

# INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DEL SUR DE GUANAJUATO



## ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LAS INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS DE LAS MEZCLAS MEA + CO<sub>2</sub> y [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] + CO<sub>2</sub> MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

Opción 2: Titulación Integral – Tesis profesional

Elaborada por:

Martin Alexis Olmedo Guzmán

Que presenta para obtener el título de:

**INGENIERO AMBIENTAL**

Asesor:

Dr. Edgar G. Blanco Díaz

**“ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LAS INTERACCIONES  
ELECTROSTÁTICAS DE LAS MEZCLAS MEA + CO<sub>2</sub> Y  
[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] + CO<sub>2</sub> MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR”**

Elaborada por:

**Martin Alexis Olmedo Guzmán**

Aprobada por

Dr. Edgar Guadalupe Blanco Díaz  
Coordinador de la carrera de Ingeniería Ambiental  
Asesor de Tesis Profesional

Revisada por

Ing. Alfredo Torres Martínez  
Docente de la carrera de Ingeniería Ambiental  
Revisor de Tesis Profesional

Revisada por

M.C. Susana Ramírez Guizar  
Docente de la carrera de Ingeniería ambiental  
Revisor de Tesis Profesional

Revisor externo

Dra. Karina Gabriela Gutiérrez García  
Postdoctoral Associate at Carnegie Institution for Science (MD, USA)  
Revisor de Tesis Profesional



**LIBERACIÓN DE PROYECTO PARA LA TITULACIÓN INTEGRAL**

Uriangato, Guanajuato, **09/Noviembre/2021**

Asunto: Liberación de proyecto para la titulación integral

**Ing. J. Trinidad Tapia Cruz**  
**Director Académico y de Estudios Profesionales**  
**ITSUR**  
**PRESENTE**

Por este medio informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral:

Nombre del estudiante y/o egresado: MARTIN ALEXIS OLMEDO GUZMÁN	
Carrera: Ing. Ambiental	Núm. de control: A16120329
Nombre del proyecto: Estudio comparativo entre las interacciones electrostáticas de las mezclas MEA + CO <sub>2</sub> y [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N] + CO <sub>2</sub> mediante Dinámica Molecular.	
Producto: Tesis profesional	

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

**ATENTAMENTE**

**Dr. Edgar Guadalupe Blanco Díaz**  
**Coordinador de Ingeniería Ambiental**  
**ITSUR**



Instituto Tecnológico Superior  
del Sur de Guanajuato  
**COORDINACIÓN**  
**INGENIERÍA AMBIENTAL**

La comisión revisora ha tenido a bien aprobar la reproducción de este trabajo.

Dr. Edgar C. Blanco Díaz	Ing. Alfredo Torres Martínez	M.C. Susana Ramírez Guizar

c.c.p.- Expediente



## Tabla de contenido

Capítulo 1 .....	2
Introducción .....	2
Capítulo 2 .....	4
Marco teórico (Antecedentes) .....	4
Capítulo 3 .....	12
Planteamiento del problema .....	12
3.1. Identificación. ....	12
3.2. Justificación. ....	12
3.3. Alcance. ....	13
Capítulo 4 .....	14
Objetivos .....	14
4.1. Objetivos generales. ....	14
4.2. Objetivos específicos. ....	14
Capítulo 5 .....	15
Metodología .....	15
Capítulo 6 .....	17
Resultados .....	17
Capítulo 7 .....	28
Análisis de resultados .....	28
Capítulo 8 .....	36
Conclusiones y trabajo a futuro.....	36
Referencias bibliográficas .....	37
Anexos .....	40

## Tabla de ilustraciones

Figura 1. Aportación de emisiones de CO <sub>2</sub> en el estado de Guanajuato. Fuente: SMAOT, 2005.....	13
Figura 2. (a) Densidad y (b) coeficiente de difusión de la mezcla MEA-CO <sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones.....	17
Figura 3. Función de distribución radial para (a) los átomos de hidrógeno de la MEA y los átomos de oxígeno del CO <sub>2</sub> y (b) las interacciones entre los átomos de hidrógeno y oxígeno de la MEA; ambas FDR's a diferentes presiones.....	18
Figura 4. Isosuperficies para interacciones entre par de moléculas de MEA. Las interacciones atractivas fuertes se visualizan en color azul, las interacciones débiles en color verde, y las interacciones repulsivas fuertes en color rojo.....	18
Figura 5. Representación visual de cuatro moléculas de MEA y sus isosuperficies. Las líneas punteadas de color rojo representan la formación de puentes de hidrógeno. ....	19
Figura 6. Representación visual de las moléculas de CO <sub>2</sub> (blancas) y MEA (amarillas) a una presión de 10 MPa.....	20
Figura 7. Líneas de trayectoria de las moléculas de MEA (representadas en color amarillo) y CO <sub>2</sub> (representadas en color blanco) a presiones de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa, (c) 5 MPa, (d) 10 MPa y (e) 50 MPa. ....	21
Figura 8. Líneas de trayectoria de las moléculas de MEA (en color amarillo) y las moléculas de CO <sub>2</sub> (en color blanco), a las presiones de (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa. Se puede apreciar como las moléculas de MEA capturan a las moléculas de CO <sub>2</sub> .....	22
Figura 9. Número promedio de interacciones O-H <sub>MEA</sub> ...O <sub>MEA</sub> por presión. ....	22
Figura 10. Número de interacciones ocurridas cada diez mil fs a presión de (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa y (c) 10 MPa.....	23
Figura 11. Número de interacciones ocurridas cada diez mil fs a presión de (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa. ....	24

Figura 12. Parámetros de distancia y ángulo de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa y (c) 10 MPa. ....	25
Figura 13. Parámetros de distancia y ángulo de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa. ....	26
Figura 14. Centroides de ángulo y distancia de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa, (c) 10 MPa, (d) 100 MPa y (e) 1,000 MPa....	27
Figura 15. Densidad de las mezclas MEA-CO <sub>2</sub> y [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]-CO <sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones. ....	31
Figura 16. Coeficiente de difusión de la mezclas (a) MEA-CO <sub>2</sub> y (b) [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]-CO <sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones. ....	32
Figura 17. Isosuperficies para interacciones atractivas entre una molécula de CO <sub>2</sub> y un anión. ....	33
Figura 18. Número de interacciones entre S <sub>[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]...O<sub>CO2</sub></sub> a una presión de 0.1 a 100 MPa basado en el valor de $g(r) = 1.63$ a una distancia de 3 a 5 Å.....	34

## **Estudio comparativo entre las interacciones electrostáticas de las mezclas MEA + CO<sub>2</sub> y [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>n] + CO<sub>2</sub> mediante dinámica molecular**

### **Resumen:**

La importancia del estudio de interacciones no covalentes juega un papel importante cuando se desea comprender a profundidad el fenómeno de absorción de gases, particularmente el caso del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Diversas aminas, como la etanolamina (MEA) son comúnmente empleadas para la absorción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, no se comprende en su totalidad el comportamiento y las propiedades de la MEA cuando interactúa con el CO<sub>2</sub>. Por ello, se empleó software de visualización para representar estas moléculas en un espacio tridimensional. De estas simulaciones se obtuvieron datos que permiten identificar y cuantificar las interacciones electrostáticas en la mezcla de MEA y CO<sub>2</sub> a diferentes presiones. Con base a estos resultados, se estableció una comparación con la mezcla de 1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>n] y CO<sub>2</sub>.

### **Abstract:**

Studying non-covalent interactions plays an important role to understand deeply the phenomenon of absorption of gases, particularly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) phenomena. Several amines such as ethanolamine (MEA), are commonly used to absorb CO<sub>2</sub>. However, its mechanism of action when interacts with CO<sub>2</sub> is not fully understood. To address this question, molecular simulations were done. A visualization software was used to represent both CO<sub>2</sub> and MEA molecules in a three-dimensional space. From these simulations, data was obtained that allowed the identification and qualification of electrostatic interactions in the MEA-CO<sub>2</sub> mixture at different pressures. Based on these results, a comparison was made with the mixture of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>n] and CO<sub>2</sub>.

### **Palabras claves (keywords):**

Dióxido de carbono, dinámica molecular, interacciones no covalentes, etanolamina.

## **Capítulo 1**

### **Introducción**

Las plantas de energía alimentadas con combustibles fósiles, la producción de acero y cemento, así como las actividades relacionadas con la perforación de petróleo y la purificación de gas natural, producen grandes cantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera, lo que contribuye significativamente a la aceleración del calentamiento global y el cambio climático [1].

Aun cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre no ha sido tan alta en ningún otro momento de los últimos 3 millones de años (alcanzando niveles superiores a las 410 ppm) [2], hoy en día existen muchas tecnologías para capturar y almacenar CO<sub>2</sub> con el fin de evitar su emisión a la atmósfera. En la actualidad, la tecnología más prometedora para la eliminación del CO<sub>2</sub> postcombustión es la captación mediante aminas [3]. Se puede utilizar una amplia variedad de aminas para absorber el CO<sub>2</sub>, por ejemplo, valiéndose de soluciones acuosas de monoetanolamina o N-metildietanolamina [4].

La mitigación de los cambios climáticos globales obliga a mejorar la eficiencia de la captura de CO<sub>2</sub> y reducir el costo energético necesario para el proceso. Se han estudiado diferentes alcanolaminas para su aplicación a escala industrial en extracción de gas natural y en emisiones de escape producidas por la quema de combustibles fósiles [5]. Por ello, para maximizar la eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub> es necesario conocer mejor las reacciones que ocurren en el proceso de absorción a través de un análisis minucioso del sistema CO<sub>2</sub> / amina [1].

Se presume que las interacciones no covalentes tienen una influencia importante en el grado de absorción entre las moléculas. No obstante, la mayoría de las pruebas efectuadas por otros investigadores no consideran todas las escalas de tiempo a nivel molecular. Ello dificulta predecir con certeza cómo se comportarán las interacciones inter e intramoleculares de la mezcla MEA-CO<sub>2</sub>. En compensación, existen cálculos computacionales que proporcionan un medio más eficiente y

alternativo para pronosticar las características termodinámicas y estructurales de una variedad de sistemas.

Considerando las razones previamente citadas, el presente estudio comparativo se explaya en la investigación de las interacciones no covalentes entre el CO<sub>2</sub> y la MEA a diferentes presiones, comparando los resultados obtenidos con trabajos previos donde se estudiaron líquidos iónicos.

En este trabajo, se emplearon simulaciones en DM y métodos basados en mecánica cuántica (QM). Con DM en equilibrio (DME), se obtuvieron las propiedades termodinámicas y estructurales. Además, usando NCI se identificaron las interacciones no covalentes formadas en la mezcla MEA + CO<sub>2</sub>.

## **Capítulo 2**

### **Marco teórico (Antecedentes)**

#### **2.1. Antecedentes**

Como consecuencia de la actividad humana, la cantidad de CO<sub>2</sub> liberada a la atmósfera ha aumentado considerablemente durante los últimos 150 años [5]. En la actualidad, la absorción de este gas mediante el uso de aminas es ampliamente utilizada en la industria. Sin embargo, existen problemas con la corrosión de los equipos y la contaminación causada por la evaporación de los solventes [6].

Se sabe que las aminas mezcladas aumentan la eficiencia de absorción de CO<sub>2</sub> y la capacidad de carga en relación con las aminas puras correspondientes con la misma concentración y condiciones de funcionamiento. Sin embargo, la mayoría de los estudios que se ocupan de estos sistemas se centraron en la cinética, la capacidad de carga, y la eficiencia de los procesos de absorción simples [1]. Los trabajos de simulación del proceso de absorción de aminas para la captura de CO<sub>2</sub> a escala macro que hacen hincapié en la simulación, la optimización y el control del proceso están bien establecidos [3]. Las simulaciones de dinámica molecular (DM) pueden emplearse como una técnica eficaz para evaluar las propiedades físicas y químicas esenciales de las soluciones de amina para su aplicación a la captura de CO<sub>2</sub> por absorción [7].

#### **2.2. Dióxido de carbono**

El CO<sub>2</sub> es un gas más pesado que el aire, formado por la combinación de un átomo de carbono y dos de oxígeno, que se produce en las combustiones y que es uno de los principales causantes del efecto invernadero [8]. Se trata de un gas inerte a condiciones normales y se produce principalmente como un subproducto de procesos de combustión, también se origina en ciertos procesos industriales y de extracción de recursos, así como en la quema de bosques que se lleva a cabo para el desmonte [9].

Este compuesto químico es comúnmente llamado “gas invernadero”, pues ciertamente contribuye de una manera importante al calentamiento global. Por otro lado, su presencia es vital para el desarrollo de las plantas ya que forma parte del proceso de fotosíntesis para producir clorofila y nutrientes en estos seres vivos tan importantes para nuestra subsistencia [11]. Desafortunadamente, el aumento preocupante en la concentración del CO<sub>2</sub> contribuye al calentamiento global de la Tierra por el efecto invernadero que se provoca. El calentamiento global es un fenómeno observado en las últimas décadas en la Tierra y que produce, en promedio, un pequeño pero importante aumento en la temperatura de la atmósfera terrestre y de los océanos [10].

Existen en la atmósfera otros gases con efecto invernadero más activos que el CO<sub>2</sub>, tales como el metano, con una acción 25 veces superior al CO<sub>2</sub>, el cual alcanzó un nuevo máximo en 2013, en torno a 1,824 ppm, debido al incremento de las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas, así como el óxido nitroso cuya concentración atmosférica fue de unas 325.9 ppm en 2013. No obstante, como la cantidad de CO<sub>2</sub> es mucho mayor que la del resto de los gases, su contribución real al efecto invernadero es del 76% respecto al total de gases [5].

### **2.3. Tecnologías de absorción de CO<sub>2</sub>**

La captación y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) constituye un proceso consistente en la separación del gas emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. Otras opciones de mitigación comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos intensivamente del carbono, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, el perfeccionamiento de los sumideros biológicos y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero diferentes del CO<sub>2</sub> [9].

Aunque los procesos de CAC que utilizan alcanolaminas se consideran la técnica más eficiente y factible, la demanda de energía para la desorción de CO<sub>2</sub> y la regeneración de aminas para su reutilización es todavía demasiado alta, lo que reduce el balance neto de CO<sub>2</sub> [capturado] – CO<sub>2</sub> [emitido] [11]. La degradación de

la amina en los ciclos de absorción-desorción también contribuye a los costos operativos del proceso. Así que, para formular un absorbente de alcanolaminas exitoso, es obligatorio reducir cuidadosamente todas las desventajas sin reducir la eficiencia de absorción y capacidad de carga de las aminas. En cualquier proceso sostenible de CAC que sea económicamente atractivo, debería ser de suma importancia mejorar la eficiencia del paso de desorción-regeneración para aumentar el balance neto de CO<sub>2</sub> (capturado) – CO<sub>2</sub> (emitido), en lugar de perseguir el objetivo de una eficiencia de absorción superior al 90% a expensas de la alta concentración de amina y la temperatura de regeneración, pues eso también da como resultado graves problemas de corrosión, así como mayor tasa de degradación y pérdida de la amina [1].

La madurez tecnológica de los componentes específicos del sistema de CAC varía de forma considerable. Algunas tecnologías son utilizadas de forma extensiva en mercados maduros, principalmente en los sectores del petróleo y del gas, mientras que otras siguen aún en fases de investigación, desarrollo o demostración. Lo más probable sería que la CAC se aplicara a fuentes puntuales de grandes dimensiones, como las centrales eléctricas o los grandes procesos industriales. Algunas de esas fuentes podrían suministrar combustible descarbonatado, como el hidrógeno, a los sectores del transporte, la industria y la construcción, y reducir, así, las emisiones de esas fuentes distribuidas [9].

### **2.4. Métodos principales para capturar el CO<sub>2</sub>**

De acuerdo con IPCC (2005) y Abu-Khader (2006), existen tres métodos principales para captar el CO<sub>2</sub> generado por un combustible fósil primario (carbón, gas natural o petróleo), por la biomasa o por una mezcla de estos combustibles. Las distintas tecnologías de captación de CO<sub>2</sub> pueden ser utilizadas en las opciones comentadas siendo la concentración y la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el gas los parámetros que justifiquen en mayor medida el empleo de una u otra opción [12].

#### **2.4.1. Sistemas de combustión oxígeno-combustible**

Los sistemas de combustión oxígeno-combustible son sistemas que utilizan oxígeno (se requiere inicialmente separar el oxígeno del aire para tener una pureza del 95 al 99%) en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Esto da origen a un gas de combustión con altas concentraciones de CO<sub>2</sub> (más del 80% en volumen), entonces el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo del gas. En el proceso se podría necesitar un tratamiento ulterior del gas de combustión para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO<sub>2</sub> a su lugar de almacenamiento. Cabe mencionar que los sistemas de oxígeno-combustión como método de captación de CO<sub>2</sub> en calderas están en la fase de demostración [12].

### **2.4.2. Sistemas de captación previa a la combustión**

Procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste principalmente en CO e H<sub>2</sub> (“gas de síntesis”). Mediante la reacción en un segundo reactor (reactor de conversión) del CO con el vapor se produce H<sub>2</sub> adicional y CO<sub>2</sub>, la mezcla resultante (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) se separa obteniendo cada uno de los flujos gaseosos por separado. Si el CO<sub>2</sub> es almacenado, el hidrógeno será entonces un producto energético sin carbono que podrá ser consumido para generar energía eléctrica y/o calor. Si bien las fases iniciales de conversión del combustible son más complejas y onerosas que en los sistemas de captación posterior a la combustión, las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> producidas por el reactor de conversión (del 15 al 60% en volumen en seco) y las altas presiones que suelen caracterizar a estas aplicaciones son más favorables para la separación de CO<sub>2</sub>. En conclusión, los sistemas de captación previa a la combustión son adecuados para las centrales eléctricas que usan tecnología de ciclo combinado de gasificación integrada [12].

### **2.4.3. Sistema de captación posterior a la combustión**

Separan el CO<sub>2</sub> de los gases producidos por la combustión del combustible primario en el aire. Normalmente, estos sistemas utilizan un solvente líquido para captar la pequeña fracción de CO<sub>2</sub> (del 3 al 15% en volumen) presente en un flujo de gas de combustión cuyo componente principal es el nitrógeno (del aire). En una central eléctrica de carbón pulverizado o de ciclo combinado de gas natural los sistemas de captación posterior a la combustión existentes utilizarían por lo general, un solvente orgánico como la etanolamina.

### 2.5. Absorción con líquidos iónicos (LIs)

Los líquidos iónicos (LIs) se han definido como compuestos formados enteramente por iones y cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100 °C [13]. Aunque esta definición incluye un gran número de compuestos sólidos en condiciones normales, la mayor parte de ellos son líquidos a temperatura ambiente, a este último grupo se les conoce como “room-temperature ionic liquids” o por sus siglas en inglés RTILs [14].

Una de las principales características de los LIs es la posibilidad de modificar sus propiedades mediante la adecuada selección de los cationes y los aniones que forman el líquido iónico. Por lo general, presentan densidades superiores a las del agua, en el intervalo de 1 - 1,6 g/cm<sup>3</sup>. En cuanto a sus propiedades de transporte, la viscosidad de los LIs, por norma general, es elevada, tomando valores entre los 30 y los 300 cP a temperatura ambiente, estos valores son debidos a las fuertes interacciones que se producen entre el catión y el anión [6].

Sin lugar a dudas uno de los mayores intereses de los líquidos iónicos radica en su poder como agente separador, por lo que podemos encontrar un gran número de datos disponibles en aplicaciones de separación: agentes extractores en operaciones de separación de diferente naturaleza, como extracción de metales pesados de corrientes acuosas, separación de las fracciones aromáticas y alifáticas en el tratamiento de gasolinas de pirolisis, desulfuración de combustibles, extracción de proteínas o en el tratamiento de la celulosa para la extracción de la lignina [15].

Las condiciones de presión y temperatura a las que tiene lugar la absorción son de vital importancia, siendo el comportamiento de estos líquidos iónicos similar al de

los absorbentes físicos tradicionales; el aumento de la temperatura lleva consigo una reducción en la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los LIs [16]. La presión parcial de CO<sub>2</sub> juega un papel fundamental, siendo la absorción relativamente baja a presiones cercanas a la atmosférica y aumentado la solubilidad con el incremento de la presión [17].

### **2.6. Absorción química del CO<sub>2</sub> con amoníaco enfriado**

Una alternativa a las aminas, actualmente en desarrollo, es la tecnología de amoníaco enfriado. Esta tecnología pertenece a Alstom y parece muy prometedora, ya que podría reducir considerablemente las penalizaciones energéticas y otros costes comparados con las tecnologías de aminas. Tiene las ventajas de tener una capacidad de carga superior de CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub> absorbido por kg de absorbente) hasta dos veces, requiere menos energía para liberar el CO<sub>2</sub> y regenerar el absorbente. Aunque la tecnología parece muy prometedora, hay que demostrarla y confirmar que el amoníaco no es emitido por la chimenea debido a su volatilidad. Se lleva a cabo este proceso a temperaturas tan bajas para reducir el riesgo de escape de amoníaco [18].

### **2.7. Dinámica molecular**

La dinámica molecular (DM) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de fronteras adecuadas. DM es un método de modelado y simulación a nivel atomístico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen el material o sistema de estudio [19].

En pocas palabras, consiste en el uso de la física clásica para modelar la estructura y el movimiento de moléculas. En la década de 1950, se iniciaron las primeras

simulaciones. Los programas más populares para la realización de simulaciones de DM son: OpenMM, LAMMPS, AMBER, CHARMM, GROMACS y NAMD. Hoy en día, la dinámica molecular se aplica para el análisis de prácticamente cualquier sistema fisicoquímico de interés, ahora es muy utilizada en el campo de la biofísica y la ciencia de materiales. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos como las proteínas [20].

### 2.8. Aminas comúnmente empleadas en la absorción de CO<sub>2</sub>

- **Monoetanolamina (MEA):** Una de las alcanolaminas más utilizadas en la industria gracias a sus cualidades surfactantes, inhibidoras de corrosión, purificadora de gases y de base débil. Se trata de una sustancia químico-orgánica que es, a la vez, una amina y un alcohol primario, esto por tener una constitución molecular que contiene un grupo amino y un hidroxilo. De entre las aminas, es la más utilizada a nivel industrial y también a su vez es usada como referencia por el departamento de energía de los EE.UU. para medir el rendimiento de nuevos disolventes para la captura de CO<sub>2</sub> con una solución de MEA al 30%. La MEA tiene desventajas como un costo energético elevado que implicaría gastos aproximados de 80% en el precio de kWh respecto a un proceso en el que no se usaría la captura de CO<sub>2</sub> entre otros problemas que genera su uso, más relacionados a sus propiedades y características como la regeneración de la amina, degradación del disolvente y su volatilidad, entre otras desventajas [21].
- **Dietanolamina (DEA):** Amina secundaria que se obtiene por la reacción de MEA con óxido de metileno. También se usa como un solvente para endulzar.
- **Trietanolamina (TEA):** Amina que se obtiene tras la reacción de DEA con óxido de metileno. Además, se usa como regulador de pH y como humectante.

- **Metildietanolamina (MDEA):** Amina terciaria que tiene una cinética de reacción con el CO<sub>2</sub> más lenta, por lo que se requieren más etapas de absorción para capturarlo.
- **Digloamina (DGA):** Amina primaria que presenta mayor estabilidad que la MEA, pero presenta mayor grado de degradación que la mayoría de las aminas.
- **Diisopropanolamina (DIPA):** Amina secundaria que se utiliza para tratamiento de gases y algunos líquidos de refinería para la captura de CO<sub>2</sub> y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>S). Presenta la ventaja de que no produce reacciones que generen corrosión.
- **Aminometilpropanol (AMP):** Amina utilizada como regulador de pH que puede encontrarse en lociones y productos para el cuidado del cabello y la piel. También se usa como inhibidor de la corrosión.

Para el grupo amino, las tendencias de la interacción con el CO<sub>2</sub> de la más alta a la más baja son: MEA > PZ > AMP > MDEA > DEA. Los resultados obtenidos concuerdan bien con las eficiencias de absorción del CO<sub>2</sub> que fueron: MEA > PZ > AMP > MDEA. Se supone que la MEA tenía la interacción intermolecular más fuerte con el CO<sub>2</sub> porque absorbe fácilmente el CO<sub>2</sub> en comparación con otras aminas [3].

## **Capítulo 3**

### **Planteamiento del problema**

#### **3.1. Identificación**

El calentamiento global es un fenómeno que genera inconvenientes ambientales globales muy complejos, por lo que es un desafío social que requiere solución urgente. Este calentamiento desproporcionado es propiciado por los gases de efecto invernadero; entre estos gases, el CO<sub>2</sub> liberado tras la combustión de combustibles fósiles es el más representativo [22].

En el presente estudio, se identificaron las interacciones no covalentes que tienen lugar en la mezcla de etanolamina y dióxido de carbono. La información que se obtuvo de estas puede tener aplicaciones útiles para la industria en años venideros.

#### **3.2. Justificación**

De acuerdo con el Inventario de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero de Guanajuato (Figura 1), las emisiones totales de gases efecto invernadero en Guanajuato en equivalentes de dióxido de carbono fueron 24.3 toneladas para el 2005, de las cuales se describe su aportación porcentual por origen, observando que la energía aporta la mayor contribución con el 68.61% del total, seguida de los residuos con el 16.36%, después la agricultura con el 10.40%; el uso de suelo, cambio de uso de suelo y silvicultura con el 3.40%; y finalmente los procesos industriales y solventes con el 1.23%, la menor contribución [23].

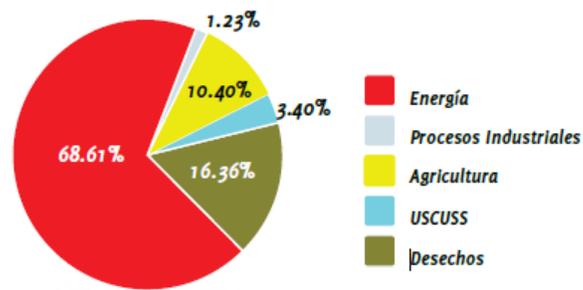


Figura 1. Aportación de emisiones de CO<sub>2</sub> en el estado de Guanajuato. Fuente: SMAOT, 2005.

Por ello, se plantea capturar el CO<sub>2</sub> por adsorción con soluciones de amina acuosa como una alternativa para superar esta problemática. Además, se analizan los resultados obtenidos para ampliar la comprensión de las interacciones a un nivel molecular.

### 3.3. Alcance

La finalidad de este proyecto de investigación es identificar y cuantificar las interacciones no covalentes que se dan entre la etalonamina y el dióxido de carbono, con el fin de ampliar el conocimiento de estas interacciones en beneficio de la comunidad científica. Además, se establece una comparación con las interacciones que ocurren en la mezcla [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>n]-CO<sub>2</sub> para mejorar la comprensión del potencial de la captura de CO<sub>2</sub> como una alternativa tecnológica que plantea solución a la problemática global del calentamiento global propiciado en su mayor parte por el CO<sub>2</sub>.

## **Capítulo 4**

### **Objetivos**

#### **4.1. Objetivos generales**

- Determinar las interacciones no covalentes entre la etanolamina (MEA) y el dióxido de carbono y compararlas con la mezcla [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] + CO<sub>2</sub>.

#### **4.2. Objetivos específicos**

- Obtener las propiedades termodinámicas de la mezcla MEA + CO<sub>2</sub>.
- Cuantificar las interacciones no covalentes de la mezcla MEA + CO<sub>2</sub>.
- Obtener visualización de las interacciones entre MEA y CO<sub>2</sub> mediante OVITO.
- Comparar las propiedades termodinámicas y los tipos de interacciones que se generaron en las dos mezclas (MEA + CO<sub>2</sub>) (C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] + CO<sub>2</sub>).

## **Capítulo 5**

### **Metodología**

Para el estudio de las interacciones no covalentes entre monoetanolamina (MEA) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se ejecutaron simulaciones de dinámica molecular (DM) en una caja de simulación cúbica, donde se configuraron 150 moléculas: 75 pares de MEA y 75 pares de CO<sub>2</sub>. La configuración inicial fue creada en Medea [24].

Para realizar las simulaciones de DM se utilizó el paquete de software “LAMMPS” (Large-scale Atomic / Molecular Massive Parallel Simulator) [25]. Se configuraron las condiciones de simulación a una temperatura de 298.15 K y un rango de presión de 0.1 MPa a 1000 MPa. Las presiones estudiadas en la presente investigación fueron: 0.1 MPa, 0.5 MPa, 1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 50 MPa, 100 MPa y 1,000 MPa, en un lapso de un millón de femtosegundos (fs) en un ensamble canónico NVT. Esto implica que en la simulación no hay intercambio de masa, ni aumento de volumen, además de que la temperatura se mantiene en la media deseada.

Para este estudio comparativo, se usaron parámetros geométricos de ángulo y distancia para medir las interacciones debido a que es una de las técnicas para medir puentes de hidrógeno. Sin embargo, no es para diferenciar aquellas que pertenecen a la misma molécula, ya que este tipo de interacciones siempre son intermoleculares. La función de distribución radial (FDR) que se usó sólo muestra las interacciones del átomo de hidrógeno de la MEA con el átomo de oxígeno de la MEA. No se encontró una interacción significativa entre MEA y CO<sub>2</sub>. Sin embargo, los puentes de hidrógeno que se crean entre la MEA pueden ayudarnos a entender por qué este compuesto absorbe el CO<sub>2</sub>. Se teoriza que forma redes con las interacciones y encierra al CO<sub>2</sub>.

Con el propósito de facilitar el análisis de estas interacciones se utilizó software de visualización OVITO, obteniendo imágenes que permiten apreciar las interacciones de las moléculas en el lapso deseado y sus líneas de trayectoria en una perspectiva tridimensional. A su vez, se corroboró la información obtenida por DM mediante el

uso de un código de programación del software MATLAB [26] (Anexo 1) para obtener información específica de distancia, ángulo y número de interacciones en cada presión.

El análisis de MATLAB generó una lista de distancias, ángulos y número de interacciones por cada 10,000 fs; además de especificar las desviaciones estándares de ángulo y distancia. A partir de esta lista, se generaron graficas que pudiesen representar los resultados obtenidos, con el fin de permitir un análisis más práctico.

## Capítulo 6

### Resultados

#### 6.1. Determinación de propiedades termodinámicas

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio, como se puede apreciar a continuación, las predicciones de densidad y coeficiente de difusión se mantienen consistentes con los valores experimentales. Debido al aumento de presión del sistema, ocurre un cambio de fase del CO<sub>2</sub>. Esto se confirma en la Figura 2a, donde se puede apreciar que la densidad del CO<sub>2</sub> aumenta conforme la presión acrecienta. Asimismo, conforme la presión aumenta, las simulaciones muestran una disminución de coeficiente de difusión en MEA y CO<sub>2</sub> (Figura 2b).

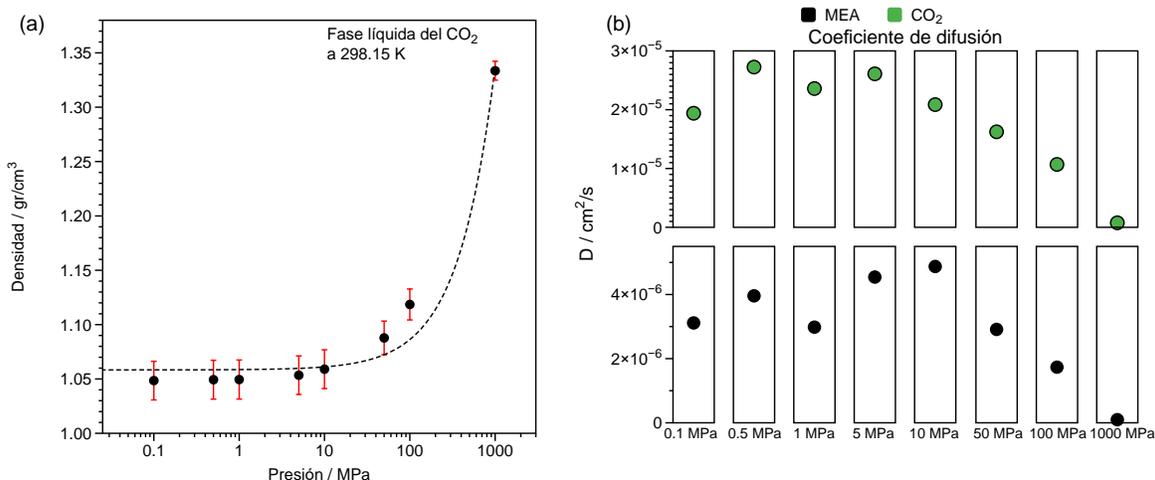


Figura 2. (a) Densidad y (b) coeficiente de difusión de la mezcla MEA-CO<sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones.

En la Figura 3a, la FDR entre los sitios O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>CO2</sub>, no mostró evidencia alguna de interacciones atractivas electrostáticas. No obstante, los átomos de hidrógeno y oxígeno de la MEA muestran posible evidencia de estas interacciones entre moléculas (Figura 3b).

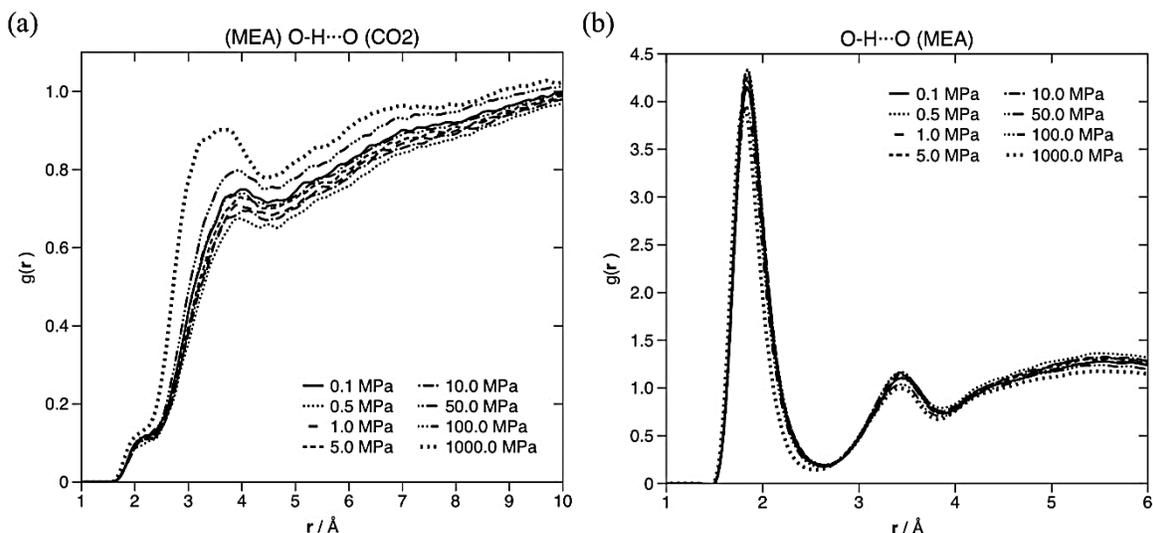


Figura 3. Función de distribución radial para (a) los átomos de hidrógeno de la MEA y los átomos de oxígeno del CO<sub>2</sub> y (b) las interacciones entre los átomos de hidrógeno y oxígeno de la MEA; ambas FDR's a diferentes presiones.

A continuación, se muestran ejemplos ilustrativos de las isosuperficies que representan las interacciones no covalentes entre pares de moléculas de MEA, mismas que se obtuvieron mediante el uso de NCI-plot [27] (Fig. 4).

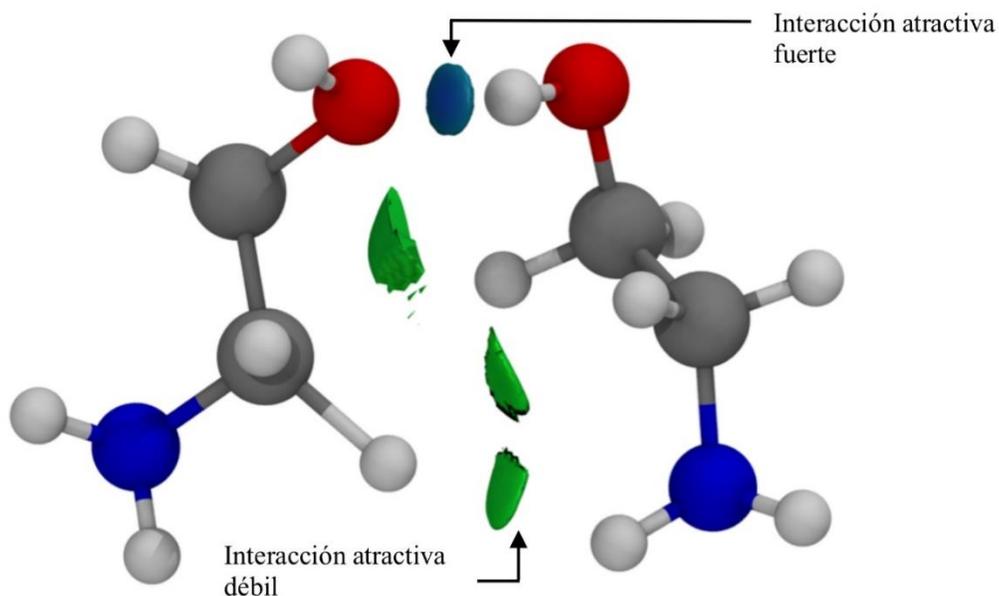


Figura 4. Isosuperficies para interacciones entre par de moléculas de MEA. Las interacciones atractivas fuertes se visualizan en color azul, las interacciones débiles en color verde, y las interacciones repulsivas fuertes en color rojo.

Mediante el análisis NCI, se identificó la naturaleza de las interacciones no covalentes entre donantes y aceptores de oxígeno (Fig. 5).

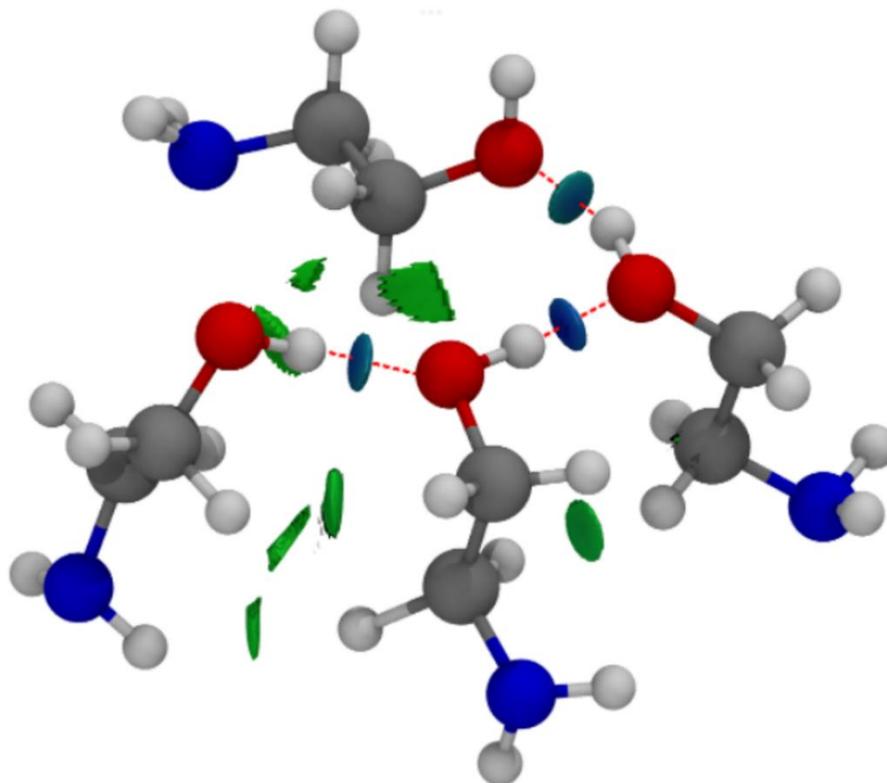


Figura 5. Representación visual de cuatro moléculas de MEA y sus isosuperficies. Las líneas punteadas de color rojo representan la formación de puentes de hidrógeno.

### 6.1. Visualización tridimensional de las moléculas de CO<sub>2</sub> y MEA

En la Figura 6, se muestra un ejemplo de representación visual de las moléculas de CO<sub>2</sub> (blancas) y MEA (amarillas) en un espacio tridimensional, obtenidas mediante el uso de OVITO. La diferenciación monocromática entre moléculas facilita el estudio de las interacciones. Esta herramienta de visualización permite identificar los enlaces inter e intramoleculares a mayor escala. Los enlaces de color rojo representan las interacciones intramoleculares C<sub>CO2</sub>...O<sub>CO2</sub>, mientras que las líneas moradas representan los enlaces entre los átomos de MEA en la misma molécula. Se excluyen posibles interacciones y enlaces entre moléculas distintas.

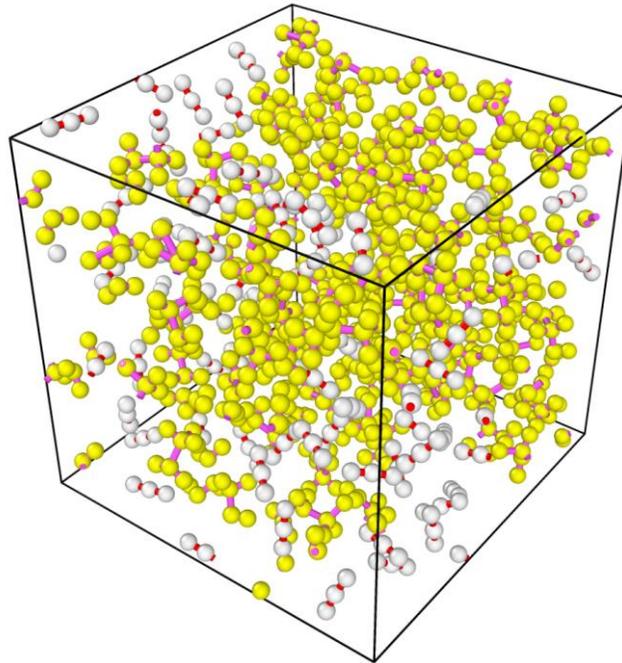


Figura 6. Representación visual de las moléculas de CO<sub>2</sub> (blancas) y MEA (amarillas) a una presión de 10 MPa.

### 6.2. Obtención de las líneas de trayectoria de las moléculas de CO<sub>2</sub> y MEA

A continuación, en las Figuras 7 y 8, se muestran las líneas de trayectoria de las moléculas de CO<sub>2</sub> y MEA a tiempo final ( $t=1,010,000$  fs) y diferentes presiones, obtenidas mediante OVITO. Las líneas de color amarillo representan el movimiento de las moléculas de MEA, mientras que la trayectoria de las moléculas de CO<sub>2</sub> es representada mediante líneas blancas. Las presiones respectivas para cada simulación son: 0.1 MPa (Fig. 7a), 0.5 MPa (Fig. 7b), 1 MPa (Fig. 7c), 10 MPa (Fig. 7d), 50 MPa (Fig. 7e), 100 MPa (Fig. 8a) y 1,000 MPa (Fig. 8b). Aquí se incluyen las simulaciones de todos los valores de presión para permitir una visualización completa de la forma en que el aumento de presión influye directamente en la trayectoria de las moléculas de MEA y CO<sub>2</sub>.

Se puede apreciar como el aumento de presión restringe considerablemente el movimiento de las moléculas en la mezcla, del mismo modo que se puede visualizar que las moléculas de MEA capturan al CO<sub>2</sub>.

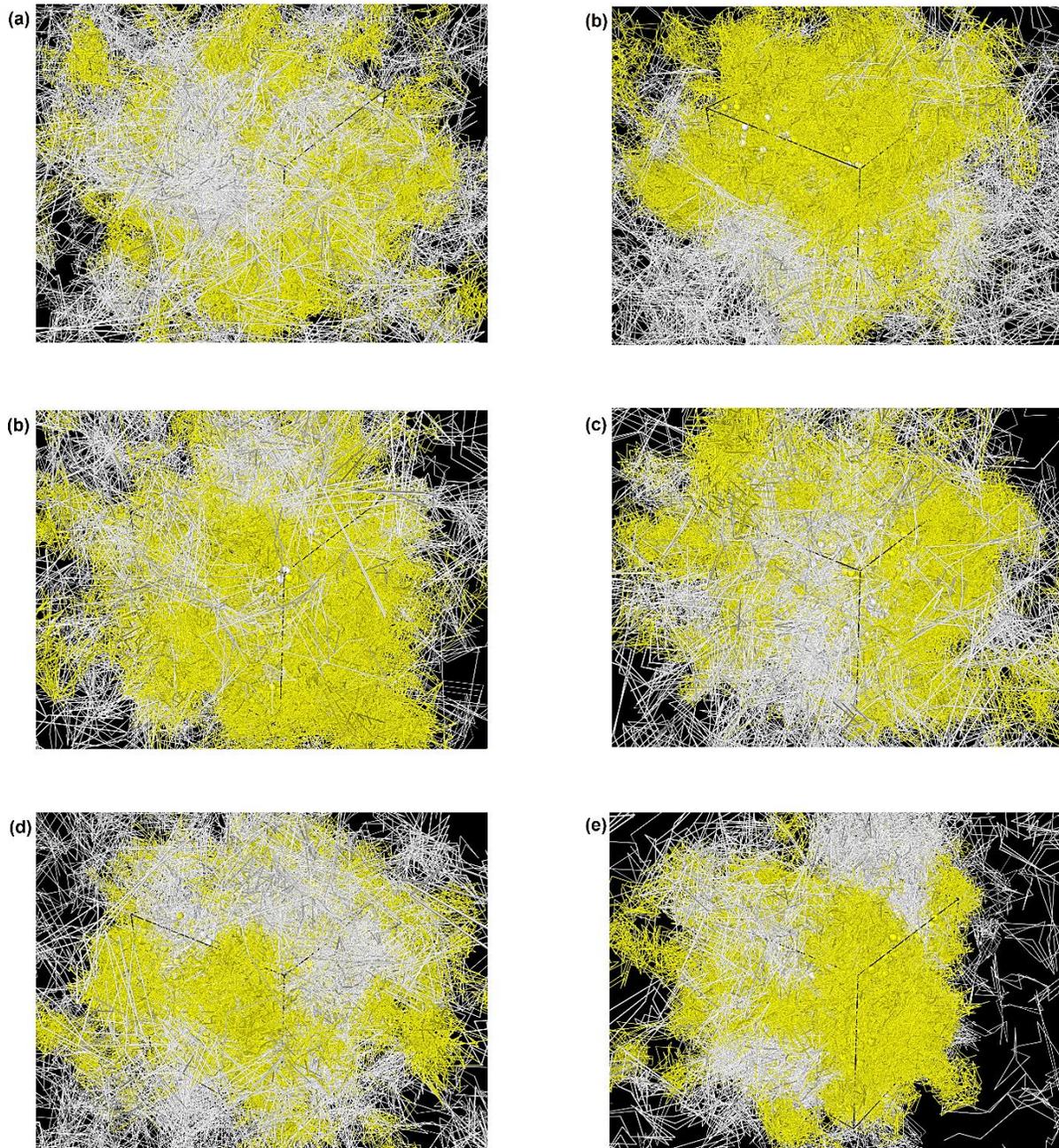


Figura 7. Líneas de trayectoria de las moléculas de MEA (representadas en color amarillo) y CO<sub>2</sub> (representadas en color blanco) a presiones de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa, (c) 5 MPa, (d) 10 MPa y (e) 50 MPa.

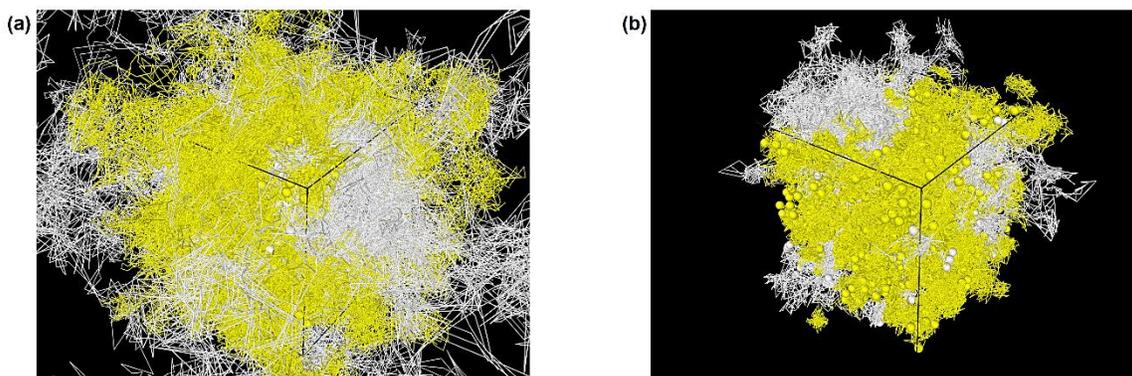


Figura 8. Líneas de trayectoria de las moléculas de MEA (en color amarillo) y las moléculas de CO<sub>2</sub> (en color blanco), a las presiones de (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa. Se puede apreciar como las moléculas de MEA capturan a las moléculas de CO<sub>2</sub>.

### 6.3. Promedio de interacciones por presión

En la Figura 9, se muestra el promedio de interacciones que ocurren a diferentes presiones, obtenido mediante el uso del código de MATLAB del Anexo 1.

Se sugiere que la presión influye de manera importante en el número de interacciones que tienen lugar, facilitadas por la restricción de movimiento de las moléculas y el cambio de fase del CO<sub>2</sub>.

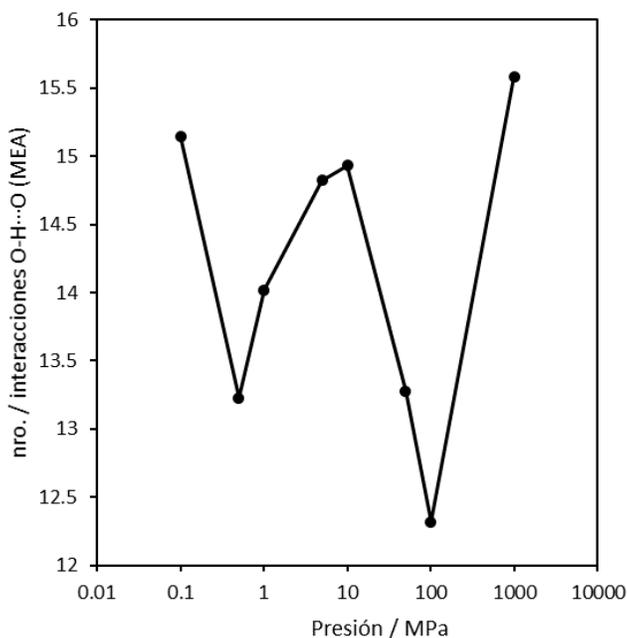


Figura 9. Número promedio de interacciones O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub> por presión.

### 6.4. Cuantificación de las interacciones

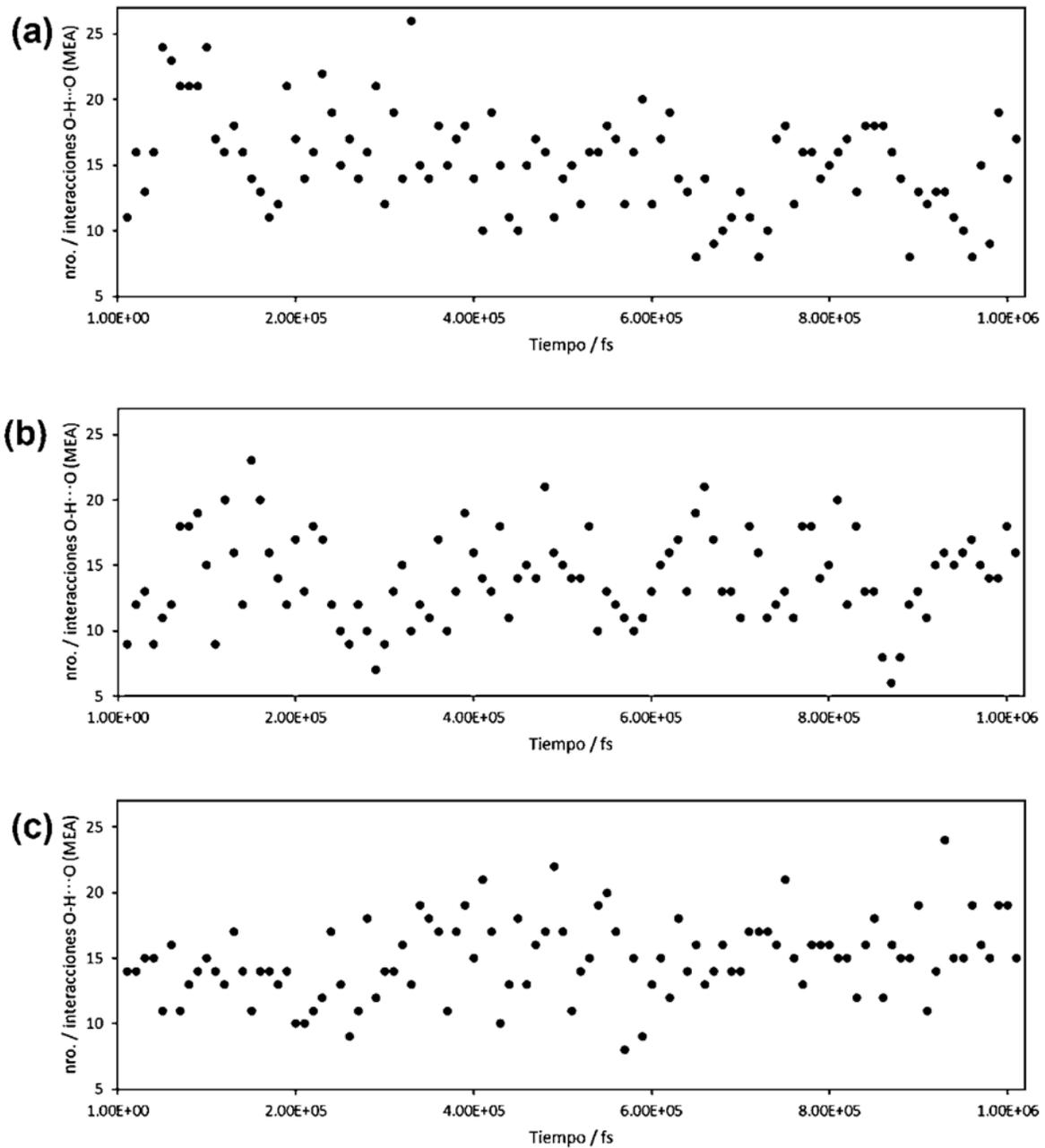


Figura 10. Número de interacciones ocurridas cada diez mil fs a presión de (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa y (c) 10 MPa.

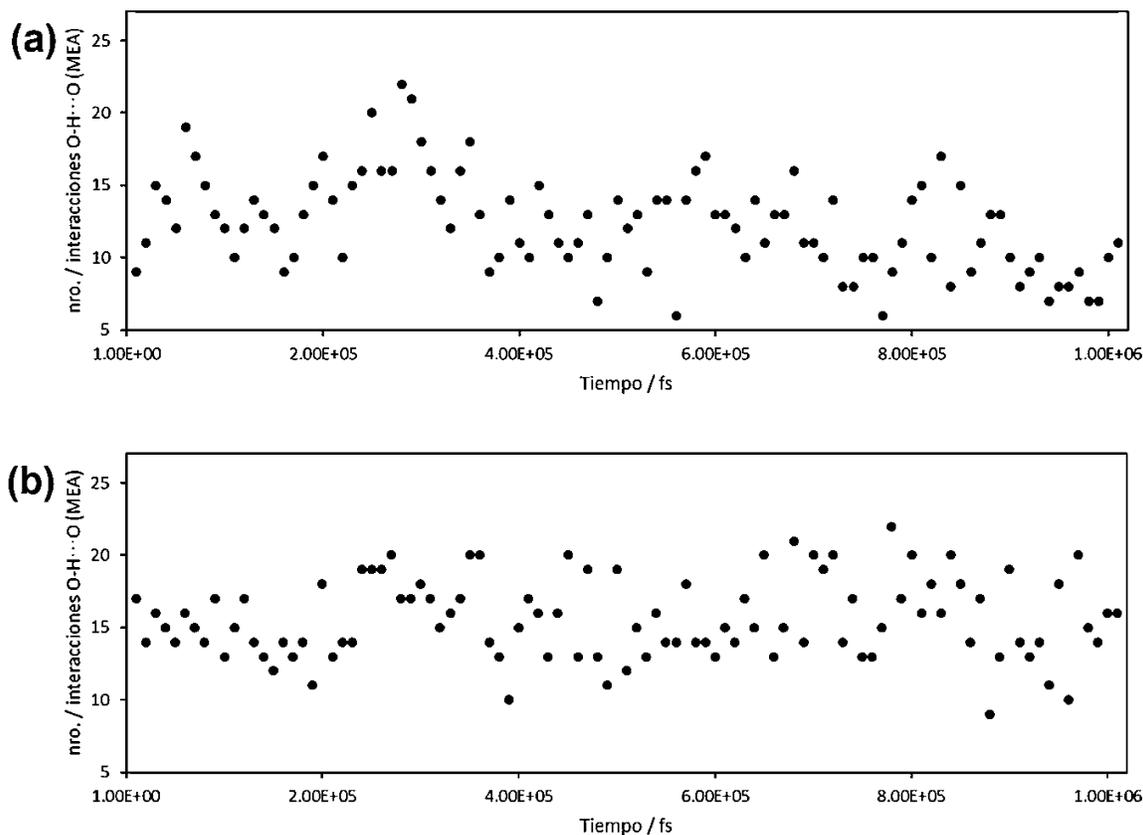


Figura 11. Número de interacciones ocurridas cada diez mil fs a presión de (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa.

En las Figura 10 y 11, se muestran el número interacciones que ocurren durante el lapso de tiempo en el que las moléculas de MEA y CO<sub>2</sub> interactúan a diferentes presiones. Se registró el número de interacciones que ocurren cada 10,000 fs entre los sitios O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub>, de acuerdo a los datos obtenidos mediante el uso de MATLAB (Anexo 1). A partir de estos datos se calculó el promedio de interacciones para su respectiva presión, como se puede ver en la Figura 9. Se enfatiza que los datos obtenidos mediante MATLAB se generaron en una lista, pero aquí son representados en gráficas con el propósito de facilitar el análisis de los resultados y presentarlos de una forma más práctica.

### 6.5. Obtención de distancia y ángulo de las interacciones

A continuación, en las Figuras 12 y 13, se muestran las gráficas de los parámetros de distancia y ángulo de las interacciones con su presión respectiva, obtenidas mediante MATLAB (Anexo 1).

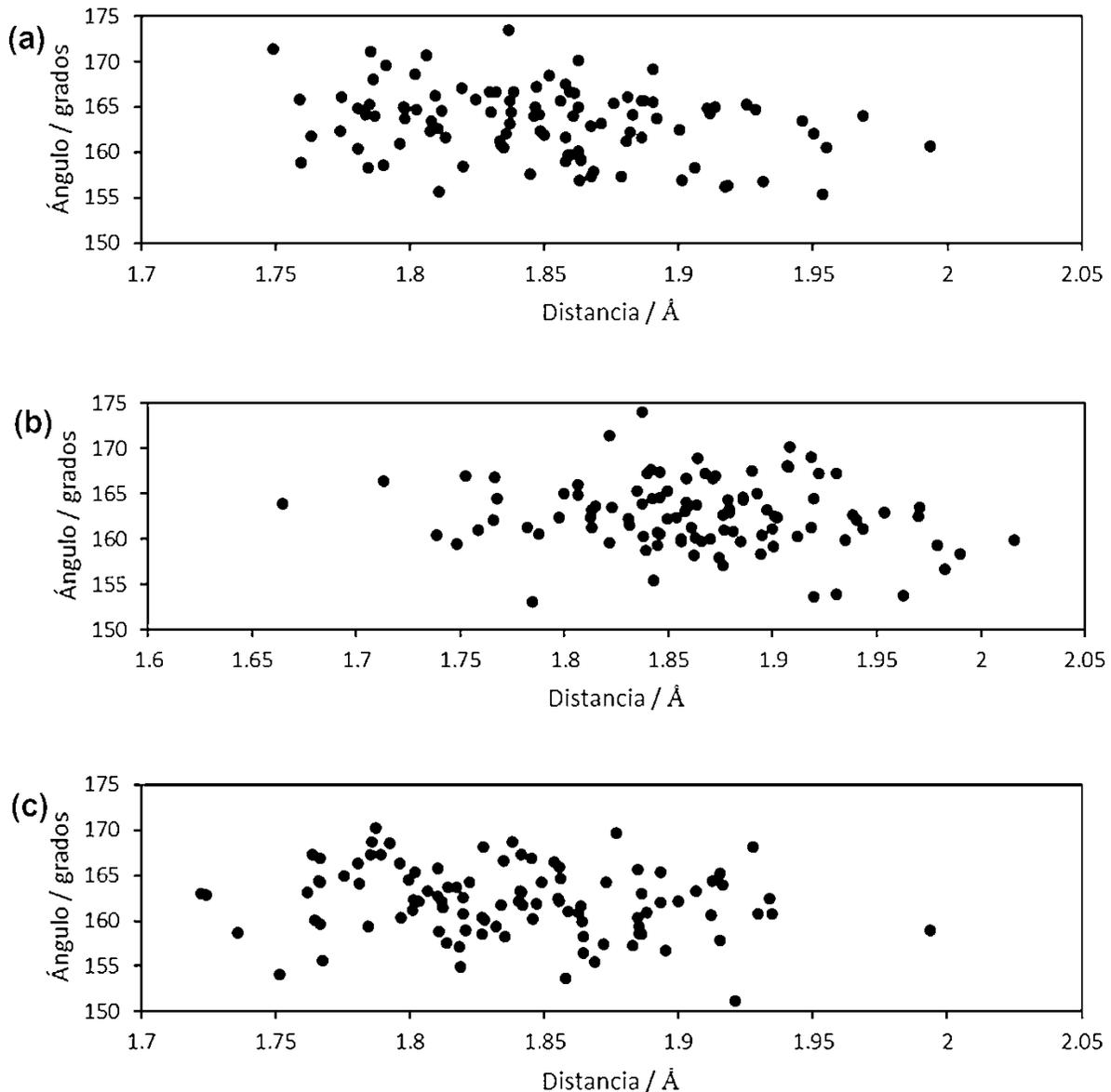


Figura 12. Parámetros de distancia y ángulo de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa y (c) 10 MPa.

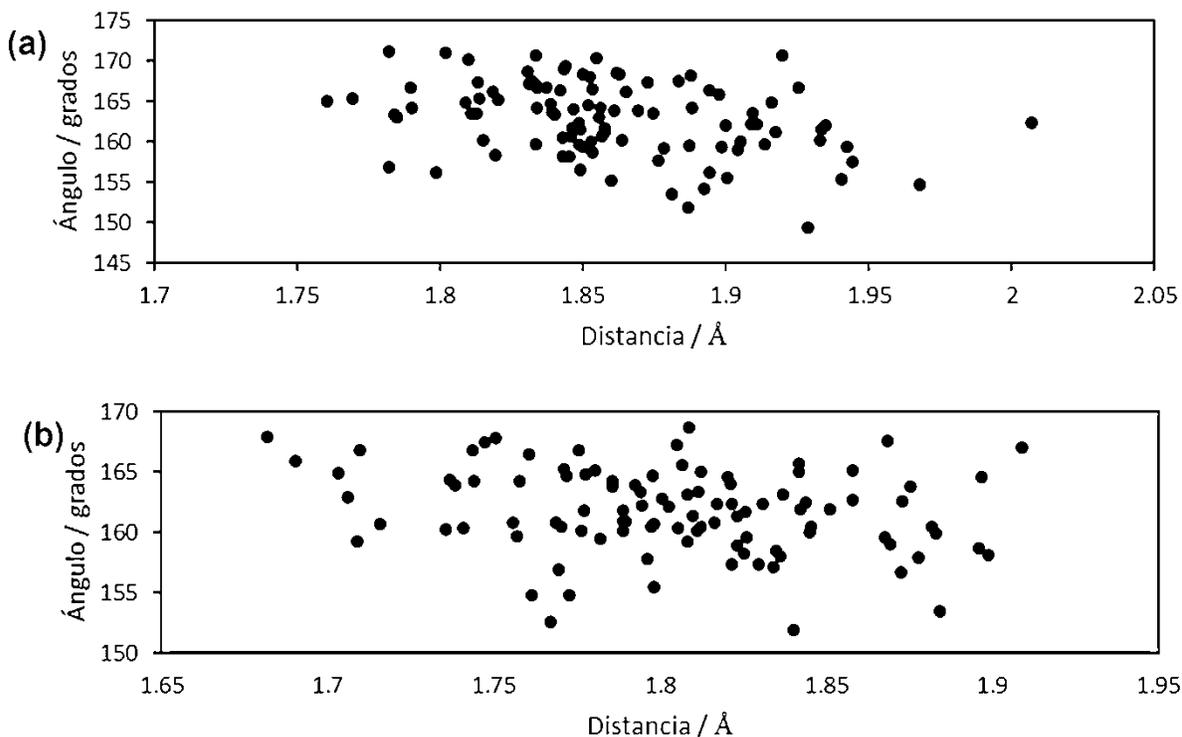


Figura 13. Parámetros de distancia y ángulo de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 100 MPa y (b) 1,000 MPa.

### 6.6. Identificación de los centroides

Finalmente, en la Figura 14, se muestran los centroides con relación al ángulo y la distancia, obtenidos mediante un análisis de clúster con MATLAB usando el código que se adjunta en el Anexo 2. Estos centroides muestran los ángulos y distancias donde existe mayor probabilidad de que se presente alguna interacción atractiva fuerte.

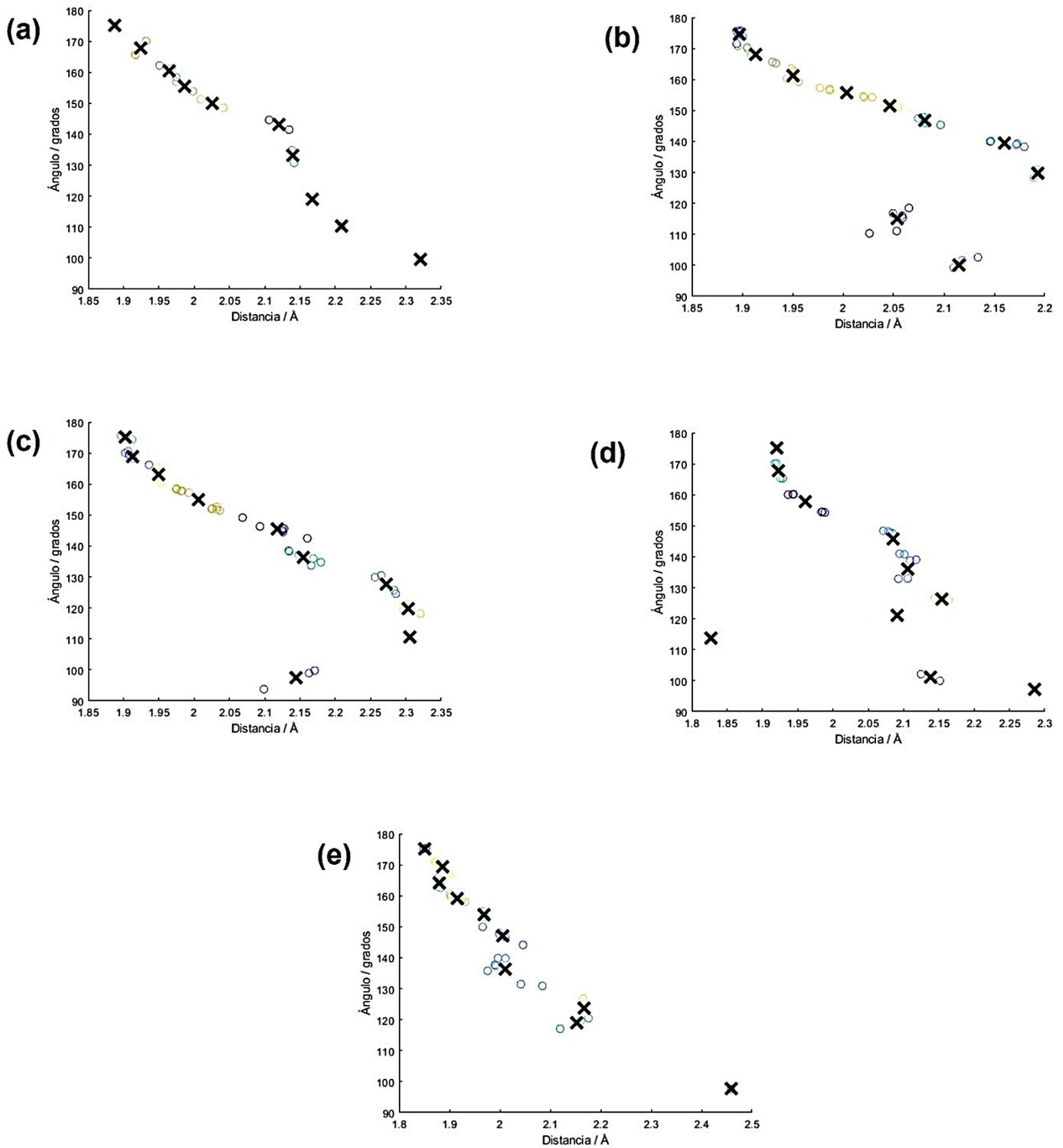


Figura 14. Centroides de ángulo y distancia de las interacciones O-H...O (MEA) a presión de: (a) 0.1 MPa, (b) 1 MPa, (c) 10 MPa, (d) 100 MPa y (e) 1,000 MPa

## Capítulo 7

### Análisis de resultados

Como se pudo observar en la Figura 2, a una temperatura de 298.15 K y a las presiones que se emplearon como variable experimental, el coeficiente de difusión muestra un comportamiento similar en ambos MEA y CO<sub>2</sub>, donde la presión tiene una influencia importante. Se puede apreciar en la Figura 2b que el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> alcanza su valor máximo a la presión de 5 MPa ( $D = 2.8 \times 10^{-5}$ ), a partir de entonces el coeficiente empieza a disminuir conforme la presión aumenta, alcanzando su valor mínimo a la presión de 1,000 MPa ( $D \approx 0.1 \times 10^{-5}$ ). El mismo comportamiento se presenta en la MEA, con un valor  $D = 4.5 \times 10^{-6}$  a la presión de 10 MPa, descendiendo hasta  $D \approx 0.1 \times 10^{-6}$  cuando alcanza la presión máxima de 1,000 MPa.

A pesar de que en la Figura 3a no hay evidencia de interacciones atractivas entre moléculas de MEA y CO<sub>2</sub>, se observa un pico con valor máximo de  $g(r) = [3.92 - 4.29]$  entre 1.5 a 2.5 Å en la FDR de la Figura 3b. Esto indica la formación de un posible puente de hidrógeno (interacción O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub>).

En la Figura 4, se resalta la separación de las interacciones atractivas sobre las interacciones repulsivas; además, se hace una distinción entre interacciones atractivas débiles y fuertes. Mediante observación, se puede confirmar la presencia de un puente de hidrógeno (interacción O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub>) como una interacción atractiva fuerte. Asimismo, hay una fuerza repulsiva entre los sitios C<sub>MEA</sub>...C<sub>MEA</sub>. Finalmente, se confirma la presencia de otras interacciones atractivas débiles en otros sitios de la molécula de MEA.

Llevando estas interacciones a una escala macroscópica en la Figura 5, se puede ver como las interacciones no covalentes O-H<sub>MEA</sub>...O-H<sub>MEA</sub> tienden a formar cadenas o redes que afectan al comportamiento de la amina, permitiendo la absorción del CO<sub>2</sub>.

En confirmación de las conclusiones derivadas de la Figura 2, cuando se considera el cambio de fase gaseosa a fase líquida del CO<sub>2</sub>, con base al aumento de su densidad, se puede apreciar de manera empírica un cambio notable en el comportamiento de las líneas de trayectoria las moléculas. Este cambio en las líneas de trayectoria es más visible en la Figura 7d, cuando se alcanzan los 50 MPa de presión, así como en la Figura 8 a las presiones de 100 MPa y 1,000 MPa.

En la Figura 9, el promedio de interacciones tiene un comportamiento variable conforme a los cambios de presión. Se puede apreciar que el número promedio de interacciones disminuye a partir de los 10 MPa (15 interacciones) hasta llegar al mínimo a una presión de 100 MPa (casi 12.5 interacciones). En cuanto la presión sube por encima de eso, nuevamente hay un aumento hasta llegar a un nuevo máximo cuando se alcanzan los 1,000 MPa de presión (más de 15.5 interacciones en promedio).

El promedio de interacciones por presión evaluada se calculó de los datos obtenidos mediante el uso de MATLAB, los cuales fueron graficados (Figuras 10 y 11) para cuantificar el número exacto de interacciones O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub> que ocurren cada 10,000 fs en cada una de las presiones evaluadas. El dato fue variable y no pudo establecerse un patrón de comportamiento gráfico a simple vista, sin embargo, se confirmó un rango entre 5 y 25 interacciones para todas las presiones estudiadas. Una vez cuantificadas las interacciones, se consideró ampliar la comprensión de estas interacciones mediante el registro de ángulo y distancia de las mismas (Figuras 12 y 13). Estos parámetros comprenden rangos de 1.66 Å a 2.3 Å de distancia, así como de 150° a 175° de ángulo. A través de estos parámetros, se pudo determinar el rango de distancia y ángulo donde existe mayor probabilidad de que identificar un puente de hidrógeno mediante centroides obtenidos con MATLAB (Figura 14).

Finalmente, se obtuvieron los centroides de las gráficas distancia / ángulo de las interacciones mediante un análisis de clúster ejecutado con MATLAB (ver Anexo 2). Estos centroides marcan las distancias más propicias para la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de MEA, así como sus respectivos ángulos.

Con base a este análisis, se puede observar un cúmulo de centroides en un rango de distancia de 1.9 Å a 2 Å y de 150° a 160° cuando la mezcla de MEA y CO<sub>2</sub> se encuentra a una presión de 0.1 MPa (Fig. 14a). Cuando se analizan los centroides a una presión de 1 MPa (Fig. 14b), estos parecen encontrarse distribuidos en toda la gráfica, en un rango consistente de distancia entre 1.9 Å y 2.18 Å, y otro rango bastante amplio con ángulos desde 102° hasta 175°. A una presión de 10 MPa (Fig. 14c), los ángulos de las interacciones tienen mayor probabilidad de formarse a distancias entre 1.9 Å y 2.03 Å, con ángulos de 150° a 176°. Cuando se observa con mayor detenimiento la gráfica de los centroides para la presión de 100 MPa (Fig. 14d), salta a la vista la formación de dos concentraciones con cuatro centroides que pueden ser englobados en un solo conjunto con rango de distancia de 1.91 Å – 2.13 Å y ángulos desde 125° hasta 177°. Finalmente, a una presión de 1,000 MPa (Fig. 14e), las interacciones O-H<sub>MEA</sub>...O<sub>MEA</sub> tienen mayor probabilidad de ocurrencia en un rango de distancia de 1.89 Å a 2.18 Å y un rango de ángulo entre 113° y 178°. Y, aunque el análisis de los resultados obtenidos en las gráficas de centroides es bastante rudimentaria y se podría elaborar respecto a los mismos, esa es una de las cuestiones que se relegan como trabajo a futuro.

### 7.1. Evaluación comparativa con el líquido iónico [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]

Al igual que el presente estudio sobre la absorción de CO<sub>2</sub> mediante el uso de MEA, la investigación realizada en cuanto al uso de [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], demuestra que las interacciones no covalentes juegan un papel importante en la absorción o captura del CO<sub>2</sub>.

En comparación con las propiedades termodinámicas, los comportamientos son similares entre sí, como se puede observar en la Figura 15, donde la densidad de las mezclas presenta un comportamiento afín al llegar a la zona de alta presión, cuando el CO<sub>2</sub> presenta un cambio de estado.

Para el caso del coeficiente de difusión el CO<sub>2</sub> se tiene un comportamiento similar en ambas mezclas (Fig. 16), sin embargo, en CO<sub>2</sub>-MEA los valores rondan entre 1.5×10<sup>-5</sup> y 2.5×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s mientras que en CO<sub>2</sub>-[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] se obtienen valores de entre 4.0×10<sup>-6</sup> y 12.0×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s, esto se puede observar en la Figura 16a.

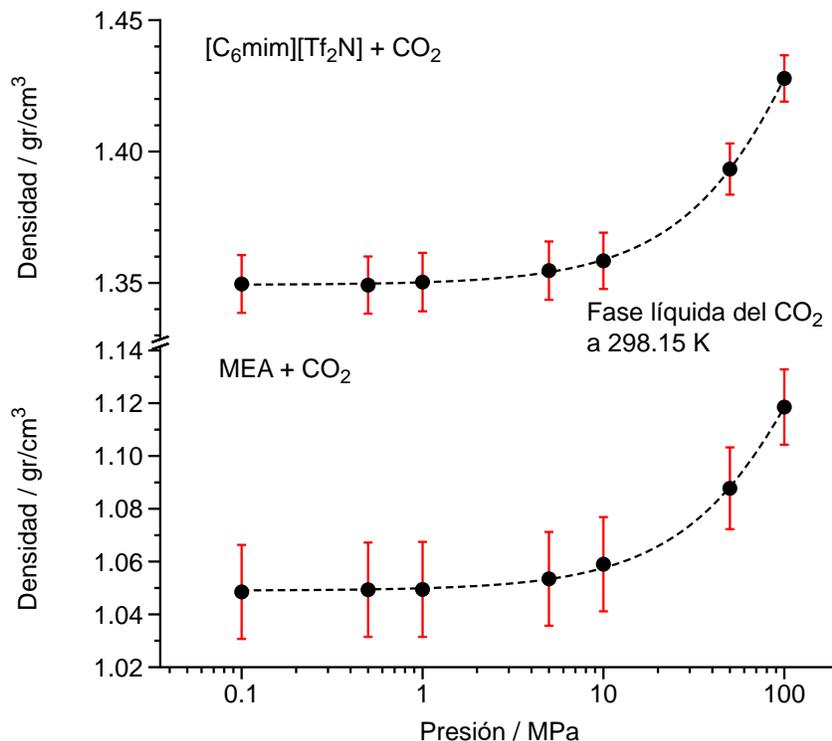


Figura 15. Densidad de las mezclas MEA-CO<sub>2</sub> y [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]-CO<sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones.

Al obtener valores pequeños de coeficiente de difusión, se implica un menor movimiento por parte de las moléculas de CO<sub>2</sub>, esto sugiere que el líquido iónico [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] tiene una mejor retención de gas.

Los coeficientes de difusión del catión y anión (Fig. 16b) se encuentran en un rango aproximado de  $0.8 \times 10^{-7}$  a  $2.3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s. Cabe resaltar que, en todas las presiones, el coeficiente del catión es mayor al del anión, exceptuando la presión de 0.1 MPa donde el coeficiente del anión es mayor al del catión. Este mismo comportamiento ocurre en la MEA (Fig. 16a), pero en rangos mayores de coeficiente de difusión menores.

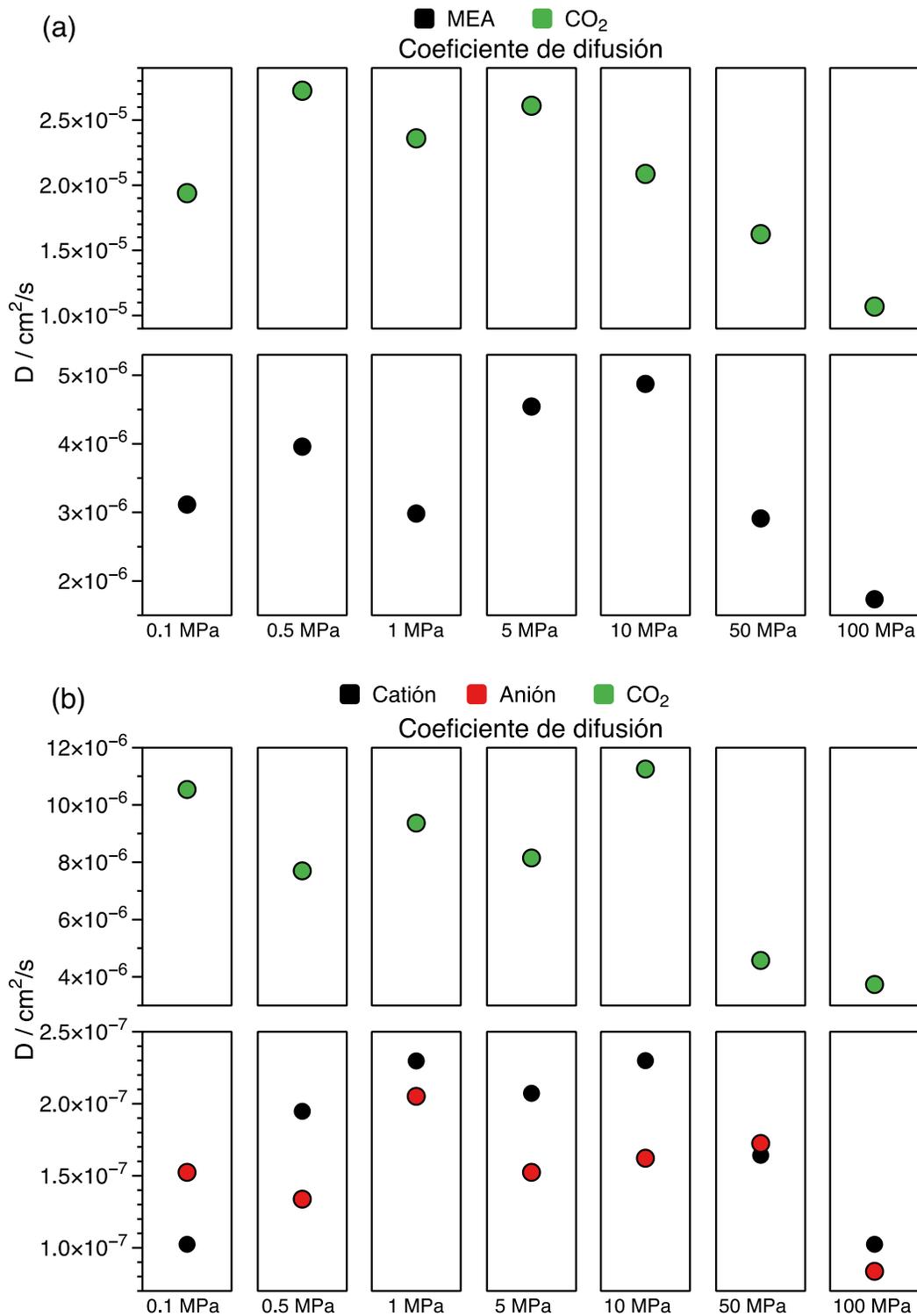


Figura 16. Coeficiente de difusión de la mezclas (a) MEA-CO<sub>2</sub> y (b) [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]-CO<sub>2</sub> a 298.15 K y diferentes presiones.

No obstante, existen algunas diferencias cruciales entre las interacciones no covalentes en ambas mezclas ( $\text{CO}_2$ -MEA y  $\text{CO}_2$ - $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ). Por ejemplo, las interacciones no covalentes más representativas, cuando se sugiere la captura de  $\text{CO}_2$  con MEA, son puentes de hidrógeno que ocurren entre moléculas de MEA. Estos puentes de hidrógeno forman una red que captura al  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, cuando se analizaron a detalle las interacciones que propician la absorción del  $\text{CO}_2$  en el caso del  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , se trata de una interacción anión -  $\text{CO}_2$ , tipo  $\text{S}\cdots\text{O}$  (Fig. 17). En la anterior investigación los resultados mostraron interacciones atractivas débiles importantes entre los átomos del anión y los átomos del  $\text{CO}_2$ .

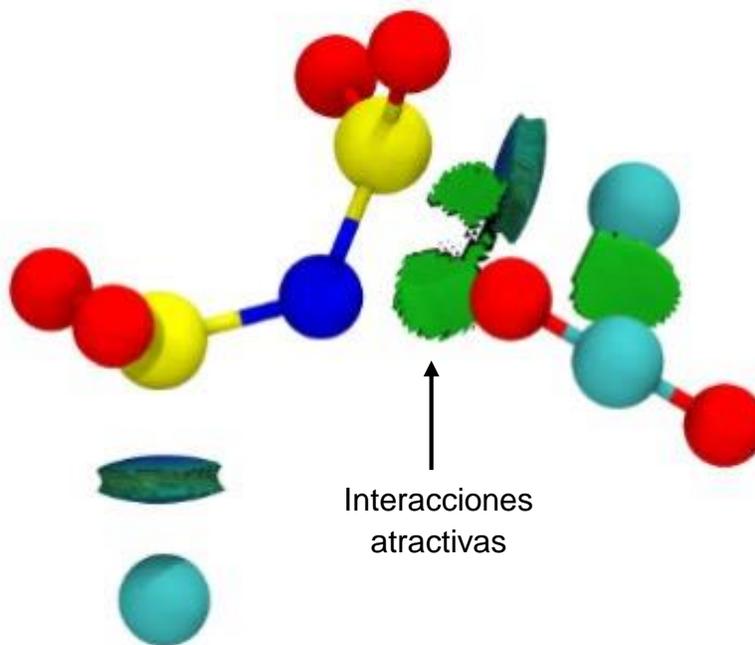


Figura 17. Isosuperficies para interacciones atractivas entre una molécula de  $\text{CO}_2$  y un anión.

Asimismo, el número de interacciones que ocurren en la mezcla de  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  y  $\text{CO}_2$  es considerablemente mayor al de la mezcla MEA y  $\text{CO}_2$ . Como se puede apreciar en la Figura 18.

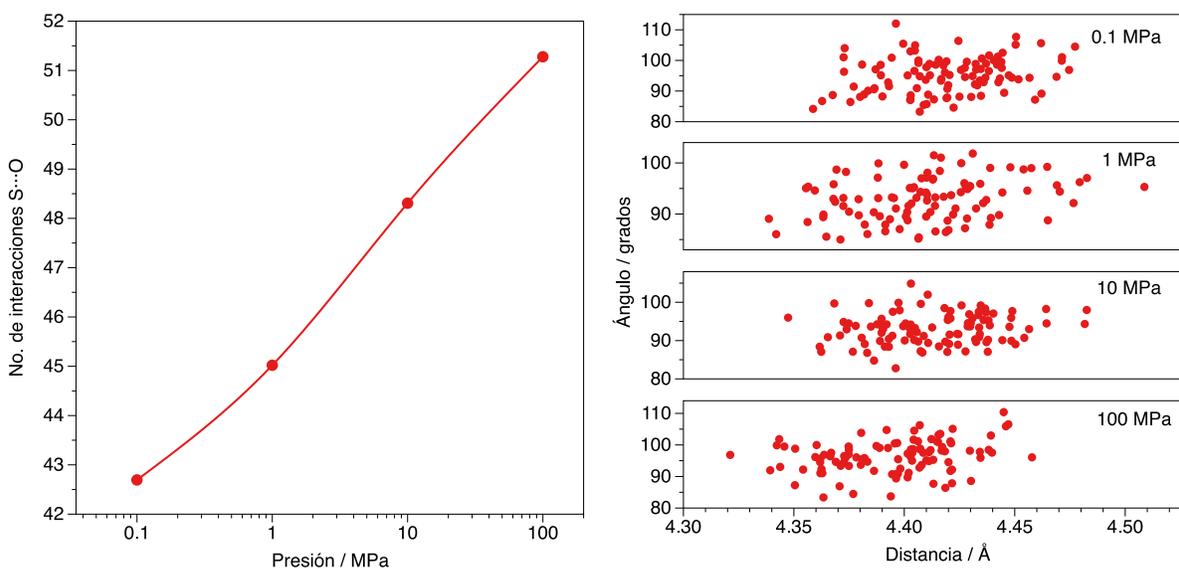


Figura 18. Número de interacciones entre  $S_{[C6mim][Tf2N]} \cdots O_{CO2}$  a una presión de 0.1 a 100 MPa basado en el valor de  $g(r) = 1.63$  a una distancia de 3 a 5 Å.

No obstante, cabe señalar algunas similitudes en las interacciones de ambas mezclas. Por ejemplo, los puentes del tipo  $H_T \cdots O$  (puentes de hidrógeno entre catión y anión) en la mezcla de  $[C_6mim][Tf_2N]$  y  $CO_2$  tienden a formarse en distancias cortas y con ángulos más cercanos a los  $180^\circ$  [20]. Del mismo modo, líquido iónico y MEA, ambos aumentan su eficiencia de absorción conforme aumenta la presión del sistema y su concentración. Otra similitud relevante es la disminución del coeficiente de difusión de la MEA y la  $[C_6mim][Tf_2N]$  conforme aumenta la presión. Finalmente, cabe destacar que ambos compuestos son referentes para nuevas tecnologías de captura y absorción de  $CO_2$ .

## 7.2. Coste de CAC post-combustión mediante el uso de MEA

La MEA es la amina más utilizada para captación de  $CO_2$  debido a su relativamente bajo costo en el mercado y a su fácil recuperación [28].

Aunque la captura de  $CO_2$  es problemática y requiere altos consumos energía, se tienen experiencias comerciales a gran escala para este tipo de instalaciones, esto constituye la base para las estimaciones económicas de los procesos de captura postcombustión. El informe “Carbon Capture & Storage: Assessing the Economics” publicado por McKinsey en el año 2008 es considerado una de las mejores

referencias para la estimación de costes de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> post-combustión mediante el uso de aminas. Si se hiciera el cálculo, se obtendría un coste por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado de 29-38 € [de 695 a 911 pesos mexicanos], que es bastante coherente con el estudio de McKinsey. El *Global CCS Institute*, en colaboración con Worley Parsons, Schlumberger, Baker & McKenzie y EPRI, publicó en Mayo de 2009 un análisis económico de la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Los datos publicados son datos en dólares actualizados a 2009 y que consideran un período de 30 años para una planta en fase comercial. Para la obtención de estos datos se parte de datos publicados en informes anteriores de DOE-NETL, EPRI, MIT, SFA y por Rubin. Ajustando los datos publicados a 2009, tomando un periodo de amortización de 40 años, el coste promedio por tonelada de CO<sub>2</sub> capturado es alrededor de 33€ [791 pesos mexicanos] [18].

## **Capítulo 8**

### **Conclusiones y trabajo a futuro**

Los resultados obtenidos no generaron evidencia de que las moléculas de MEA y CO<sub>2</sub> formaran interacciones no covalentes. Sin embargo, el análisis permitió encontrar evidencia de que se forman puentes de hidrógeno entre las moléculas de MEA. Estos puentes de hidrógeno permiten la formación de redes a escala macroscópica que facilitan la captura del CO<sub>2</sub>. El aumento de presión favorece el cambio de fase del CO<sub>2</sub>, confirmado por la caída en el coeficiente de difusión cuando se alcanzan los 10 MPa de presión.

Entre las recomendaciones importantes a considerar como trabajo a futuro, se podrían seleccionar los modelos moleculares más representativos de los cinco clústeres obtenidos mediante MATLAB, con la ayuda de algún editor para el modelado molecular (como el software Avogadro). Además, se podría usar NCI-Plot para obtener un modelado molecular representativo de cada clúster. Aunque en el presente estudio se incluyeron imágenes de isosuperficies obtenidas mediante el uso de software NCI-Plot, aún se podrían incluir más parámetros de visualización para apreciar las interacciones de relevancia con mayor claridad y limpieza de imagen, pues esto ayudaría a documentar el comportamiento de estas interacciones a partir de los parámetros de ángulo y distancia. Un análisis complementario a diferentes concentraciones de MEA podría ampliar la comprensión de las interacciones no covalentes

Aunque no se puede establecer un juicio de comparación en términos de eficiencia de absorción/captura del CO<sub>2</sub> en favor de la MEA o la [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], el presente estudio comparativo sienta las bases teóricas para experimentación y comparación futura de ambos compuestos empleados para capturar CO<sub>2</sub> post-combustión mediante un análisis más profundo.

## Referencias bibliográficas

- [1] F. Barzagli, F. Mani y M. Peruzzini, «Continuous cycles of CO<sub>2</sub> absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: a comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by C NMR spectroscopy,» *The Royal Society of Chemistry*, pp. 772-779, 13 Abril 2010.
- [2] I. Kottasová, «El mundo apuesta por los gigantes ventiladores que succionan el carbono para limpiar nuestro desastre climático,» *CNN*, 20 Octubre 2021.
- [3] N. Harun y E. E. Masiren, «Molecular Dynamic Simulation of Amine-CO<sub>2</sub> Absorption Process,» *Indian Journal of Science and Technology*, Enero 2017.
- [4] L. Dubois, P. . K. Mbasha y D. Thomas, «Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of a Polyamine, a Sterically Hindered Amine, and their Blends,» *Chemical Engineering Technology*, pp. 461-467, 11 Diciembre 2009.
- [5] A. Núñez-Caraballo, M. González Martínez y G. Saura Laria, «Proceso de recuperación de dióxido de carbono. Generalidades,» *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, pp. 24-32, 2015.
- [6] R. Hayes, G. G. Warr y R. Atkin, «Structure and Nanostructure in Ionic Liquids,» *Chemical Reviews*, p. 6357–6426, 2015.
- [7] M. Narimani, S. Amjad-Iranagh y H. Modarres, «Carbon Dioxide absorption into aqueous solutions of monoethanolamine, piperazine and their blends: Quantum mechanics and molecular dynamics studies,» *Journal of Molecular Liquids*, pp. 173-183, 2017.
- [8] Real Academia Española, «Diccionario de Lengua Española,» 12 Mayo 2021. [En línea]. Available: <https://dle.rae.es>.
- [9] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, «Captación y Almacenamiento de Dióxido de Carbono,» Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos & Leo Meyer, 2005.

- [10] J. Medina Valtierra, «La dieta del dióxido de carbono,» *Conciencia Tecnológica*, pp. 50-53, 2010.
- [11] F. Barzagli, F. Mani y M. Peruzzini, «A C NMR study of the carbon dioxide absorption and desorption equilibria by aqueous 2-aminoethanol and N-methyl-substituted 2-aminoethanol,» *Energy & Environmental Science*, pp. 322-330, 2009.
- [12] J. Moreno Alcántara, «Mecanismos del proceso de degradación de etanolamina en la captación de CO<sub>2</sub> y efecto de los gases de combustión asociados,» Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, 2016.
- [13] K. R. Seddon, «Ionic liquids for clean technology,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, pp. 310-316, 1997.
- [14] T. Welton, «Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis,» *Chemical Reviews*, pp. 2071-2083, 1999.
- [15] C. Moya Álamo, «Captura de dióxido de carbono mediante operaciones de separación basadas en líquidos iónicos,» Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2017.
- [16] A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper y R. D. Noble, «Room-temperature ionic liquids: Temperature dependence of gas solubility selectivity,» *Journal of Physical Chemistry*, pp. 2335-2339, 2008.
- [17] S. Babamohammadi, A. Shamiri y M. K. Aroua, «A review of carbon dioxide capture by absorption in ionic liquid-based solvents,» *Reviews in Chemical Engineering*, pp. 383-412, 2015.
- [18] Comisión Nacional del Medio Ambiente, «Documento 10:GT-02-Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>,» 9 Marzo 1994. [En línea]. Available: <http://www.conama.org/conama/>. [Último acceso: 2 Octubre 2021].
- [19] W. Cai, J. Li y S. Yip, «Molecular Dynamics,» *Comprehensive Nuclear Materials Vol. 1*, pp. 249-265, 2012.
- [20] I. J. Jiménez Barajas, «Determinación de interacciones no covalentes entre 1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida y dióxido de carbono

mediante Dinámica Molecular,» Instituto Tecnológico Superior del Sur de Guanajuato, Uriangato, 2021.

- [21] B. D. Paredes, «Estudio de procesos para la captura de CO<sub>2</sub> desde el gas asociado de petróleo y fuentes fijas de combustión para utilizarlo en recuperación,» Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, 2014.
- [22] O. Barboza Lizano, «Calentamiento global: "La máxima expresión de la civilización petrolífera",» *Revista del CESLA*, pp. 35-68, 2013.
- [23] SMAOT, «Inventario de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero, Guanajuato,» Gobierno del Estado, Guanajuato, 2005.
- [24] Medea, *Materials Exploration and Design Analysis*, Materials Design Inc., 2014.
- [25] S. Plimpton, «Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,» *Journal of Computational Physics*, n° 117, pp. 1-19, 1995.
- [26] MathWorks, «MATLAB,» 1994. [En línea]. Available: <https://la.mathworks.com/>. [Último acceso: 18 10 2021].
- [27] «Analysis of Hydrogen-Bond Interaction,» *J. Phys. Chem.*, vol. A, n° 115, p. 12983, 2011.
- [28] A. Bello y R. O. Idem, «Comprehensive Study of the Kinetics of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub> Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA) with and without Sodium Metavanadate during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 8, p. 2569–2579, 2006.

## Anexos

### Anexo 1

```
clear all
datos=importdata('clus_ad_cos.txt',' ',1);
data=datos.data;
b=length(data);
r=1;
for c=1:2

    s=1;
    a=[0 0 0 0 0 0 0 0];
    for i=r:b
        if data(i,1)~=0
            if data(i,8)~=180
                a(s,:)=data(i,:);
                s=s+1;
            end
        else
            r=i+1;
            break
        end
    end

    %%%% Cluster analysis %%%%%%
    % k-means clustering, using centroids
    aa=a(:,4);
    aa(:,2)=a(:,8);
    [idx,C] = kmeans(aa,10);

    % dlmwrite('ejem.txt',a,'-append','delimiter','
', 'roffset',1)
    dlmwrite('centroid1.txt',C,'-append','delimiter','
', 'roffset',0)
    dlmwrite('cidx.txt',idx,'-append','delimiter','
', 'roffset',1)

end

datos=importdata('centroid1.txt',' ',1);
d=datos.data;
[idx,Ce] = kmeans(d,10);
scatter(d(:,1),d(:,2),50,idx);
hold on
plot(Ce(:,1),Ce(:,2),'kx','MarkerSize',15,'LineWidth',3);
dlmwrite('centroid_a.txt',Ce,'-append','delimiter',' ', 'roffset',0)
```

## Anexo 2

```
clear all
datos=importdata('clus_ad_cos.txt',' ',1);
data=datos.data;
b=length(data);
r=1;
for c=1:2

    s=1;
    a=[0 0 0 0 0 0 0 0];
    for i=r:b
        if data(i,1)~=0
            if data(i,8)~=180
                a(s,:)=data(i,:);
                s=s+1;
            end
        else
            r=i+1;
            break
        end
    end

    %%%% Cluster analysis %%%%
    % k-means clustering, using centroids
    aa=a(:,4);
    aa(:,2)=a(:,8);
    [idx,C] = kmeans(aa,10);

    % dlmwrite('ejem.txt',a,'-append','delimiter','
    ', 'roffset',1)
    dlmwrite('centroid1.txt',C,'-append','delimiter','
    ', 'roffset',0)
    dlmwrite('cidx.txt',idx,'-append','delimiter','
    ', 'roffset',1)

end

datos=importdata('centroid1.txt',' ',1);
d=datos.data;
[idx,Ce] = kmeans(d,10);
scatter(d(:,1),d(:,2),50,idx);
hold on
plot(Ce(:,1),Ce(:,2),'kx','MarkerSize',15,'LineWidth',3);
dlmwrite('centroid_a.txt',Ce,'-append','delimiter',' ', 'roffset',0)
```