

# Nuevos materiales de carbón para la captura de CO<sub>2</sub>

## Novel carbon materials for CO<sub>2</sub> capture

J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante (Spain).

Email autor correspondencia: joaquin.silvestre@ua.es

### Abstract

The design of porous materials with improved properties in the selective capture of CO<sub>2</sub> is a challenging task in environmental chemistry. Among the different porous solids, carbon materials are proposed as promising candidates both in terms of adsorption capacity and selectivity towards CO<sub>2</sub> against other molecules of similar molecular dimensions. Both the porous structure and the surface chemistry are critical factors defining the adsorption/separation properties. The presence of a well-defined and highly developed porous structure, mainly in the microporous range, together with the presence of surface groups with basic character (nitrogen groups) allow the development of carbon materials with promising properties in the aforementioned application.

### Resumen

El diseño de materiales porosos adecuados para la captura selectiva de CO<sub>2</sub> es uno de los retos más importantes en química medioambiental. De los diferentes materiales adsorbentes disponibles, los materiales de carbón muestran buenos resultados tanto en términos de capacidad de adsorción como selectividad hacia la adsorción preferencial de CO<sub>2</sub> frente a moléculas de dimensiones similares. Tanto la estructura porosa como la química superficial son factores clave a la hora de definir las propiedades de adsorción/separación de estos materiales. La presencia de una estructura porosa bien definida y bien desarrollada, principalmente microporosa, así como la presencia de grupos superficiales con carácter básico (grupos nitrogenados) permite obtener materiales de carbón con propiedades muy prometedoras para esta aplicación.

### 1. Introducción

El creciente uso de combustibles fósiles está provocando un incremento imparable en las emisiones de gases de efecto invernadero. De todos los gases emitidos el CO<sub>2</sub> es claramente el más problemático, no tanto por su poder de calentamiento (el metano tiene una capacidad 21 veces mayor que el dióxido de carbono), sino por la gran cantidad de emisiones que se producen diariamente en todo el planeta.

La tecnología actual para eliminar una molécula ácida como el CO<sub>2</sub> está basada en el uso de solventes líquidos con fuerte carácter básico (ej. aminas). Estos solventes son capaces de eliminar el CO<sub>2</sub> mediante burbujeo a través de procesos de absorción (procesos ácido-base). Sin embargo, esta tecnología tiene importantes limitaciones principalmente asociadas con la subsiguiente regeneración del solvente, así como problemas de corrosión debido al fuerte carácter básico de los mismos. Otras tecnologías en uso para la separación y captura de CO<sub>2</sub> son la destilación criogénica, el uso de membranas, la absorción mediante líquidos iónicos y la adsorción mediante sólidos porosos [1]. De todas estas tecnologías la adsorción/captura de CO<sub>2</sub> mediante procesos de vaivén de presión (PSA; adsorción por vaivén de presión), temperatura (TSA;

adsorción por vaivén de temperatura) ó vacío (VSA; adsorción por vaivén al vacío) utilizando sólidos porosos se está convirtiendo en una de las alternativas más prometedoras. Entre los materiales estudiados recientemente cabe destacar las zeolitas, los materiales de carbón (carbones activados y tamices moleculares de carbón), carbonatos de metales alcalinos, materiales MOF y COF, etc. [2-11]. En cualquier caso, un material adecuado para la separación y captura de CO<sub>2</sub> debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una estructura porosa adecuada capaz de discriminar el CO<sub>2</sub> frente a moléculas con dimensiones similares (ej. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>,...), y una adecuada regeneración. Teniendo en cuenta estos requerimientos, los materiales de carbón presentan ciertas ventajas respecto al resto de materiales mencionados anteriormente tales como bajo coste, elevada estabilidad frente a ácidos y bases, elevada hidrofobicidad, fácil regeneración, y lo más importante, la posibilidad de diseñar su estructura porosa y la química superficial para optimizar su comportamiento en una aplicación concreta.

Teniendo en cuenta las innumerables ventajas de los materiales de carbón, en este manuscrito se revisarán los últimos avances acaecidos en el diseño y aplicación de estos materiales para la captura selectiva de CO<sub>2</sub>, haciendo especial hincapié en el efecto de la estructura porosa y la química superficial [12].

### 2. Materiales de carbón como adsorbentes para CO<sub>2</sub>

#### 2.1. Efecto de la química superficial

Las propiedades de adsorción de los carbones activados no solamente vienen definidas por la estructura porosa sino también por la química superficial. La presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (oxígeno, nitrógeno, azufre,...) permite modificar las propiedades de acidez ó basicidad del mismo. En este sentido, estudios recientes han demostrado que la incorporación de grupos funcionales basados en nitrógeno permite incrementar la capacidad de adsorción de los materiales de carbón frente a moléculas con cierto carácter ácido, como es el CO<sub>2</sub>.

La incorporación de estos grupos nitrogenados se puede realizar siguiendo varias aproximaciones:

i) mediante la selección de un precursor adecuado rico en nitrógeno, ii) mediante reacción del material de carbón sintetizado con compuestos nitrogenados (ej. amoniaco) a elevada temperatura ó iii) mediante la impregnación del material de carbón sintetizado con moléculas básicas (ej. aminas, iminas ó amidas). A continuación se resumirán los resultados más significativos obtenidos con cada una de estas aproximaciones.

El uso de precursores ricos en nitrógeno (ej. polímeros de urea-formaldehído, melanina-formaldehído, polipirrol ó semillas de soja) ha sido propuesto en la literatura como una excelente aproximación para preparar materiales de carbón con excelentes propiedades en la adsorción de CO<sub>2</sub>

(hasta un 18,9% en peso de CO<sub>2</sub> a 25°C y 1 atm) [11, 13, 14]. De igual forma, la policondensación de solventes eutécticos (líquidos iónicos) ó resorcinol (en este caso utilizando un copolímero como agente director de la estructura) también ha permitido preparar materiales de carbón con buenas propiedades de adsorción (14% en peso a 25°C) [15, 16].

Otra aproximación para modificar la química superficial consiste en la incorporación de funcionalidades básicas mediante reacción a elevada temperatura del carbón sintetizado con moléculas que contienen nitrógeno. Estudios recientes descritos en la literatura muestran que la incorporación de estos grupos permite incrementar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (hasta alcanzar un 9,6% en peso), de tal forma que la cantidad adsorbida no dependen tanto de la cantidad sino de la naturaleza de los grupos funcionales incorporados [7, 17]. Por otro lado, la naturaleza de estos últimos viene definida tanto por la temperatura del tratamiento térmico utilizado como la naturaleza del material de carbón empleado [18].

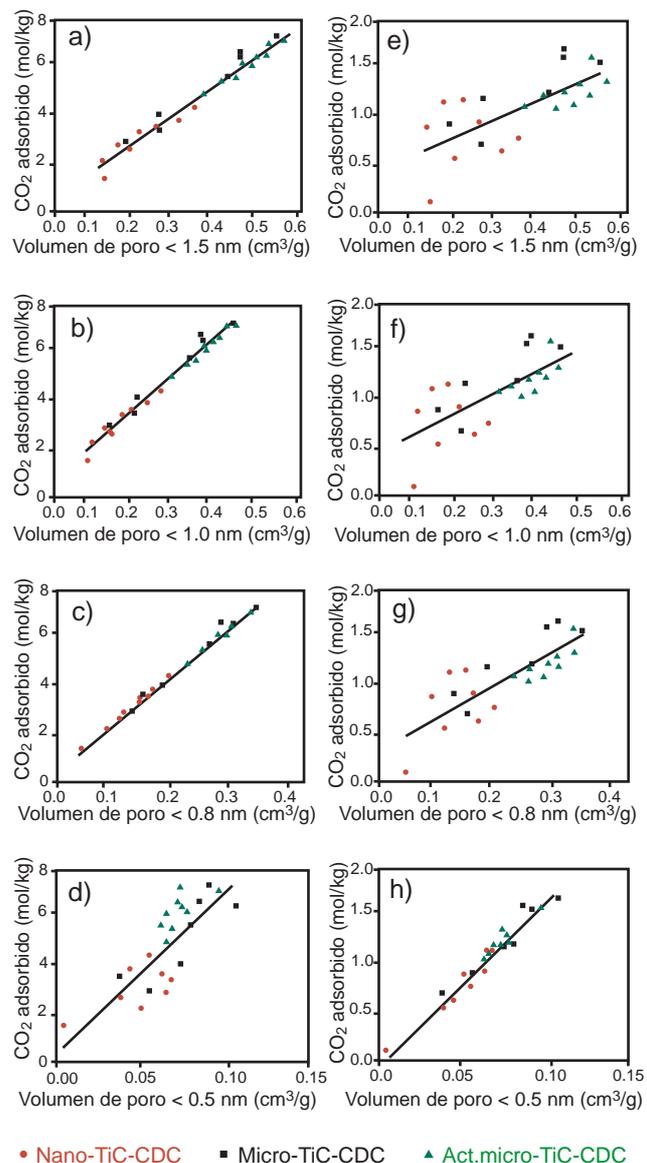
Una última aproximación para modificar la química superficial consiste en la impregnación del material de carbón con moléculas básicas (ej. aminas, iminas y amidas). En este sentido, la impregnación de materiales de carbón, obtenidos a partir de cenizas volantes, con aminas e iminas ha permitido mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> hasta un 6,8% en peso a 30°C [6, 19, 20]. Este incremento ha sido atribuido a la formación de especies carbamato-amina durante el proceso de adsorción. Resulta interesante destacar que, a diferencia de las muestras anteriores donde la capacidad de adsorción disminuía con la temperatura (como corresponde a un proceso de adsorción exotérmico), en estos materiales impregnados la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura del proceso, hecho que permite postular estos materiales impregnados como excelentes candidatos para la eliminación de CO<sub>2</sub> en gases de chimenea (proceso donde la temperatura de adsorción oscila entre 80°C-120°C).

## 2.2. Efecto de la estructura porosa

Como ya ha sido mencionado anteriormente, una segunda posibilidad para mejorar las propiedades adsorbentes de los carbones activos consiste en diseñar y modelar la estructura porosa para obtener un tamaño de poro óptimo para una aplicación concreta [21]. Aunque mucho más compleja, esta aproximación presenta muchas ventajas frente a las aproximaciones tratadas en el apartado anterior como es la ausencia de procesos secundarios de síntesis, necesarios para modificar la química superficial, así como la ausencia de solventes básicos siempre difíciles de manejar. En este sentido, el CO<sub>2</sub> es una molécula con un diámetro cinético de 0,33 nm que debe ser separada de moléculas con dimensiones similares también presentes en efluentes reales como metano (0,39 nm), nitrógeno (0,36 nm), etc.. Por tanto, mientras que un carbón con elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> requiere de una estructura microporosa bien desarrollada, la necesidad de separar CO<sub>2</sub> (adsorción selectiva) obliga adicionalmente a diseñar materiales con microporos altamente desarrollados y, a su vez, con dimensiones bien definidas, cercanas a 0,35-0,4 nm, es decir, tamices moleculares de carbón.

Estudios descritos en la literatura utilizando antracitas han permitido demostrar que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en estos materiales no se correlaciona

ni con el área superficial aparente ( $S_{BET}$ ), ni con el volumen total de microporos, observación que confirma la necesidad de un tamaño de poro específico para obtener un óptimo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> [22]. Un análisis mucho más exhaustivo realizado por Presser y colaboradores empleando TiC-CDC (carbones derivados de carburo de titanio) demuestra que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a presión atmosférica (1 atm) presenta una mejor correlación con el volumen de poros menores de 0,8 nm (ver Figura 1c), mientras que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a presión sub-atmosférica (0,1 atm) se correlaciona mejor con el volumen de poros menores de 0,5 nm (ver Figura 1h) [23].



**Figura 1.** Correlación entre la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida a 0°C y 1,0 bar (a-d) y 0,1 bar (e-h), y el volumen de poros < 0,5 nm, < 0,8 nm, < 1,0 nm y < 1,5 nm para diferentes TiC-CDC [23].

**Figure 1.** Correlation between the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed at 0°C and 1.0 bar (a-d) and 0.1 bar (e-h), and the volume of pores < 0.5 nm, < 0.8 nm, < 1.0 nm and < 1.5 nm for different TiC-CDC [23].

Por consiguiente, queda patente que poros de pequeñas dimensiones (< 0,5 nm) ejercen un papel fundamental en la adsorción de CO<sub>2</sub> a presiones por debajo de presión atmosférica, mientras que los microporos más grandes (< 0,8 nm) resultan

fundamentales para procesos de adsorción a presión atmosférica y temperatura ambiente. Como ya ha sido mencionado anteriormente, esta observación obliga a adquirir un compromiso, como se verá en la próxima sección, entre el diseño de poros cercanos a 0,8 nm, necesarios para alcanzar un óptimo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, y la necesidad de poros más estrechos capaces de adsorber de forma selectiva el CO<sub>2</sub>.

### 2.3. Adsorbentes selectivos a CO<sub>2</sub>

Como ya ha sido descrito anteriormente, un adsorbente óptimo para una aplicación práctica debe poseer una elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, así como una elevada cinética de adsorción y una elevada selectividad a CO<sub>2</sub>. Las dos aproximaciones más utilizadas para incrementar la selectividad a CO<sub>2</sub> son (i) el diseño de la estructura porosa para conseguir un tamaño de poro adecuado (desarrollo de tamices moleculares de carbón) y/o (ii) la modificación de la química superficial de tal forma que se establezcan interacciones de tipo específico entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del carbón.

Estudios previos descritos en la literatura han demostrado que microporos con tamaño de entrada alrededor de 0,8 nm son los principales responsables de la adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (ver Figura 1) [23]. Por otro lado, un tamiz molecular de carbón selectivo a CO<sub>2</sub> debe tener un tamaño de poro no superior a 0,4-0,45 nm, de tal forma que moléculas con dimensiones similares puedan ser discriminadas en base a su tamaño y/o cinética de adsorción. Por lo tanto, un adsorbente adecuado para la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> precisa de un adecuado diseño durante el proceso de preparación, es decir, un compromiso entre una elevada capacidad de adsorción (un máximo empaquetamiento del CO<sub>2</sub>) y una elevada selectividad.

Estudios recientes de Wahby y colaboradores han demostrado que monolitos de carbón preparados a partir de brea de mesofase y KOH como agente de activación son capaces de satisfacer los requerimientos enumerados anteriormente [8]. Estos tamices moleculares de carbón presentan una elevada superficie aparente (superior a 2500 m<sup>2</sup>/g), una microporosidad estrecha muy desarrollada ( $V_n > 1$  cm<sup>3</sup>/g), así como microporos con tamaño de entrada inferior a 0,5 nm (medido con calorimetría de inmersión utilizando moléculas de diferentes dimensiones). Estos tamices moleculares de carbón presentan una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>

superior al 20% en peso a 25°C y presión atmosférica, una elevada cinética de adsorción y, como se puede observar en la Figura 2, una elevada selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ( $\infty$ ) y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (~14).

Un comportamiento similar en términos de capacidad de adsorción y selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (~5,4) ha sido descrito en la literatura para carbones activados preparados a partir de serrín y utilizando KOH como agente de activación [10].

Como ya ha sido mencionado anteriormente, una segunda aproximación para incrementar la selectividad de un material de carbón hacia la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> consiste en la incorporación de grupos superficiales capaces de interactuar de forma selectiva con esta molécula. Siguiendo esta aproximación se han obtenido carbones poliméricos modificados con grupos nitrogenados en superficie con elevados valores de selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [11, 15, 16, 24]. Los excelentes resultados obtenidos con estos materiales en términos de capacidad y selectividad a CO<sub>2</sub> se atribuyen a la presencia de una estructura porosa adecuada (microporos estrechos), así como la presencia de grupos superficiales que incrementan el grado de interacción entre la molécula de CO<sub>2</sub> y la superficie del carbón (calor isostérico de adsorción alrededor de 31,5-32,0 kJ/mol) [11, 15].

### 2.4. Adsorción de CO<sub>2</sub> a elevada presión

La mayoría de los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> descritos en las secciones anteriores evalúan la capacidad de adsorción de los materiales de carbón a presión atmosférica. Sin embargo, para ciertas aplicaciones (ej. sistemas de adsorción por variación de presión-PSA) es importante conocer el comportamiento de un determinado adsorbente a elevada presión. En este sentido, estudios recientes con materiales MOF han demostrado que estos materiales híbridos presentan una elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a elevadas presiones. En concreto, los materiales MOF-177 y MOF-200 llegan a alcanzar cantidades adsorbidas de ~250% en peso a presiones de 55 bar [25]. A pesar del excelente comportamiento de estos materiales MOFs a elevada presión, estos sistemas presentan ciertos inconvenientes, como baja estabilidad estructural a elevada presión y baja capacidad de adsorción a presión atmosférica (isotermas tipo S), es decir, baja capacidad de trabajo.

Como demuestra la Figura 1, el diseño de un material adsorbente para la captura de CO<sub>2</sub> en términos de

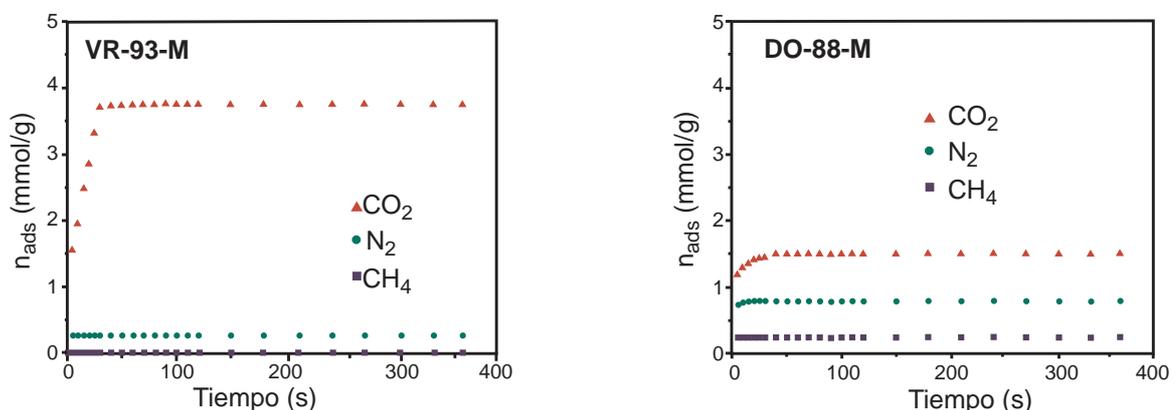


Figura 2. Cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 25°C en dos tamices moleculares de carbón (VR-93 y DO-88) en forma de monolito, obtenidos a partir de brea de mesofase [8].

Figure 2. Adsorption kinetics for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at 25°C using two different carbon molecular sieve (VR-93 and DO-88) in monolith shape, prepared from petroleum pitch [8].

porosidad (tamaño de poro) está en función de la presión final requerida. Mientras que a presión atmosférica los microporos menores de 0,8 nm juegan un papel importante en el proceso de adsorción, a presión sub-atmosférica son los poros de 0,5 nm los determinantes. Por lo tanto, el desarrollo de un material de carbón con elevada capacidad de trabajo (elevada capacidad de adsorción a baja y alta presión, y elevada diferencia entre esas cantidades adsorbidas) implica el desarrollo de materiales con microporos estrechos, microporos anchos y, posiblemente, algo de mesoporosidad estrecha.

A pesar de que el número de trabajos que analizan el comportamiento del carbón activado a elevada presión es escaso, estudios recientes de Silvestre-Albero y colaboradores han demostrado que la adecuada elección del precursor de carbón (brea de petróleo VR), el método de activación (activación química con KOH) y las condiciones de activación permite preparar tamices moleculares de carbón, tanto en forma de polvo como monolito, con una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 50 bar superior a 200% en peso, un valor muy próximo al observado con los materiales MOF anteriormente citados (ver Figura 3a) [9]. Por lo tanto, a pesar del adecuado diseño del material de carbón, estos estudios demuestran que los materiales MOF siguen superando a los materiales de carbón en términos de capacidad de adsorción, al menos en base gravimétrica. Sin embargo, para una aplicación industrial no es tan importante la capacidad de adsorción en base gravimétrica sino la capacidad en base volumétrica, es decir, teniendo en cuenta la densidad del material adsorbente. Como se aprecia en la Figura 3b, la normalización de la capacidad de adsorción, en base volumétrica, para los tamices moleculares de carbón y los mejores MOF descritos en la literatura permite observar que la capacidad de adsorción de los materiales de carbón (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) supera a la exhibida por los materiales MOF, tanto a bajas como a elevadas presiones. Por lo tanto, a pesar de los excelentes resultados descritos en la literatura para los materiales MOF, el adecuado diseño de la estructura del material de carbón permite obtener adsorbentes capaces de competir e incluso superara a los mejores MOFs.

Por último, cabe destacar que el bajo calor de

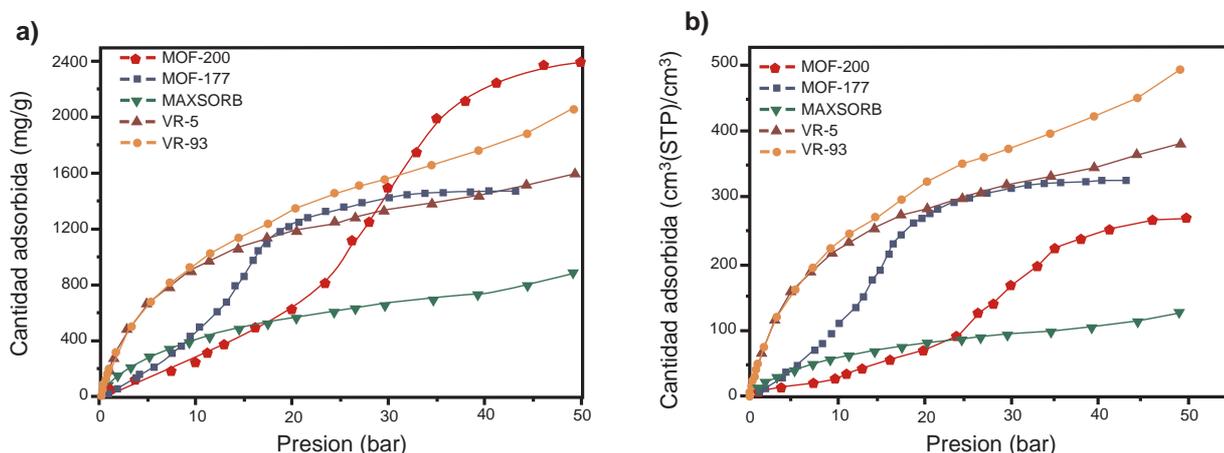
interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de los materiales de carbón (aprox. 20 kJ/mol) permite regenerar completamente estos materiales simplemente por variaciones de presión (ciclos elevada presión-vacío) [9-11].

### 3. Conclusiones

Los resultados descritos en este manuscrito demuestran que los materiales de carbón son excelentes candidatos para la captura de CO<sub>2</sub> tanto a baja como a elevada presión, siempre y cuando se realice un adecuado diseño de la estructura porosa y de la química superficial. Tanto la incorporación de grupos básicos en superficie (grupos nitrogenados) como el desarrollo de microporos de tamaño estrecho permiten obtener materiales de carbón con excelentes propiedades en términos de capacidad de adsorción, selectividad a CO<sub>2</sub> y regeneración. Los mejores materiales de carbón sintetizados permiten igualar e incluso superar a los mejores materiales MOF descritos en la literatura.

### Referencias

- 1 D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew Chem Int Ed.* 2010;49:6058-82.
- 2 Siriwardane RV, Shen M-S, Fisher EP, Poston JA. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels.* 2001;15:279-84.
- 3 Llewellyn PL, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon L, et al. High uptake of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir.* 2008;24:7245-50.
- 4 Millward AR, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J Am Chem Soc* 2005;127:17998-9.
- 5 Yazaydin AÖ, Snurr RQ, Park T-H, Koh K, Liu J, LeVan MD, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach. *J Am Chem Soc.* 2009;131:18198-9.



**Figura 3.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25°C en (a) base gravimétrica y (b) volumétrica para diferentes tamices moleculares de carbón. La capacidad de adsorción de dos de los mejores MOF descritos en la literatura (MOF-200 y MOF-177) así como el carbón comercial MAXSORB se han incluido como comparativa [9].

**Figure 3.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 25°C in (a) gravimetric and (b) volumetric basis for different carbon molecular sieves. The adsorption capacity for two of the best MOFs described in the literature (MOF-200 and MOF-177) together with a commercial carbon MAXSORB are included for the sake of comparison [9].

- <sup>6</sup>Maroto-Valer MM, Lu Z, Zhang Y, Tang Z. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*. 2008;28:2320-8.
- <sup>7</sup>Arenillas A, Rubiera F, Parra JB, Ania CO, Pis JJ. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Appl Surf Sci*. 2005;252:619-24.
- <sup>8</sup>Wahby A, Ramos-Fernández JM, Martínez-Escandell M, Sepúlveda-Escribano A, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO<sub>2</sub> adsorption. *ChemSusChem*. 2010;3:974-81.
- <sup>9</sup>Silvestre-Albero J, Wahby A, Sepúlveda-Escribano A, Martínez-Escandell M, Kaneko K, Rodríguez-Reinoso F. Ultrahigh CO<sub>2</sub> adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature. *Chem Commun*. 2011;47:6840-2.
- <sup>10</sup>Sevilla M, Fuertes AB. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:1765-71.
- <sup>11</sup>Sevilla M, Valle-Vigón P, Fuertes AB. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Adv Funct Mater*. 2011;21:2781-7.
- <sup>12</sup>Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. Novel carbon materials for CO<sub>2</sub> adsorption. In: Tascón JMD, ed. *Novel Carbon Adsorbents*: Elsevier Ltd. 2012.
- <sup>13</sup>Thote JA, Iyer KS, Chatti R, Labhsetwar NK, Biniwale RB, Rayalu SS. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*. 2010;48:396-402.
- <sup>14</sup>Drage TC, Arenillas A, Smith KM, Pevida C, Piippo S, Snape CE. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*. 2007;86:22-31.
- <sup>15</sup>Gutiérrez MC, Carriazo D, Ania CO, Parra JB, Ferrer ML, del Monte F. Deep eutectic solvents as both precursors and structure directing agents in the synthesis of nitrogen doped hierarchical carbons highly suitable for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:3535-44.
- <sup>16</sup>Hao G-P, Li W-C, Qian D, Wang G-H, Zhang W-P, Zhang T, et al. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO<sub>2</sub> capture sorbents. *J Am Chem Soc*. 2011;133:11378-88.
- <sup>17</sup>Pevida C, Plaza MG, Arias B, Feroso J, Rubiera F, Pis JJ. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Surf Sci*. 2008;254:7165-72.
- <sup>18</sup>Mangun CL, Benak KR, Economy J, Foster KL. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*. 2001;39:1809-20.
- <sup>19</sup>Gray ML, Soong Y, Champagne KJ, Baltrus J, Stevens RW, Toochinda P, et al. CO<sub>2</sub> capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Separation & Purification Technology*. 2004;35:31-6.
- <sup>20</sup>Arenillas A, Smith KM, Drage TC, Snape CE. CO<sub>2</sub> capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel*. 2005;84:2204-10.
- <sup>21</sup>Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, eds. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier 2006.
- <sup>22</sup>Maroto-Valer MM, Tang Z, Zhang Y. CO<sub>2</sub> capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology*. 2005;86:1487-502.
- <sup>23</sup>Presser V, McDonough J, Yeon S-H, Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:3059-66.
- <sup>24</sup>Valente-Nabais JM, Carrott PJM, Carrott MML, Padre-Eterno AM, Menéndez JA, Dominguez A, et al. New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. *Carbon*. 2006;44:1158-65.
- <sup>25</sup>Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Choi E, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 2010;329:424-8.