

Nanoadsorbentes para captura de dióxido de carbono (CO₂): un enfoque a la purificación del biogás

Alexander Muñoz-Muñoz^{1*}; Omar Yesid Moreno-Moreno¹; Liliana del Pilar Castro-Molano^{1**}; Humberto Escalante-Hernandez¹; Santiago Céspedes-Zuluaga²; Karol Zapata-Acosta²; Farid Cortés-Correa²

¹Grupo de Investigación en Tecnologías de Valorización de Residuos y Fuentes Agrícolas e Industriales para la Sustentabilidad Energética (INTERFASE), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Carrera 27, Calle 9 Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Colombia.

²Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi, Departamento de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Av. 80 65-223, Medellín, Colombia.

*alexander.munoz@correo.uis.edu.co

**licasmol@uis.edu.co

Fecha recepción: noviembre 29 de 2019

Fecha aceptación: enero 20 de 2020

Resumen

En los últimos años, la producción de biogás en biodigestores domésticos ha tenido un creciente desarrollo, siendo empleado en zonas rurales principalmente para iluminar y calentar. Sin embargo, la presencia de CO₂ reduce considerablemente el poder calorífico del biogás, lo cual genera disminución en la eficiencia térmica, lo que hace necesaria la remoción de este componente para mejorar la calidad del gas y aumentar sus posibilidades de aplicación como combustible. En este trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ de nanopartículas de sílice y sílice pirogénica comercial Aerosil 380 funcionalizadas con aminas. Las nanopartículas de sílice se prepararon mediante el método sol-gel usando como precursor de silicio tetraetil ortosilicato (TEOS). Los materiales se funcionalizaron mediante impregnación húmeda con 15 y 30 %p de dietanolamina y etilendiamina. Las pruebas de caracterización permitieron determinar el tamaño de nanopartícula (TEM), área superficial (BET), estabilidad térmica (TGA) y composición química (FTIR) de las nanoestructuras, y relacionar dichas propiedades con la afinidad por el adsorbato. Los ensayos de adsorción de CO₂ se realizaron a una temperatura de 30 °C bajo un flujo de 60 mLmin⁻¹ de CO₂ a una presión de 20 psi. Los materiales basados en sílice pirogénica Aerosil 380 obtuvieron una mayor capacidad de adsorción comparados con los materiales de nanopartículas de sílice sintetizadas, y se obtuvo la mayor capacidad de adsorción (35,4 mg g⁻¹) para la muestra impregnada al 30 %p de dietanolamina, que además puede adsorber CO₂ en presencia de humedad.

Palabras clave: *Nanopartículas de Sílice; Adsorción de CO₂; Purificación de Biogás.*

Nanoadsorbents to capture carbon dioxide (CO₂): an approach to biogas purification

Abstract

In recent years, the production of biogas in domestic biodigesters has been growing, being used in rural areas mainly for lighting and heating. Nevertheless, the presence of CO₂ considerably reduces the calorific value of biogas, generating a decrease in thermal efficiency which makes it necessary to remove this component to improve the quality of the gas and increase its possibilities of application as fuel. In this research, the CO₂ adsorption capacity of Aerosil 380 commercialized pyrogenic silica nanoparticles with amines was evaluated. Silica nanoparticles were prepared by the sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a precursor to silicon oxide or silica. The materials were functionalized by wet impregnation with 15 and 30 %w of diethanolamine and ethylenediamine. The characterization tests allowed us to determine the nanoparticle size (TEM), surface area (BET), thermal stability (TGA) and chemical composition (FTIR) of the nanostructures and to relate these properties to the affinity for adsorbate. The CO₂ adsorption tests were carried out at a temperature of 30 °C under a flow of 60 mLmin⁻¹ of CO₂ at a pressure of 20 psi. Pyrogenic Aerosil 380 based silica materials obtained a higher adsorption capacity compared to synthesized silica nanoparticles, obtaining the highest adsorption capacity (35.4 mg g⁻¹) for the 30 %w impregnated sample of diethanolamine, which can also adsorb CO₂ in the presence of H₂O.

Keywords: *Silica Nanoparticles; CO₂ Adsorption; Biogas Purification.*

Nanoadsorventes para captura de dióxido de carbono (CO₂): uma abordagem para purificação de biogás

Resumo

Nos últimos anos, a produção de biogás em biodigestores domésticos vem crescendo, sendo utilizado nas áreas rurais principalmente para iluminação e aquecimento. No entanto, a presença de CO₂ reduz consideravelmente o valor calorífico do biogás, gerando uma diminuição na eficiência térmica, o que torna necessário remover esse componente para melhorar a qualidade do gás e aumentar suas possibilidades de aplicação como combustível. Neste trabalho, avaliou-se a capacidade de adsorção de CO₂ de nanopartículas de sílica e sílica pirogênica Aerosil 380 funcionalizadas com aminas. Nanopartículas de sílica foram preparadas pelo método sol-gel usando ortossilicato de tetraetil (TEOS) como precursor do silício. Os materiais foram funcionalizados por impregnação úmida com 15 e 30 %p de dietanolamina e etilenodiamina. Os testes de caracterização permitiram determinar o tamanho das nanopartículas (TEM), a área superficial (BET), a estabilidade térmica (TGA) e a composição química (FTIR) das nanoestruturas e relacionar essas propriedades à afinidade pelo adsorbato. Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados a uma temperatura de 30 °C sob um fluxo de 60 mLmin⁻¹ de CO₂ a uma pressão de 20 psi. Os materiais baseados em sílica pirogênica aerosil 380 obtiveram uma maior capacidade de adsorção em comparação com as nanopartículas de sílica sintetizadas, obtendo a maior capacidade de adsorção (35,4 mg g⁻¹) para a amostra impregnada de 30 %p de dietanolamina, que também pode adsorver CO₂ na presença de umidade.

Palavras-chave: *Nanopartículas de Sílica; Adsorção de CO₂; Purificação de Biogás.*

Introducción

La producción de biogás mediante digestión anaerobia se ha explorado como una de las fuentes alternativas de energía renovable que tiene el potencial de complementar los requisitos energéticos actuales [1], y es de gran interés porque supone además una solución viable para el tratamiento de un amplio rango de residuos (aguas residuales industriales y municipales, residuos sólidos municipales, estiércoles, residuos agropecuarios y cultivos energéticos [2]). En Colombia, una parte de los sistemas de generación de energía a partir del biogás se desarrolla a pequeña y mediana escala en biodigestores de bajo costo (BDG) [3], y no cuentan con sistemas de purificación, por lo que su uso se ha limitado en la mayoría de los casos a la cocción de alimentos. La composición del biogás puede variar dependiendo del sustrato utilizado y de las condiciones de operación del biodigestor. Está compuesto principalmente por metano (55-65 %) y dióxido de carbono (30-45 %), además de compuestos contaminantes como vapor de agua, sulfuro de hidrógeno y siloxanos en pequeñas concentraciones [4-6]. La presencia de CO₂ en el biogás origina corrosión de tuberías y equipos en presencia de agua; produce compuestos no deseados, que además de contaminar el medio ambiente, generan una combustión incompleta y reduce su contenido energético en un 40 % [6,7]. La conversión del biogás a un combustible rico en metano se puede lograr mediante la eliminación del dióxido de carbono. Las principales tecnologías a escala industrial para la remoción del CO₂ del biogás se basan en destilación criogénica [8,9], adsorción con cambio de presión usando carbones activados o zeolitas [10,11], separación por membranas [12,13] y absorción con soluciones de amina [14]. Sin embargo, no son viables para su aplicación en sistemas de purificación de biogás producido en biodigestores de uso doméstico y comunitario por representar procesos complejos y de alta demanda energética.

Las aminas se han usado por décadas para la remoción selectiva de CO₂ de corrientes de gas, principalmente en columnas de absorción, siendo las más usadas la monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA); pero este proceso tiene como principales desventajas la corrosión y el alto consumo energético [15]. La adsorción con materiales nanoestructurados modificados con aminas tiene un amplio potencial para la captura de

CO₂ debido a su eficiencia energética y selectividad para la eliminación de gases ácidos [16]. Se ha estudiado la remoción de CO₂ mediante materiales basados en nanopartículas de sílice [16-18], sílices mesoporosas (MCM-41 y SBA-15) [19,20], zeolitas [21], carbón activado [22] y xerogeles de carbón [23]. Las nanopartículas de sílice modificadas con aminas son sorbentes fáciles de preparar; se ha encontrado que estos materiales presentan una buena estabilidad térmica y son efectivos para la remoción de CO₂. Los dos métodos más comunes para obtener dichos materiales son la unión covalente al soporte (injerto) y la impregnación de la amina mediante solventes; aunque por el primer método normalmente se obtiene materiales más estables, en el segundo se pueden realizar mayores cargas de amina, aparte de que es una técnica más económica y de fácil preparación [24]. Se reportan capacidades de adsorción de nanopartículas de sílice a 50 °C de 10 mg g⁻¹ y de 85 mg g⁻¹ cuando se modifica con polietilamina (PEI) al 45 % en peso [17].

Con el fin de preparar adsorbentes funcionalizados con aminas que se puedan usar en sistemas de remoción de CO₂ del biogás, el objetivo del presente estudio fue sintetizar nanoadsorbentes basados en nanopartículas de sílice modificados con dietanolamina (D) y etilendiamina (E) para evaluar su capacidad de adsorción de CO₂ en condiciones de presión y temperatura típicas del biogás producido en biodigestores de bajo costo. También se realizaron ensayos de adsorción con nanopartículas de sílice comercial (Aerosil 380). Se analizaron los efectos del tipo, de la carga de amina y de la tolerancia a la humedad.

Metodología

Materiales

La sílice pirógena comercial Aerosil 380 (A) se obtuvo de Evonik (Alemania). En la síntesis de las nanopartículas de sílice se usó ortosilicato de tetraetilo (≥ 99 %, TEOS) y bromuro de cetiltrimetilamonio (≥ 99 %, CTAB) de Sigma Aldrich (Estados Unidos), etanol tipo síntesis y dietilamina ≥ 99 % de Merck KGaA (Alemania). En la modificación superficial de los materiales se utilizó etilendiamina (> 99 %, EDA) de Merck KGaA (Alemania), dietanolamina (98 %, DEA) y metanol tipo síntesis de PanReac AppliChem (España).

Síntesis de nanopartículas de sílice

Las nanopartículas de sílice (S) fueron sintetizadas

por el método sol-gel. Inicialmente se mezcló etanol, H₂O destilada y dietilamina. Luego, se añadió CTAB a la solución y se mantuvo bajo agitación a una temperatura de 40 °C durante 30 min. Finalmente, se añadió lentamente TEOS y se dejó bajo agitación continua (130 rpm) durante 2 horas a la misma temperatura. El precipitado obtenido se centrifugó a 4500 rpm durante 45 minutos y se lavó con etanol. Las nanopartículas se secaron en una mufla a 200 °C durante 2 horas y se calcinaron a 500 °C durante 5 horas. La composición molar resultante del gel fue 1 TEOS: 0,235 CTAB: 0,086 Dietilamina: 5,932 etanol: 108,87 H₂O.

Funcionalización de materiales base

La funcionalización de los materiales base se realizó mediante el método de impregnación húmeda. Inicialmente, se prepararon soluciones de amina en metanol, se agregó un 15 % y 30 % de amina en peso con respecto a la sílice, dejando en agitación constante durante 20 minutos. Después, se agregó una cantidad de material base a la solución de amina en una relación sólido-líquido de 1:10 (mg sólido/mL solución), y se mantuvo bajo agitación constante durante aproximadamente 8 horas. Las mezclas se secaron en una estufa a 50 °C durante 10 horas a presión atmosférica. Los materiales se denominaron WXY, donde W es el material base (A o S), X la amina (E o D) y Y la carga de amina impregnada (15 % o 30 %) en el adsorbente.

Métodos de caracterización

Los adsorbentes bases (S, A) y sus respectivas funcionalizaciones fueron caracterizados a través de diferentes técnicas de análisis fisicoquímico. El tamaño y la morfología de las nanopartículas se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La estabilidad térmica de los materiales y la cantidad aproximada de amina impregnada se verificó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza (TA Instrument, Inc., New Castle) en la que se depositaron 5 mg de muestra y se sometieron a una rampa de calentamiento desde 30 °C hasta 500 °C, a una tasa de 20 °Cmin⁻¹; la pérdida de peso se fue censando paralelamente. Los grupos funcionales presentes en la superficie se determinaron con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) mediante un espectrómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, Japón); en la preparación de la muestra se maceró con bromuro de potasio en relación 30:70 p/p y se

dispusieron aproximadamente 5 mg de la mezcla en el equipo. El espectro se tomó en un rango entre 600 y 4500 cm⁻¹. El área superficial S_{BET} se obtuvo a través de fisisorción de nitrógeno a -196 °C usando un analizador Gemini VII 2930 de Micrometrics.

Adsorción de CO₂

Los ensayos de adsorción se realizaron usando una termobalanza Q50 de TA Instruments. Nitrógeno (grado prepurificado, Cryogas, 99,995 %) se empleó como pretratamiento y dióxido de carbono (grado prepurificado, Praxair, 99,995 %) para los estudios de adsorción. Se cargaron muestras de aproximadamente 3,5 mg en un crisol de platino de 50 µL y se pretrataron durante 30 minutos a 50 °C bajo N₂ a un caudal de 60 mLmin⁻¹, con el fin de eliminar impurezas del material. Las muestras se enfriaron a 30 °C para las pruebas de adsorción y se expusieron a una corriente de 60 mLmin⁻¹ de CO₂ a una presión de 20 psi durante 180 minutos que fue suficiente para alcanzar el equilibrio. La capacidad de adsorción se calculó en función del aumento de masa observada hasta alcanzar el equilibrio o la saturación del adsorbente. Para las pruebas de adsorción en condiciones húmedas, la corriente de CO₂ se hizo pasar a través de un burbujeador antes de ingresarla al horno de la termobalanza. Estas pruebas se realizaron solo con los adsorbentes que presentaron mayor capacidad de adsorción de cada material base.

Resultados y discusión

Área superficial y tamaño de partícula

Las áreas superficiales S_{BET} obtenidas por fisisorción con N₂ se muestran en la tabla 1. Los materiales base A y S exhibieron áreas de 380 y 208,4 m²g⁻¹, respectivamente. Al modificarse con D y E, se produjo una disminución en las áreas, existiendo una relación directa entre la carga de amina y la reducción del área superficial, lo que sugiere que las aminas se introdujeron en parte del espacio poroso y superficie del portador. El tamaño de partícula obtenido de S fue de aproximadamente 85 nm. Se aprecian macroporos interparticulares que se relacionan con una separación controlada de fases y una cinética de gelificación, mientras que los mesoporos intraparticulares se asocian al vacío existente entre las nanopartículas de sílice [25]. El tamaño de las partículas de sílice Aerosil 380 no se determinó por TEM; sin embargo, su tamaño es de 7 nm [26].

Tabla 1. Área superficial de las nanopartículas de sílice base y modificadas.

	Material									
	A	AE15	AE30	AD15	AD30	S	SE15	SE30	SD15	SD30
Área superficial S_{BET} (m^2g^{-1})	380	267	134,4	225,1	172,1	208,4	146,43	73,71	123,45	94,38

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros FT-IR de los adsorbentes A, S y sus modificaciones se muestran en las figuras 2 y 3. Para las nanopartículas de sílice se evidencian varias longitudes de onda representativas, una banda ancha alrededor de 3500 y a 1645 cm^{-1} que se atribuye al enlace de los grupos silanol unidos a hidrógeno (Si-OH) [27], y grupos hidroxilo libres (-OH) del agua adsorbida en la superficie [28]; los picos a 1111 y 812 cm^{-1} se pueden asignar al enlace Si-O-Si [16], sin embargo, para el material S esta flexión también puede relacionarse al ion silicato (SiO_4^{4-}) derivado de la presencia de TEOS en el

proceso de síntesis [29]. Cuando se modificó la superficie con E, se encontraron dos bandas a 1564 y 1480 cm^{-1} que se atribuyen a grupos de aminas primarias (-NH₂) [30]. En el caso de D, presentó un pico emergente a 1645 cm^{-1} , que se asigna a la flexión de la amina secundaria (-N(R)H) [16], y dos bandas a 2845 y 2960 cm^{-1} , que representan los grupos metileno CH₂ de las cadenas [28]. Las bandas de adsorción de los grupos funcionales de los materiales base se debilitaron notablemente; estos cambios en la superficie pueden generarse cuando los grupos de silanol reaccionan durante la etapa de condensación.

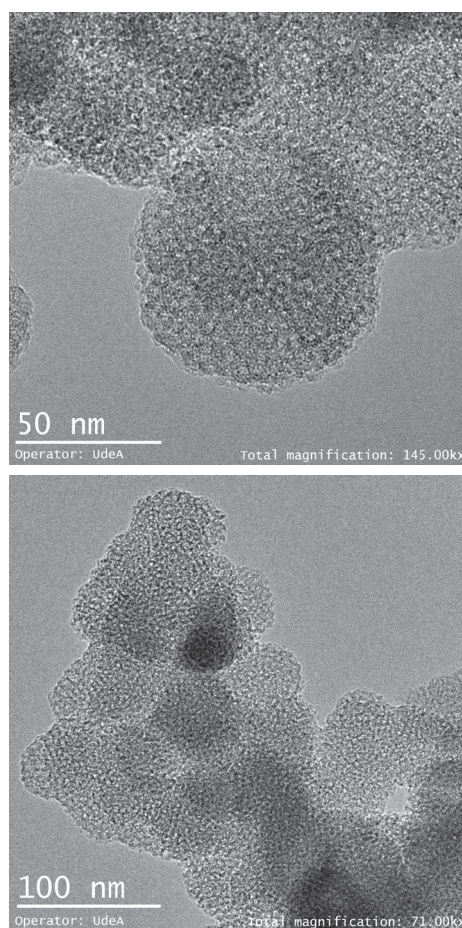


Figura 1. Imágenes TEM de las nanopartículas sintetizadas

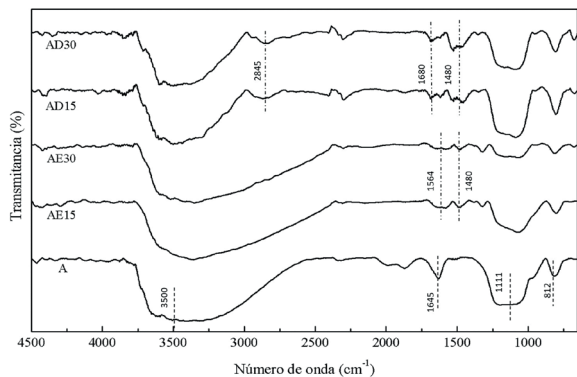


Figura 2. Espectros FT-IR de sílice Aerosil 380 y funcionalizadas al 15 y 30 %p con dietanolamina y etilendiamina.

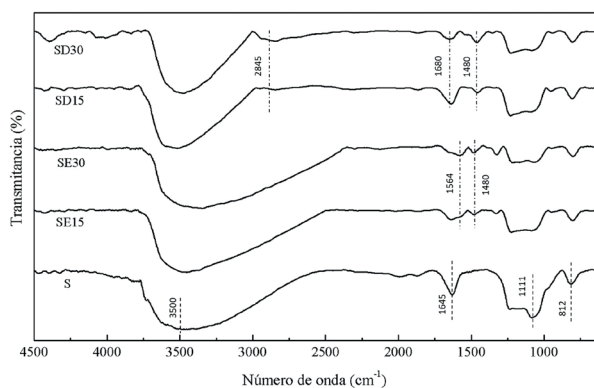


Figura 3. Espectros FT-IR de sílice sintetizada y funcionalizadas al 15 y 30 %p con dietanolamina y etilendiamina.

Termogravimetría

Las figuras 4a y 4b representan los perfiles termogravimétricos de los adsorbentes bases y modificados. Los materiales A y S presentaron una etapa de pérdida de peso aproximada del 2 % en los primeros 100 °C, lo que se atribuye a la humedad adsorbida; después de 100 °C no se evidenciaron pérdidas de peso importantes. Los adsorbentes modificados con E y D presentaron una primera disminución de peso relacionada con la liberación de agua, solvente residual (metanol) y CO₂ previamente adsorbidos. Las muestras impregnadas con E presentan pérdidas de peso importantes entre 60 y 250 °C debido a la volatilización y descomposición de la amina, y se observó que la temperatura de mayor pérdida ocurrió aproximadamente a los 80 °C. Para el caso de las muestras modificadas con D, las reducciones de peso se dan entre 80 y 450 °C, se atribuyeron al desprendimiento y descomposición de la amina adherida a la superficie, a la

temperatura cercana a 150 °C se observó la mayor pérdida de peso. Los perfiles mostraron que las muestras impregnadas con etilendiamina son menos estables, ya que la amina presenta un punto de ebullición menor que la dietanolamina, por lo que se puede volatilizar y degradar a una menor temperatura. Para determinar la cantidad estimada de carga de amina, se excluyó la masa perdida en los materiales base (A, S) y se encontró que las cantidades impregnadas estuvieron cerca de los valores establecidos.

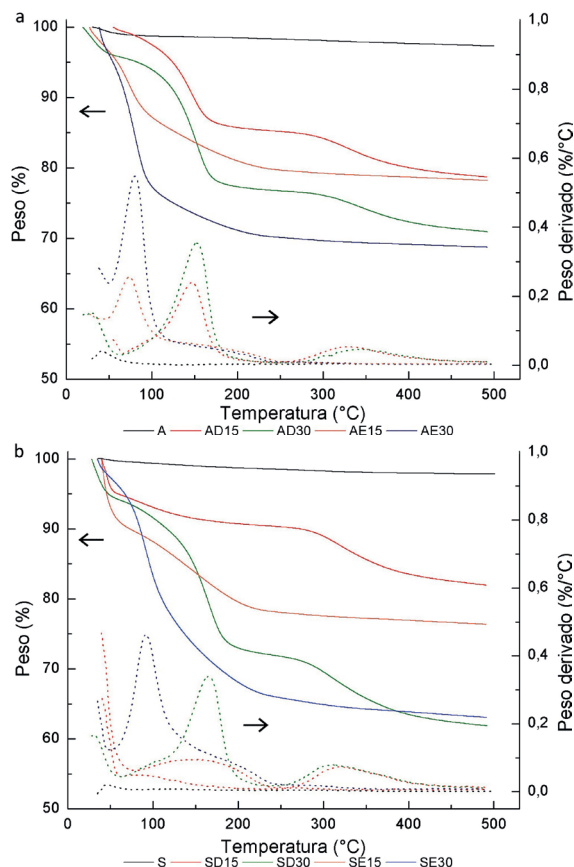


Figura 4. Análisis termogravimétrico de nanopartículas de sílice a) Aerosil 380 y b) sintetizadas modificadas con 15 y 30 %p de dietanolamina y etilendiamina.

Adsorción de CO₂

Para evaluar el potencial de las nanopartículas de sílice funcionalizadas con aminas mediante el método de impregnación húmeda, se realizaron pruebas de adsorción de CO₂ a 30 °C, temperatura del biogás que se genera en BDG. Las curvas de adsorción de los materiales (figuras 5 y 6) muestran la cinética de adsorción de CO₂ en función de la variación del tiempo. Las muestras impregnadas con D al 30 % en peso (AD30 y SD30) mostraron la mayor

capacidad de adsorción (35,4 y 30,94 mgCO₂g⁻¹, respectivamente) comparadas con las demás. Las capacidades de adsorción se presentan en la tabla 2. La baja capacidad de adsorción de los materiales base A y S se debe a la débil fisorción del CO₂ sobre su superficie. Para las nanopartículas de sílice comerciales, cuando se añadió un 15 % de amina, la capacidad de adsorción aumentó 12 veces para la etilendiamina y 10,8 veces para las modificadas con dietanolamina. Esto implica que al aumentar el número de sitios de amina da como resultado una mejor capacidad de adsorción de CO₂ dado que la amina se encuentra bien dispersada en la superficie del material soporte, donde hay una reacción ácido-

base que ocurre entre CO₂ y los núcleos activos de la amina (NH₂, NH, OH). Sin embargo, al aumentar la carga de amina a un 30 %, la capacidad de adsorción solo aumentó 7,4 veces para la funcionalizada con etilendiamina, aproximadamente un 40 % menos de capacidad adsortiva comparada con la AE15, lo que sugiere que una parte de los grupos amino no están disponibles debido a la aglomeración de partículas; esto condujo a una mayor dificultad de difusión del CO₂ en los grupos amino internos, de lo cual se obtuvo una disminución en la eficiencia del material. Los resultados tienen la misma tendencia cuando las bases son las nanopartículas sintetizadas.

Tabla 2. Capacidades de adsorción de CO₂ de los materiales

Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	Material									
	A	AE15	AE30	AD15	AD30	S	SE15	SE30	SD15	SD30
	2,05	25,08	15,41	22,08	35,4	5,45	18,4	7,51	11,03	30,94

Apesar de que el área superficial se redujo después de la modificación, la presencia de aminas en los materiales base generó un aumento en la adsorción de CO₂; esta interacción se atribuye a la formación de carbamatos de amonio en la superficie [31], aunque para los adsorbentes AE30 y SE30, una carga de amina del 30 % parece excesiva y pudo

tapar poros internos, reduciendo el área superficial y el efecto de la amina en la adsorción. Esto no ocurrió con las muestras AD30 y SD30, ya que la reducción del espacio poroso se compensa con una alta interacción de la dietanolamina con CO₂ al tener tres núcleos activos, específicamente dos grupos hidroxilo y un grupo amino.

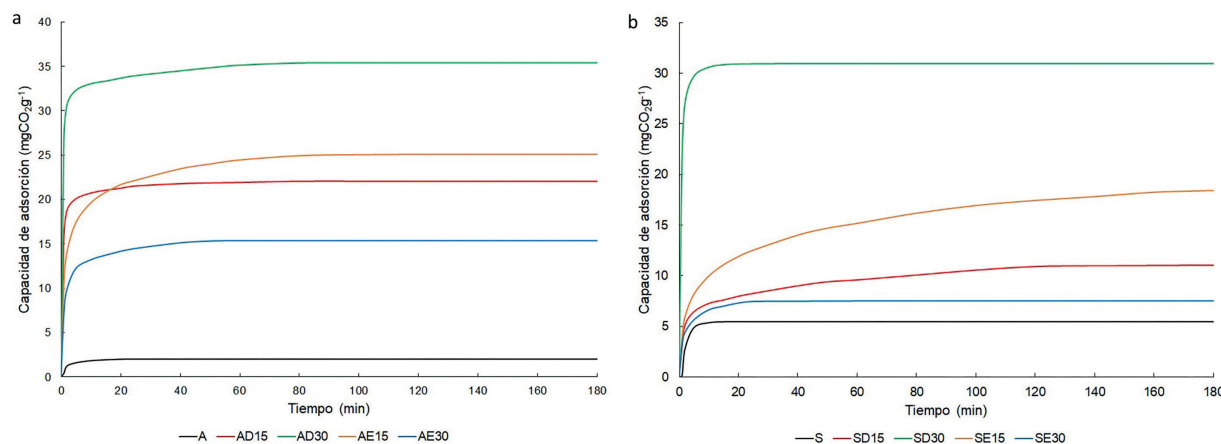


Figura 5. Cinéticas de adsorción de de CO₂ sobre las nanopartículas de sílice a) Aerosil 380 y b) sintetizadas

Las capacidades de adsorción de CO₂ en condiciones húmedas se muestran en la figura

6. Estas pruebas se realizaron con los materiales impregnados con dietanolamina al 30 %.

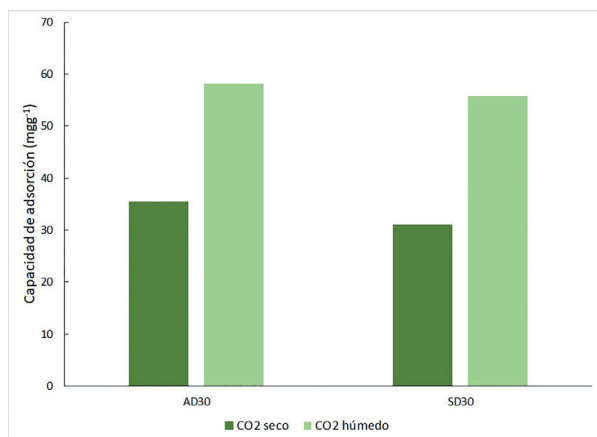
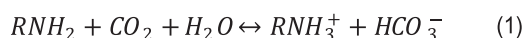


Figura 6. Capacidades de adsorción de CO₂ en condiciones húmedas.

La capacidad adsorptiva aumenta debido a que también se está adsorbiendo agua en el espacio poroso y en la superficie del material donde existe una reacción adicional:



La naturaleza del carbamato formado permite que la reacción sea térmicamente reversible, facilitando así el proceso de regeneración del adsorbente [32].

Conclusiones

Dentro del rango de trabajo estudiado se desarrollaron nanopartículas de sílice modificadas con aminas para la adsorción de CO₂ utilizando el método de impregnación húmeda. La capacidad de captura de CO₂ de los adsorbentes se evaluó en condiciones de temperatura y presión de un BDG, y se estudió el efecto del tipo de sílice soporte, la clase de amina y el nivel de carga. Las pruebas de caracterización TGA, FTIR y fisisorción con N₂ confirmaron que las aminas se habían impregnado con éxito en los soportes de sílice. Los resultados mostraron que la presencia de E y D en los materiales base aumenta la capacidad de adsorción de CO₂, como consecuencia de la reacción ácido-base del adsorbato con los grupos amino. Los materiales modificados de A presentaron rendimientos superiores en comparación a los obtenidos con S, debido a que tienen una mayor área superficial, lo cual permite más sitios activos para la interacción con las aminas; sin embargo, para AE30 y SE30, la carga de amina

en la superficie del material no condujo a una mayor capacidad de adsorción a causa del efecto combinado de la reducción del área superficial y la interacción de la etilendiamina con CO₂. Se obtuvieron las mayores capacidades de adsorción a 30 °C y 20 psi para los materiales AD30 y SD30, con 35,4 y 30,94 mgCO₂g⁻¹ respectivamente, para un caudal de 60 mLmin⁻¹ de CO₂ puro; a pesar del alto nivel de carga, la naturaleza química de la amina presentó un efecto sinérgico en la reacción con la superficie del soporte y la captura del adsorbato. Los resultados mostraron que estos adsorbentes son materiales que pueden remover el CO₂ anhidro y en condiciones húmedas de una corriente de biogás, y tienen un amplio potencial para su uso en sistemas de purificación aplicados a biodigestores domésticos y de bajo costo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi de la Universidad Nacional de Colombia y al Grupo de Investigación INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo logístico y financiero.

Referencias bibliográficas

- [1] Maile OI, Tesfagiorgis H, Muzenda E. The potency of monoethanolamine in biogas purification and upgrading. *South African J. Chem. Eng.* 2017;24:122-27.
- [2] Navarro-Puyelo A, Reyero I, Moral A, Bimbela F, Gandía LM. Rutas y retos para la valorización de biogás. *Av. Investig. en Ing.* 2017;14(1):211-24.
- [3] Panuena M, Pascualino J. Potencial de Uso de Biogás en Colombia. *Teknos.* 2014;14(2):27-33.
- [4] Rasi S, Veijanen A, Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy.* 2007;32(8):1375-80.
- [5] Awe OW, Zhao Y, Nzihou A, Minh DP, Lyczko N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization.* 2017;8(2):267-83.
- [6] Angelidaki I, Treu L, Tsapekos P, Luo G, Campanaro S, Wenzel H, Kougias PG. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives *Biotechnol.* 2018;36(2):452-66.
- [7] Bharathiraja B, Sudharsana T, Jayamuthunagai J, Praveenkumar R, Chozhavendhan S,

- Lyyappan J. Biogas production – A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energy Rev. Eng.* 2018;90(C):570-82.
- [8] Zanganeh KE, Shafeen A, Salvador C. CO₂ Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit. *Energy Procedia.* 2009;1(1):247-52.
- [9] Knapik E, Kosowski P, Stopa J. Cryogenic liquefaction and separation of CO₂ using nitrogen removal unit cold energy. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018;131:66-79.
- [10] Chue KT, Kim JM, Yoo YJ, Cho SH, Yang RT. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995;34(2):591-98.
- [11] Ko D, Siriwardane R, Biegler LT. Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO₂ sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003;42(2):339-48.
- [12] Brunetti A, Scura F, Barbieri G, Drioli E. Membrane technologies for CO₂ separation. *J Memb Sci.* 2010;359(1-2):115-25.
- [13] Deng L, Hägg MB. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. *Int J Greenh Gas Control.* 2010; 4(4):638-46.
- [14] Abdeen FRH, Mel M, Jami MS, Ihsan SI, Ismail AF. A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. *Chinese J Chem Eng.* 2016;24(6):693-702.
- [15] Maile OI, Muzenda E, Tesfagiorgis H. Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. *Procedia Manuf.* 2017;7:639-46.
- [16] Yoosuk B, Wongsanga T, Prasassarakich P. CO₂ and H₂S binary sorption on polyamine modified fumed silica. *Fuel.* 2016;168:47-53.
- [17] Meth S, Goepfert A, Prakash GKS, Olah GA. Silica nanoparticles as supports for regenerable CO₂ sorbents. *Energy and Fuels.* 2012;26(5):3082-90.
- [18] Goepfert A, Czaun M, May RB, Prakash GKS, Olah GA, Narayanan SR. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent. *J Am Chem Soc.* 2011;133(50):20164-67.
- [19] Belmabkhout Y, Sayari A. Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO₂ adsorption over a wide range of conditions. *Adsorption.* 2009;15(3):318-28.
- [20] Liu X, Zhou L, Fu X, Sun Y, Su W, Zhou Y. Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chem Eng Sci.* 2007;62(4):1101-10.
- [21] Chatti R, Bansawal AK, Thote JA, Kumar V, Jadhav P, Lokhande SK, *et al.* Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009;121(1-3):84-89.
- [22] Hakim A, Abu Tahari MN, Sharifah Marliza T, Wan Isahak WNR, Rahimi Yusop M, Mohamed Hisham MW. Study of CO₂ adsorption and desorption on activated carbon supported iron oxide by temperature programmed desorption. *J Teknol.* 2015;77(33):75-84.
- [23] Vivo-Vilches JF, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ, Carrasco-Marín F, Regufe MJ, Ribeiro AM, *et al.* Resorcinol-formaldehyde carbon xerogel as selective adsorbent of carbon dioxide present on biogas. *Adsorption.* 2018;24(2):169-77.
- [24] Yue MB, Sun LB, Cao Y, Wang Y, Wang ZJ, Zhu JH. Efficient CO₂ capturer derived from As-synthesized MCM-41 modified with amine. *Chem - A Eur J.* 2008;14(11):3442-51.
- [25] Chen Q, Fan F, Long D, Liu X, Liang X, Qiao W, *et al.* Poly(ethyleneimine)-loaded silica monolith with a hierarchical pore structure for H₂S adsorptive removal. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49(22):11408-414.
- [26] Wang L, De Cui F, Sunada H. Preparation and evaluation of solid dispersions of nitrendipine prepared with fine silica particles using the melt-mixing method. *Chem Pharm Bull.* 2006;54(1):37-43.
- [27] Jaiboon V, Yoosuk B, Prasassarakich P. Amine modified silica xerogel for H₂S removal at low temperature. *Fuel Process Technol [Internet].* 2014;128:276-82.
- [28] Zheng F, Tran DN, Busche BJ, Fryxell GE, Addleman RS, Zemanian TS, *et al.* Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbent. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44(9):3099-105.
- [29] Betancur S. Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos (tesis de maestría). Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2015.
- [30] Zhao P, Zhang G, Sun Y, Xu Y. CO₂ Adsorption Behavior and Kinetics on Amine-Functionalized Composites Silica with Trimodal Nanoporous Structure. *Energy and*

Fuels. 2017;31(11):12508–20.

- [31] Kamarudin KSN, Alias N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. Fuel Processing Technology. 2013;106:332–37.
- [32] Ünveren EE, Monkul BÖ, Sariođlan Ş, Karademir N, Alper E. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. 2017;3(1):37–50.