



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**



FACULTAD DE CIENCIAS

**ANÁLISIS MOLECULAR DE LA ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS
EN SOLUCIONES ACUOSAS DE AMINAS**

**TESIS POR ARTICULOS
ESPECIALIZADOS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

M. EN C. JUANA GUADALUPE BRINGAS GONZÁLEZ

DIRECTORES DE TESIS:
DR. JORGE LÓPEZ LEMUS
DR. ROBERTO LÓPEZ RENDÓN

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO A 24 DE JUNIO DE 2022

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza el desarrollo de un campo de fuerza multipropósito para investigar las propiedades de las fases condensadas de la molécula 2-(dimetilamino)etanol (DMEA), usando cálculos *ab initio* con la base $HF/6-311++G(2d,2p)$ para considerar las cargas parciales, obtener las constantes de fuerza y calcular el potencial electrostático de DMEA. Se encontró que las predicciones del funcional HF para el momento dipolar están en excelente acuerdo con el resultado experimental. Los cálculos también muestran la fuerte preferencia de DMEA para formar enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el hidrógeno en el grupo alcohol y el nitrógeno. Se ha probado la precisión de nuestro campo de fuerza calculando la coexistencia y propiedades interfaciales, así como también, se ha calculado la conductividad térmica en una amplia gama de estados termodinámicos.

En todos estos casos se encontró un excelente acuerdo con los datos experimentales disponibles. Se investigó más a fondo la estructura del líquido mediante el cálculo de correlaciones entre pares. Nuestros resultados indican una clara preferencia por DMEA para formar estructuras de baja dimensión, como cadenas lineales y bifurcadas, que son impulsadas por la asociación de las moléculas de DMEA a través del grupo alcohol. En general, nuestro campo de fuerza proporciona una buena base para calcular las propiedades de bulto y las propiedades interfaciales de la molécula DMEA.

ANÁLISIS MOLECULAR DE LA ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS EN SOLUCIONES ACUOSAS DE AMINAS

RESUMEN

Se analiza a nivel molecular el proceso de adsorción física de gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas. Se llevan a cabo simulaciones de dinámica molecular del sistema acuoso y se analiza la adsorción de gases ácidos en la interfase liquido-vapor. Se propone un campo de fuerza nuevo para la amina DMEA. Se compara la eficiencia de distintas alcanolaminas con respecto a la capacidad de adsorción de DMEA. Se compara también la cantidad de dióxido de carbono, CO₂, y de ácido sulfhídrico, H₂S adsorbidos en la interfase liquido-vapor de la solución acuosa.

ANTECEDENTES

Las soluciones acuosas de etanolaminas tales como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), tetraetanolamina (TEA) y metil-dietanolamina (MDEA) son buenos solventes usados por distintas industrias tales como la textil, farmacéutica, en síntesis de amoníaco, como inhibidores de corrosión, por mencionar algunos ejemplos [1]. El principal uso de tales aminas está en la industria petrolera donde son usados en el proceso de separación de gases ácidos, tales como el dióxido de carbono CO₂ y el ácido sulfhídrico H₂S, del gas natural. De hecho, las etanolaminas ternarias tales como MDEA y TEA son usualmente empleadas en la separación selectiva de H₂S, mientras que la MEA y DEA son solventes comunes en la separación de CO₂ [2]. Al proceso de separación de gases ácidos del gas natural se le llama endulzamiento de gas natural, actualmente dicho proceso se lleva a cabo a nivel industrial por medio de soluciones acuosas de etanolaminas. El proceso es muy costoso y aun no se alcanza una buena eficiencia que permita sacar una gran ventaja en el balance costo-beneficio. Concerniente a este punto mencionamos que aún se están haciendo intentos por proponer nuevas aminas o mezclas de las ya usadas para mejorar el proceso.

INTRODUCCIÓN

Hay diversos datos experimentales reportados para alcanolaminas como componentes puros tanto en fase líquida como liquido-vapor. En la fase líquida se conocen sus densidades, capacidades caloríficas, conductividad térmica y coeficientes de difusión [3-5]. En la interfase liquido-vapor se ha mostrado la presión de vapor y la tensión superficial [6,7]. Hay resultados experimentales que indican que a medida que la presión aumenta la solubilidad del CO₂ aumenta, mientras que, al aumentar la temperatura, la solubilidad del CO₂ disminuye. Este comportamiento es el que se observa en forma general en todas las etanolaminas tanto en CO₂ como en H₂S y es la esencia de los procesos de endulzamiento. Dicho proceso consiste en lograr una mejor absorción (atrapar) posible de gases ácidos en soluciones acuosas a bajas temperaturas y desorberlos (cederlos) a altas temperaturas [8].

Por otro lado, la simulación por computadora ha mostrado ser una herramienta poderosa para analizar sistemas moleculares, en particular esta herramienta se ha usado para mejorar los procesos de endulzamiento de gas natural. Sin embargo, la información que se ha

generado en este sentido es escasa. Solo la MEA ha sido objeto de estudios teóricos con diferentes metodologías DFT y MP2. La MEA ha sido analizada mediante la simulación por computadora [9-13], sin embargo, para etanolaminas más grandes no hay estudios equivalentes.

La MEA ha sido simulada en fase líquida usando un modelo de potencial simplificado para calcular las interacciones electrostáticas [13], posteriormente se mostró un campo de fuerza para MEA usando cálculos ab initio y simulación clásica mediante dinámica molecular en la interfase líquido-vapor [14]. Mas trabajos pueden ser revisados y encontrados en la literatura donde se muestran los estudios a nivel molecular que se han llevado a cabo con MEA en soluciones acuosas analizando las interacciones de los puentes de hidrogeno [13]. Hasta donde sabemos no hay un trabajo a nivel molecular similar para soluciones acuosas de etanolaminas más complejas o mayores tales como la MDEA, TEA, o mezclas de ellas. En el presente anteproyecto proponemos estimar un campo de fuerza para la DMEA

METODOLOGÍA

La metodología a usar es la dinámica molecular de sistemas moleculares. Se plantea desarrollar un código de simulación que considere la interacción entre átomos de una misma molécula (interacción intramolecular) y la interacción entre átomos de distintas moléculas (interacción intermolecular). Los potenciales de la interacción intermolecular son las funciones de Lennard-Jones y de Coulomb

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

donde ε y σ son la intensidad de la atracción y el diámetro efectivo de las partículas, ε_0 es la permitividad en el vacío, r es la distancia de separación entre partículas, q_1 y q_2 son las cargas de las partículas. Por otro lado, el potencial intramolecular toma en cuenta los grados de libertad internos de las moléculas

$$U(r, \theta, \varphi) = \frac{k_r}{2} (r - r_{eq})^2 + \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{i=0}^5 C_i \cos(\varphi)$$

donde r_{eq} y θ_{eq} son la posición y el ángulo de equilibrio, alrededor de estos valores oscilan las distancias de separación entre cada dos átomos y el ángulo de separación entre cada tres átomos. k_r y k_θ son las constantes de restitución de los términos armónicos de las distancias de separación y de los ángulos entre cada tres átomos. El ángulo φ es el ángulo diedro en la molécula y denota los movimientos que hacen algunos átomos de las moléculas que sales o sobresalen del plano donde está contenida la molécula en cuestión. Las constantes C_i son las constantes en el desarrollo del potencial y que se ajustan con el espectro energético de las torsiones [15,16].

Las interacciones de largo alcance se planean tomar en cuenta mediante el Método de Sumas de Ewald en ambos potenciales a la vez, de Lennard-Jones y Coulomb [17-19]. El código de integración a usarse es el de velocity Verlet, también se implementará la lista de

vecinos y el método de paso múltiple (Multiple Time Step) con la intención de reducir el tiempo de cómputo [20]. El modelo de la molécula de agua que emplearemos es el de SPC/E flexible [21]. Acerca de la molécula AMP mencionamos que propondremos un campo de fuerza al optimizar la geometría de la molécula y de reproducir las distribuciones polares de la misma.

HIPÓTESIS

Suponemos que la amina DMEA es efectiva para adsorber moléculas de gas ácido en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-amina, debido a la presencia de grupos metilo que ayudan a que el grupo amino tenga mayor afinidad a los gases ácidos. A través de simulaciones de dinámica molecular y cálculos *ab initio* calcularemos un nuevo campo de fuerza de la molécula DMEA y simularemos las soluciones acuosas.

OBJETIVO GENERAL

Analizar los procesos de adsorción de gases ácidos en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-amina

OBJETIVOS PARTICULARES

- Proponer un campo de fuerza nuevo para la amina DMEA.
- Estimar el diagrama de fase de la amina DMEA.
- Simular la adsorción de gases ácidos (CO₂ y H₂S) en la solución acuosa de la amina DMEA.

REFERENCIAS

- [1] H.A. Al-Ghawas, D.P. Hagewiesche, G. Ruiz-Ibañez, O.C. Sandall, J. Chem. Eng. Data **34** (1989) 385
- [2] I.S. Jane, M.H. Li, J. Chem. Eng. Data, **42** (1997) 98
- [3] L.F. Chiu, H.F. Liu, M.H. Li, J. Chem. Eng. Data, **37** (1999) 631
- [4] M.R. Diguillo, R.J. Lee, S.T. Schaeffer, L.L. Brasher, S.T. Amyn, J. Chem. Eng. Data, **37** (1992) 242
- [5] E.D. Snijder, J.M. Marcel, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, J. Chem. Eng. Data **38** (1993) 475
- [6] S. Kapteina, K. Slowik, S.P. Verevkin, A. Heintz, J. Chem. Eng. Data **50** (2005) 398
- [7] E.B. Rinker, D.W. Oelschlager, A.T. Colussi, K.R. Henry and O.C. Sandall, J. Chem. Eng. Data, **39** (1994) 392
- [8] K.A. Pérez-Salado, A. Balaban, M. Jodecke, G. Kuranov, N.A. Smirnova, G. Maurer, Ind. Eng. Chem. Res. **40** (2001) 696
- [9] A. Raudino, S. Millefiori, F. Zuccarello and A. Millefiori, J. Mol. Struct. **51** (1979) 295
- [10] E.F. da Silva, J. Phys. Chem. A, **109** (2005) 1603
- [11] M.J. Tubergen, Ch.R. Torok and R.J. Lavrich, J. Chem. Phys. **119** (2003) 8397
- [12] E.F. da Silva and H.F. Svendsen, Ind. Eng. Chem. Res. **43** (2004) 3413

- [13] J.K. Button, K.G. Gubbins, H. Tanaka and K. Nakanishi, Fluid Phase Equilib. **116** (1996) 320
- [14] J. Alejandre, J.L. Rivera, M.A. Mora and V. de la Garza, J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 1332
- [15] A.R. Leach, Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition, Prentice-Hall)
- [16] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J.C. Berendsen, J. Comput. Phys. **23** (1977) 327
- [17] P. Ewald, Ann. Phys., **64** (1921) 253
- [18] J. López-Lemus and J. Alejandre, Mol. Phys. **100** (2002) 2983
- [19] F.N. Mendoza, R. López-Rendón, J. López-Lemus, J. Cruz and J. Alejandre, Mol. Phys. **106** (2008) 1055
- [20] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulations of Liquids, (Oxford, University Press, New York, 1987)
- [21] J. López-Lemus, G.A. Chapela, and J. Alejandre, J. Chem. Phys. **128** (2008) 174703

CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

1er año												
Actividad	1 mes	2 mes	3 mes	4 mes	5 mes	6 mes	7 mes	8 mes	9 mes	10 mes	11 mes	12 mes
Revisión bibliográfica	x	x										
Calculo del campo de fuerza para la AMP		x	x	x	x							
Pruebas y correcciones		x	x									
Calculo propiedades electrónicas del AMP					x	x	x	x	x	x		
Estadísticos y discusión de resultados										x	x	x



Lupita Bringas González <briglez84@gmail.com>

RV: Decision on Manuscript ID jp-2014-09577x.R4

1 mensaje

Jorge Lopez Lemus <jllemus@uaemex.mx>

23 de marzo de 2015, 18:45

Para: "Bresme, Fernando" <f.bresme@imperial.ac.uk>, "briglez84@gmail.com" <briglez84@gmail.com>, "pedro.unimich@gmail.com" <pedro.unimich@gmail.com>, "pedro_unmich@hotmail.com" <pedro_unmich@hotmail.com>, "roberto.lopez.rendon@gmail.com" <roberto.lopez.rendon@gmail.com>

Hola a todos,

Es el aviso de aceptación del manuscrito.

En hora buena.

Saludos

Jorge

De: onbehalfof+jungwirth-office+jpc.acs.org@manuscriptcentral.com [onbehalfof+jungwirth-office+jpc.acs.org@manuscriptcentral.com] En nombre de jungwirth-office@jpc.acs.org [jungwirth-office@jpc.acs.org]

Enviado el: lunes, 23 de marzo de 2015 07:16 p.m.

Para: Jorge Lopez Lemus

CC: jungwirth-office@jpc.acs.org

Asunto: Decision on Manuscript ID jp-2014-09577x.R4

23-Mar-2015

Journal: The Journal of Physical Chemistry

Part: Part B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter

Section: B: Glasses, Colloids, Polymers, and Soft Matter

Please note that the final decision on journal Part and Section remains with the journal Editors.

Title: "Molecular Dynamics Simulations of 2-(Dimethylamino)ethanol (DMEA)"

Authors: Bringas, Guadalupe; Navarro-Santos, Pedro; Lopez-Rendon, Roberto; Lopez-Lemus, Jorge; Bresme, Fernando

Manuscript ID: jp-2014-09577x.R4

Dear Dr. Lopez-Lemus:

Congratulations; your Article has been accepted for publication in The Journal of Physical Chemistry Part B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter, B: Glasses, Colloids, Polymers, and Soft Matter.

You should receive galley proofs in approximately 1-3 weeks, and your manuscript should be published on the Web in 2-4 weeks and in a print issue in 6-8 weeks. Please note: An ACS ID is required to access proof materials. If you do not have an ACS ID, you will be prompted to create one or go to <http://www.acschemworx.org> to register.

Should you happen to be away during that period, you might assign one of your collaborators to do the proofreading for you. Once a manuscript appears on the Web, it is considered published. Any change to the manuscript will then need to be submitted to the journal office as an Addition or Correction.

Please address all further inquiries regarding this manuscript by contacting the Journal Production Department at jpcprod@acs.org or 614-447-3665.

Thank you again for choosing The Journal of Physical Chemistry for the publication of your work.

With sincere regards,

Prof. Pavel Jungwirth
Senior Editor
The Journal of Physical Chemistry
Journal Fax: 202-354-5425
Journal Email: jungwirth-office@jpc.acs.org

Confirmation of your selection for "Just Accepted" publication:

YES, I agree that my accepted manuscript may be published on the ACS Web site as a 'Just Accepted' manuscript.

Índice

1. OBJETO DE ESTUDIO	1
2. HIPÓTESIS	2
3. OBJETIVOS	3
4. INTRODUCCIÓN	4
5. DESARROLLO DEL CAMPO DE FUERZA	6
6. DETALLES DE SIMULACIÓN	10
7. RESULTADOS	12
8. CONCLUSIONES	17
9. REFERENCIAS	18

1. OBJETO DE ESTUDIO

El estudio de la materia ha sido objeto de estudio para muchos filósofos, docentes e investigadores, a través de la historia. Este estudio se ha realizado a partir de conocer las propiedades electrónicas de la materia, así como de las propiedades en la fase líquida de la misma. Hoy en día, se tienen múltiples aplicaciones como en el área médica, en lo económico o en la industria del petróleo; tal es el caso del proceso del endulzamiento del gas natural a través de la absorción de gases ácidos mediante alcanolaminas.

2. HIPÓTESIS

Suponemos que la amina DMEA es efectiva para adsorber moléculas de gas ácido en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-amina, debido a la presencia de grupos metilo que ayudan a que el grupo amino tenga mayor afinidad a los gases ácidos. A través de simulaciones de dinámica molecular y cálculos *ab initio* calcularemos un nuevo campo de fuerza de la molécula DMEA y simularemos las soluciones acuosas.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar los procesos de adsorción de gases ácidos en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-amina

OBJETIVOS PARTICULARES

Para estimar de manera completa la interacción entre partículas:

- A. Proponer un campo de fuerza nuevo para la amina DMEA.
- B. Estimar el diagrama de fase de la amina DMEA.
- C. Simular la adsorción de gases ácidos (CO_2 y H_2S) en la solución acuosa de la amina DMEA.

4. INTRODUCCIÓN

Las alcanolaminas son moléculas orgánicas que han sido usadas en aplicaciones relacionadas con la captura de gases de efecto invernadero y la reducción de gases nocivos en los procesos de extracción de gas natural, por lo que, estos compuestos son de interés tanto en lo económico como desde el punto de vista ambiental. Las alcanolaminas han sido usadas en la captura de CO_2 en soluciones acuosas [4, 5] y están siendo probadas como gas industrial para remover ácido sulfhídrico del gas natural agrio (endulzamiento del gas natural) [6].

El uso de una alcanolamina óptima en las aplicaciones de la captura del gas natural requiere un conocimiento sólido de la relación entre su actividad y estructura. Además, a menudo es necesario para conocer una amplia gama de propiedades termodinámicas con el fin de mejorar los modelos termodinámicos disponibles utilizados en simulaciones de procesos en el tratamiento de gases. Las alcanolaminas con grupos hidrofóbicos como ($-CH_3$) son mejores disolventes en la adsorción de gases ácidos, ya que son más eficaces en la reducción de la tensión superficial de soluciones acuosas [7]. La molécula 2 - (*Dimetilamino*)*etanol*, también llamada *N, N - dimetiletanolamina* (*DMEA*) actualmente se está utilizando para mejorar el procesamiento del gas natural, llamado *endulzamiento del gas natural*. DMEA es una amina terciaria donde un grupo metilo reemplaza dos átomos de hidrógeno del grupo amino en la mayoría de las estructuras moleculares clásicas de alcanolaminas. Datos experimentales para DMEA se han centrado en la densidad y la viscosidades cinéticas [8, 9], reacciones cinéticas de CO_2 con DMEA [10] y conductividades térmicas [11]. Sin embargo, las propiedades de coexistencia han sido poco exploradas (presiones de vapor, tensiones superficiales) y la mayoría de las investigaciones hasta la fecha se han centrado en un estudio limitado de un rango corto de temperaturas [7, 12, 13]. Una de las principales etapas de la purificación del gas natural se lleva a cabo a altas temperaturas ($380 - 450K$) [14], para lo cual se necesita más información ya que los datos disponibles son escasos.

Simulaciones moleculares combinadas con campos de fuerza precisos proporcionan una ruta para obtener mejor datos confiables cuando las condiciones termodinámicas son difíciles de establecer en configuraciones experimentales. A diferencia de otros compuestos como los hidrocarburos, el número de campos de fuerza disponibles para las alcanolaminas es limitado. Por lo que, vale la pena notar el trabajo de Simon *et al.* [15], quienes propusieron un campo de fuerza para una serie de alcanolaminas para estudiar propiedades en la fase líquida. Yu *et al.* [16] desarrollaron una sinergia con Simulaciones de Dinámica Molecular (SDM) para alcanolaminas convencionales que se

centran en la captura de CO_2 , y Orozco *et al.* [17] propusieron el campo de fuerza anisotrópico de átomos unidos (UAA4) para modelar alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias que reproduce correctamente las propiedades termofísicas de aminas puras y aminas en soluciones acuosas. López Rendón *et al.* [18] han desarrollado un campo de fuerza para alcanolaminas consistentes hasta tres cadenas de grupos etanol. Este campo de fuerza se usó para calcular las densidades en la fase líquida y volúmenes molares parciales de soluciones acuosas de alcanolaminas obteniendo un excelente acuerdo con los datos experimentales. A pesar de todos estos esfuerzos, estos estudios no consideraron las propiedades interfaciales, como la tensión superficial, y no se han desarrollado campos de fuerza para DMEA hasta donde se sabe.

Por lo que, este trabajo contiene un apartado **Desarrollo del Campo de Fuerza**, se menciona la estimación de la geometría más estable de la molécula DMEA y el campo de fuerza de la misma a partir de cálculos *ab initio*, así como, una descripción de los modelos usados para estimar la interacción entre partículas dipolares. En el apartado **Detalles de simulación** se especifican las características para llevar a cabo el cálculo de las propiedades termodinámicas de interés calculadas por medio de la simulación, brindando una explicación acerca de su significado físico y la forma de realizar la medición con simulación computacional, también se especifica el cálculo de la energía potencial, fuerza y presión. En el apartado de **Resultados** se muestran los resultados obtenidos en este trabajo, que describen los detalles de un artículo publicado para la alcanolamina DMEA, como la obtención del diagrama de coexistencia líquido-vapor, el cual es comparado con trabajos realizados para estos fluidos. Por último, en el apartado de **Conclusiones** se incluyen las conclusiones del trabajo realizado.

5. DESARROLLO DEL CAMPO DE FUERZA

5.1. Cálculos *ab initio*

El campo de fuerza para DMEA se desarrolló usando cálculos *ab initio* [19]. La geometría más estable de DMEA se obtuvo en tres diferentes pasos. Primero, se optimizaron diez conformaciones iniciales con la base $HF/3 - 21g(d)$; las geometrías iniciales de estas conformaciones fueron construidas promoviendo la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares. Se conoce que en la mayoría de las moléculas pertenecientes a la familia de alcanolaminas, la estructura más estable presenta una fuerte interacción intramolecular entre la amina y el grupo alquilo [18,20–22]. Segundo, se seleccionaron las geometrías de mínima energía, las cuales fueron sometidas a un proceso de reoptimización usando la base $HF/6 - 31 + g(d, p)$ con el fin de mejorar la descripción de la estructura electrónica. El momento dipolar obtenido para esta geometría fue de $2.86D$, lo que sobreestima en gran medida el momento dipolar experimental de $2.6D$ [23]. Por último, se realizó una optimización completa con la base $HF/6 - 311 + +(2d, 2p)$ utilizando la geometría optimizada del paso anterior (ver figura 1).

Los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares requieren que la distancia $r(H \cdots B)$ debe ser menor que la suma de los radios de van der Waals para los átomos H y B , donde B puede ser un átomo de Oxígeno o de Nitrógeno. Utilizando los valores por Bondi [24], $r_H = 1.2\text{\AA}$, $r_O = 1.4\text{\AA}$ y $r_N = 1.5\text{\AA}$; donde r_α es el radio del átomo α . Se consideraron que el enlace de hidrógeno es

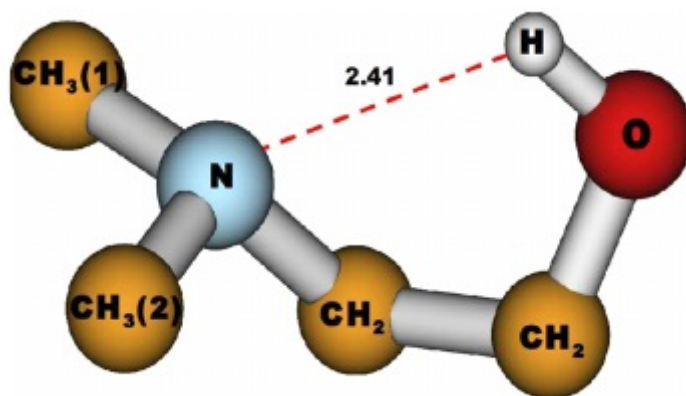


Figura 1: Estructura más estable de DMEA calculada con la base $HF/6 - 311 + +G(2d, 2p)$, usando cálculos *ab initio*. Se representa el pseudoátomo en el modelo para el CH_2 y los grupos CH_3 . La distancia intramolecular entre los enlaces $N \cdots HO$ es de 2.4\AA , que corresponde al cálculo del puente de hidrógeno.

formado cuando $r(N \cdots H) < 2.7\text{\AA}$ y $r(O \cdots H) < 2.6\text{\AA}$. Siguiendo este criterio se analizó la interacción molecular entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. Se empleó el criterio anterior para la formación de puentes de hidrógeno en la fase líquida.

Sobre las propiedades electrónicas de DMEA, el potencial molecular electrostático (MEP) y los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) se calcularon usando la misma teoría, como se muestra en la figura 2 y 3. El mapeado del MEP en la densidad electrónica isosuperficial es comúnmente usada para predecir sitios reactivos en una molécula, especialmente para los ataques electrofílicos y nucleofílicos. El MEP puede ser usado para calcular el momento dipolar, la electronegatividad electrónica y las cargas atómicas. Proveen una representación visual de la distribución de cargas, las cuales ayudan a comprender la polaridad general en la molécula, en presencia de un protón en la periferia. Estas propiedades son de suma importancia porque, la estabilidad estructural de la DMEA es determinada por una interacción intramolecular entre el grupo amino y el grupo alcohol, respectivamente.

El modelo de DMEA consiste en siete sitios, se representa por un átomo unido a dos pseudoátomos

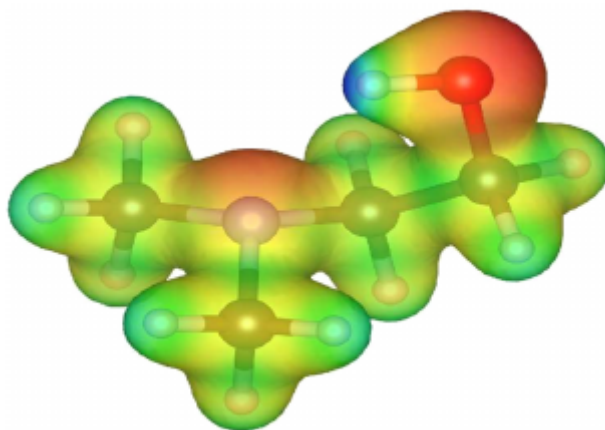


Figura 2: Potencial Electrostático molecular (MEP) de DMEA. Los colores han sido elegidos de tal manera que, las regiones atractivas del potencial aparecen de color rojo y las regiones repulsivas del potencial en azul. El área más roja denota la mayor densidad de electrones, lo que indica, que el átomo de oxígeno es relativamente rico en electrones. El área más azul corresponde a la de menor densidad, es decir, el átomo de hidrógeno es relativamente pobre en electrones.

CH_3 , dos pseudoátomos CH_2 , un nitrógeno, un oxígeno y un hidrógeno. Por lo que, la energía configuracional final para este modelo se representa dos términos intra e inter moleculares $U = U_{intra} + U_{inter}$. De las cuales, las interacciones intramoleculares se consideraran a partir de cálculos *ab initio*.

5.2. Interacciones intermoleculares

Las interacciones intramoleculares $U_{intra} = U_{angulos} + U_{diedros}$, consisten de un enlace rígido entre pares de átomos ij a una distancia $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ donde r_i es la posición del átomo i , las contribuciones angulares (U_{angulo}) que involucran tres átomos consecutivos son modelados con potenciales armónicos y los términos de torsión ($U_{diedros}$) que consideran la energía de los ángulos diedros con respecto a cuatro átomos. Las funciones analíticas que describen las contribuciones de los ángulos y los diedros son

$$U_{angulos} = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (1)$$

$$U_{diedros} = \sum_{i=0}^5 C_i \cos^i(\phi) \quad (2)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace entre los vectores $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y $\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$; el subíndice *eq* denota el ángulo de equilibrio y k_θ corresponde a la constante de fuerza.

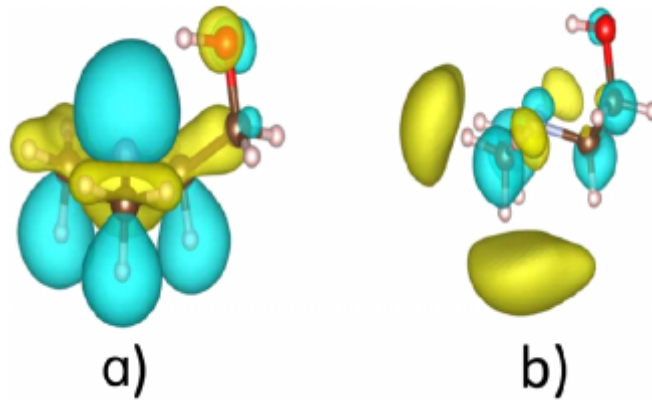


Figura 3: Orbitales moleculares HOMO (a) y LUMO (b) de DMEA. El átomo H se muestra de color blanco y el átomo de oxígeno en rojo. Los diferentes orbitales de las funciones de onda se muestran en color verde y amarillo. Los colores de las regiones atractivas y repulsivas se consideran de la misma forma que en el MEP

Las longitudes de los enlaces que definen a r_{ij} y a θ_{eq} se obtienen a partir de la estructura optimizada de DMEA. La constante k_θ se obtiene ajustando el potencial armónico en los cálculos cuaánticos en torno a su valor de equilibrio. Se lleva a cabo una exploración de la energía electrónica considerando 12 puntos en la superficie de energía potencial alrededor del ángulo de equilibrio. La ecuación (2) representa la contribución de la torsión y es definida por el potencial de Ryckaert y Bellemans [25]. ϕ es el ángulo diedro para cuatro átomos consecutivos y C_i son las constantes involucradas.

5.3. Energía Intermolecular

Las interacciones no enlazadas entre los pares de átomos se calcularon usando el potencial de Lennard-Jones 12 – 6 (LJ), mientras que las interacciones electrostáticas se calcularon usando la Ley de Coulomb

$$U_r = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos ij , mientras que σ_{ij} y ϵ_{ij} es el diámetro molecular y la magnitud del mínimo de la profundidad del pozo de atracción. $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{12} F/m$ es la constante de permitividad del vacío y q_i es la carga del átomo i .

6. DETALLES DE SIMULACIÓN

El campo de fuerza de DMEA se probó calculando las propiedades en la fase líquida, así como las propiedades interfaciales en un amplio rango de temperaturas desde $300K$ hasta la temperatura crítica. Las simulaciones de Dinámica Molecular se realizaron en el ensamble canónico implementando condiciones de frontera periódicas y la convección de mínima imagen. El algoritmo velocity-Verlet fue usado para considerar cambiar de lugar las partículas y el algoritmo shake para mantener los enlaces intramoleculares alrededor del valor de equilibrio [25] [31]. El ensamble canónico fue simulado mediante el termostato de Nosé-Hoover con un tiempo de paso de $0.4ps$ [32], mientras que las interacciones electrostáticas y de dispersión fueron calculadas usando el método de sumas de Ewald (LSM) [33–35] con $n = (9, 9, 9)$ vectores recíprocos [33–37]. Se eligió un radio de corte de $R_c = 10\text{Å}$ para la parte real de la suma con un amortiguamiento de 0.305 y 0.27Å^{-1} para las interacciones de Lennard-Jones y las interacciones electrostáticas, respectivamente. Se empleó la aproximación del tiempo de paso múltiple (MTS) [38] considerando tres tiempos de pasos: el más corto de $1fs$ para las contribuciones intramoleculares, $2fs$ para las interacciones intermoleculares del espacio real y $3fs$ para la estimación de las interacciones del espacio recíproco. Se evaluaron las interacciones intermoleculares e intramoleculares en cada paso de tiempo, mientras que las fuerzas de la contribución de Fourier de las sumas de Ewald se calcularon en seis pasos, ya que las fuerzas recíprocas varían lentamente. Para acelerar el código interno, se considera la lista de Verlet ($R_l = 12.4\text{Å}$) [31] actualizándose cada 10 pasos.

Las configuraciones iniciales se generaron mediante un arreglo $N_{mol} = 512$ moléculas, localizadas en una celda centrada en sus caras (FCC). Las dimensiones de la caja de simulación fueron de $L_x = L_y = L_z = 12\text{Å}$, originando una densidad en la región de la fase líquida. Una simulación normalmente considera $0.3ns$ como tiempo para el equilibrio y $0.7ns$ de producción.

Además de las simulaciones en la fase del bulto, realizamos cálculos de las interfaces líquido-vapor específicamente para obtener las densidades de coexistencia del líquido (ρ_L) y del vapor (ρ_v) [39], así como la tensión superficial (γ). La tensión superficial se estimó como la diferencia entre los componentes de la presión normal (P_{zz}) y la presión tangencial ($(P_{xx} + P_y)/2$). Para las simulaciones se usó una celda paralelepípeda construida con un arreglo de $N_{mol} = 864$ en un bloque líquido rodeado inicialmente por el vacío. Estos componentes se calcularon por el virial. Las dimensiones de la caja fueron $L_x = L_y = 42\text{Å} < L_z = 166\text{Å}$. La longitud lateral de la caja fue lo suficientemente grande para evitar los efectos del tamaño finito [41] [42]. El número de vectores

empleados en las sumas de Ewald toman en cuenta la forma de la caja de simulación. Los vectores fueron elegidos para lograr el mismo nivel de precisión en las tres dimensiones [36] [53] de $n_z = (L_z/L_x)n_x$ con $n_x = n_y = 9$ y $n_z = 36$. Las simulaciones interfaciales fueron calculadas en un intervalo de temperaturas de $298K$ a $540K$ que involucra $0.3ns$ al equilibrio y $1.2ns$ de producción.

Además de las simulaciones descritas, que fueron realizadas con un código propio, se hizo uso del código de GROMACS/4.5.5 [44–47]. En estas simulaciones, la trayectoria de las moléculas fue considerada mediante el algoritmo de Leap-frog y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el método PME [48], mientras que el potencial de Lennard-Jones fue truncado a un radio de corte de $R_c = 22\text{Å}$. Los cálculos se desarrollan en un tiempo de $1ns$ para el equilibrio y $4ns$ de producción. El solucionador de restricciones lineales (LINC) [49] fue utilizado para mantener las distancias de enlace intramolecular. Una típica simulación involucra $5ns$ con $N_{mol} = 1600$ moléculas para la simulación de las interfaces líquido-vapor con una caja cuyas dimensiones son $L_x = L_y = 44\text{Å}$ y $L_z = 500\text{Å}$. Simulaciones de mezclas binarias entre el agua y DMEA fueron realizadas para obtener una tensión interfacial de $328.15K$. El agua fue modelado usando el modelo *TIP4P/20005* [50] y el método de Lorentz-Bertelot para calcular las interacciones cruzadas. La mezcla equimolar tiene 2000 moléculas de DMEA y 2000 moléculas de agua en una caja de simulación de $L_x = L_y = 40\text{Å}$ y $L_z = 500\text{Å}$, con el plano normal a la interfaz dirigido al eje z. El radio de corte para las interacciones de Lennard-Jones fueron truncadas a 20Å .

7. RESULTADOS

Se determinó un nuevo campo de fuerza para la molécula DMEA a través de cálculos ab-initio y cálculos clásicos de simulación por computadora. Además, se determinó la presencia de un puente de hidrógeno en una sola molécula de DMEA entre el H del grupo $H - O$ y el nitrógeno de la molécula misma. También, se estimó el potencial electrostático molecular que nos señala el lugar donde se halla el exceso de carga positiva y negativa en una sola molécula mediante la teoría de funcionales de la densidad.

Se calcularon las densidades de DMEA en la fase líquida a una presión de $1bar$ (ver figura 4). Las densidades han sido evaluadas en un rango de temperatura relevante respecto al proceso de endulzamiento del gas natural. Nuestro campo de fuerza nos da una buena descripción de las propiedades del sistema, con diferencias sistemáticas con el experimento [8, 9, 54, 55] dentro del 1%. La desviación sistemática del experimento está relacionada con el hecho de que los parámetros de Lennard-Jones se ajustaron para reproducir la tensión superficial.

Se extendió el análisis en la región de las densidades de coexistencia. Este análisis convenientemente fue realizado a partir del cálculo de los perfiles de densidad de una simulación con un bloque explícito de líquido. Todos los perfiles de densidad (ver figura 5) obtenidos presentan una buena definición de las regiones del líquido y del vapor que permiten una estimación inequívoca de las densidades de coexistencia. Básicamente, estos últimos fueron obtenidos ajustando los perfiles de densidad a una función tangente hiperbólica [39] siguiendo la aproximación discutida en la referencia 53. Se ha encontrado que hay un límite de datos disponibles en la literatura y hasta donde sabemos, no hay datos experimentales de las densidades de equilibrio. Se realizó una comparación con los datos correspondientes a la isóbara de $1bar$ reportada por Bernal-Gacía et al. [8], que proporciona una estimación razonable de la región de baja temperatura, así como los datos de la base del NIST [57], que corresponden a predicciones obtenidas con la ecuación de Riedel.

Usando nuestras densidades (ver figura 6), se ha estimado el punto crítico mediante una ley de escalamiento [39] [58] y el análisis de diámetros rectilíneos. Nuestro modelo predice las densidad

crítica $\rho_c = 0.29g/cm^3$ y la temperatura crítica $T_c = 591.6K$, muy cercanos a los datos reportados en el NIST de $0.2707 \pm 0.0083g/cm^3$ y $578 \pm 17K$. La habilidad de predecir las propiedades críticas representa una buena prueba para el campo de fuerza, ya que el punto crítico es determinado en este caso por muchas correlaciones de estados termodinámicos que abarcan un amplio rango de temperaturas.

La tensión superficial obtenida (ver figura 7) para el fluido orgánico se estimó mediante dinámica molecular en equilibrio en un ensamble canónico en una rango de temperatura de $(300 - 600)K$, usando el termostato de Nosé-Hoover y el tiempo de paso de $0.0001fs$. El algoritmo usado fue llamado leap-frog y el radio de corte usado fue $R_c = 2.5nm$. El método de sumas de Ewald se uso para estimar de manera completa las interacciones de Coulomb y para las interacciones de Lennard-Jones se uso la aproximación esféricamente corrida con un radio de corte de $R_c = 2.5nm$. Comparamos nuestros datos con los experimentales disponibles y como resultado hallamos un buen acuerdo, observandose ligeras desviaciones a muy altas temperaturas, cerca de la temperatura crítica

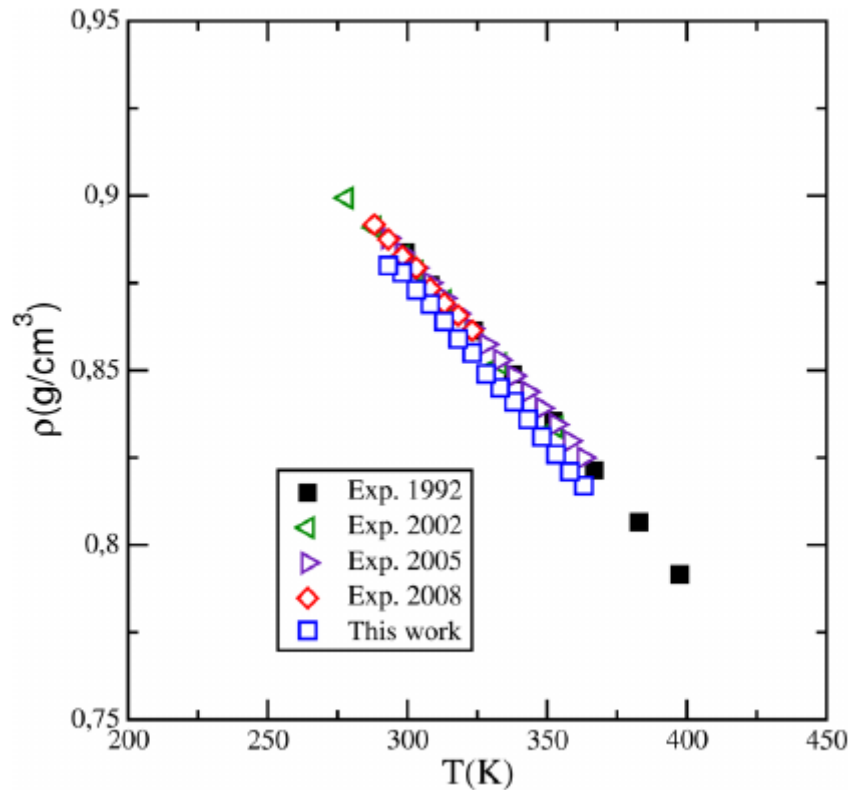


Figura 4: Densidades en la fase líquida de DMEA como función de la temperatura a $0.1MPa$.

ca. A manera de complemento, se verificó la orientación promedio de las moléculas de de DMEA en la interfase líquido-vapor a la temperatura de $300K$ y $400K$ mediante el cálculo del potencial y el campo electrostático local, en la figura 13 del artículo se observa un exceso de carga positiva en la interfase lo que indica que el átomo de hidrógeno conectado al grupo hidroxilo ($H - O$) está orientado hacia la fase vapor. Además, se cálculo la tensión superficial de la mezcla DMEA-agua para verificar la transferabilidad del campo de fuerza determinado en este trabajo. Al comparar con datos experimentales [80] observamos un acuerdo excelente a la temperatura de $328.15K$, variando la concentración de la DMEA en agua.

Se calculó la conductividad termica de la amina DMEA en un amplio rango de temperatura ($220 - 520K$), mediante la dinámica molecular fuera del equilibrio (NEMD) [79]. La conductividad térmica obtenida se comparó con datos experimentales disponibles [11], y de esta comparación hallamos un excelente acuerdo, siendo la máxima desviación de 4% a la temperatura de $T = 220K$. Finalmente la función de distribución radial para los átomos $O - O$, $N - N$, $O - H(O)$ y $N - H(O)$

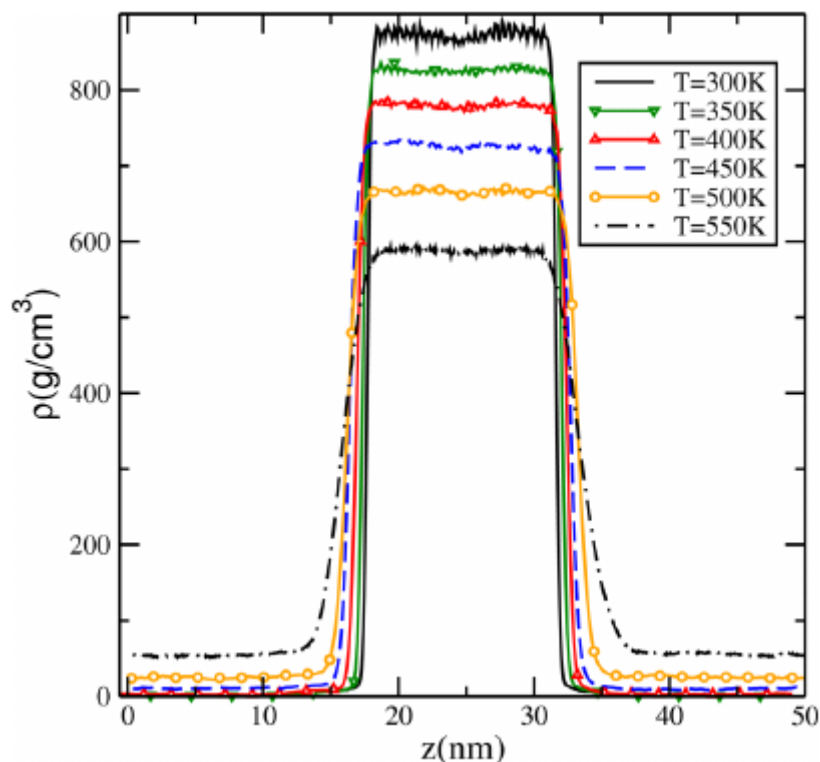


Figura 5: Perfiles de densidad de DMEA a diferentes temperaturas obtenidas de la simulación de la inteface del líquido-vapor.

se calcularon a dos temperaturas $298K$ y $573K$, se observa el cambio en la estructura del sistema de acuerdo al cambio en la temperatura, desafortunadamente no encontramos datos experimentales con los cuales se pudiera comparar.

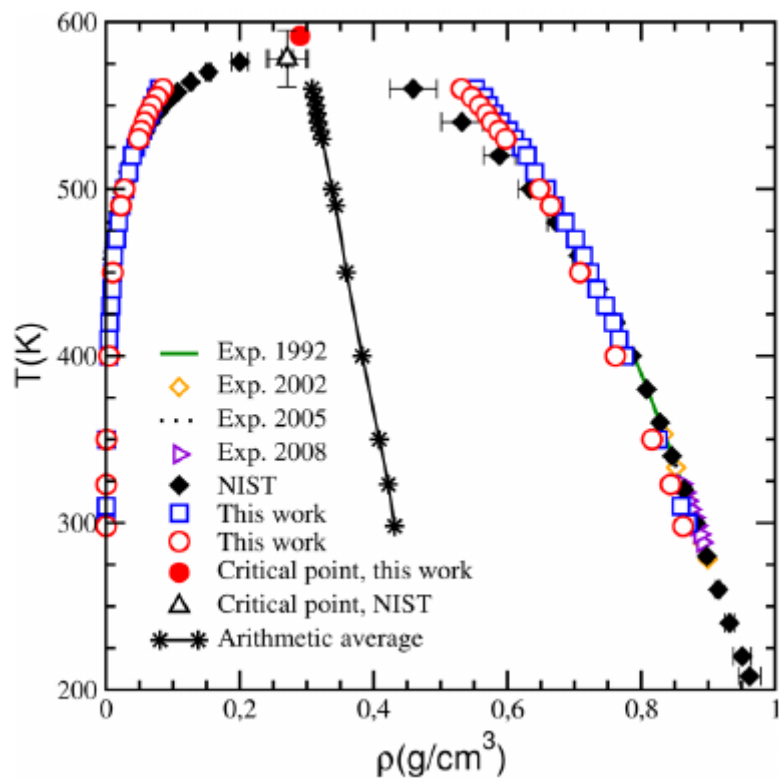


Figura 6: Diagrama de coexistencia líquido vapor de DMEA obtenido en este trabajo.

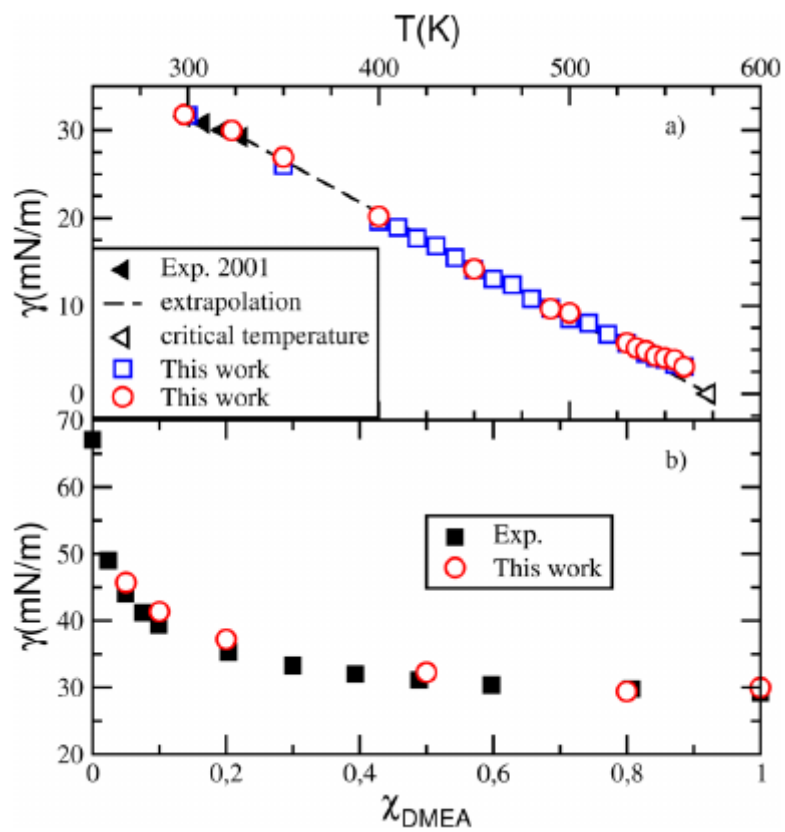


Figura 7: (a) Tensión superficial de DMEA a diferentes temperaturas. (b) Tensión superficial de la mezcla Agua-DMEA en función de la fracción molar a $T = 328.15K$.

8. CONCLUSIONES

El campo de fuerza para la alcanolamina DMEA fue desarrollado usando Simulaciones de Dinámica Molecular y cálculos *ab initio*. Los resultados con cálculos *ab initio* muestran que la geometría molecular más estable para DMEA corresponde a la formación de un puente de hidrógeno fuerte entre el amino y los grupos alcoholes en la molécula. Este puente de hidrógeno restringe significativamente el espacio conformacional de la molécula DMEA. Las cargas se ajustaron al potencial electrostático con *ab initio* para predecir el momento dipolar idóneo con un gran acuerdo con los datos experimentales. También se predicen las conductividades térmicas que concuerdan con los datos experimentales disponibles. Nuestros datos pueden ser usados para validar las ecuaciones de correlación utilizadas en base a los datos existentes (ver ejemplo de la referencia 54).

Se validó nuestro campo de fuerza calculando el diagrama de coexistencia, la presión de vapor y tensión superficial. Nuestros resultados muestran una excelente concordancia con los datos experimentales disponibles para todas estas propiedades. Usando nuestro nuevo campo de fuerza, se ha examinado más a fondo la estructura del puente de hidrógeno en el líquido. Encontramos que las moléculas de DMEA se asocian entre sí a través del grupo alcohol con preferencia por una molécula que se rodea con otras tres moléculas compartiendo puentes de hidrógeno, primero como un aceptor y luego como un donador. Estas interacciones favorecen la formación de estructuras de baja dimensión, tales como clústers lineales. Los grupos CH_3 actúan como centros estéricos impidiendo una fuerte asociación a través del átomo de nitrógeno. Los puentes de hidrógeno presentan una fuerte dependencia con la temperatura. Encontramos ausencia a $573K$ ($T/T_c \cong 0.968$). Siguiendo el comportamiento observado en otros fluidos polares, DMEA presenta un potencial electrostático interfacial. Nuestro modelo predice valores de $-0.15V$ a $400K$, que son más bajos que el agua $\sim -0.5V$. EL signo negativo del potencial indica que hay una reorganización de las moléculas en la interfaz con un ligero exceso de carga positiva, lo que quiere decir que la molécula de DMEA presenta los hidrógenos asociados en el grupo alcohol orientados hacia la fase del vapor.

El buen desempeño del campo de fuerza de DMEA presentado, particularmente para el cálculo de las propiedades interfaciales como la tensión superficial tanto para fluidos puros o como la mezcla de agua con DMEA, proporciona una buena base para futuras investigaciones dirigidas a evaluar el impacto de la amina en las interfaces líquido-vapor en presencia de ácido sulfhídrico y/o dióxido de carbono.

9. REFERENCIAS

Referencias

- [1] Martínez, M. Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones. Endulzamiento del Gas Natural. *IngenierosConsultoresSRL* **2000**, 8 – 281.
- [2] Campbell, J. Gas Conditioning and Processing. Vol. 1: The Basic Principles. *CampbellPetroleumSeries* **2001**, 1 – 43.
- [3] Kohl, A. L.; Nielsen, R. Gas purification. *Elsevier* **1997**.
- [4] Brúder, P.; Owrang, F.; Svendsen, H.F. Pilot study, CO_2 capture into aqueous solutions of 3-methylaminopropylamine (MAPA) activated dimethyl-monoethanolamine (DMMEA). *Int.J.GreenhouseGasControl* **2012**, 11, 98 – 109.
- [5] P. Brúder, Kristin G. Lauritsen, T. Mejdell, H.F. Svendsen, CO_2 capture into aqueous solutions of 3-methylaminopropylamine activated dimethyl-monoethanolamine, *Chem.Eng.Sci.* **2012**, 75, 28 – 37.
- [6] Abdulrahman, R. K.; Sebastine, I. M. Natural Gas Sweetening Process Simulation and Optimization: A Case Study of Khurmala Field in Iraqi Kurdistan Region. *J.Nat.GasSci.Eng.* **2013**, 14, 116 – 120.
- [7] Maham, Y.; Mather, A.E. Surface thermodynamics of aqueous solutions of alkylethanolamines, Fluid Phase Equilib. **2001**, 182, 325 – 336.
- [8] Bernal-Garcia, J. M.; Hall, K. R.; Estrada-Baltazar, A; Iglesias-Silva, G. A. Density and viscosity of aqueous solutions of N,N-dimethylethanolamine at p=0.1MPa from T=(293.15 to 363.15)K, *J.Chem.Thermodynamics* **2005** 37, 762 – 767.
- [9] Geng, Y.; Chen, S.; Wang, T.; Yu, D.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. Density, viscosity and electrical conductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate+monoethanolamine and +N, N-dimethylethanolamine, *J. Mol. Liq.* **2008**, 143, 100 – 108.
- [10] Henni, A.; Li, J.; Tontiwachwuthikul, P. Reaction kinetics of CO_2 in aqueous 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, and dimethylmonoethanolamine solutions in the temperature range of 298-313K using the stopped-flow technique, *Ind.Eng.Chem.Res.* **2008**, 47, 2213 – 2220.

- [11] Diguillio, R.M.; McGregor, W.L.; Teja, A.S. Thermal Conductivities of the ethanolamines, *J.Chem.Eng.Data* **1992**, 37, 242 – 245.
- [12] Kepteina, S.; Slowik, K.; Verevkin, S.P.; Heintz, A. Vapor pressures and vaporization enthalpies of a series of ethanolamines, *J.Chem.Eng.Data* **2000**, 50, 398 – 402.
- [13] Touhara, H.; Okazaki, S.; Okino, F.; Tanaka, H.; Ikari, K.; Nakanishi, K. Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophobic compounds 2, Aminoethanol and its methyl derivatives, *J.Chem.Thermodyn.* **1982**, 14, 145 – 156.
- [14] Erdmann, E.; Ruiz, L. A.; Martínez, J.; Gutierrez, J. P.; Tarifa, E. Natural Gas Sweetening with Amines. Process Simulation and Parametric Sensitivity Analysis. *Av.Cien.Ing.* **2012**, 3, 89 – 101.
- [15] Simond, M. R.; Ballerat-Busserolles, K.; Coxam, J. Y.; Pádua, A. A. H. Molecular Simulations of Primary Alkanolamines Using an Extendable Force Field. *Chem.Phys.Chem.* **2012**, 13, 3866 – 3874.
- [16] Yu Y.S; Lu H. F.; Wang G.X.; Zhang Z.X.; Rudolph V. Characterizing the Transport Properties of Multiamine Solutions for CO_2 Capture by Molecular Dynamics Simulation. *J.Chem.Eng.Data* **2013**, 58, 1429 – 1439.
- [17] Orozco G. A.; Lachet V.; Nieto-Draghi C.; Mackie A. D. Transferable Force Field for Primary, Secondary, and Tertiary Alkanolamines. *J.Chem.TheoryComput.* **2013**, 9, 2097 – 2103.
- [18] López-Rendón, R.; Mora, M.A.; Alejandre, J.; Tuckerman, M.E. Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Solutions of Ethanolamines. *J.Phys.Chem.B* **2006**, 110, 14652 – 14658.
- [19] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian09, Revision B.01; Gaussian, Inc. : Wallingford, CT, 2010.*
- [20] Alejandre J.; Rivera J.L.; Mora M.A.; de la Garza, V. Force Field of Monoethanolamine. *J.Phys.Chem.B* **2000**, 104, 1332 – 1337.
- [21] da Silva, E.F.; Kuznetsova, T.; Kvamme, B.; Merz, K, Jr. Molecular Dynamics Study of Ethanolamine as a Pure Liquid and in Aqueous Solution. *J.Phys.Chem.B* **2007**, 111, 3695 – 3703.
- [22] Vorobyov, I.; Yappert, M.C.; Dupré, D.B. Hydrogen Bonding in Monomers and Dimers of 2-Aminoethanol. *J.Phys.Chem.A* **2002**, 106, 668 – 679.

- [23] Sengwa R.J.; Sankhla S.; Khatri V. Dielectric Constant and Molecular Association in Binary Mixtures of N,N-Dimethylethanolamine with Alcohols and Amides. *FluidPhaseEquilib.* **2009**, 285, 50 – 53.
- [24] Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J.Phys.Chem.* **1964**, 68, 441 – 451.
- [25] Ryckaert, J.P.; Bellemans, A. Molecular Dynamics of Liquid Alkanes. *FaradayDiscuss.Soc.* **1978**, 66, 95 – 106.
- [26] Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J.Comput.Chem.* **1990**, 11, 361 – 373.
- [27] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, Ch. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M., Jr.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, 117, 5179 – 5197.
- [28] Rizzo, R. C.; Jorgensen, W. L. OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121, 4827 – 4836.
- [29] Kahn, K.; Bruice, Th. C. Parametrization of OPLSS-AA Force Field for the Conformational Analysis of Macrocyclic Polyketides. *J.Comput.Chem.* **2002**, 23, 977 – 996.
- [30] Wick, C. D.; Stubbs, J. M.; Rai, N.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 7. Primary, Secondary, and Tertiary Amines, Nitroalkanes and Nitrobenzene, Nitriles, Amides, Pyridine, and Primidine. *J.Phys.Chem.B* **2005**, 109, 18974 – 18982.
- [31] Allen, M.P.; Tildesley, D.J. *ComputerSimulationofLiquids*, ClarendonPress, Oxford, **2003**.
- [32] Martyna, G.J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M.E. Nose-Hoover Chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics. *J.Chem.Phys.* **1992**, 97, 2635 – 2643.
- [33] Ewald, P. P. Die Berechnung Optischer and Elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann.Phys.* **1921**, 64 253 – 287.
- [34] Karasawa, N.; Goddard III, W. A. Acceleration of Convergence for Lattice Sums. *J.Phys.Chem.* **1989**, 97, 7320 – 7327.

- [35] López-Lemus, J., Alejandre, J. Thermodynamic and Transport Properties of Simple Fluids using Lattice Sums: Bulk Phases and Liquid-Vapor Interface. *J.Mol.Phys.* **2002**, 100, 2983 – 2992.
- [36] López-Lemus, J.; Romero-Bastida, M.; Darden, T. A.; Alejandre, J. Liquid-Vapor equilibrium of n-alkanes using interface simulations, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 2413 – 2421.
- [37] López-Lemus, J.; Alejandre, J. Simulation of phase equilibria and interfacial properties of binary mixtures on the liquid-Vapor interface using lattice sums, *Mol.Phys.* **2003**, 101, 743 – 751.
- [38] Tuckerman, M.E.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. Reversible Multiple Time Scale Molecular Dynamics. *J.Chem.Phys.* **1992**, 97, 1990 – 2001.
- [39] Rowlinson, J. S.; Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*; Dover: New York, **2002**.
- [40] Irving, J. H.; Kirkwood, J. G. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *J.Chem.Phys.* **1950**, 18, 817 – 829.
- [41] González-Melchor, M.; Bresme, F.; Alejandre, J. Molecular Dynamics Simulations of the Surface Tension of Ionic Liquids. *J.Chem.Phys.* **2005**, 122, 104710 – 104718.
- [42] Orea, P.; López-Lemus, J.; Alejandre, J. Oscillatory Surface Tension Due to Finite-Size Effects. *J.Chem.Phys.* **2005**, 123, 114702 – 114706.
- [43] Bresme, F.; Hafskjold, B.; Wold, I. Nonequilibrium Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Ionic Systems. *J.Phys.Chem.* **1996**, 100, 1879 – 1888.
- [44] Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J.Chem.TheoryComput.* **2008**, 4, 435 – 447.
- [45] Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. Gromacs 3.0: A Package for Molecular Simulation and Trajectory Analysis. *J.Mol.Mod.* **2001**, 7, 306 – 317.
- [46] Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. Gromacs: A Message-Passing Parallel Molecular Dynamics Implementation. *Comput.Phys.Commun.* **1995**, 91, 43 – 56.
- [47] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., Hermans, J. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In *Intermolecular Forces*; Pullman, B., Ed.; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, **1981**, 331 – 342.

- [48] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. J. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *J.Chem.Phys.* **1995**, 103, 8577 – –8593.
- [49] Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H.J.C.; Fraaije, J.G.E.M. LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J.Comput.Chem.* **1997**, 18, 1463 – –1472.
- [50] Abascal, J. L. F.; Vega, C. A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water: TIP4P/2005. *J.Chem.Phys.* **2005**, 123, 234505 : 1 – –12.
- [51] Römer, F.; Lervik, A.; Bresme, F. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of the Thermal Conductivity of Water: A Systematic Investigation of the SPC/E and TIP4P/2005 Models. *J.Chem.Phys.* **2012**, 137, 074503 : 1 – –8.
- [52] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bat. *J.Chem.Phys.* **1984**, 81, 3684 – –3690.
- [53] Bresme, F.; Armstrong, J. Local Thermal Conductivities from Boundary Driven Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations. *J.Chem.Phys.* **2014**, 140, 016102 : 1 – –2.
- [54] DiGuilio, R. M., Lee, R. J.; Schaeffer, S. T.; Brasher, L. L.; Tejada, A. S. Densities and viscosities of the ethanolamines, *J.Chem.Eng.Data*, **1992**, 37, 239 – –242.
- [55] Maham Y.; Teng T.T.; Hepler L.G. Volumetric Properties of Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Mono- and Dimethylethanolamines at Temperatures from 5 to 80°C, I. *Thermochim.Acta* **2002**, 386, 111 – –118.
- [56] Moran, J. C. Automatic Allocation of Tolerances through Cost Optimization, **1928**.
- [57] Kroenlein, K.; Muzny, C. D.; Kazakov, A.; Diky, V.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Abdulagatov, I.; Frenkel, M. 2010NIST/TRC Web Thermo Tables (WTT), NIST Standard Reference Subscription Database 3, Version 2-2012-1-Pro. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD.
- [58] Guissani, Y.; Guillot, B. A Computer Simulation Study of the Liquid-Vapor Coexistence Curve of Water. *J.Chem.Phys.* **1993**, 98, 8221 – –8235.
- [59] Sebgers, J. V., Levelt-Sengers, J. M. In *ProgressinLiquidPhysics*; Croxton, C. A., Ed.; Wiley: Chichester, **1978**.

- [60] van Poolen, L. J.; Holcomb, C. D.; Nielsen, V. G. Critical Temperature and Density from Liquid-Vapor Coexistence Data: Application to Refrigerants R32, R124, and R152a. *FluidPhaseEquilib.* **1997**, 129, 105 – –111.
- [61] Singh, J. K.; Kofke, D. A.; Errington, J. R. Surface Tension and Vapor-Liquid Phase Coexistence of the Square-Well Fluid. *J.Chem.Phys.* **2003**, 119, 3405 – –3412.
- [62] Smit, B. Phase Diagrams of Lennard-Jones Fluids. *J.Chem.Phys.* **1992**, 96, 8639 – –8640.
- [63] Trokhymchuk, A.; Alejandre, J. Computer Simulations of Liquid/Vapor Interface in Lennard-Jones Fluids: Some Questions and Answers. *J.Chem.Phys.* **1999**, 111, 8510 – –8523.
- [64] Mendoza, F.N.; López-Rendón, R.; López-Lemus, J.; Cruz J.; Alejandre, J. Surface tension of hydrocarbon chains at the liquid,Äivapour interface. *Mol.Phys.* **2008**, 106, 1055 – –1059.
- [65] López-Lemus J., Chapela, g.A.; Alejandre, J. Effect of flexibility on surface tension and coexisting densities of water. *J.Chem.Phys.* **2008**, 128 (174703), 1 – –7.
- [66] Meng-Hui, L.; Keh-Perng, S. Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with N-Methyldiethanolamine. *J.Chem.Eng.Data* **1993**, 38, 105 – –108.
- [67] Klepáčová, K.; Huttenhuis, P.J.G.; Derks, P.W.J.; Versteeg, G.F. Vapor Pressures of Several Commercially Used Alkanolamines. *J.Chem.Eng.Data* **2011**, 56, 2242 – –2248.
- [68] Chiali-Baba-Ahmed, N.;Dergal, F.;Negadi, L.;Mokbel, I. Measurement and correlation of the (vapor + liquid) equilibria of pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N,N-dimethylethanolamine, and their binary aqueous solutions. *J.Chem.Thermodyn.* **2013**, 63, 44 – –51.
- [69] Vega, C.; Abascal, J. L. F.; Nezbeda, I. Vapor-Liquid Equilibria from the Triple Point up to the Critical Point for the New Generation of TIP4P-Like Models: TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice. *J.Chem.Phys.* **2006**, 125 (034503), 1 – –9.
- [70] Soper, A. K.; Phillips, M. G. A New Determination of the Structure of Water at 25°C. *Chem.Phys.* **1986**, 107, 47 – –60.
- [71] Marrero-Morejon, J.; Pardillo-Fontdevila, E. Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChEJ.* **1999**, 45, 615 – –621.
- [72] Saykally, R. J. Air/Water Interace: Two Sides of the Acid-Base Story. *Nat.Chem.* **2013**, 5, 82 – –84.

- [73] Sokhan, V. P.; Tildesley, D. J. The Free Surface of Water: Molecular Orientation, Surface Potential and Nonlinear Susceptibility. *Mol.Phys.* **1997**,*92*, 625 – –64.
- [74] Leung, K. J. Surface Potential at the Air-Water Interface Computed Using Density Functional Theory. *Phys.Chem.Lett.* **2010**, *1*, 496 – –499.
- [75] Bresme, F.; Chacon, E.; Tarazona, P.; Wynveen, A. The Structure of Ionic Aqueous Solutions at Interfaces: An Intrinsic Structure Analysis. *J.Chem.Phys.* **2012**, *137* (114706), 1 – –10.
- [76] Bresme, F.; Artacho, E. Electronic Structure Computations of Newton Black Films. *J.Mater.Chem.* **2010**, *20*, 10351 – –10358.
- [77] Sastri, S. R. S.; Rao, K. K. A new Temperature-Thermal Conductivity Relationship for Predicting Saturated Liquid Thermal Conductivity. *Chem.Eng.J.* **1999**, *74*, 161 – –169.
- [78] DiGuilio, R. M.; Lee, R. J.; Schaeffer, S. T.; Brasher, L. L.; Teja, A. S. Densities and Viscosities of the Ethanolamines. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 239 – –242.
- [79] Römer, F.; Lervik, A.; Bresme, F. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of the Thermal Conductivity of Water: A Systematic Investigation of the SPC/E and TIP4P/2005 Models. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 074503 : 1 – –8.
- [80] Klepáčová , K.; Huttenhuis, P. J. G.; Derks, P. W. J.; Versteeg, G. F. Vapor Pressures of Several Commercially Used Alkanolamines. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2242 – –2248.