo (Figura 4.1) que consiste en:

- obtener la función del ajuste para un conjunto dado (de partida) de puntos,
- calcular las bandas de confianza por encima y por debajo del ajuste correspondiente, para un nivel de confianza previamente definido,
- eliminar los puntos que se sitúan fuera de las bandas de confianza,
- considerar la distribución de puntos resultante como nuevo conjunto de datos, y
- repetir el procedimiento anterior hasta que no se descarte ningún punto con el nivel de significación escogido.

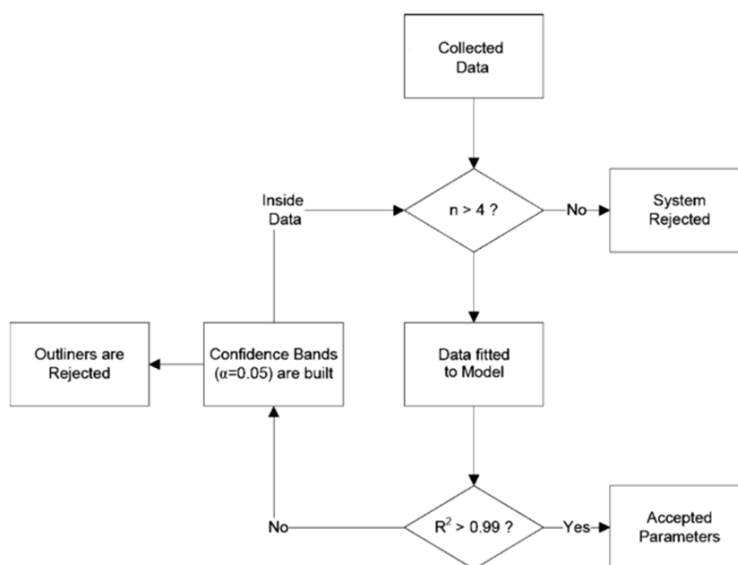


Figura 4.1. Esquema de algoritmo de decisión utilizado en la aplicación del método basado en bandas de confianza para el filtrado y refinado de datos.

Para los ajustes y el refinado estadístico de los datos se utilizó el código “Regressions” desarrollado en MATLAB/GUIDE compilado como aplicación independiente para este trabajo. En la Figura 4.2 se muestra una pantalla con resultados de un ajuste y refinado de datos por el método de las bandas de confianza.

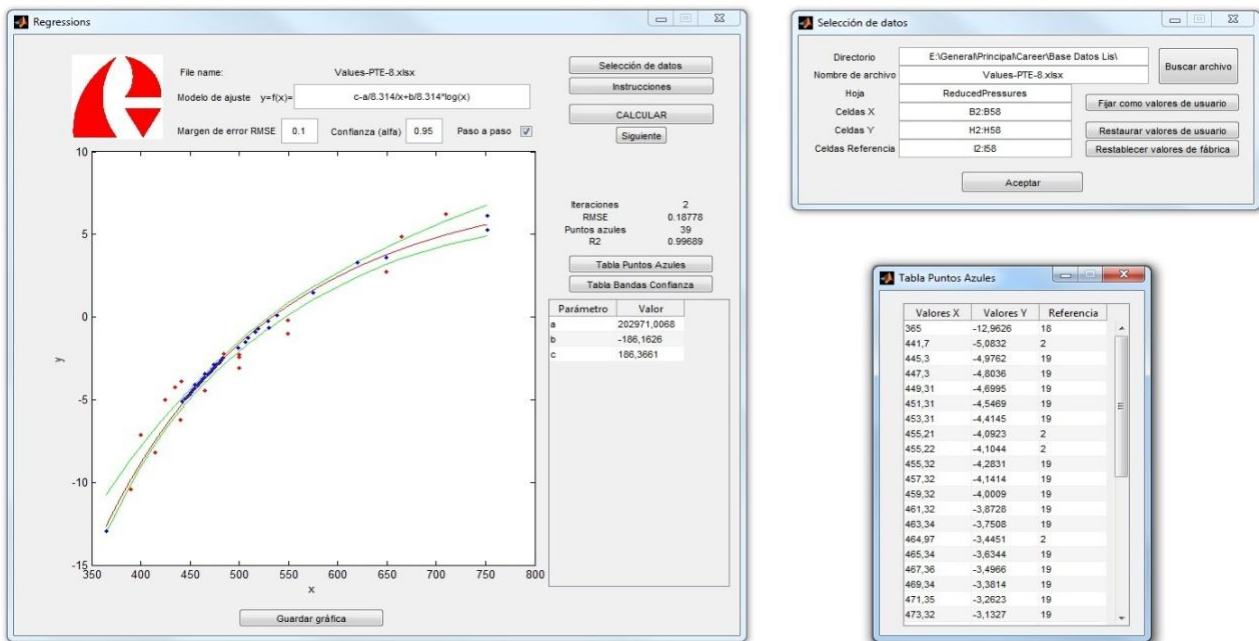


Figura 4.2. Pantalla principal de la aplicación Regressions con los resultados de un ajuste y filtrado de datos, especificación del modelo para el ajuste (Izquierda), selección de datos (derecha arriba) y resultados del filtrado de los datos (derecha abajo). El gráfico muestra los resultados de un cálculo con ajuste a un modelo determinado y aplicación del método de bandas de confianza para el filtrado y refinado de los datos. En azul los puntos aceptados por el análisis estadístico y en rojo los rechazados en la iteración correspondiente.

Procedimiento estadístico para el rechazo de valores de una variable individual: De manera análoga a las dependencias con la temperatura, explicadas inmediatamente más atrás, los valores de las propiedades individuales como T_b , T_c , P_c y ΔH (298K) fueron refinados por métodos estadísticos que garantizan la pertenencia de valores individuales de una variable discreta a una muestra concreta o su exclusión. El criterio utilizado en este trabajo para la exclusión de un valor individual de la muestra es:

$$\bar{X} - n \cdot S \leq X_i \leq \bar{X} + n \cdot S$$

donde \bar{X} es el valor medio de un conjunto de valores de la propiedad en cuestión y S es la desviación estándar.

El refinado de los datos se hizo también de forma iterativa hasta que, para un determinado valor de n las siguientes iteraciones no eliminaban ningún punto. Esta operación se realizó, de forma general, por etapas: primero con $n = 3$, luego con $n = 2$ y finalmente con $n = 1$ para los refinados más excluyentes. Este algoritmo fue implementado también para el presente trabajo como script independiente de MATLAB (filtradoMonovariable.m).

4.2. Resultados

Temperatura normal de ebullición: Las temperaturas de ebullición obtenidas por diferentes vías y fuentes, así como los calculados en este trabajo por el método COSMO-RS tienen el comportamiento estadístico que se muestra en la Tabla 4.2. También se incluyen los resultados del refinado estadístico de los datos de T_b .

Tabla 4.2. Estadística de la temperatura de ebullición según la fuente de los datos y el método de determinación utilizado y resultados del filtrado estadístico de los datos.

Fuente, Método de determinación	Intervalo variación (K)	\bar{X} (K)	S (K)	Coficiente variación (%)
Experimentales (bibliografía)	495,5 – 966,0	796,1	142,9	17,9
Contribución de grupo (bibliografía)	---	816,7	---	---
COSMO-RS, con energy. Este trabajo	1243,2 – 1350,2	1300,5	47,8	3,7
COSMO-RS, sin energy. Este trabajo	957,3 – 1067,4	1038,0	53,8	5,2
Filtrado estadístico	907,0 – 957,3	924,8	28,2	3,1

Las determinaciones de la temperatura de ebullición atribuidas en la Tabla 4.2 a “métodos experimentales” utilizan mediciones experimentales de Pv vs. T (Zaitsau, et al. 2006) y ΔH (Jones, et al. 2007) realizadas a presiones reducidas y realizan extrapolaciones hasta presión atmosférica mediante la ecuación de Antoine (Zaitsau, et al. 2006) o la regla de Trouton (Jones, et al. 2007). Llama la atención que las T_b determinadas por vía “experimental” son relativamente bajas ($\bar{X}=796,1K$) si se comparan con las estimadas por COSMO-RS ($\bar{X}=1169,3K$). Un valor intermedio ($T_b = 816,7K$) se obtiene aplicando Métodos de Contribución de Grupo (Valderrama, et al. 2012). El valor de T_b obtenido con COSMO-RS para el confórmero más estable (emimNTf2(0)), utilizando el nivel de cálculo más alto y sin aportar al cálculo del equilibrio LV la estructura y la energía del compuesto en fase gas (sin archivo .energy) es de 957,3K. El filtrado estadístico de los datos de temperatura de ebullición conserva los valores obtenidos a partir de mediciones experimentales de Pv reducidas vs. T (Zaitsau, et al. 2006) y de la entalpía de vaporización (Jones, et al. 2007) además del valor de 957,3K obtenido en este trabajo por COSMO-RS.

Propiedades críticas: Las temperaturas críticas calculadas en este trabajo crecen casi linealmente con las temperaturas de ebullición especificadas (entre 495,5 K y 1350,2 K) para casi todos los métodos utilizados (Cavett, Edmister, Lee-Kesler, Riazi-Daubert y Twu). Los valores obtenidos pertenecen a un intervalo bastante amplio entre 774,4 K y 1659,9 K en el cual se incluyen también los valores obtenidos por Rebelo, et al. (2005) y Valderrama, et al. (2012). De forma general, para todo el intervalo de T_b especificadas los métodos de Lee-Kesler y Edmister suelen dar las mayores temperaturas críticas, mientras que el método de Twu las menores. La diferencia media entre los valores de T_c máximos y mínimos calculados por los métodos con estimaciones extremas es de

unos 104,9 K para todas las temperaturas de ebullición especificadas. La relación $\frac{\Delta T_{Máxima}^{Métodos}}{T_{C_{Media}}} = 8,4\%$

sugiere que todos dan valores semejantes. La dependencia con la T_b especificada es bastante más influyente en la predicción del valor de la T_c . Para los compuestos orgánicos convencionales

$\frac{T_b}{T_c} = 0,6$. Este valor fue utilizado por Rebelo, et al. (2005) para calcular la T_c de varios LIs a partir

de la T_b estimada por las correlaciones empíricas de Eötvös y Guggenheim. En los cálculos realizados en este trabajo dicha relación tomó valores medios de 0,80; 0,75; 0,66 y 0,78 con los

métodos de Cavett, Riazi-Daubert, Standing y Twu, respectivamente; mientras que en los métodos de Lee-Kesler y Edmister el valor fue de 0,72.

Los resultados del refinado estadístico del conjunto de todas las temperaturas críticas calculadas en este trabajo y obtenidas de la bibliografía se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados del refinado estadístico de la temperatura crítica (T_c) y la presión crítica (P_c) del [emim][NTf2]. Las propiedades se tratan de forma independiente.

Propiedad	Total valores	Valores descartados (%)	Valor medio	Desv. estándar	Coficiente variación (%)	Valores límites aceptados
T_c (K)	89	35,0	1257,6	184,2	14,7	1084,9 – 1442,0
P_c (bar)	87	67,8	22,7	3,2	14,1	8,4 – 41,1

El análisis estadístico considera como parte de la muestra a las temperaturas críticas comprendidas entre 1084,9 K y 1442,0 K calculadas en este trabajo por todos los métodos ensayados para temperaturas de ebullición entre 806,1 y 1067,4 K. También pertenecen a dicha muestra los valores calculados por Rebelo, et al. (2005) y Valderrama, et al. (2012).

Las presiones críticas calculadas aquí por los métodos de Cavett, Edmister, Lee-Kesler y Twu se comportan de forma exponencial decreciente con la temperatura de ebullición. Las estimaciones de Cavett son las más altas mientras que las de Twu son las más bajas para casi todo el intervalo de temperaturas de ebullición considerado. Los valores obtenidos por estos métodos están entre 7,8 bar y 80,6 bar. Los resultados obtenidos por los métodos de Riazi-Daubert y Standing fueron rechazados durante el refinado estadístico. La presión crítica promedio de los valores aceptados por el filtrado estadístico es de 22,7 bar, notablemente más baja que la única predicha por otro método teórico de 32,7 bar (Valderrama, et al. 2012). Los resultados, estadísticamente validados, de la determinación de las propiedades críticas del [emim][NTf2] se muestran en la Figura 4.3.

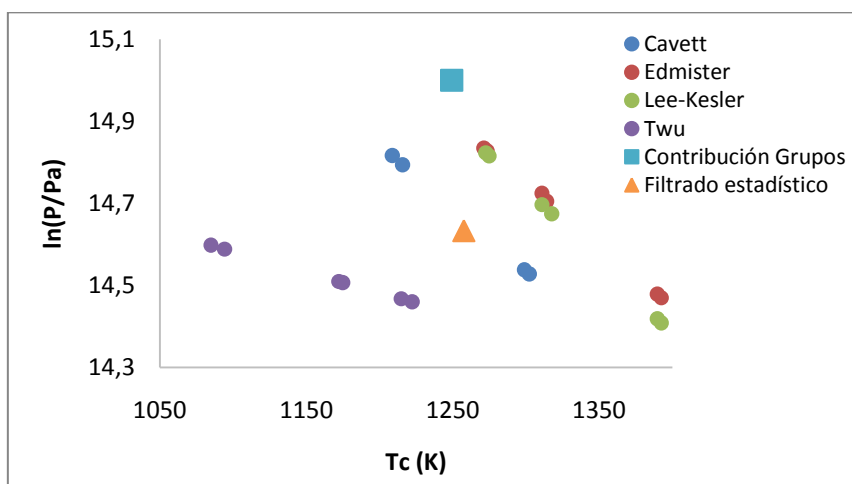


Figura 4.3. Resultados del filtrado estadístico de las propiedades críticas para el [emim][NTf2]. Se muestran los valores individuales de los cálculos por diferentes métodos y el valor promedio. Para comparación se muestra el resultado de la estimación de las propiedades críticas por el Método de Contribución de Grupos.

Entalpías de vaporización: De los 21 valores de entalpía de vaporización a 298,15 K reportados hasta el presente en la bibliografía, el 71% ha sido obtenido mediante procedimientos experimentales. Se incluyen además dos estimaciones independientes realizadas por el método COSMO-RS (Diedenhofen, et al. 2007; Schröder & Coutinho 2014), tres por dinámica molecular (Kelkar & Maginn 2007; Santos, et al. 2007; Verevkin et al. 2012b) y una mediante un ciclo termoquímico basado en la Ley de Hess (Chambreau et al. 2010). El refinado estadístico de estos datos excluyó de la muestra (con $\pm 2S$ como criterio de rechazo) sólo los dos valores mayores de la muestra (143,0 kJ/mol y 159,0 kJ/mol) resultando un valor medio de 130,18 kJ/mol (con $S = 5,38$ kJ/mol). Es importante significar que el tratamiento estadístico realizado considera que las predicciones de COSMO-RS y del ciclo termoquímico pertenecen a la muestra, pero que dos de las estimaciones de dinámica molecular (Kelkar & Maginn 2007; Santos, et al. 2007) están muy sobreestimadas.

Por otro lado, se han publicado 23 valores de entalpía de vaporización para temperaturas entre 293,15 K y 625 K, distintas de 298,15 K. El refinado estadístico por el método de las bandas de confianza para la dependencia de ΔH con la temperatura incluyendo el punto previamente filtrado para 298,15 K descartó el 43,5% de los datos resultando un aceptable ajuste lineal con $R^2 = 0,89$ (Tabla 4.4). A partir de la pendiente de la recta obtenida se estima un valor de ΔC_p del cambio de fase $L \rightarrow V$ del [emim][NTf2] de -77,079 J/molK muy consistente con las mejores estimaciones de otros autores (ver Estado del arte).

Tabla 4.4. Resultados del filtrado estadístico de los datos bibliográficos de entalpía de vaporización a 298,15 K y como función de la temperatura para el [emim][NTf2]

ΔH (298,15 K)						
Total valores	Valores descartados (%)	Valor medio (kJ/mol)	Desv. Estándar (kJ/mol)	Coficiente Variación (%)	Valores límites aceptados (kJ/mol)	
21	9,5	130,2	5,4	4,1	119,4 – 136,7	
$\Delta H = f(T)$						
Total valores	Valores descartados (%)	Relación funcional obtenida (Entalpía de vaporización en kJ/mol y T en K)			R^2	ΔC_p (J/molK)
23	43,5	$\Delta H = 155,7754 - 0,077079 T$			0,89	-77,079

Los cálculos de entalpía de vaporización realizados en este trabajo por COSMO-RS demostraron una relativa independencia respecto al uso de confórmeros para representar la estructura del par iónico y el nivel de cálculo. No así respecto a la inclusión de la energía del par iónico en fase gas en la estimación de propiedad en el equilibrio. Los resultados que se muestran en este trabajo corresponden a las predicciones para el confórmero más estable (emimNTf2(0)), con el nivel TZVP de cálculo e incluyendo el archivo .energy. Son semejantes los obtenidos a este mismo nivel de cálculo con el tratamiento de confórmeros de COSMOtherm y los conseguidos a nivel TZVPD-FINE de cálculo para el confórmero más estable, aportando siempre la energía del par iónico en fase gas.

A este respecto destacan dos cuestiones. La primera de ellas es la capacidad predictiva del método (Figura 4.4). Si ΔH se estima como función de la temperatura utilizando la ecuación empírica que resulta del filtrado de los datos “experimentales” (Figura 4.4), el valor medio de la diferencia absoluta entre esta predicción y la de COSMO-RS es del 5,5% para el intervalo de temperaturas considerado.

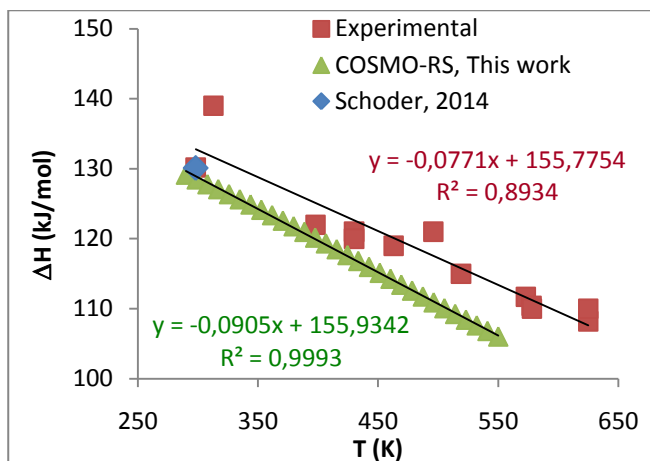


Figura 4.4. Comparativa de los resultados publicados en la bibliografía y calculados en este trabajo por COSMO-RS para ΔH del [emim][NTf2] a diferentes temperaturas en el intervalo 290,0 – 650,0 K.

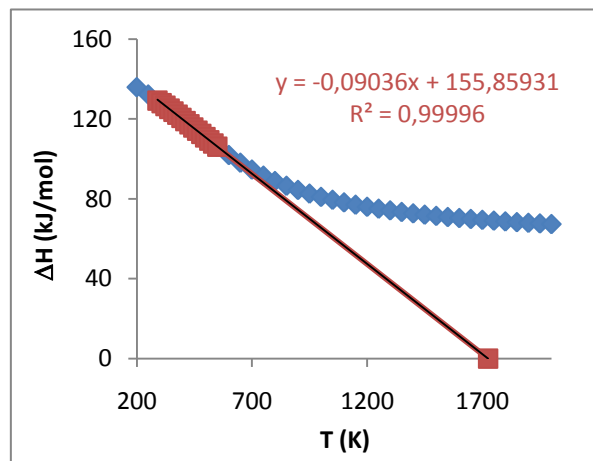


Figura 4.5. Comportamiento de la entalpía de vaporización calculada por COSMO-RS en este trabajo para $200 \leq T$ (K) ≤ 2000 . Se extrapola el tramo recto de la serie de datos hasta $\Delta H = 0$

La segunda es la linealidad en la disminución de ΔH con el aumento de la temperatura hasta temperaturas del orden de 550,0 – 650,0 K (Figuras 4.4 y 4.5). Sin embargo, para temperaturas superiores a 650,0 K – 700,0 K hay un destacable cambio en la tendencia de variación de la entalpía de vaporización con la temperatura, lo que sugiere que ΔC_p comienza a variar con esta última (Figura 4.5). Por otro lado, extrapolando el tramo recto de la serie $\Delta H = f(T)$ hasta $\Delta H = 0$, que en principio corresponde al punto crítico, da un valor para la temperatura crítica del orden de $T_c = 1724,8$ K, un 37,2% superior al obtenido en la Tabla 4.3.

Ajuste de los datos experimentales de P_v vs. T a modelos del tipo Antoine: Las mediciones de la presión de vapor del [emim][NTf2] para diferentes temperaturas en el intervalo entre 365,0 y 751,88 K (57 puntos), realizadas en seis ensayos independientes con técnicas experimentales distintas (Emel'yanenko, et al. 2007; Heym et al. 2011; Lovelock et al. 2010; Rocha, et al. 2011; Verevkin, et al. 2012a; Zaitsau, et al. 2006) muestran una importante consistencia (Figura 5.6 y Tabla 4.5) como demuestran los ajustes estadísticos a los modelos $\ln(P/\text{Pa})$ vs. $T(\text{K})$ según las ecuaciones Ec.7, Ec.11, Ec.20 y Ec.21 del Fundamento Teórico.

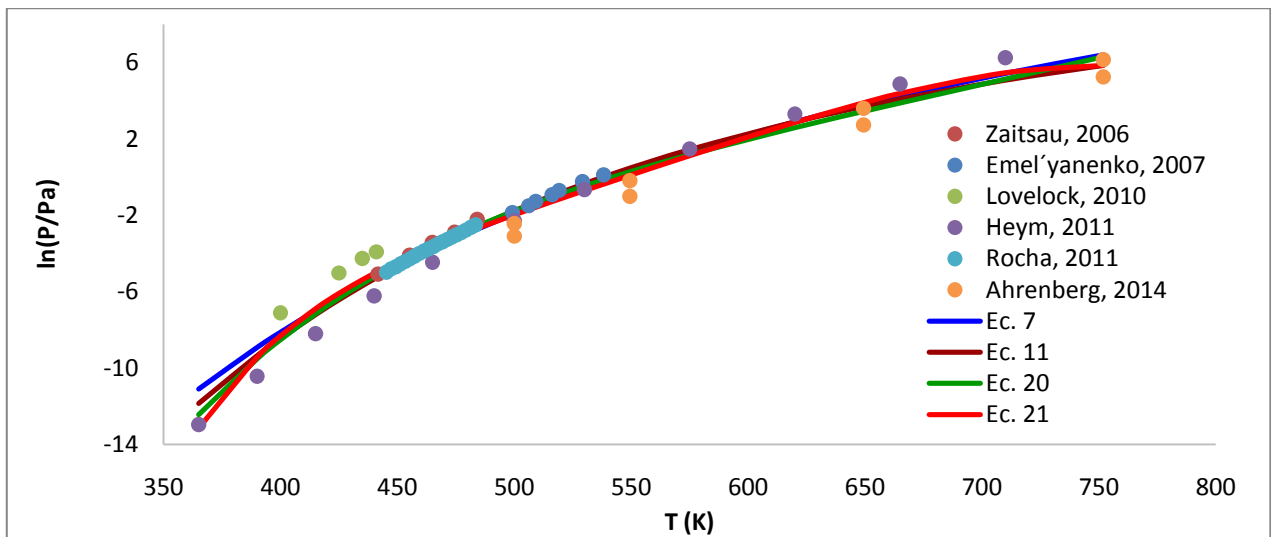


Figura 4.6. Datos experimentales de la presión de vapor del [emim][NTf2] en función de la temperatura en escala $\ln(P/\text{Pa})$ vs. $T(\text{K})$ y sus ajustes a los modelos Ec.7, Ec.11, Ec.20 y Ec.21 de este trabajo.

Tabla 4.5. Ajuste de los datos experimentales de presión de vapor vs. temperatura para el [emim][NTf2] a modelos tipo Antoine en las formas de las ecuaciones Ec.7, Ec.11, Ec.20 y Ec.21 de este trabajo.

Parámetros	Ec.7	Ec.11	Ec.20	Ec.21
a (J/mol)	--	157401,0926	495082,4818	3689866,0544
b (J/molK)	103215,8662*	-103,2968	-1413,4478	-19947,2085
c (con Pv en Pa)	22,9221	113,3187	1099,3298	13934,6094
d (J/molK²)	--	--	1,2391	36,4021
e (J/molK³)	--	--	--	-0,021808
R²	0,9667	0,9979	0,9717	0,9758

* ΔH (J/mol) en Ec.7

Es importante observar que el término $bR^{-1} \ln(T)$ de la ecuación Ec.11 es responsable de un ligero “aplanamiento” de la función para las temperaturas más altas del intervalo respecto al resto de las ecuaciones. Por otro lado, el aumento del número de parámetros independientes del modelo no garantiza, necesariamente, un mejor ajuste a los datos experimentales en el intervalo de temperaturas considerado (Tabla 4.5).

Además, la capacidad predictiva de estos modelos es muy limitada para temperaturas fuera del rango para los que se realizaron los ajustes (Figura 4.7). Esto se hace más grave cuantos más términos incluye la ecuación como resulta en el caso de los modelos Ec.20 y Ec.21. Así, la estimación de la temperatura de ebullición y las propiedades del punto crítico utilizando estos ajustes están severamente limitadas. A modo de ejemplo, los modelos Ec.11 y Ec.21 no alcanzan

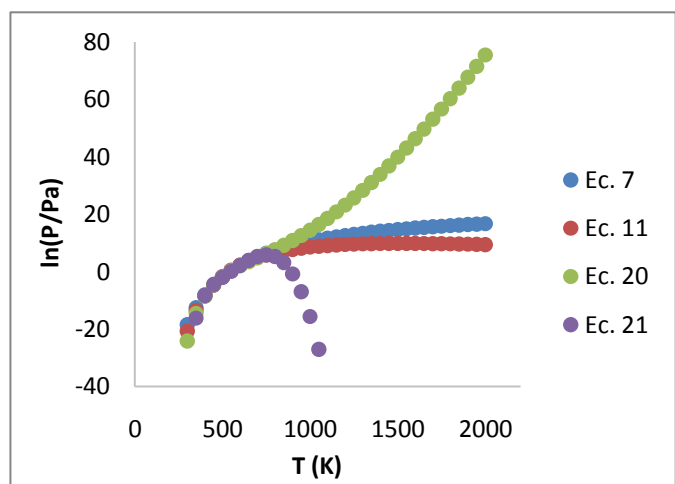


Figura 4.7. Extrapolación de los modelos Ec.7, Ec.11, Ec.20 y Ec.21 obtenidos por ajuste de los datos experimentales de presión de vapor del [emim][NTf2] para T entre 365,0 K y 751,9 K hasta los 2000 K

$P \equiv P_{atm}$ y, por tanto, no permiten el cálculo de la temperatura de ebullición; la Ec.7 no tiene ningún extremo que se pueda relacionar con el punto crítico del sistema; la presión crítica estimada por la Ec.11 es inferior a la atmosférica; la Ec.20 crece monótonamente para $T > 800$ K aprox. de manera que tampoco permiten identificar el punto crítico, etc.

Para intentar una solución al problema descrito anteriormente se ajustaron los datos experimentales de P_v vs. T al modelo Ec.11 imponiendo los valores de a y b según las ecuaciones Ec.9 y Ec.10 de este trabajo. Los valores de ΔH a 298,15 K (133,2540726 kJ/mol) y ΔC_p (-93,6886 J/molK) fueron predichos por COSMO-RS. Los valores de las propiedades termodinámicas calculados por esta vía son los siguientes: $T_b=1360,59$ K; $T_c=1720,46$ K y $P_c=1,4$ bar. Aunque estos resultados muestran algunas inconsistencias (como una P_c muy cercana a la atmosférica) muestra que la incorporación de los resultados de las predicciones COSMO-RS al ajuste de los datos experimentales de P_v vs. T puede mejorar la capacidad predictiva del modelo semi-empírico.

Predicciones COSMO-RS de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura: La Figura 4.8 muestra las presiones de vapor calculadas en este trabajo por COSMO-RS en el intervalo de temperaturas entre 250 K y 2.000 K con diferentes niveles de cálculo, diferentes propuestas para representar la estructura “real” del par iónico en disolución y distintos tratamientos al problema de la contribución de la fase de vapor a la determinación del equilibrio LV (ver Cálculos COSMO y COSMO-RS de este capítulo). Los resultados obtenidos en este trabajo coinciden, para cálculos comparables, con las únicas estimaciones COSMO-RS de P_v vs. T previas (Diedenhofen, et al. 2007). Las estrategias de cálculo ensayadas aquí conducen a perfiles de $P_v = f(T)$ muy semejantes, con diferencias de 12,2 unidades logarítmicas para la presión de vapor (2 bar) calculada a cuando $T = 250$ K y de sólo 1,5 unidades logarítmicas (4 Pa) para $T = 2.000$ K.

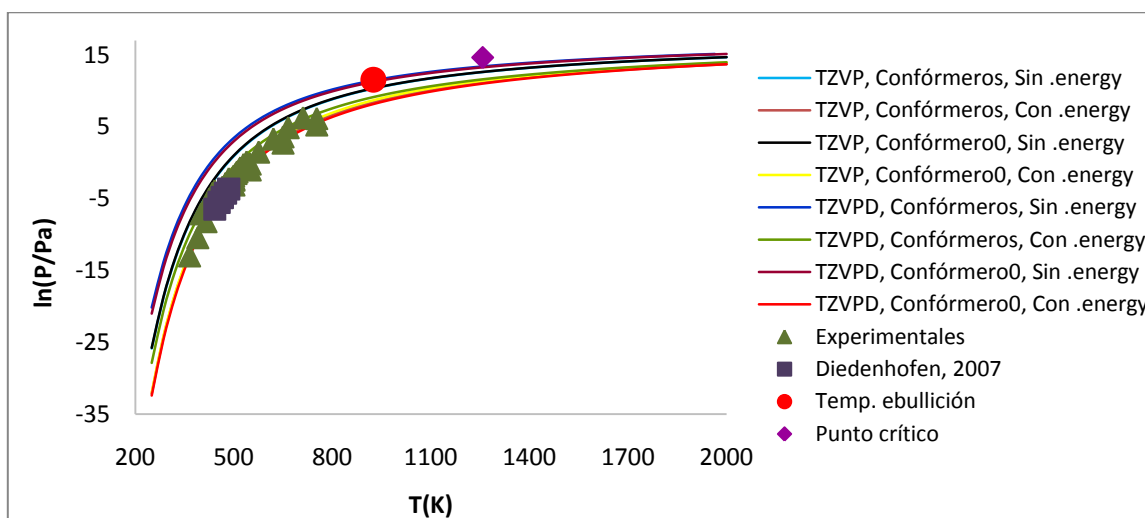


Figura 4.8. Dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el [emim][NTf2] según estimaciones COSMO-RS utilizando diferentes esquemas de cálculo y determinaciones experimentales. Se incluyen los valores de la temperatura de ebullición y las propiedades del punto crítico obtenidas del filtrado estadístico de los valores individuales de dichas propiedades.

Con el propósito de contrastar la información, en el mismo sistema de coordenadas se presentan los resultados de las determinaciones experimentales de P_v vs. T , así como los valores resultantes del filtrado estadístico (realizado en los epígrafes anteriores de este Capítulo) de los valores de la temperatura de ebullición y las propiedades críticas obtenidas de forma independiente por diferentes procedimientos de base experimental y teórica. Los resultados vistos de conjunto ponen de manifiesto la complejidad de la tarea de generar un set termodinámicamente consistente de valores para las propiedades del equilibrio LV del [emim][NTf2] a partir de los recursos metodológicos disponibles en este momento. Resulta notable que los cálculos COSMO-RS con descripción rigurosa de la contribución de la fase vapor a la determinación del equilibrio LV (.energy) reproducen muy bien los datos experimentales a presiones reducidas, mientras que los cálculos sin .energy reproducen mejor los valores estadísticamente filtrados de las estimaciones individuales para la temperatura de ebullición y las propiedades del punto crítico (región de las temperaturas y presiones más elevadas). Sin embargo, en esta región la función $P_v=f(T)$ obtenida por COSMO-RS tiene un comportamiento asintótico que impide fijar las condiciones del punto crítico.

En la Figura 4.9 se representa el ajuste sin restricciones del conjunto de todos los datos (502 puntos de P_v vs. T) obtenidos por diferentes vías para todas las propiedades del equilibrio LV del [emim][NTf2] puro al modelo Ec.11. Una imagen semejante se obtiene cuando el ajuste se realiza especificando los parámetros a y b del modelo a partir de las estimaciones COSMO-RS de ΔH y ΔC_p para el cambio de fase. En el intervalo [-0,15% valor ajuste; +0,15% valor ajuste] de los modelos Ec.11 y Ec.20 se incluyen el 60,1% y el 59,7%, respectivamente, del total de puntos generados por todas las vías consideradas. La estadística de los ajustes y los resultados de la estimación de las propiedades termodinámicas del equilibrio se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Ajuste del conjunto de todos los datos considerados en este trabajo sobre el equilibrio LV del [emim][NTf2] puro a los modelos Ec.11 (sin y con restricciones) y Ec.20 (sin restricciones). Se incluyen los valores de las propiedades del equilibrio estimadas a partir del ajuste.

Parámetros y propiedades	Ec.11		Ec.20
	Ajuste sin restricciones	Ajuste con restricciones	
a (J/mol)	126659,0915	161187,3287	113330,178
b (J/molK)	-47,0966	-93,6886	6,2852
c (con P_v en Pa)	65,0124	108,5724	32,6832
d (J/molK²)	---	---	-0,025282
R²	0,9664	0,9573	0,9665
Tb (K)	1104,55	994,71	1083,66
Tc (K)	2689,35	1720,46	1996,57
Tb/Tc	0,41	0,58	0,55
Pc (bar)	22,2	6,3	12,6

Los modelos obtenidos por ajuste consiguen una notablemente alta reproducción de los valores de todas las propiedades del equilibrio LV excepto las correspondientes al punto crítico. El ajuste sin restricciones estima la presión crítica (22,2 bar) con el mismo orden de magnitud que las estimaciones individuales de la propiedad, pero predice una temperatura crítica mucho mayor

(2689,35 K) que las estimadas individualmente por diferentes métodos. La situación contraria se observa cuando el ajuste se realiza con restricciones. Sin embargo, es importante observar que los valores resultantes del refinado estadístico de las propiedades P_c y T_c determinadas de forma independientemente del resto de las propiedades del equilibrio LV pertenecen al intervalo $[-0,15\% \text{ valor ajuste}; +0,15\% \text{ valor ajuste}]$ y, en consecuencia pueden tomarse como parte de un conjunto consistente de valores con un grado de certidumbre que corresponde aproximadamente al nivel de exactitud de los cálculos de los balances de materia en las Ingenierías Conceptual y primeras fases de la Básica en el desarrollo de nuevos procesos. Por otro lado, el modelo Ec.20 ofrece una solución mejor ponderada a la estimación de las propiedades directamente mediante el ajuste, pero limita la consideración de las propiedades obtenidas por el filtrado estadístico de los resultados individuales para el punto crítico (Figura 4.9). En efecto, el ajuste Ec.20 tiende a excluir los valores más altos de presión en la región de las temperaturas también más altas.

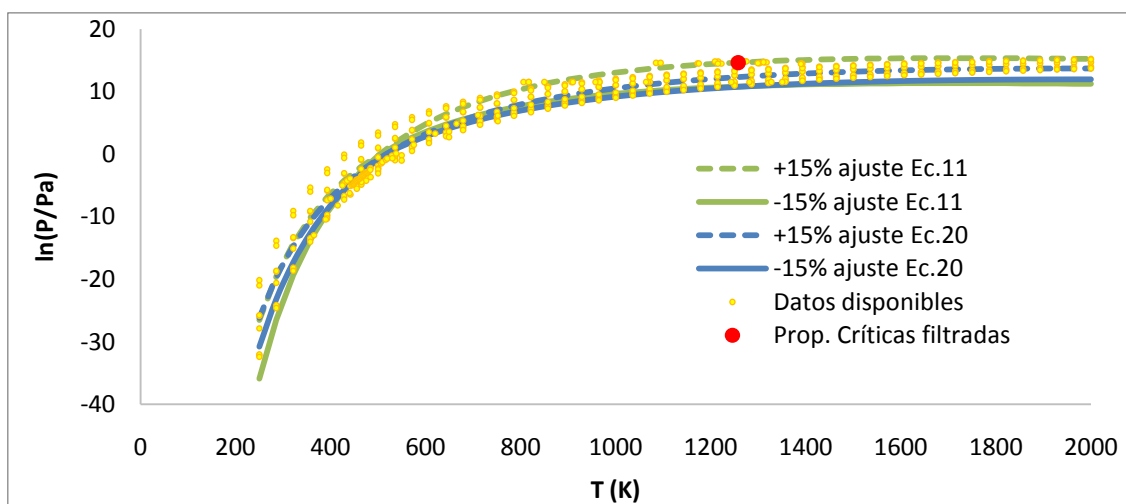


Figura 4.9. Resultados del ajuste sin restricciones a los modelos Ec.11 y Ec.20 del conjunto de todos los valores (puntos) de las propiedades del equilibrio LV para el [emim][NTf2] recopiladas y generadas en este trabajo. Las líneas representan el intervalo $[-0,15\% \text{ valor ajuste}; +0,15\% \text{ valor ajuste}]$

5. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO

Anteriormente se han presentado los diferentes modelos que pueden utilizarse para describir el equilibrio LV de líquidos iónicos puros, desde los que consideran la entalpía de vaporización constante con la temperatura hasta los que incluirían una dependencia cuadrática de ΔC_p con la misma. Dado que el objetivo de este trabajo es aportar una base de datos consistente a nivel de ingeniería conceptual y básica, parece razonable escoger un modelo intermedio con tres parámetros (Ec.11), dependientes de la entalpía estándar de vaporización (con ΔH como función lineal de la temperatura) y de ΔC_p . Históricamente la determinación de estos parámetros ha sido objeto de múltiples publicaciones (ver estado del arte). En este trabajo se propone determinar ambos utilizando COSMO-RS para posteriormente obtener mediante regresión no lineal de datos de P y T el parámetro restante. Una vez obtenidos los tres, se pretende hallar los valores de T_b , T_c y P_c de igual manera que en el caso de estudio.

El procedimiento de determinación de los parámetros característicos del equilibrio LV de los componentes puros no finaliza una vez obtenido el valor de los mismos, sino que tal y como se insiste en la bibliografía ΔH estándar y ΔC_p dependen de forma evidente del número de átomos de carbono (N_c) de la cadena alquílica del catión. En algunas ocasiones la dependencia no se condiciona a la longitud de la cadena fijando como variable independiente N_c . En su lugar se pueden encontrar evoluciones como función del volumen molar del líquido iónico (Schröder & Coutinho 2014), permitiendo considerar las interacciones entre las diferentes moléculas y no solamente su estructura. No obstante, dado el carácter predictivo que se pretende en este trabajo se buscará el tipo de ecuación que con el menor número de información posible permita estimar los parámetros requeridos, sin perder de vista la generalidad que por otro lado pueda aportar este tipo de expresiones. Por ello, y dado que los valores de volumen molar dependen de un elevado número de factores (temperatura, disolvente, etc.) y no siempre están disponibles en la bibliografía, se selecciona el peso molecular como variable independiente. De esta forma no se descarta la inclusión de compuestos de cadena cíclica o ramificada o que posean heteroátomos en estas expresiones. Con el objetivo de futuros análisis sobre la influencia del anión en los valores de ΔH y ΔC_p , se distinguirá en las correlaciones entre el peso molecular del anión (MW_{ani}) y el del catión (MW_{cat}), siendo este último el que se utilice para una misma familia de cationes con un mismo anión, como se verá más adelante.

5.1. Determinación por COSMO

Comparación con estimaciones previas: El procedimiento de cálculo propuesta en este trabajo tiene como base fundamental la obtención de $\Delta H(298K)$ y ΔC_p mediante la metodología COSMO. No obstante se hace necesario cotejar los valores que arroja COSMO-RS en comparación con los valores obtenidos por vía experimental. Esta tarea ya fue desarrollada anteriormente por Schröder and Coutinho (2014), de modo que en un primer momento se procede a contrastar (Figura 5.1) los valores obtenidos en este trabajo con los de la mencionada publicación.

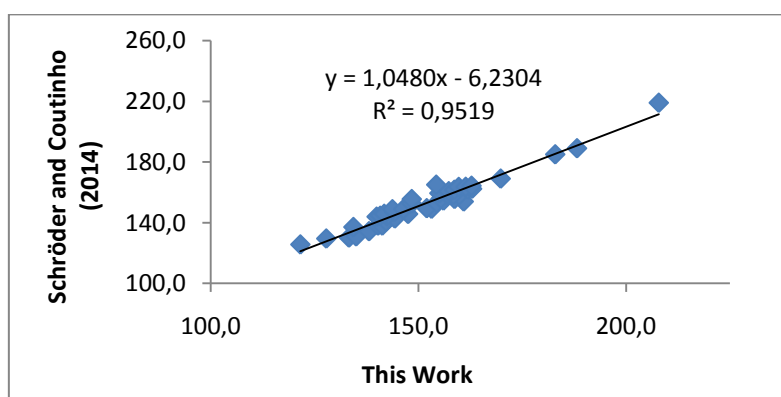


Figura 5.1. Comparación entre los valores de entalpía de vaporización (kJ/mol) a 298K obtenidos con COSMO-RS por Schröder and Coutinho (2014) y los obtenidos en el presente trabajo

Comparación con los valores obtenidos por vía experimental: En dicho artículo los autores estiman un total de 102 líquidos iónicos, comparando sus estimaciones con los datos experimentales, obteniéndose un error absoluto de unos 10kJ/mol. Con esa misma filosofía, en la Figura 5.2 se comparan los valores de entalpía estándar de vaporización calculados por COSMO-RS en este trabajo con los valores bibliográficos, obteniéndose un gran número de predicciones en el intervalo de error ± 15 kJ/mol. De entre todos los valores presentes la gráfica, son especialmente reseñables los correspondientes a Verevkin et al. (2013a) distinguiéndose claramente dos agrupaciones de puntos. La primera de ellas y más numerosa se sitúa en la parte inferior del gráfico y se corresponde con los valores de cationes *PYRROLIDINIUM* con aniones bromuro y cloruro. El segundo grupo, en la zona superior, se encuentra en el límite de error absoluto establecido y corresponde a *PYRIDINIUM* bromuro. Estos y otros LIs compuestos por aniones del grupo de los halógenos parecen desviarse de forma más notable en la estimación.

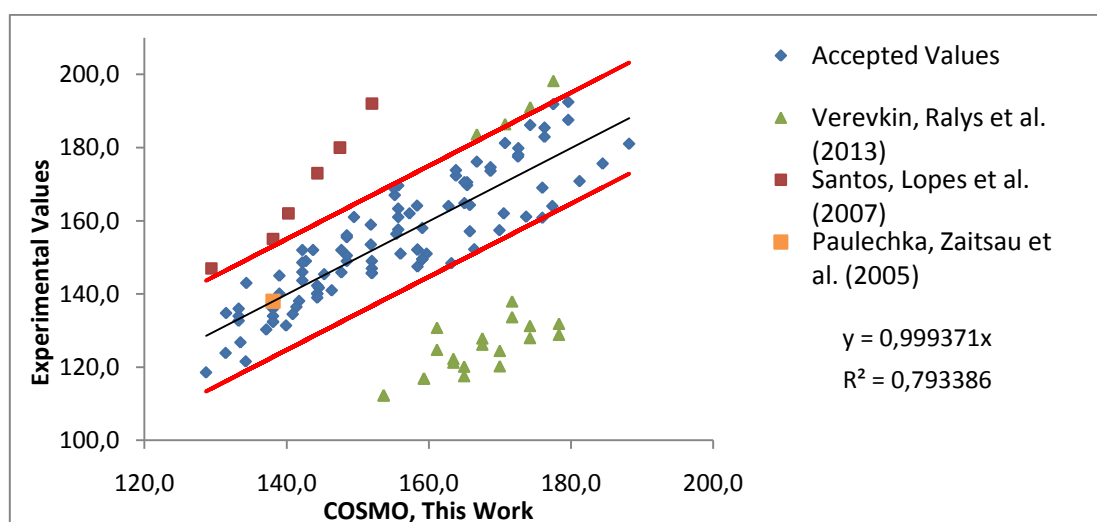


Figura 5.2. Comparación entre los valores de entalpía de vaporización (kJ/mol) a 298K obtenidos con COSMO-RS en este trabajo y los obtenidos por vía experimental

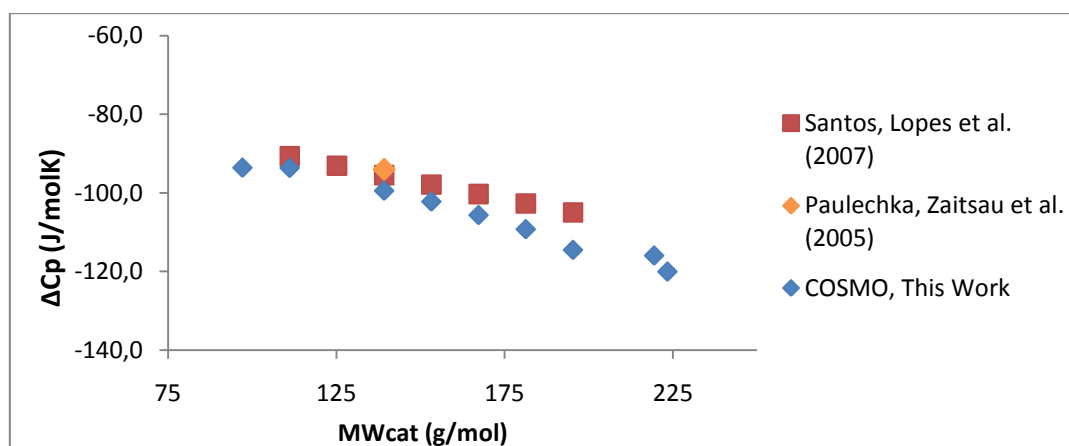


Figura 5.3. Comparación entre los valores de ΔC_p (J/molK) recogidos en la bibliografía y los obtenidos con COSMO-RS en este trabajo

También son de especial mención los puntos correspondientes a Santos, et al. (2007), así como el aportado por Paulechka, et al. (2005), ya que estos autores también arrojan valores de ΔC_p , los cuales se cotejan con los valores obtenidos por COSMO-RS en este trabajo (correspondientes con la

pendiente de la recta de regresión de los valores de ΔH en función de T estimados por COSMO-RS) en la Figura 5.3 donde se representa ΔC_p en función del MWcat de la familia *IMIDAZOLIUM*, en adelante [C_nmim][NTf₂], evidenciando la similitud existente entre las determinaciones de las diferentes fuentes. Se aprecia cómo el valor de Paulechka, et al. (2005) se encuentra en la zona con menor error en la estimación (representada por la recta de regresión que pasa por el origen de coordenadas y pendiente muy similar a 1, tal como se muestra en la Figura 5.2) y que los valores de entalpía aportados por Santos, et al. (2007) se encuentran en la zona próxima al límite establecido en este trabajo. No obstante, ΔC_p sí se asemeja a los datos estimados por COSMO-RS (Figura 5.3). Este resultado ilustra la dificultad que conlleva una correcta determinación de los parámetros característicos del equilibrio LV de los LIs. La determinación de ΔH y ΔC_p se realiza por diferentes vías en este caso. Es por ello que aunque las entalpías de vaporización se desvían de los valores que en principio cabría esperar obtener, las estimaciones de ΔC_p sí son aceptables.

5.2. Evolución con el peso molecular

Dependencia con el peso molecular del catión: Una vez validada la metodología COSMO, se procede en el desarrollo del trabajo a describir la evolución de ΔH , ΔC_p y otros parámetros del modelo con el peso molecular del catión y el anión de los diferentes líquidos iónicos. Ya en la Figura 5.3 del epígrafe anterior se esboza una primera idea de la tendencia lineal que, en principio, parece seguir el valor de ΔC_p . Muchas han sido las publicaciones y discusiones relacionadas con este tipo de comportamientos, tanto por parte de la entalpía de vaporización, como de ΔC_p . En el estado del arte se citaban algunos autores que afirmaban este fenómeno, existiendo algunos que incluso aportaban correlaciones de carácter predictivo para aquellos líquidos iónicos de los que no se disponía de información suficiente.

Con esta misma idea, una vez estimados ΔC_p y $\Delta H(298K)$ por COSMO-RS, se realizaron numerosas regresiones lineales para un total de 265 líquidos iónicos diferentes, en las cuales ambos parámetros dependían del peso molecular del catión (MWcat) para un mismo anión y una misma familia de cationes. No obstante, no todos los sistemas se ajustan de la misma forma a este tipo de modelos. En el caso de la entalpía de vaporización es particularmente importante determinar el intervalo de validez de la regresión obtenida, dado que como evidencian Schröder and Coutinho (2014), debido a las interacciones intermoleculares, ΔH posee una tendencia descendente para cationes con entre 1 y 3 átomos de carbono (N_c), mientras que para el resto de cationes con N_c > 4 la entalpía va aumentando. En función de la estructura del LI este comportamiento puede ser más o menos acusado. Para cada regresión realizada con la forma $y = mx + n$ se muestran los parámetros obtenidos para la entalpía estándar de vaporización y ΔC_p en las Tablas 2A.2 y 2A.3 del Anexo 2, respectivamente. Algunos casos significativos se recogen en las Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Ejemplos destacados de las regresiones lineales de ΔH a 298K (kJ/mol) en función del peso molecular del catión (g/mol) obtenidas en este trabajo y que se recogen en la Tabla 2A.2.

Regresión	Familia Cationes	Anión	m (kJ/g)	n (kJ/mol)	R ²	Intervalo de validez (g/mol)
8	IMIDAZOLIUM	NO3	0,2168	118,9989	0,9906	111 ≤ MWcat ≤ 224
9	IMIDAZOLIUM	DCN	0,2117	128,1687	0,9922	125 ≤ MWcat ≤ 220
10	IMIDAZOLIUM *	MeSO4	0,2185	131,2068	0,9557	125 ≤ MWcat ≤ 224
11	IMIDAZOLIUM	EtSO4	0,2226	136,1295	0,9709	111 ≤ MWcat ≤ 220
12	IMIDAZOLIUM	PrSO4	0,2702	129,8264	0,9821	111 ≤ MWcat ≤ 224
13	IMIDAZOLIUM	BuSO4	0,2103	143,5167	0,9578	111 ≤ MWcat ≤ 224
14	IMIDAZOLIUM	HxSO4	0,2024	150,6276	0,9413	125 ≤ MWcat ≤ 224
15	IMIDAZOLIUM	OcSO4	0,1419	167,8052	0,9689	111 ≤ MWcat ≤ 182
18	IMIDAZOLIUM *	TfO	0,2168	116,4420	0,9881	111 ≤ MWcat ≤ 224
19	IMIDAZOLIUM	NTf2	0,2266	106,3667	0,9846	111 ≤ MWcat ≤ 336
26	PYRIDINIUM	NTf2	0,2479	107,4693	0,9875	139 ≤ MWcat ≤ 196
31	PYRROLIDINIUM	NTf2	0,2572	105,3977	0,9889	125 ≤ MWcat ≤ 224

*Incluye compuestos no pertenecientes a los 1-alkyl-3-metilimidazolium (ver texto)

Tabla 5.2. Ejemplos destacados de las regresiones lineales de ΔC_p (J/molK) en función del peso molecular del catión (g/mol) obtenidas en este trabajo y que se recogen en la Tabla 2A.3.

Regresión	Familia Cationes	Anión	m (J/gK)	n (J/molK)	R ²	Intervalo de validez (g/mol)
40	IMIDAZOLIUM *	NO3	-0,3482	-60,6955	0,9910	97 ≤ MWcat ≤ 224
41	IMIDAZOLIUM	DCN	-0,3216	-72,2158	0,9839	97 ≤ MWcat ≤ 224
42	IMIDAZOLIUM *	MeSO4	-0,3692	-66,0640	0,9899	111 ≤ MWcat ≤ 224
43	IMIDAZOLIUM	EtSO4	-0,3549	-76,2543	0,9874	111 ≤ MWcat ≤ 224
44	IMIDAZOLIUM	PrSO4	-0,3247	-86,2700	0,9968	111 ≤ MWcat ≤ 224
45	IMIDAZOLIUM	BuSO4	-0,3302	-90,2184	0,9914	111 ≤ MWcat ≤ 224
46	IMIDAZOLIUM	HxSO4	-0,3232	-100,8590	0,9903	111 ≤ MWcat ≤ 224
47	IMIDAZOLIUM	OcSO4	-0,3036	-111,8896	0,9834	111 ≤ MWcat ≤ 196
50	IMIDAZOLIUM *	TfO	-0,2649	-69,7672	0,9834	97 ≤ MWcat ≤ 224
51	IMIDAZOLIUM	NTf2	-0,2261	-68,6186	0,9890	97 ≤ MWcat ≤ 336
58	PYRIDINIUM	NTf2	-0,2051	-77,5790	0,9610	97 ≤ MWcat ≤ 196
63	PYRROLIDINIUM	NTf2	-0,2597	-59,6552	0,9946	125 ≤ MWcat ≤ 224

*Incluye compuestos no pertenecientes a los 1-alkyl-3-metilimidazolium (ver texto)

En determinadas regresiones de las Tablas 5.1 y 5.2 se han incluido LIs cuyo catión, aun no perteneciendo al grupo de los 1-alkyl-3-metilimidazolium (C_nmim), sí es de la familia *IMIDAZOLIUM*, con la salvedad de que su estructura es ligeramente diferente, bien porque la cadena alquílica sea cíclica (bzmim, Regres. 10 y 42), porque posea heteroátomos (EtOHmim, Regres. 40) o porque el sustituyente 3-metil es reemplazado por un 3-etil (eeim, Regres. 18 y 50). En las Figuras 5.4 y 5.5 se muestran algunas de las regresiones mencionadas, donde se observa con claridad que estos son claros ejemplos de la filosofía que encierra la selección del MWcat como variable independiente sobre la que se deben fundamentar las correlaciones obtenidas, puesto que permiten incluir compuestos que posean elementos de diferente naturaleza respecto al género de familias catiónicas estudiadas convencionalmente.

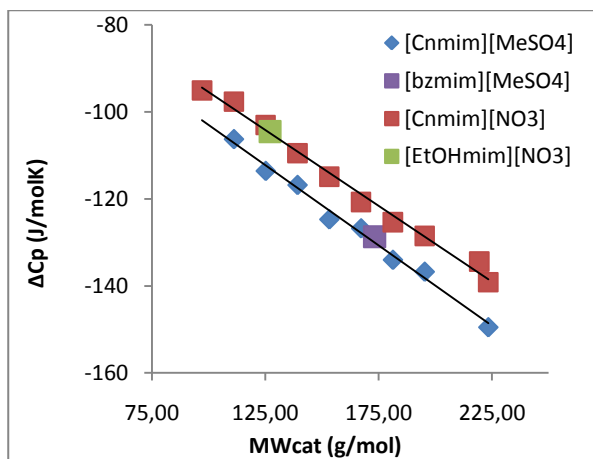


Figura 5.4. Comparación entre los valores de ΔC_p (en J/molK) de la familia 1-alkyl-3-metilimidazolium y otros cationes de diferente naturaleza (Regresiones 40 y 42 de la Tabla 5.2)

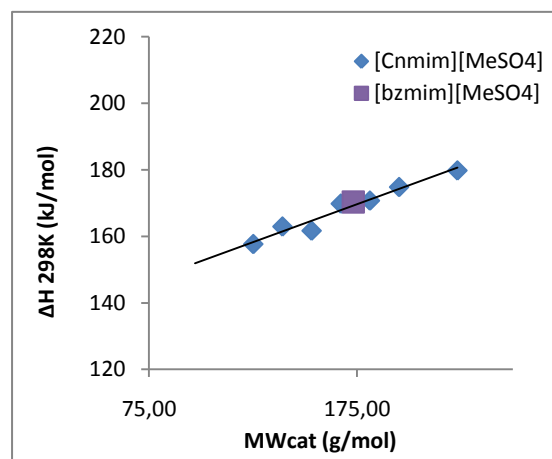


Figura 5.5. Comparación entre los valores de entalpía estándar de vaporización (kJ/mol) de la familia 1-alkyl-3-metilimidazolium y bzmim (Regresión 10 de la Tabla 5.3)

Analogía con compuestos orgánicos: En líneas anteriores se ha hecho alusión a la discusión relacionada con la aplicación de las metodologías clásicas a los sistemas y métodos que involucran a los LIs. No es objetivo del trabajo aportar argumentaciones a favor o en contra de una u otra postura. No obstante, de cara a comparar el comportamiento de los líquidos iónicos con el de los compuestos orgánicos convencionales, se ha realizado una estimación del valor de ΔC_p para diferentes átomos de carbono (N_c) en alcoholes y alcanos, representados en la Figura 5.6. Por otra parte en la Figura 5.7 se muestran los valores de ΔC_p en función del peso molecular del catión para dos familias de LIs distintas.

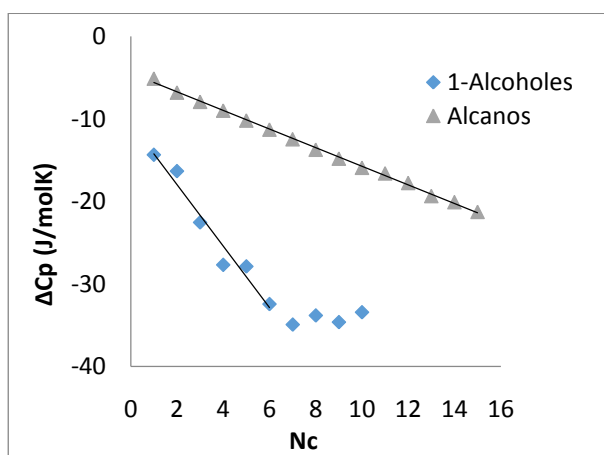


Figura 5.6. Estimaciones de ΔC_p con COSMO-RS para compuestos orgánicos convencionales en función del número de átomos de carbono (N_c)

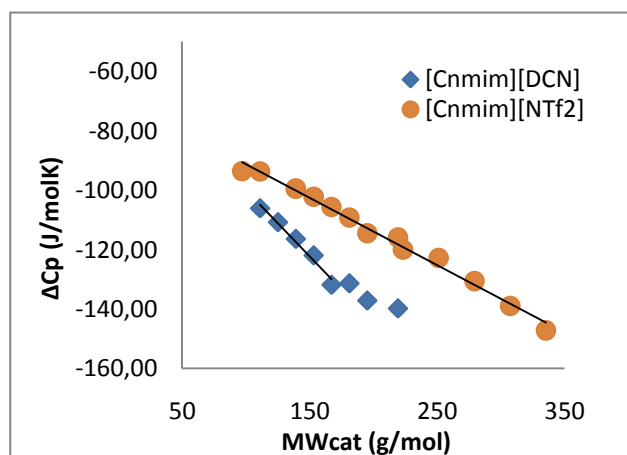


Figura 5.7. Estimaciones de ΔC_p por COSMO-RS para las familias $[C_n\text{mim}][\text{DCN}]$ y $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ en función del peso molecular del catión (MWcat)

La similitud existente entre los comportamientos que poseen los alcoholes y los $[C_n\text{mim}][\text{DCN}]$, debido a que en ambos casos las interacciones por puentes de hidrógeno o EPH influyen en el valor de ΔC_p en mayor medida cuando su peso relativo es más elevado. A medida que crece la cadena alquílica este peso relativo disminuye, la contribución de los EPH disminuye, siendo más notable este descenso en $N_c = 6$ en ambos casos, aunque para el líquido iónico sea menos acusado. En otro tipo de compuestos como los alcanos o los $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (donde los EPH tienen siempre bajo

peso relativo dado el elevado peso molecular del anión) este comportamiento no tiene lugar, pudiendo describirse una tendencia lineal más constante al aumentar la longitud de la cadena catiónica. Queda constancia, por tanto, de que COSMO-RS estima las propiedades requeridas permitiendo observar interacciones intermoleculares que se asemejan a un comportamiento predecible y similar al de los compuestos orgánicos puros convencionales.

Efecto del anión en las propiedades: Analizando las regresiones obtenidas se puede observar una cierta evolución de los valores de ΔH y ΔC_p no solo con el peso molecular del catión (MW_{cat}), sino también con el del anión (MW_{ani}). Un claro ejemplo que ilustra esto último es el caso de la familia de aniones XSO_4 , donde la ordenada en el origen sigue una tendencia creciente al aumentar MW_{ani} . De esta forma, se plantea una correlación empírica (Ec.22) en la que ΔC_p depende linealmente del peso molecular de ambos módulos (catión y anión). Se realiza la regresión multivariable de los datos aportados por COSMO-RS siguiendo el modelo de la Ec.22 obteniendo $c_1 = -0,3346$; $c_2 = -0,3578$; $c_3 = -33,7018$ con $R^2 = 0,9827$ y un error relativo medio del 1,14%. El resultado de este ajuste se muestra en la Figura 5.8, donde se aprecia una clara similitud entre las estimaciones de COSMO-RS y el valor de ΔC_p calculado siguiendo el modelo propuesto.

$$\Delta C_p = c_1 MW_{cat} + \Phi(MW_{ani}) = c_1 MW_{cat} + c_2 MW_{ani} + c_3 \quad [\text{Ec. 22}]$$

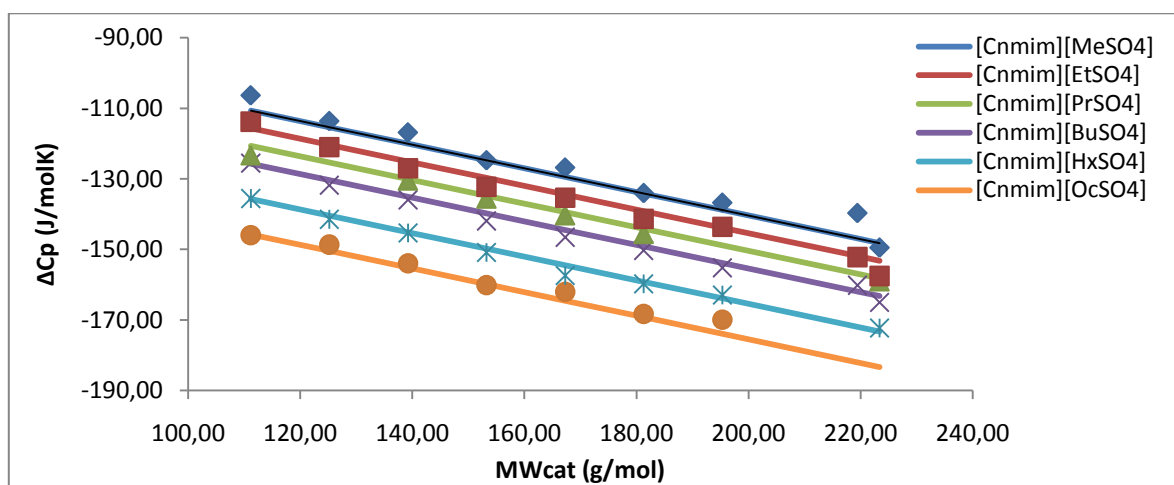


Figura 5.8. Comparación entre los valores de ΔC_p (J/molK) ajustados con la Ec.22 (líneas) y los obtenidos con COSMO-RS (puntos) para la familia de LIs $[C_n, \text{mim}][XSO_4]$

Los resultados obtenidos permiten afirmar que ΔC_p (y del mismo modo ΔH) no solo no son constantes para todos los líquidos iónicos, como afirmaban algunos autores, sino que su valor está estrechamente relacionado con el catión y el anión de que se compone el líquido iónico, pudiendo incluso obtenerse correlaciones como la Ec.22 para diferentes familias de aniones que permitan predecir su valor con un margen de error muy reducido.

A la vista de la similitud de los valores de c_1 y c_2 de dicha ecuación se puede afirmar que un incremento tanto en el catión como en el anión de un grupo CH_2 conlleva a un aumento similar en el valor de ΔC_p . De esta forma, si se considera $c_1 \approx c_2$ y se agrupan las variables independientes

como $MW = MW_{cat} + MW_{ani}$ se llega a una expresión en la que para la familia de LIs $[C_n\text{mim}][XSO_4]$ ΔC_p depende del peso molecular del componente puro de manera lineal, tal como se muestra en la Figura 5.9. El valor de la nueva pendiente es tal que $c_2 < pte < c_1$ y la ordenada en el origen es muy similar al parámetro c_3 de la Ec.22, lo que confirma el planteamiento de la aportación del grupo CH_2 al valor de ΔC_p , de forma análoga a como sucede en los métodos de contribución de grupos.

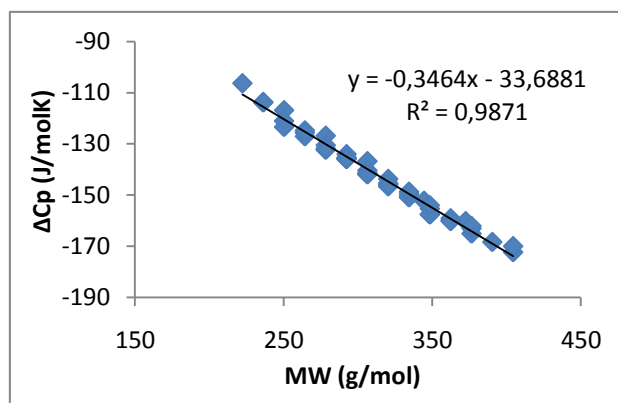


Figura 5.9. Valores de ΔC_p (J/molK) para la familia de LIs $[C_n\text{mim}][XSO_4]$ obtenidos con COSMO-RS en función del peso molecular del líquido iónico (MW)

Otros parámetros y variables: Finalizado el análisis de la evolución de los valores de ΔH y ΔC_p , y por tanto de los parámetros a y b del modelo aplicado en este trabajo según la Ec.11, con el peso molecular, cabe preguntarse si aquellas variables o parámetros que dependen directa o indirectamente de los primeros también pueden seguir una tendencia lineal al ir aumentando la cadena alquílica. Para tratar de dar respuesta a esta cuestión se evaluará el parámetro c de la Ec.12 y el valor obtenido de la temperatura crítica (T_c), la cual depende de a y b según la Ec.15. En el caso del parámetro c se hace necesario disponer de un conjunto de valores de presión de vapor en función de la temperatura para una familia de LIs completa. Así, en Rocha, et al. (2011) se presenta un conjunto de valores de estas características para la familia $[C_n\text{mim}][NTf_2]$. Dado que el objetivo del cálculo que se pretende realizar es comprobar si existe o no una relación lineal entre el parámetro y el peso molecular (en este caso del catión) y no establecer una correlación que permita estimarlo, es importante que los datos utilizados procedan de una misma fuente bibliográfica, lo que reduce la posibilidad de la presencia de errores debido a que los diferentes métodos de obtención de los valores hayan podido arrojar valores inconsistentes. Tal y como ya se explicó anteriormente, para la obtención del parámetro c se realiza un ajuste no lineal según la Ec.12 donde los valores de $\Delta H(298K)$ y ΔC_p serán los obtenidos con COSMO-RS para cada líquido iónico. Tomando los valores de P y T de Rocha, et al. (2011) se obtienen los valores de (Figura 5.10). Por otro lado, en la Figura 5.11 se representan los valores obtenidos de T_c (según Ec.15) para cada LI.

Para la temperatura crítica la tendencia lineal viene justificada por la dependencia con ΔH y ΔC_p las cuales son función lineal, como ya se ha demostrado anteriormente, del MW_{cat} . En el caso del parámetro esto no era tan evidente, puesto que depende no sólo de las estimaciones de COSMO-RS, sino de los datos experimentales de P y T. No obstante parece razonable afirmar, a la vista de las Figuras 5.10 y 5.11, que estas dos magnitudes siguen un comportamiento lineal con el peso molecular del catión, de la misma forma que lo hicieran los parámetros descritos en este trabajo.

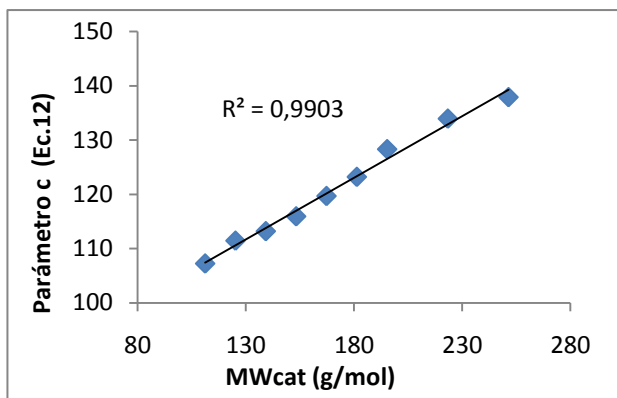


Figura 5.10. Parámetro c (Ec.12) en función del MWcat para la familia $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ obtenido con datos de P(Pa)-T(K) de Rocha, et al. (2011) y valores de ΔH a 298K y ΔC_p estimados por COSMO-RS

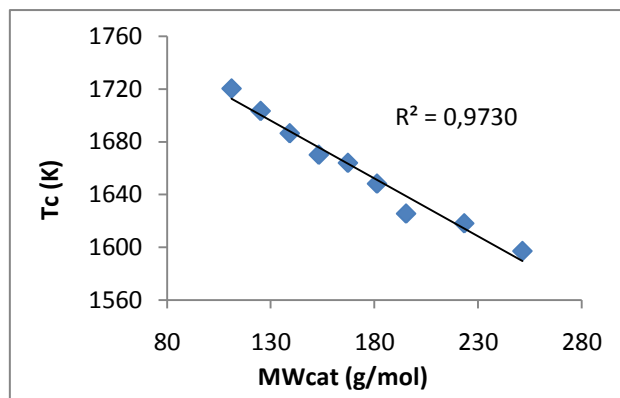


Figura 5.11. Temperatura crítica (K) de los LIs de la familia $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ en función del MWcat calculada con los valores de ΔH a 298K y ΔC_p estimados por COSMO-RS según la Ec.15

Así, se llega a un resultado con un valor conceptualmente elevado, considerando la elevada capacidad predictiva que se alcanza con una metodología de cálculo que permite, conociendo el peso molecular del catión y el anión de que se compone el LI y estimando por COSMO-RS los valores de presión de vapor y ΔH a diferentes temperaturas (por lo tanto ΔC_p y ΔH a 298K) estimar todos característicos del equilibrio LV. Además, este método da la posibilidad de obtener los parámetros de LIs que, de otra forma, no se incluirían en las familias en que convencionalmente se agrupan este tipo de compuestos (presencia de heteroátomos, cadenas cíclicas, etc)

5.3. Homología

Una clara definición del concepto de homología se encuentra en Valderrama (2014): “A homologous series is a group of compounds with a similar general formula, having similar physicochemical properties due to the presence of the same functional groups”. En este sentido, la familia *IMIDAZOLIUM* ha sido tradicionalmente la más estudiada, siendo los *PYRIDINIUM* y los *PYRROLIDINIUM* objeto de reciente interés en los últimos años. Por ello se contempla la posibilidad de predecir los valores de las magnitudes y parámetros de estas dos últimas familias conocidos los correspondientes a los *IMIDAZOLIUM* (Figuras 5.12-5.15 a continuación).

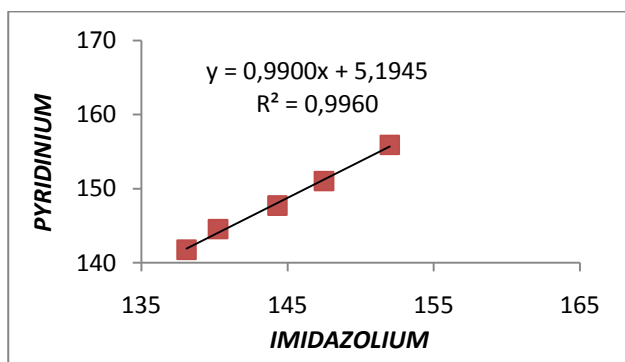


Figura 5.12. Correlación entre la entalpía estándar de vaporización (ΔH en kJ/mol) de la familia $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ y la del grupo $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

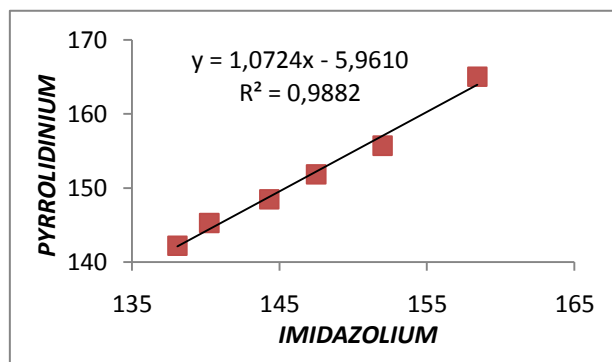


Figura 5.13. Correlación entre la entalpía estándar de vaporización (ΔH en kJ/mol) de la familia $[C_n\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ y la del grupo $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

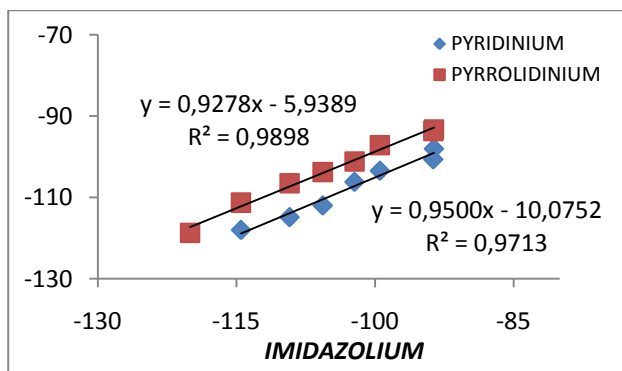


Figura 5.14. Correlaciones entre el valor de ΔC_p (en J/molK) de las familias $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$ y $[C_n\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ y del grupo $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

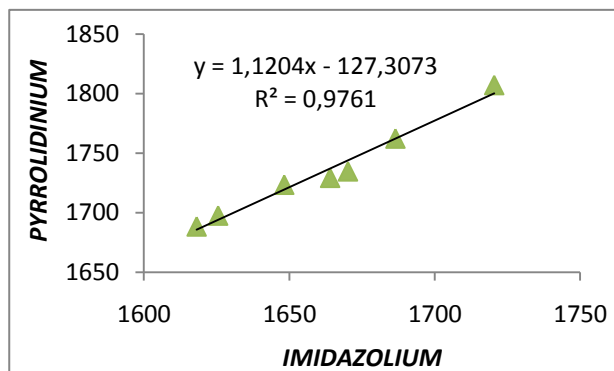


Figura 5.15. Correlación entre la temperatura crítica (T_c en K) de la familia $[C_n\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ y la del grupo $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Se observa cómo en las regresiones de las Figuras 5.12-5.15 el valor de la pendiente es aproximadamente la unidad, lo que evidencia la analogía existente entre las diferentes familias de cationes que componen los LIs, sirviendo como punto de partida para nuevos métodos estimativos de propiedades del equilibrio LV de familias no convencionales de líquidos iónicos puros.

6. CONCLUSIONES

La determinación de las propiedades del equilibrio LV de los LIs puros comenzó a trabajarse en los años 2004-2006. Se ha acometido por combinación de técnicas experimentales y estimaciones teóricas. Ante las considerables limitaciones de los primeros, cobran protagonismo los métodos teóricos, como el método COSMO-RS. Dichas limitaciones dificultan la obtención de un conjunto termodinámicamente consistente de propiedades del equilibrio LV, dada la reducida cantidad y calidad de la información disponible (métodos y condiciones experimentales muy diferentes, estrechos intervalos de valores (presiones bajas y temperaturas por encima de los 100°C), estudios por propiedades sin orientación de conjunto).

El desarrollo de la ecuación de Clausius-Clapeyron para la termodinámica del equilibrio LV con diferentes grados de aproximación garantiza un esquema metodológico sólido para resolver el problema tratado. Los parámetros de los modelos obtenidos por esta vía se pueden determinar por ajuste de los datos obtenidos por métodos experimentales y teóricos, lo que le confiere un carácter semiempírico a los modelos propuestos.

El refinado estadístico de la información disponible en la bibliografía y generada por cálculos COSMO-RS en este trabajo para las diferentes propiedades individuales del equilibrio LV asegura una base razonablemente buena para evaluar los parámetros ajustables de los modelos de ecuaciones de Antoine derivados a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los modelos de tres y cuatro parámetros (Ec. 11 y Ec. 20) garantizan ajustes de una aceptable capacidad predictiva para el conjunto de todas las propiedades del equilibrio LV. El modelo de tres

parámetros en particular parece muy ventajoso porque dos de esos parámetros se relacionan funcionalmente con la entalpía (ΔH) y la variación de la capacidad calorífica del cambio de fase (ΔC_p). El ajuste de la información disponible al modelo Ec. 11 puede mejorarse considerablemente si se especifican ambos parámetros con las predicciones de COSMO-RS que muestran errores relativos en torno al 10% (ΔH) y muestran una notable consistencia física (ΔC_p). La estimación de las temperaturas de ebullición y de las propiedades del punto crítico de los LIs por la metodología desarrollada en este trabajo muestra una considerable consistencia, pero exige aún desarrollos más complejos como puede ser el uso extendido de ecuaciones de Antoine con 5 parámetros. Esto exige descripciones rigurosas de la no linealidad de la dependencia de ΔH y ΔC_p con la temperatura, lo que depende mucho de los próximos desarrollos de los métodos experimentales y teóricos.

ΔH y ΔC_p además muestran tendencias lineales de variación con respecto a descriptores moleculares simples del catión y el anión (como el número de átomos de carbono de las cadenas orgánicas del catión y el anión o sus pesos moleculares) muy significativas en familias de LIs más o menos amplias. Inclusive pueden encontrarse ajustes multivariable de un alto índice de correlación para estas propiedades. Esto permite generar información de un nivel de confianza adecuados para las bases de datos que se usan en la simulación de procesos durante el desarrollo de las Ingenierías Conceptual y Básica del diseño de procesos industriales nuevos con LIs. Además conforman un conjunto de metodologías de predicción que permiten el contraste de los resultados obtenidos.

Las formulaciones propias de la Homología Química se han extendido con éxito a la predicción de ΔH y ΔC_p de familias de LIs menos investigados (*PYRIDINIUM* y *PYRROLIDINIUM*, por ejemplo) a partir de la información correspondiente disponible para familias homólogas mejor y más extensamente investigadas como los *IMIDAZOLIUM*.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahrenberg, M., et al. 2014, Phys Chem Chem Phys, 16, 2971
- Armstrong, J. P., Hurst, C., Jones, R. G., Licence, P., Lovelock, K. R. J., Satterley, C. J., & Villar-García, I. J. 2007, Phys Chem Chem Phys, 9, 982
- Clarke, E. C. W., & Glew, D. N. 1966, Transactions of the Faraday Society, 62, 539
- Coutinho, J. A. P., Carvalho, P. J., & Oliveira, N. M. C. 2012, Rsc Advances, 2, 7322
- Chambreau, S. D., Vaghjani, G. L., To, A., Koh, C., Strasser, D., Kostko, O., & Leone, S. R. 2010, J Phys Chem B, 114, 1361
- Deyko, A., et al. 2009, Phys Chem Chem Phys, 11, 8544
- Diedenhofen, M., & Klamt, A. 2010, Fluid Phase Equilibria, 294, 31
- Diedenhofen, M., Klamt, A., Marsh, K., & Schaefer, A. 2007, Phys Chem Chem Phys, 9, 4653
- Eiden, P., Bulut, S., Koechner, T., Friedrich, C., Schubert, T., & Krossing, I. 2011, J Phys Chem B, 115, 300
- Emel'yanenko, V. N., Verevkin, S. P., & Heintz, A. 2007, Journal of the American Chemical Society, 129, 3930
- Emel'yanenko, V. N., et al. 2008, J Phys Chem B, 112, 11734
- Esperanca, J. M. S. S., Lopes, J. N. C., Tariq, M., Santos, L. s. M. N. B. F., Magee, J. W., & Rebelo, L. s. P. N. 2010, Journal of Chemical and Engineering Data 55(1): 3-12
- Fakhraee, M., Zandkarimi, B., Salari, H., & Gholami, M. R. 2014, J Phys Chem B, 118, 14410

- Heym, F., Etzold, B. J. M., Kern, C., & Jess, A. 2011, *Green Chemistry*, 13, 1453
- Jones, R. G., Licence, P., Lovelock, K. R. J., & Villar-Garcia, I. J. 2007, *Ind Eng Chem Res*, 46, 6061
- Kelkar, M. S., E. J. Maginn. 2007, *Phys Chem B*: 111, 9424-9427
- Kelkar, M. S., & Maginn, E. J. 2007, *J Phys Chem B*, 111, 9424
- Klamt, A. 1995, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2224
- Koddermann, T., Paschek, D., Ludwig, R., & 2008, *Chemphyschem*, 9, 549
- L. de Castro, M. D., Valcarcel Cases, M., & T.V. de la Torre, M. T. 1993, Editorial Reverté
- Lin, S. T., & Sandler, S. I. 2002, *Ind Eng Chem Res*, 41, 899
- Lovelock, K. R. J., Deyko, A., Licence, P., & Jones, R. G. 2010, *Phys Chem Chem Phys*, 12, 8893
- Ludwig, R. 2008, *Phys Chem Chem Phys*, 10, 4333
- Luo, H., Baker, G. A., & Dai, S. 2008, *J Phys Chem B*, 112, 10077
- Paulechka, Y. U., Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Vydrov, O. A., Magee, J. W., & Frenkel, M. 2003, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48, 457
- Paulechka, Y. U., Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., & Strechan, A. A. 2005, *Thermochimica Acta*, 439, 158
- Peng, D., & Robinson, D. B. 1976, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15, 59
- Raabe, G., & Kohler, J. 2008, *J Chem Phys*, 128, 154509
- Rebelo, L. P. N., Lopes, J. N. C., Esperanca, J., & Filipe, E. 2005, *J Phys Chem B*, 109, 6040
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. 1987a, McGraw-Hill, Inc, 4th Edition
- Rocha, M. A. A., et al. 2011, *J Phys Chem B*, 115, 10919
- Santos, L. M. N. B. F., Lopes, J. N. C., Coutinho, J. A. P., Esperanca, J. M. S. S., Gomes, L. R., Marrucho, I. M., & Rebelo, L. P. N. 2007, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 284
- Schröder, B., & Coutinho, J. A. P. 2014, *Fluid Phase Equilibria*, 370, 24
- Severns, W. H., Miles, J. C., & Degler, H. E. 1961, Editorial Reverté, 5th Edition
- Taylor, A. W., Lovelock, K. R. J., Deyko, A., Licence, P., & Jones, R. G. 2010, *Phys Chem Chem Phys*, 12, 1772
- Tochigi, K., & Yamamoto, H. 2007, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 15989
- Twu, C. H. 1984, *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137
- Valderrama, J. O. 2014, *Ind Eng Chem Res*, 53, 1004
- Valderrama, J. O., Forero, L. A., & Rojas, R. E. 2012, *Ind Eng Chem Res*, 51, 7838
- Valderrama, J. O., & Robles, P. A. 2007, *Ind Eng Chem Res*, 46, 1338
- Valderrama, J. O., & Robles, P. A. 2007a, *Ind Eng Chem Res*, 46, 6063
- Valderrama, J. O., & Rojas, R. E. 2009, *Informacion Tecnologica*, 20, 149
- Verevkin, S. P. 2008, *Angewandte Chemie*, 47, 5071
- Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., Zaitsau, D. H., Ralys, R. V., & Schick, C. 2012a, *J Phys Chem B*, 116, 4276
- Verevkin, S. P., Ralys, R. V., Emel'yanenko, V. N., Zaitsau, D. H., & Schick, C. 2013a, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 353
- Verevkin, S. P., Ralys, R. V., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., & Schick, C. 2012b, *Thermochimica Acta*, 538, 55
- Verevkin, S. P., et al. 2013b, *J Phys Chem B*, 117, 6473
- Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., Ralys, R. V., Yermalayeu, A. V., & Schick, C. 2012c, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 54, 433
- Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., & Heintz, A. 2011, *J Phys Chem B*, 115, 12889
- Yermalayeu, A. V., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., & Verevkin, S. P. 2015, *Journal of Solution Chemistry*, 44, 754
- Zaitsau, D. H., Fumino, K., Emel'yanenko, V. N., Yermalayeu, A. V., Ludwig, R., & Verevkin, S. P. 2012a, *Chemphyschem*, 13, 1868
- Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Tschersich, A., Verevkin, S. P., & Heintz, A. 2006, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 7303
- Zaitsau, D. H., Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., & Heintz, A. 2011, *Chemphyschem*, 12, 3609
- Zaitsau, D. H., et al. 2014, *Journal of Molecular Liquids*, 192, 171
- Zaitsau, D. H., Yermalayeu, A. V., Emel'yanenko, V. N., Verevkin, S. P., Welz-Biermann, U., & Schubert, T. 2012b, *Science China-Chemistry*, 55, 1525
- Zaitsau, D. H., Yermalayeu, A. V., Verevkin, S. P., Bara, J. E., & Stanton, A. D. 2013, *Ind Eng Chem Res*, 52, 16615

ANEXOS

Anexo 1. Nomenclatura

Tabla 1A.1. Familias de cationes

IMIDAZOLIUM	[C _n mim]	1-alkyl-3-methylimidazolium
PYRIDINIUM	[C _n py]	1-alkylpyridinium
PYRROLIDIUM	[C _n mpyr]	1-alkyl-1methylpyrrolidinium

Tabla 1A.2. Cationes mencionados en el presente trabajo

Catión	Fórmula	MWcat (g/mol)
bzmim	1-benzyl-3-methylimidazolium	173,23
eeim	1-3-Diethylimidazolium	125,19
emim	1-ethyl-3-methylimidazolium	111,16
EtOHmim	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	127,16

Tabla 1A.3. Aniones mencionados en el presente trabajo

Anión	Fórmula	MWani (g/mol)
BETI	bis(perfluoroethylsulfonyl)imide	380,16
BF₄	tetrafluoroborate	86,81
Br	bromide	79,90
BuSO₄	butylsulfate	153,13
Cl	chloride	35,45
DCN	dicyanamide	66,04
EtCOO	propionate	73,07
EtSO₄	ethylsulfate	125,11
FEP	tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	445,01
HxSO₄	hexylsulfate	181,15
I	Iodide	126,90
MeCOO	acetate	59,04
MeSO₃	methanesulfonate	95,10
MeSO₄	methylsulfate	111,10
NO₃	nitrate	62,00
NTf₂	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	280,15
OcSO₄	octylsulfate	209,21
PF₆	hexafluorophosphate	144,96
PrSO₄	propylsulfate	139,12
SCN	thiocyanate	58,08
TFA	trifluoroacetate	113,02
TfO	trifluoromethanesulfonate	149,07

Anexo 2. Tablas de resultados

Tabla 2A.1. Resumen de la información disponible en la bibliografía sobre las propiedades del equilibrio LV para el [emim][NTf2]

Propiedad	Total datos	Intervalos	Referencias
Pv vs. T	57 experimentales 5 Teóricos	T(K) 365,0 – 751,9 ln(P/Pa) (-12,963) – (+6,252)	Zaitsau, et al. (2006) Emel'yanenko, et al. (2007) Diedenhofen, et al. (2007) Lovelock, et al. (2010) Heym, et al. (2011) Rocha, et al. (2011) Valderrama, et al. (2012) Ahrenberg et al. (2014)
ΔH	21 a T=298 K 23 para 298,2 ≤ T(K) ≤ 578,0	ΔH a T=298K (kJ/mol) 119,4 – 159,0 ΔH a T≠298K (kJ/mol) 108,2 – 139,0	Zaitsau, et al. (2006) Armstrong, et al. (2007) Emel'yanenko, et al. (2007) Santos, et al. (2007) Kelkar and Maginn (2007) Koddermann et al. (2008) Verevkin (2008) Luo, Baker, and Dai (2008) Deyko, et al. (2009) Lovelock, et al. (2010) Taylor et al. (2010) Esperanca et al. (2010) Heym, et al. (2011) Rocha, et al. (2011)
ΔC_p	3 Vía Experimental 9 Teóricos	ΔC_p (J/molK) (-40) – (-200)	Paulechka, et al. (2005) Zaitsau, et al. (2006) Santos, et al. (2007) Emel'yanenko, et al. (2007) Verevkin, et al. (2011) Rocha, et al. (2011) Verevkin, et al. (2013b)
Tb	9 Vía Experimental 3 Método Contribución Grupos	Tb(K) 495,5 – 966,0	Rebelo, et al. (2005) Zaitsau, et al. (2006) Valderrama and Robles (2007) Jones, et al. (2007) Emel'yanenko, et al. (2007) Esperanca, et al. (2010) Heym, et al. (2011) Valderrama, et al. (2012)
Tc	2 Vía Experimental 1 Método Contribución Grupos	Tc(K) 1100,0 – 1249,3	Rebelo, et al. (2005) Valderrama, et al. (2012)
Pc	1 Método Contribución Grupos	3200 kPa	Valderrama, et al. (2012)

Tabla 2A.2. Parámetros de dependencia lineal de ΔH a 298K (kJ/mol) con el peso molecular del catión (g/mol)

Regresión	Familia Cationes	Anión	m (kJ/g)	n (kJ/mol)	R ²	Intervalo de validez (g/mol)
1	IMIDAZOLIUM	Cl	0,2761	119,6674	0,9903	111 ≤ MWcat ≤ 308
2	IMIDAZOLIUM	Br	0,2492	131,9379	0,9896	125 ≤ MWcat ≤ 224
3	IMIDAZOLIUM	I	0,2299	145,8603	0,9831	153 ≤ MWcat ≤ 220
4	IMIDAZOLIUM	BF ₄	0,2249	112,2534	0,9939	125 ≤ MWcat ≤ 224
5	IMIDAZOLIUM	SCN	0,2258	126,7632	0,9863	125 ≤ MWcat ≤ 224
6	IMIDAZOLIUM	MeCOO	0,2381	99,4350	0,9902	97 ≤ MWcat ≤ 224
7	IMIDAZOLIUM	EtCOO	0,2493	99,4596	0,9908	111 ≤ MWcat ≤ 224
8	IMIDAZOLIUM	NO ₃	0,2168	118,9989	0,9906	111 ≤ MWcat ≤ 224
9	IMIDAZOLIUM	DCN	0,2117	128,1687	0,9922	125 ≤ MWcat ≤ 220
10	IMIDAZOLIUM *	MeSO ₄	0,2185	131,2068	0,9557	125 ≤ MWcat ≤ 224
11	IMIDAZOLIUM	EtSO ₄	0,2226	136,1295	0,9709	111 ≤ MWcat ≤ 220
12	IMIDAZOLIUM	PrSO ₄	0,2702	129,8264	0,9821	111 ≤ MWcat ≤ 224
13	IMIDAZOLIUM	BuSO ₄	0,2103	143,5167	0,9578	111 ≤ MWcat ≤ 224
14	IMIDAZOLIUM	HxSO ₄	0,2024	150,6276	0,9413	125 ≤ MWcat ≤ 224
15	IMIDAZOLIUM	OcSO ₄	0,1419	167,8052	0,9689	111 ≤ MWcat ≤ 182
16	IMIDAZOLIUM	TFA	0,2293	100,7038	0,9871	111 ≤ MWcat ≤ 224
17	IMIDAZOLIUM	PF ₆	0,2277	111,5205	0,9718	139 ≤ MWcat ≤ 224
18	IMIDAZOLIUM *	TfO	0,2168	116,4420	0,9881	111 ≤ MWcat ≤ 224
19	IMIDAZOLIUM	NTf ₂	0,2266	106,3667	0,9846	111 ≤ MWcat ≤ 336
20	IMIDAZOLIUM	BETI	0,2212	103,6578	0,9883	125 ≤ MWcat ≤ 224
21	IMIDAZOLIUM	FEP	0,2437	92,5861	0,9712	111 ≤ MWcat ≤ 224
22	PYRIDINIUM	Cl	0,2571	130,2938	0,9992	139 ≤ MWcat ≤ 196
23	PYRIDINIUM	Br	0,2490	129,7290	0,9982	139 ≤ MWcat ≤ 196
24	PYRIDINIUM	I	0,2312	142,7317	0,9989	139 ≤ MWcat ≤ 196
25	PYRIDINIUM	PF ₆	0,1668	134,3536	0,9692	125 ≤ MWcat ≤ 224
26	PYRIDINIUM	NTf ₂	0,2479	107,4693	0,9875	139 ≤ MWcat ≤ 196
27	PYRROLIDINIUM	Cl	0,3264	107,6965	0,9930	139 ≤ MWcat ≤ 182
28	PYRROLIDINIUM	Br	0,3156	120,3500	0,9976	139 ≤ MWcat ≤ 182
29	PYRROLIDINIUM	I	0,3166	138,7037	0,9902	139 ≤ MWcat ≤ 182
30	PYRROLIDINIUM	DCN	0,2312	117,9891	0,9861	125 ≤ MWcat ≤ 224
31	PYRROLIDINIUM	NTf ₂	0,2572	105,3977	0,9889	125 ≤ MWcat ≤ 224

*Incluye compuestos no pertenecientes a los 1-alkyl-3-metilimidazolium (ver texto)

Tabla 2A.3. Parámetros de dependencia lineal de ΔC_p (J/molK) con el peso molecular del catión (g/mol)

Regresión	Familia Cationes	Anión	m (J/gK)	n (J/molK)	R ²	Intervalo de validez (g/mol)
32	IMIDAZOLIUM	Cl	-0,4252	-71,5839	0,9962	97 ≤ MWcat ≤ 308
33	IMIDAZOLIUM	Br	-0,4461	-63,1670	0,9904	97 ≤ MWcat ≤ 224
34	IMIDAZOLIUM	I	-0,4621	-57,2156	0,9822	97 ≤ MWcat ≤ 220
35	IMIDAZOLIUM	BF ₄	-0,3032	-57,4461	0,9897	97 ≤ MWcat ≤ 224
36	IMIDAZOLIUM	SCN	-0,3281	-60,8889	0,9858	111 ≤ MWcat ≤ 224
37	IMIDAZOLIUM	MeSO ₃	-0,3760	-75,6159	0,9899	97 ≤ MWcat ≤ 224
38	IMIDAZOLIUM	MeCOO	-0,3440	-76,6259	0,9919	111 ≤ MWcat ≤ 224
39	IMIDAZOLIUM	EtCOO	-0,3110	-86,1245	0,9892	97 ≤ MWcat ≤ 224
40	IMIDAZOLIUM *	NO ₃	-0,3482	-60,6955	0,9910	97 ≤ MWcat ≤ 224
41	IMIDAZOLIUM	DCN	-0,3216	-72,2158	0,9839	97 ≤ MWcat ≤ 224
42	IMIDAZOLIUM *	MeSO ₄	-0,3692	-66,0640	0,9899	111 ≤ MWcat ≤ 224
43	IMIDAZOLIUM	EtSO ₄	-0,3549	-76,2543	0,9874	111 ≤ MWcat ≤ 224
44	IMIDAZOLIUM	PrSO ₄	-0,3247	-86,2700	0,9968	111 ≤ MWcat ≤ 224
45	IMIDAZOLIUM	BuSO ₄	-0,3302	-90,2184	0,9914	111 ≤ MWcat ≤ 224
46	IMIDAZOLIUM	HxSO ₄	-0,3232	-100,8590	0,9903	111 ≤ MWcat ≤ 224
47	IMIDAZOLIUM	OcSO ₄	-0,3036	-111,8896	0,9834	111 ≤ MWcat ≤ 196
48	IMIDAZOLIUM	TFA	-0,2607	-68,2869	0,9851	97 ≤ MWcat ≤ 224
49	IMIDAZOLIUM	PF ₆	-0,2551	-59,0286	0,9714	111 ≤ MWcat ≤ 224
50	IMIDAZOLIUM *	TfO	-0,2649	-69,7672	0,9834	97 ≤ MWcat ≤ 224
51	IMIDAZOLIUM	NTf ₂	-0,2261	-68,6186	0,9890	97 ≤ MWcat ≤ 336
52	IMIDAZOLIUM	BETI	-0,2276	-65,1811	0,9947	125 ≤ MWcat ≤ 224
53	IMIDAZOLIUM	FEP	-0,2351	-48,3899	0,9723	97 ≤ MWcat ≤ 224
54	PYRIDINIUM	Cl	-0,4196	-88,0525	0,9991	139 ≤ MWcat ≤ 196
55	PYRIDINIUM	Br	-0,4196	-83,1599	0,9989	139 ≤ MWcat ≤ 196
56	PYRIDINIUM	I	-0,4373	-76,6378	0,9981	139 ≤ MWcat ≤ 196
57	PYRIDINIUM	PF ₆	-0,2290	-66,9583	0,9706	111 ≤ MWcat ≤ 224
58	PYRIDINIUM	NTf ₂	-0,2051	-77,5790	0,9610	97 ≤ MWcat ≤ 196
59	PYRROLIDINIUM	Cl	-0,3582	-62,5556	0,9551	139 ≤ MWcat ≤ 182
60	PYRROLIDINIUM	Br	-0,3655	-61,2943	0,9353	139 ≤ MWcat ≤ 182
61	PYRROLIDINIUM	I	-0,4203	-57,2335	0,9882	139 ≤ MWcat ≤ 182
62	PYRROLIDINIUM	DCN	-0,3330	-49,5681	0,9846	111 ≤ MWcat ≤ 224
63	PYRROLIDINIUM	NTf ₂	-0,2597	-59,6552	0,9946	125 ≤ MWcat ≤ 224

*Incluye compuestos no pertenecientes a los 1-alkyl-3-metilimidazolium (ver texto)