



RATIONAL DESIGN OF IONIC LIQUIDS FOR BIOGAS UPGRADING: A LARGE-SCALE COSMO-SAC SCREENING OF CO₂ AND H₂S ABSORPTION PERFORMANCE

Edgar R. R.¹; Luis F. R.^{1*}

²Laboratory of Separation and Purification Engineering (LaSPE), Department of Chemical Engineering (PQI),
Polytechnic School (EP), University of São Paulo (USP), São Paulo - SP, Brazil

Palavras-Chave: Screening; COSMO-SAC; ILBERT

Introdução

The increasing demand for sustainable energy and the reduction of greenhouse gas emissions have stimulated interest in biogas as a renewable alternative to natural gas. Produced through anaerobic digestion of organic waste, biogas typically contains 50–70% CH₄, 30–50% CO₂, and trace amounts of H₂S. Because CO₂ reduces its calorific value and H₂S is toxic and corrosive, both contaminants must be removed to produce biomethane containing more than 95 vol.% CH₄.^{1,2}

Current upgrading technologies include water scrubbing, pressure swing adsorption, membrane separation, and chemical or physical absorption. Although alkanolamine-based absorption achieves high CO₂ removal efficiencies, solvents such as monoethanolamine require substantial regeneration energy and are susceptible to degradation, corrosion, and evaporative losses. Physical solvents, including Selexol and Rectisol, also face operational and economic limitations, particularly in small- and medium-scale facilities.^{3,4}

Ionic liquids (ILs) have emerged as alternative absorbents because of their negligible vapor pressure, thermal stability, adjustable polarity, and structural versatility. These salts, composed of organic cations and organic or inorganic anions, remain liquid below 100 °C and can be tailored through cation–anion selection to improve their affinity for acidic gases.^{5–8} Imidazolium-, pyrrolidinium-, ammonium-, and phosphonium-based ILs have demonstrated favorable CO₂ absorption, while amino-acid-based and functionalized ILs can enhance gas–solvent interactions through basic or oxygen-containing functional groups.^{1,6,9,11}

Moya et al.⁹ demonstrated that IL-based reactive absorption can produce biomethane with purities above 97%. Increasing the absorber pressure to 6 bar reduced the specific energy consumption from approximately 0.8 to 0.2 kWh Nm^{−3}, while simultaneously removing CO₂, H₂S, water, and siloxanes. These findings support the potential of IL-based upgrading, with



operating costs potentially comparable to those of conventional purification technologies.^{3, 4, 10} However, most studies have evaluated only a limited number of ILs, leaving their broad structural diversity largely unexplored. Because more than 10^{18} cation–anion combinations may theoretically exist, comprehensive experimental screening is impractical.⁹

Computational approaches provide an efficient strategy for accelerating solvent discovery. In particular, the conductor-like screening model for segment activity coefficients (COSMO-SAC) enables the prediction of phase equilibria, gas solubility, and selectivity with limited experimental input. Platforms such as JCOSMO support high-throughput screening and offer molecular-level insight into gas–solvent interactions. COSMO-based methods have been applied successfully to carbon capture, natural gas sweetening, and other separation processes. Nevertheless, systematic studies addressing simultaneous CO₂ and H₂S removal from biogas while minimizing CH₄ absorption remain scarce. Furthermore, gas selectivity alone does not ensure practical applicability because viscosity, density, melting point, thermal stability, and potential toxicity also influence solvent performance.

This study evaluates 64,800 ionic liquids through an integrated computational framework combining COSMO-SAC calculations implemented in JCOSMO with machine-learning predictions of physicochemical, thermal, and environmental properties. CO₂, H₂S, and CH₄ solubilities and gas selectivities were incorporated into a multicriteria screening strategy to identify suitable candidates for biogas upgrading. Finally, structure–property relationships were examined to determine the cation and anion characteristics associated with selective acid-gas absorption, methane preservation, and operational feasibility.

Material e Métodos

Foi realizada uma triagem computacional de 64.800 líquidos iônicos (LIs), obtidos pela combinação sistemática de diferentes famílias de cátions e ânions. As estruturas moleculares iniciais foram construídas no software Avogadro e otimizadas mediante o campo de força MMFF94. Posteriormente, cálculos químico-quânticos foram conduzidos no NWChem utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), com funcional BP86 e conjunto de bases



def2-SVPD, para obtenção das geometrias otimizadas e dos perfis de densidade superficial de carga necessários às análises termodinâmicas.

O desempenho de absorção foi estimado pelo modelo COSMO-SAC 2025, implementado no JCOSMO 3.0. Os coeficientes de atividade em diluição infinita de CO_2 , H_2S e CH_4 foram calculados a 298,15 K e 100 kPa, permitindo determinar as seletividades CO_2/CH_4 e $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$. Valores superiores à unidade indicaram absorção preferencial dos gases ácidos em relação ao metano.

As propriedades físico-químicas, térmicas e ambientais foram previstas pelo modelo de aprendizado de máquina ILBERT, disponível na plataforma AI4Solvents. Foram avaliadas capacidade de absorção de CO_2 , densidade, viscosidade, temperaturas de fusão e degradação, condutividade térmica e citotoxicidade. A densidade foi expressa em kg m^{-3} , a viscosidade em mPa s, as temperaturas em K e a condutividade térmica em $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

A validação utilizou dados experimentais independentes da literatura, compreendendo 10 registros de densidade, 41 de viscosidade e oito de solubilidade de CO_2 . O desempenho preditivo foi determinado pelo coeficiente de determinação preditivo, erro absoluto médio, raiz do erro quadrático médio, erro médio e desvio relativo absoluto médio, complementados por gráficos de paridade.

Os candidatos foram classificados mediante normalização Min–Max e soma ponderada de nove critérios. As seletividades e a capacidade de absorção receberam peso 3; densidade e viscosidade, peso 2; e as demais propriedades, peso 1. Adotaram-se seletividades superiores a 1, temperatura de fusão inferior a 298 K, temperatura de degradação superior a 398 K, viscosidade logarítmica inferior a 6,9 e citotoxicidade superior a 2,0 em $\log_{10}\text{EC}_{50}$. O descumprimento de critérios obrigatórios recebeu penalização de –20 pontos. Finalmente, os 5% mais bem classificados, correspondentes a 3.240 LIs, foram analisados estruturalmente para identificar grupos funcionais associados ao desempenho na purificação do biogás.

Resultados e Discussão

A triagem computacional de 64.800 líquidos iônicos permitiu avaliar simultaneamente a seletividade para CO_2 e H_2S , a preservação do CH_4 e propriedades físico-químicas, térmicas e ambientais relevantes para a purificação do biogás. A integração entre o modelo termodinâmico



COSMO-SAC e as previsões do ILBERT mostrou que a afinidade pelos gases ácidos, isoladamente, não é suficiente para identificar solventes adequados. Características como viscosidade, temperatura de fusão, estabilidade térmica e citotoxicidade também influenciaram a classificação.

A validação independente das propriedades previstas pelo ILBERT demonstrou diferenças entre densidade, viscosidade e solubilidade de CO₂. Os resultados estatísticos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Desempenho das previsões do ILBERT em comparação com dados experimentais.

Propriedade	N	R ²	MAE	RMSE	MBE	AARD (%)
Viscosidade	41	0,900	0,177	0,357	0,100	27,783
Solubilidade de CO ₂	8	0,657	0,0023	0,00351	0,0018	6,351
Densidade	10	0,784	23,376	32,165	22,761	2,081

A viscosidade apresentou o maior coeficiente de determinação, R² = 0,900, indicando boa reprodução das tendências experimentais. Entretanto, o AARD de 27,783% evidenciou desvios relevantes após a conversão da escala logarítmica. A densidade apresentou R² = 0,784 e o menor erro relativo, AARD = 2,081%, embora o MBE positivo indique superestimação. A solubilidade de CO₂ apresentou R² = 0,657 e AARD = 6,351%, reforçando a necessidade de validação experimental.

A aplicação dos critérios ponderados reduziu substancialmente o espaço químico investigado. Dos 64.800 líquidos iônicos, 8.291 apresentaram pontuação positiva, aproximadamente 12,8% da base. Para a análise estrutural, foram selecionados os 5% mais bem classificados, equivalentes a 3.240 candidatos. A maioria dos compostos não conseguiu atender simultaneamente aos requisitos de seletividade, viscosidade, estabilidade térmica e citotoxicidade.

Entre os 20 líquidos iônicos mais bem classificados, a seletividade H₂S/CH₄ variou de 2,12 a 12,12, enquanto a seletividade CO₂/CH₄ apresentou valores entre 2,18 e 3,76. Valores superiores à unidade indicam absorção preferencial dos gases ácidos em relação ao metano, característica essencial para minimizar perdas energéticas durante a produção de biometano.



O composto $[\text{C2OHmim}][\text{PF6}]$ apresentou a maior seletividade $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, atingindo 12,12. Outros candidatos relevantes incluíram $[\text{C2OHmim}][\text{AsF}_6]$, com seletividade de 10,70, e compostos contendo $[\text{SbF}_6]^-$, com valores superiores a 8. A maior seletividade CO_2/CH_4 foi observada para $[\text{Ch}][\text{FAP}]$, com valor de 3,76. Entretanto, a maior seletividade individual não correspondeu necessariamente ao melhor desempenho global.

Tabela 2. Propriedades de líquidos iônicos selecionados na triagem multicritério.

Líquido iônico	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	CO_2/CH_4	T fusão (K)	$\ln[\eta/(\text{mPa s})]$
$[\text{C2OHmMOR}][\text{FAP}]$	2,37	3,56	287,9	6,7
$[\text{C2OHmPyr}][\text{SbF}_6]$	8,19	3,11	296,8	5,4
$[\text{C2OHmim}][\text{AsF}_6]$	10,70	2,87	297,5	6,0
$[\text{C2OHmim}][\text{PF}_6]$	12,12	2,83	297,5	5,6
$[\text{Ch}][\text{FAP}]$	2,14	3,76	296,2	5,8

A maior afinidade pelo H_2S pode ser explicada por sua polarizabilidade e pela presença de momento dipolar permanente, que favorecem interações com ânions polarizáveis e grupos oxigenados. O CO_2 apresenta estrutura linear e interações predominantemente quadrupolares e dispersivas, contribuindo para as diferenças observadas entre as seletividades.

As temperaturas de fusão dos principais candidatos variaram de 277,7 a 297,6 K, indicando que esses compostos tendem a permanecer líquidos próximo à temperatura ambiente. As temperaturas de degradação previstas geralmente superaram 520 K. A viscosidade permaneceu entre 5,0 e 6,8 em $\ln[\eta/(\text{mPa s})]$, abaixo do limite estabelecido. Contudo, valores relativamente elevados podem comprometer a difusão e a transferência de massa.

A análise estrutural dos 3.240 líquidos iônicos mais bem classificados revelou predominância de cátions funcionalizados com grupos éter, aproximadamente 21%, seguidos por imidazólio, 19%, grupos hidroxilados, 16%, amônio, 10%, e pirrolidínio, 9%. Os grupos éter podem aumentar a flexibilidade molecular e o volume livre, enquanto grupos hidroxila favorecem interações específicas, incluindo ligações de hidrogênio.

Entre os ânions, os grupos fluorados representaram aproximadamente 29% dos candidatos selecionados, seguidos por carboxilatos, 25%, sulfatos, 20%, grupos contendo éter, 9%, e fosfatos, 8%. A ocorrência de $[\text{FAP}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ e $[\text{AsF}_6]^-$ sugere que ânions fracamente



coordenantes favorecem interações com CO_2 e H_2S . Entretanto, persistência ambiental, estabilidade hidrolítica, toxicidade e custos de síntese devem ser considerados.

Em comparação com estudos anteriores, Chen et al. avaliaram 2.009 líquidos iônicos para separação CO_2/CH_4 , Peng e Picchioni analisaram 880 candidatos para purificação de biogás, e Wang et al. investigaram 130 líquidos iônicos aplicados à extração de compostos sulfurados. Neste trabalho, a avaliação de 64.800 combinações integrou a remoção simultânea de CO_2 e H_2S , a preservação do metano e nove critérios de seleção.

Os resultados indicam que cátions oxigenados associados a ânions fracamente coordenantes constituem arquiteturas promissoras para absorventes destinados à purificação de biogás. Entretanto, como as seletividades foram determinadas em diluição infinita e as propriedades complementares foram previstas por aprendizado de máquina, os compostos identificados devem ser considerados candidatos prioritários para síntese, caracterização experimental e avaliação em condições reais de operação.

Conclusões

A triagem computacional de 64.800 líquidos iônicos demonstrou que a integração entre o modelo termodinâmico COSMO-SAC e as previsões do ILBERT constitui uma estratégia eficiente para identificar solventes promissores destinados à purificação do biogás. A metodologia permitiu avaliar simultaneamente a remoção seletiva de CO_2 e H_2S , a preservação do CH_4 e propriedades físico-químicas, térmicas e ambientais relevantes para a aplicação industrial.

Dos compostos investigados, 8.291 apresentaram pontuação positiva, enquanto os 3.240 líquidos iônicos mais bem classificados foram selecionados para análise estrutural. Os principais candidatos apresentaram seletividades $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ entre 2,12 e 12,12 e CO_2/CH_4 entre 2,18 e 3,76, além de temperaturas de fusão inferiores a 298 K e estabilidade térmica favorável.

A análise molecular indicou que cátions contendo grupos éter e hidroxila, especialmente das famílias imidazólio, pirrolidínio, morfolínio e amônio, combinados com ânions fracamente coordenantes, estão associados ao melhor desempenho global. Esses resultados estabelecem critérios estruturais para o desenvolvimento racional de novos absorventes aplicados à valorização do biogás.



Entretanto, a classificação obtida apresenta caráter preditivo e não substitui a validação experimental. Estudos futuros deverão investigar a síntese dos candidatos selecionados, a absorção em misturas gasosas reais, a transferência de massa, a regeneração dos solventes e seus impactos ambientais, confirmando sua viabilidade técnica e operacional.

Agradecimentos

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the São Paulo Research Foundation (FAPESP) under Grants No. 2024/01112-1 and 2025/11675-6, and by Petronas (Petroliam Nasional Berhad) through Project No. ANP 23708-1.

Referências

- 1) XIE, Y.; BJÖRKMALM, J.; MA, C.; WILLQUIST, K.; YNGVESSON, J.; WALLBERG, O.; JI, X. Techno-Economic Evaluation of Biogas Upgrading Using Ionic Liquids in Comparison with Industrially Used Technology in Scandinavian Anaerobic Digestion Plants. **Appl. Energy**, 227, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.067>.
- 2) ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; LUO, G.; CAMPANARO, S.; WENZEL, H.; KOUGIAS, P. G. Biogas Upgrading and Utilization: Current Status and Perspectives. **Biotechnol. Adv.**, 36(2), 452–466, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.
- 3) MELAS, G. A.; HABTU, N. G.; WORKU, A. K.; GETAHUN, E. Recent Progresses and Future Perspective of Biogas-Upgrading Techniques. **BioEnergy Research**, 18(1), artigo 80, 2025. <https://doi.org/10.1007/s12155-025-10875-3>.
- 4) BASTOS-NETO, M.; VILARRASA-GARCÍA, E.; SANTIAGO, R. Biogas Purification Technologies. **Biogas: A Sustainable Approach for Renewable Energy**, 195–218, 2026. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-33679-9.00015-1>.
- 5) LIU, Y.; DAI, Z.; ZHANG, Z.; ZENG, S.; LI, F.; ZHANG, X.; NIE, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; JI, X. Ionic Liquids/Deep Eutectic Solvents for CO₂ Capture: Reviewing and Evaluating. **Green Energy & Environment**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.024>.
- 6) MAHBOOB, A.; BASHIR, A.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M. S.; MURTAZA, M.; PATIL, S.; AL-SHALABI, E. W.; HASSAN, A. M.; ALI, M. Application of Ionic Liquids in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion: A Comprehensive Review. **International Journal of Coal Science & Technology**, 13(1), artigo 18, 2026. <https://doi.org/10.1007/s40789-025-00851-9>.
- 7) XIE, Y.; MA, C.; LU, X.; JI, X. Evaluation of Imidazolium-Based Ionic Liquids for Biogas Upgrading. **Appl. Energy**, 175, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.097>.
- 8) XIONG, W.; SHI, M.; PENG, L.; ZHANG, X.; HU, X.; WU, Y. Low Viscosity Superbase Protic Ionic Liquids for the Highly Efficient Simultaneous Removal of H₂S and CO₂ from



- CH₄. **Sep. Purif. Technol.**, 263, 118417, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118417>.
- 9) MOYA, C.; SANTIAGO, R.; HOSPITAL-BENITO, D.; LEMUS, J.; PALOMAR, J. Design of Biogas Upgrading Processes Based on Ionic Liquids. **Chemical Engineering Journal**, 428, 132103, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132103>.
- 10) JAMEEL, M. K.; MUSTAFA, M. A.; AHMED, H. S.; MOHAMMED, A. J.; GHAZY, H.; SHAKIR, M. N.; LAWAS, A. M.; MOHAMMED, S. K.; IDAN, A. H.; MAHMOUD, Z. H.; SAYADI, H.; KIANFAR, E. Biogas: Production, Properties, Applications, Economic and Challenges: A Review. **Results Chem.**, 7, 101549, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101549>.
- 11) ALKHATIB, I. I. I.; BAHAMON, D.; AL HAJAJ, A.; VEGA, L. F. Molecular Thermodynamic Modeling of Hybrid Ionic Liquids for Biogas Upgrading. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 61(33), 12190–12207, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00710>.