
Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química

Diana. P. Vargas¹, L. Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján²

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Avenida Carrera 30 No. 45-03.

Bogotá ²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No. 18 A 10. Bogotá

Adsorption of carbon dioxide at various pressures on activated carbon obtained by chemical activation

Adsorció de diòxid de carboni a diferents pressions sobre carbons activats obtinguts per activació química

Recibido: 1 de abril de 2013; aceptado: 18 de abril de 2013

RESUMEN

Se preparan carbones activados de tipo granular, obtenidos mediante la activación química pericarpio de palma africana, *Elaeis Guineensis*, con soluciones de 32 y 48 % de H_3PO_4 , 32 % de $ZnCl_2$ y 3 % de $CaCl_2$ para obtener diferentes estructuras porosas.

Se estudió la capacidad de adsorción de dióxido de carbono a presiones de saturación a 273 K y presiones hasta 45 bar y a una temperatura de 298 K, en equipos volumétricos de adsorción, con resultados, para las cantidades máximas de adsorción de CO_2 , de 180 mg CO_2 g⁻¹ a 1 bar y 273 K y de 720 mg CO_2 g⁻¹ para 45 bar y 298K.

Se establecieron correlaciones entre las características texturales de los materiales y la capacidad de adsorción de CO_2 , obteniéndose una relación proporcional directa para entre los valores de capacidad de adsorción y de área superficial cuando los carbones activados se someten a presión. Los resultados experimentales indicaron que la capacidad de adsorción de CO_2 incrementa con el área superficial, volumen total de poro y volumen de microporo. Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno con valores entre -45 y -78 Jg⁻¹ y al relacionarlos con la capacidad de adsorción de CO_2 presentan un comportamiento similar al que se observa con respecto al área superficial.

Palabras clave: Adsorción de CO_2 carbones activados granulares, adsorción a alta presión, entalpías de inmersión.

SUMMARY

Activated carbons granular type are prepared, obtained by chemical activation from African palm stones, *Elaeis guineensis*, with 32 and 48% H_3PO_4 , 32% $ZnCl_2$ and 3% $CaCl_2$ solutions for obtain different porous structures.

The carbon dioxide adsorption capacity are studied at saturation pressure at 273 K and pressures up to 45 bar and a temperature of 298 K, in volumetric adsorption

equipment, and the result for the maximum CO_2 capacity adsorption at 273 K and 1 bar is 180 mg CO_2 g⁻¹, and for 45 bar and 298K is 720 mg CO_2 g⁻¹.

Correlations between the textural characteristics of the materials and the CO_2 adsorption capacity are established obtaining a direct proportional relationship to the values of adsorption capacity and surface area when activated carbons are subjected to pressure. The experimental results indicated that CO_2 adsorption capacity increased with the surface area, total pore volume and micropore volume.

The immersion enthalpies of the activated carbons in benzene are determined with values between -45 and -78 Jg⁻¹ and to relate with the CO_2 adsorption capacity exhibit a behavior similar to that observed with respect to the surface area.

Key words: CO_2 adsorption, granular activated carbons, high pressure adsorption, immersion enthalpies.

RESUM

Es preparen carbons activats de tipus granular, obtinguts mitjançant l'activació química del pericarpí de palma africana, *Elaeis guineensis*, amb solucions de 32 i 48% d' H_3PO_4 , 32% de $ZnCl_2$ i 3% de $CaCl_2$ per obtenir diferents estructures poroses.

Es va estudiar la capacitat d'adsorció de diòxid de carboni a pressions de saturació a 273 K i pressions fins a 45 bar i a una temperatura de 298 K, en equips volumètrics d'adsorció, amb resultats, per les quantitats màximes d'adsorció de CO_2 , de 180 mg CO_2 g⁻¹ a 1 bar i 273 K, i de 720 mg CO_2 g⁻¹ per 45 bar i 298K.

Es van establir correlacions entre les característiques texturals dels materials i la capacitat d'adsorció de CO_2 obtenint-se una relació proporcional directa entre als valors de capacitat d'adsorció i d'àrea superficial quan els carbons activats se sotmeten a pressió. Els resultats experimentals van indicar que la capacitat d'adsorció de CO_2 s'incrementa amb l'àrea super-

ficial, volum total de porus i volum de micropors. Es determinen les entalpies d'immersió dels carbons activats en benzè amb valors entre -45 i -78 Jg⁻¹ i, al relacionar-los amb la capacitat d'adsorció de CO₂, presenten un comportament similar al que s'observa respecte a l'àrea superficial.

Paraules clau: Adsorció de CO₂, carbons activats granulars, adsorció a alta pressió, entalpies d'immersió.

INTRODUCCIÓN

Con el propósito de disminuir el impacto en el ambiente ocasionado por las actividades humanas, se ha incrementado de forma considerable el estudio de materiales porosos que se utilizan ampliamente en el campo de la adsorción, debido a que pueden retener contaminantes tanto en aguas como en aire. Por otra parte, son cada vez mayores los esfuerzos encaminados al desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ que permitan mitigar su impacto al ambiente. En tal sentido, el uso de sólidos porosos es una buena alternativa para la adsorción de este gas ^(1,2).

Los procesos de adsorción hacen parte de tecnologías establecidas y en prueba desde hace mucho tiempo. En la actualidad son un campo de investigación interesante, en el que se busca la preparación de materiales adsorbentes cada vez más selectivos y de bajo costo, para aplicaciones específicas ⁽³⁾. Entre la variedad de adsorbentes que se conocen, el carbón activado presenta versatilidad y bajo costo, lo que lo hace especialmente útil para diversas aplicaciones, incluida la captura y/o almacenamiento de CO₂.

La adsorción se considera una de las opciones más atractivas para la captura de CO₂; sin embargo, la captura eficiente de CO₂ basada en la adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no solo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente CO₂ frente a otros gases. El desarrollo de una nueva generación de materiales que puedan adsorber este gas de manera eficiente, sin duda, mejorará su separación de otros adsorbatos (ej. CH₄, N₂, etc.) en aplicaciones industriales ⁽⁴⁾. La captura de CO₂ ha sido probada solo a pequeña escala en plantas piloto de energía, pero aún no se ha implementado en plantas a gran escala. El uso de esta tecnología presenta una serie de inconvenientes cuando se aplica en la captura del gas en el proceso de post-combustión debido a la gran cantidad de gases que son emitidos junto con el CO₂, el espacio, los costos, y la elevada demanda de energía ⁽⁵⁾. Así, el objetivo principal para poder reducir las emisiones de CO₂ a escala industrial es el desarrollo de un medio de captura de bajo costo, elevada selectividad y alta capacidad de adsorción, incluso a temperaturas moderadas. Los materiales porosos, tales como tamices moleculares, zeolitas y carbones activados son materiales adecuados para la captura de CO₂ debido a su estructura porosa altamente desarrollada.

En este estudio se prepararon carbones activados de tipo granular, mediante la activación química de cuesco de palma africana con tres agentes químicos activantes (H₃PO₄, ZnCl₂ y CaCl₂) en solución acuosa, los dos primeros llevan a la producción de carbones activados microporosos y el tercero produce la formación de

estructuras mesoporosas. Se realizó la caracterización textural de las muestras mediante fisisorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K, y se obtuvieron isotermas de la capacidad de adsorción de CO₂ a una temperatura de 298 K y a una presión de 45 bar. Se determinaron las entalpias de inmersión de los sólidos en benceno y se correlacionaron los resultados obtenidos en la adsorción del CO₂ tanto a bajas como altas presiones.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los carbones activados

Los materiales carbonosos se prepararon usando como precursor lignocelulósico Cuesco de Palma Africana, que se molió y tamizó a un tamaño de partícula de 4 mm. Se realizó la impregnación del material particulado en relación 2 mL de solución/1g de material precursor con soluciones de H₃PO₄, ZnCl₂ y CaCl₂, en las condiciones experimentales que se muestran en la Tabla 1. Los carbones activados se nombran como CA seguido de las letras: G que se refiere a granular, P, Zn y Ca se refieren al agente activante; seguidas de la concentración. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de preparación empleadas para cada uno de los carbones activados.

Tabla 1. Condiciones de preparación de los carbones activados

Parámetro	CAGP	CAGZn	CAGCa
Agente activante	H ₃ PO ₄	ZnCl ₂	CaCl ₂
Concentraciones	32%, 48% p/v	32% p/v	3% p/v
Impregnación	358K, 2 horas	358K, 7 horas	
Secado	393K, 6 horas		
Carbonización	723K, 2 horas N ₂ (80 mLmin ⁻¹) 1 K min ⁻¹		1073 K CO ₂ (100 mLmin ⁻¹) 3 K min ⁻¹ 873K, 2 horas, N ₂
Lavado	Agua destilada a 333 K Hasta pH neutro	HCl 0,01 M Agua destilada a 333 K Hasta pH neutro	
Almacenamiento	Frascos plásticos Atmósfera de N ₂		

Determinación de isotermas de adsorción

La caracterización textural de los materiales carbonosos se realizó mediante adsorción de N₂ a 77 K, y CO₂ a 273 K. Para realizar estos análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 573 K durante 24 horas. Las áreas superficiales aparentes se calcularon a partir de la ecuación de BET, el volumen de microporo Vo(N₂) y el volumen de microporosidad estrecha V_n(CO₂), fueron obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción de nitrógeno y a los datos de adsorción de dióxido de carbono, respectivamente. El volumen total de poros V_t, se calculó a partir del volumen adsorbido a la presión relativa de 0,99 y el volumen de mesoporo por diferencia ⁽⁶⁾. Para estas determinaciones se empleó un sortómetro semiautomático Autosorb 3 B de Quantachrome Instruments.

La adsorción de dióxido de carbono a presiones mayores se realizó en un equipo volumétrico de adsorción a 298 K, hasta una presión de 45 bar. Los materiales carbonosos se

desgasifican hasta una presión de $1,31 \times 10^{-9}$ atm durante 3 horas, posteriormente se inyectan pequeñas cantidades del gas y se espera hasta llegar al equilibrio, la presión en el sistema se mide con sensores cuyo rango varía entre 0-60 bar de presión.

Determinación de las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno

Para la determinación de las entalpías de inmersión, se pesaron alrededor de 100 mg de carbón activado y se colocaron en una ampollita de vidrio acoplada a la celda calorimétrica y se adicionan 10 mL de benceno. La celda se colocó en el depósito principal de calor; a continuación se dejó estabilizar la temperatura del conjunto calorimétrico durante aproximadamente 1 hora, o el tiempo necesario para la estabilización del calorímetro, luego se realizó la inmersión de la muestra en el líquido y se registraron los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilizó nuevamente la línea de base, finalmente se registró un post-período durante 20 minutos. Se terminó con la experiencia de calibración eléctrica ^(7, 8).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales

En la Figura 1 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los carbones activados preparados. Se observa que los materiales preparados usando como agente activante las soluciones de ácido fosfórico son microporosos, las isothermas obtenidas son tipo I según la clasificación de la IUPAC ⁽⁹⁾, la muestra CAGP48 presenta un codo abierto a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.1$), indicando una mayor distribución de tamaño de poro y es la muestra que presenta la mayor adsorción de N_2 .

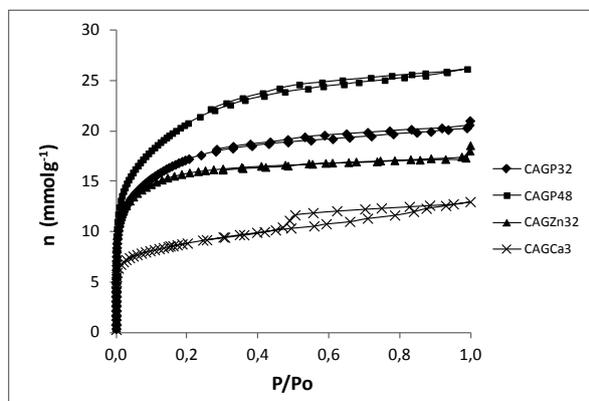


Figura 1. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los carbones activados.

El carbón activado preparado usando como agente activante la solución de $ZnCl_2$ es netamente microporoso, las isothermas son tipo Ib indicando la existencia de microporosidad estrecha, además no se observa una pendiente por encima de presiones relativas, P/P_0 , alrededor de 0,2 que muestre el desarrollo de mesoporos. Para la muestra CAGCa3 se evidencia una isoterma tipo IV con ciclo de histerésis H4 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC ⁽⁹⁾, el cual es característico de sólidos cuya distribución de tamaño de poro va al rango de los mesoporos, con poros en forma de ranura.

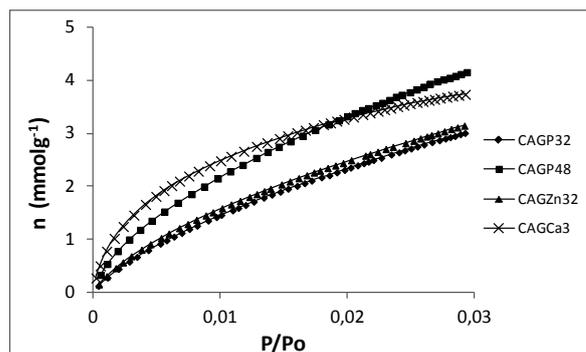


Figura 2. Isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K de los carbones activados.

Las isothermas de CO_2 , obtenidas a presión baja hasta P/P_0 de 0,03, se presentan en la Figura 2, estas brindan información acerca de la microporosidad más estrecha correspondiente a aquellos poros de dimensiones inferiores a los 0,7 nm. La muestra CAGP48 presenta el mayor volumen de microporos estrechos y es la que más adsorbe CO_2 bajo estas condiciones. El carbón activado CAGCa3 tiene una proporción de microporosidad estrecha de alrededor de 63% y presenta mesoporosidad, cercana a la del carbón activado con mayor volumen de poros, que suministra vías para el acceso del CO_2 a los microporos y permite la adsorción en este tipo de poros.

En la Tabla 2 se presentan las características texturales de las muestras, se observa que el volumen de microporos estrechos (V_n) obtenidos de la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K es menor que el volumen total de microporos (V_o) determinado por adsorción de N_2 que mide todos los poros por debajo de 2 nm, este comportamiento refleja la ausencia de restricciones cinéticas para que el N_2 acceda a la microporosidad estrecha. Algunas de las muestras preparadas presentan cercanía entre estos dos valores, reflejando una distribución de tamaño de poro estrecha. Adicionalmente se evidencia que las muestras preparadas usando como agente activante H_3PO_4 presentan el mayor volumen de mesoporos, debido a que la activación con este compuesto produce metafosfatos que al ser retirados de la matriz carbonosa generan heterogeneidad en la porosidad ⁽¹⁰⁾.

Tabla 2 Parámetros texturales para los materiales carbonosos, obtenidos de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K.

Carbón activado	Adsorción de N_2 a 77 K					Adsorción de CO_2 de 273 K
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_o ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mgs} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_t ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Vo/Vt	V_n ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CAGP32	1407	0,50	0,23	0,73	0,68	0,34
CAGP48	1685	0,58	0,33	0,91	0,64	0,42
CAGZn32	1314	0,50	0,10	0,60	0,83	0,30
CAGCa3	714	0,29	0,15	0,44	0,65	0,28

Los resultados muestran que los mayores valores de área superficial se obtienen para los carbones activados que se preparan por activación con las soluciones de H_3PO_4 y, como se dijo, presentan también volúmenes de mesoporos de 0,23 y 0,33 $cm^3 \cdot g^{-1}$; estos carbones activados y el que se prepara con solución de $CaCl_2$ tienen relaciones de Vo/Vt

Vt similares, lo que se refleja en la adsorción de CO₂ en las condiciones que se trabajan en este estudio.

En la Figura 3 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ a alta presión y temperatura de 298 K, en estas condiciones se observa una mayor adsorción del gas debida al aumento de presión, que mantiene la misma tendencia para los carbones activados que a la presión de 1 bar, así la muestra con el valor más alto para la de CO₂ adsorción es el carbón activado CAGP48 con cerca de 700 mg CO₂ g⁻¹.

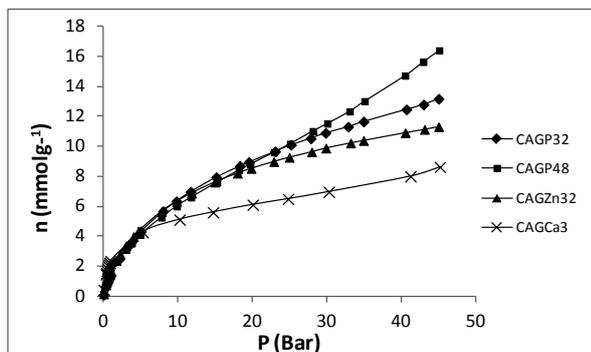


Figura 3. Isoterma de adsorción de CO₂ a 45 bar y 298 K para los materiales carbonosos.

Una aplicación que se le ha dado a los materiales carbonosos, es el almacenamiento y separación de gases, gracias a sus atractivas propiedades adsorptivas. La adsorción de CO₂ constituye en la actualidad un reto, ya que se requieren materiales no solo de un bajo costo, sino que además tengan una alta selectividad ante las moléculas (11). Bajo esta perspectiva se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales carbonosos preparados a presión atmosférica y altas presiones. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para las pruebas de adsorción de CO₂.

En la Tabla 3 se evidencia una capacidad de almacenamiento de CO₂ a 1 bar y 273 K entre 133 y 183 mg CO₂ g⁻¹, y para el CO₂ a 45 bar y 298 K entre 380 y 722 mg CO₂ g⁻¹.

Tabla 3. Cantidad adsorbida de CO₂ a 1 bar de presión y 273 K, y a 45 bar de presión y 298 K

Carbón activado	Adsorción mg CO ₂ g ⁻¹ 1 bar and 273K	Adsorción mg CO ₂ g ⁻¹ 45 bar and 298K
CAGP32	133	580
CAGP48	183	722
CAGZn32	140	498
CAGCa3	165	380

Se han desarrollado un buen número de investigaciones acerca de la adsorción de CO₂ usando diferentes materiales tales como zeolitas, materiales carbonosos, híbridos y MOFs. Se han reportado cantidades adsorbidas de 380 mg g⁻¹ CO₂ a 1 bar y 273 K, en tamices moleculares de carbón con un área superficial de 3100 m²g⁻¹ y un V_n por encima de 1,40 cm³g⁻¹ (12), teniendo en cuenta este valor, se puede afirmar que los resultados obtenidos en este trabajo son satisfactorios ya que se prepararon materiales con una capacidad de almacenamiento hasta de 180 mg CO₂ por gramo de carbón activado a 1 bar y 273 K, con menores valores de áreas superficiales y volúmenes de poro.

Adicionalmente las isoterma de adsorción de CO₂ a 45 bar y 298 K muestran una capacidad máxima de adsorción de alrededor de 700 mg CO₂ g⁻¹, en estudios similares en los que se han empleado materiales como: metal-organic frameworks (MOF-107), IRMOF-1, Silice (MCM-41-100), Carbones activados (MaxsorbAC, NoritAC) y Zeolita (13X) (13-16) se han reportado bajo estas condiciones experimentales una capacidad de almacenamiento de 1760 mg CO₂ g⁻¹ en MOF-107 con un área BET de 4508 m² g⁻¹, bajo esta perspectiva la muestra CAGP48 presenta una capacidad adsorptiva menor, sin embargo supera otros materiales como la sílice MCM-41-100 que almacena 646,8 mg CO₂ g⁻¹, la Zeolita 13X con 324,28 mg CO₂ g⁻¹ y el material carbonoso NoritAC con 496,32 mg CO₂ g⁻¹.

Para los carbones activados obtenidos se determinaron las entalpías de inmersión en benceno, con el propósito de relacionar las interacciones energéticas de los sólidos con un solvente apolar con las propiedades superficiales y las capacidades de adsorción de CO₂ de estos sólidos, en la Figura 4 se presentan los termogramas obtenidos

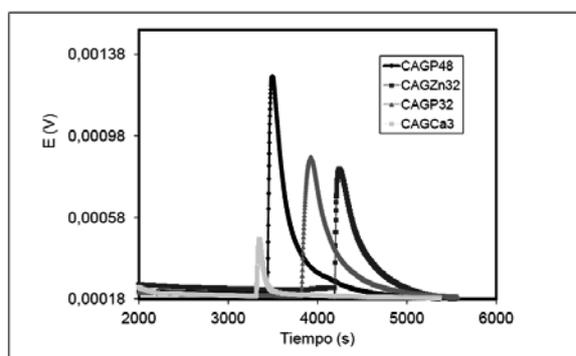


Figura 4. Termogramas de la inmersión de los carbones activados en benceno

Las entalpías de inmersión son proporcionales a las áreas bajo de los picos de las curvas potencial eléctrico en función del tiempo, como se observa se presenta la misma tendencia en la interacción que la que se obtiene en las isoterma de adsorción. Los valores de las entalpías de inmersión se encuentran entre -45 y -78 Jg⁻¹, que son valores menores a los que se obtienen para sólidos microporosos (17).

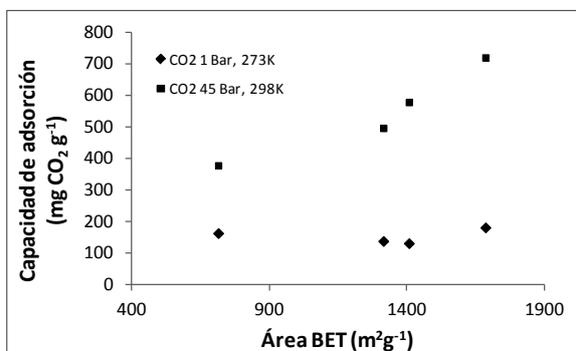


Figura 5. Relación entre la capacidad de adsorción y el área superficial de los carbones activados

Se realizaron correlaciones entre la capacidad de adsorción en las dos condiciones de presión y el área superficial de los carbones activados, los comportamientos obtenidos se muestran en la Figura 5 se observa que la capacidad

de adsorción de CO₂ a 1 bar y 273 K presenta puntos alrededor de un valor central, con los mayores valores para los carbones CAGP48 y CAGCa3; y a 45 bar y 298 K aumenta al aumentar el valor del área superficial BET de los carbones activados.

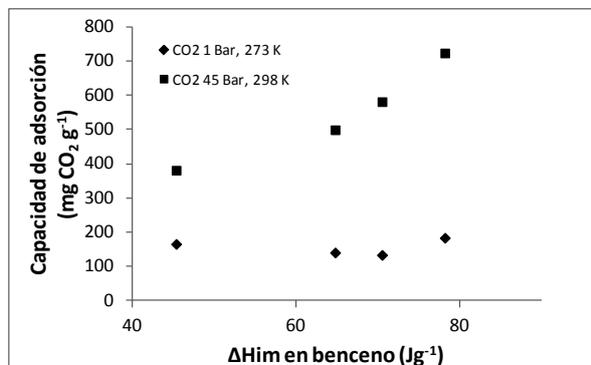


Figura 6. Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión en benceno de los carbones activados

En la Figura 6, se muestra la relación entre la capacidad de adsorción, en las dos condiciones de presión y temperatura, y la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, la tendencia de las curvas es similar a la que se obtiene para la Figura 5, lo cual muestra la proporcionalidad entre el área superficial y la entalpía de inmersión y las interacciones que se presentan en los sólidos porosos para dos compuestos diferentes.

CONCLUSIONES

Se prepararon cuatro carbones activados por activación química mediante la impregnación de cuesco de palma africana con soluciones de ácido fosfórico, cloruro de zinc y cloruro de calcio, y se probaron como potenciales adsorbentes de CO₂. Los resultados experimentales mostraron que se obtuvieron áreas superficiales hasta de 1680 m²g⁻¹ y volúmenes de poro hasta 0,90 cm³g⁻¹.

La muestra con la mayor capacidad de adsorción de CO₂ es el carbón activado con solución de H₃PO₄ al 48%, CAGP48, el cual presenta los valores más altos de área superficial y volumen de poro, sin embargo la muestra CAGCa3 que muestra una mayor histéresis en la isoterma de N₂, muestra altos valores de adsorción de CO₂ que indica la importancia de estructuras de acceso a la región microporosa que son obtenidas por la inclusión de Ca en la matriz carbonosa original. Bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente estudio, se evidenció que la capacidad de adsorción de CO₂ se relaciona con el volumen de poro que tiene los materiales y con las entalpías de inmersión de los sólidos en benceno.

En este estudio se obtuvieron materiales carbonosos que con áreas superficiales y volúmenes de poro moderados logran adsorber hasta 180 mg de CO₂ por gramo de carbón activado a 1 bar y 273 K, y 720 mg de CO₂ por gramo de carbón activado a 45 bar y 298 K.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante España, al

Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos Universidades.

BIBLIOGRAFIA

- Carlson, A. Energy systems and the climate dilemma Reflecting the impact on CO₂ emissions by reconstructing regional energy systems. *Energy Policy*, **31**, 951-959 (2003)
- Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Synthesis of Activated Carbon Honeycomb Monoliths under Different Conditions for the Adsorption of Methane. *Adsorption Science & Technology*, **27**, 255-265 (2009)
- Drage, T.C.; Kozynchenko, O.; Pevida, C.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Snape, C.E.; Tennison S. Developing activated carbon adsorbents for pre-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia*, **1**, 599-605 (2009)
- Rodriguez Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina, Sabio M. Adsorption of methane into ZnCl₂ activated carbon derived disc. *Micropor Mesopor Mat.*, **76**, 185-191 (2004)
- Pellerano, M.; Pré, P.; Kacem M.; Delebarre, A. CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energy Procedia*, **1**, 647-653 (2009)
- Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante, Universidad de Alicante (Publicaciones). (1988). P. 27-30.
- Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum Sci Technol.*, **28**, 171-178 (2000)
- Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo, L.; Vargas, D.P. Determination of Energy Characteristic and Microporous Volume by Immersion Calorimetry in Carbon Monoliths. *E-Journal of Chemistry*, **9**, 650-658 (2012)
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. (Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 603-619 (1985)
- Suarez-Garcia, F.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J.M.D. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **63**, 283-301 (2002)
- Zhou, L.; Liu, X.; Li, J.; Wang, N.; Wang, Z.; Zhou, Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 6-9 (2005)
- Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *ChemSusChem*, **3**, 974-981 (2010)
- Millward, A.R.; Yaghi, O.M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999 (2005)
- Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at

-
- ambient temperature and high pressure. 1:Pure CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Science*, **64**, 3721-3728 (2009)
15. Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 369-376 (2005)
 16. Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolites 13X at high pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1095-1101 (2004)
 17. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon*, **43**, 1184-1190 (2005)