Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO_2

Joaquín Silvestre-Albero, Ana Silvestre-Albero, Mirian E. Casco, Francisco Rodríguez-Reinoso

Resumen: Las grandes emisiones de CO_2 procedentes de la combustión de combustibles fósiles están provocando un calentamiento global en nuestro planeta. Estos problemas medioambientales están obligando a los diferentes gobiernos a buscar soluciones que permitan reducir esas emisiones y mitigar sus efectos adversos. Una de las soluciones más prometedoras consiste en la captura selectiva de CO_2 en efluentes industriales mediante el uso de materiales adsorbentes porosos (zeolitas, carbón activado y materiales híbridos MOFs) que combinen una elevada capacidad de adsorción y una adecuada selectividad a CO_2 frente al resto de gases del proceso industrial, además de una adecuada regeneración.

Palabras clave: Captura de CO_2, carbón activado, MOFs, MOF@carbón, zeolitas.

Abstract: Large CO_2 emissions coming from the combustion of fossil fuels are responsible for the global warming in the Earth. These environmental concerns are forcing the different governments to find solutions to reduce CO_2 emissions and mitigate these adverse effects. One of the most promising solutions consists in the selective CO_2 capture on industrial streams using porous adsorbents (zeolites, activated carbons and MOFs) combining a high adsorption capacity and a proper selectivity to CO_2 versus other molecules from flue gas, together with a proper regeneration.

Keywords: Activated carbon, CO_2 capture, MOFs, MOF@carbon, zeolites.

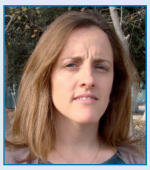
Panorama y tecnología actual

Uno de los grandes retos que afronta nuestra sociedad radica en mitigar las grandes emisiones de CO_2 (gas de efecto invernadero) a la atmósfera. El CO_2 procede principalmente de la combustión de combustibles fósiles, carbón, petróleo y gas natural, y es el principal responsable del incremento de temperatura que está experimentando actualmente nuestro planeta.[1] Datos recientes demuestran que los niveles de CO_2 en la atmósfera sobrepasaron el umbral de los 400 ppm (valor máximo de la era industrial) en Mayo de 2013.[2] Este dato unido al previsible desarrollo industrial y bienestar social en países en vías de desarrollo obliga a tomar medidas urgentes para reducir estas crecientes emisiones y por ende mitigar el conocido calentamiento global del planeta.

Ante esta situación urge desarrollar nuevas tecnologías basadas en fuentes de energía económicas, sostenibles y respetuosas con el medio ambiente (ej. bio-refinería, tecnología del hidrógeno, etc.). No obstante y pese a su creciente interés, estas nuevas tecnologías aún requieren muchos años para su investigación, desarrollo e implementación, hecho que obliga a buscar soluciones más rápidas e inmediatas para mitigar los efectos adversos de la combustión de los combustibles fósiles.

Dentro de las posibles soluciones, la captura selectiva de CO_2 en los gases de chimenea en centrales termoeléctricas basadas en combustibles fósiles (ej. central termoeléctrica de carbón), se plantea como solución inmediata y rápida para reducir las grandes emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera. Según la normativa actual del departamento de energía de los EEUU, los nuevos sistemas de captura de CO_2 instalados en centrales termoeléctricas deben eliminar más del 90% del CO_2 producido sin incrementar el coste de la electricidad en más de un 35%.[3] Si por ejemplo se aplican en procesos de post-combustión, estos sistemas de captura deben eliminar de forma selectiva el CO_2 que se encuentra en bajas concentraciones (15-16%), sin verse afectados por el resto de gases presentes en el efluente industrial, entre los cuales se encuentran el N_2 (73-77%), H_2O (5-7%), O_2 (3-4%), SO_2 (800 ppm), NO_x (100 ppm), etc.

La tecnología actual para la captura selectiva de CO_2 está basada en el uso de sistemas de burbujeo mediante absorbentes acuosos basados en aminas (ej. monoetanolamina-MEA).[4] En estos sistemas la absorción selectiva de CO_2 se debe a procesos ácido-base entre la molécula de CO_2, con carácter ácido, y las aminas, con carácter básico. A pesar de los excelentes resultados que presenta esta tecnología en términos de selectividad hacia CO_2, su uso lleva asociada una elevada penalización en el coste de la electricidad producida en torno al 30%. Esos costes de producción están asociados a la difícil regeneración del sistema tras alcanzar la saturación, ya que se necesita incrementar la temperatura para romper los enlaces C-N formados tras el proceso de absorción. Otros problemas adicionales son la baja estabilidad térmica de las disoluciones de aminas (la descomposición de la amina da lugar a una menor eficiencia con el tiempo) y el efecto corrosivo de estas soluciones sobre los recipientes utilizados. Estas limitaciones de la absorción han llevado en los últimos años a la búsqueda de tecnologías alternativas más eficientes y más tolerantes



F. Rodríguez-Reinoso | J. Silvestre-Albero | A. Silvestre-Albero | M. E. Casco

Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales
Universidad de Alicante
Ctra. San Vicente-Alicante s/n
E-03080 Alicante (España)
C-e: joaquin.silvestre@ua.es

Recibido: 19/12/2013. Aceptado: 12/02/2014.

© 2014 Real Sociedad Española de Química

con el medio ambiente (ej. materiales nanoporosos para la adsorción selectiva de CO_2).

A nivel industrial la tecnología de captura de CO_2 puede aplicarse en diferentes etapas. Puede aplicarse en las etapas finales (etapa de post-combustión), donde el CO_2 debe separarse del resto de gases de combustión, principalmente N_2 procedente del aire. También puede aplicarse en las etapas de pre-combustión, justo después de la gasificación del carbón y antes de su combustión, donde el CO_2 debe separarse, a una cierta presión, de otros gases como H_2. En este punto cabe mencionar que la separación CO_2/H_2 es más sencilla que la separación CO_2/N_2. Una vez eliminado el CO_2 en el primer caso, el H_2 puede ser utilizado como combustible para generar electricidad en pilas de combustible con H_2O como único subproducto.

Otra alternativa para disminuir las emisiones de CO_2 es el uso de la tecnología de combustión "oxy-fuel". Esta tecnología consiste en realizar la combustión del combustible fósil (carbón o gas natural) en presencia de oxígeno puro (previa separación de N_2/O_2 del aire) parcialmente diluido con CO_2. De esta manera los productos de la combustión serán CO_2 y H_2O que son fácilmente separables con la tecnología actual. Lógicamente, cualquiera de los tres escenarios es factible, aunque a la hora de desarrollar una tecnología útil hay que tener presente la diferente temperatura, presión y composición del gas a tratar.

Almacenamiento del CO_2

A pesar de que el objetivo del presente trabajo es evaluar las diferentes opciones, en fase de investigación, para la captura selectiva de CO_2, en el presente apartado se mencionará brevemente alguna de las posibilidades que se contemplan a día de hoy para el almacenamiento del CO_2 tras el proceso de captura. Dadas las grandes cantidades de CO_2 que se prevé capturar a nivel industrial y la imposibilidad de su utilización por parte del sector industrial actual, una de las posibilidades que se plantea actualmente para el almacenamiento del CO_2 consiste en su inyección a presión en depósitos subterráneos (secuestro geológico) y/o su almacenamiento en el fondo oceánico. Entre las diferentes posibilidades para el almacenamiento a largo plazo se encuentran los antiguos pozos de gas y petróleo, formaciones salinas, minas de carbón, etc.[5] En la actualidad se están desarrollando numerosos proyectos de demostración en diferentes países del mundo (ej. proyecto Erdos en Mongolia con 3,6 millones de toneladas de CO_2 inyectadas por año).

Otra tecnología para el almacenamiento del CO_2 consiste en su inyección en las profundidades marinas (aprox. 1000-3000 m de profundidad), donde el CO_2 quedaría almacenado como CO_2 líquido (hasta un billón de toneladas de CO_2 pueden almacenarse en el fondo marino).[6] También puede almacenarse el CO_2 en el fondo de los océanos en forma de hidratos de gas (también llamados clatratos) en estado sólido, formando estructuras estables tipo hielo entre las moléculas de H_2O y el CO_2 bajo condiciones de elevada presión y baja temperatura.[7] De hecho, se están realizando estudios de inyección y secuestro de CO_2 en formaciones marinas naturales de clatratos de metano, y se ha podido observar que el desplazamiento de la molécula de CH_4 por la molécula de CO_2 está favorecido termodinámicamente. Esto adquiere una gran relevancia si se tienen en cuenta las menores emisiones de CO_2 cuando se utiliza CH_4 como combustible, la escasez de combustibles fósiles y, sobre todo, que en el fondo de los océanos se encuentran las mayores reservas de metano del planeta, en forma de clatratos.

Tecnologías basadas en el fenómeno de adsorción

Como ha sido comentado anteriormente, la tecnología actual para la captura de CO_2 está basada en el uso de soluciones acuosas de carácter básico (aminas) con el consiguiente hándicap en términos de regeneración del medio utilizado. Estas limitaciones económicas y medio ambientales han llevado al desarrollo de nuevas tecnologías, entre las que cabe destacar la captura de CO_2 mediante sólidos nanoporosos. Esta tecnología consiste en el desarrollo de sólidos inorgánicos y/o orgánicos con un entramado interno de canales con dimensiones bien definidas (microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm)), de tal manera que la presencia de interacciones específicas entre la molécula a adsorber y la superficie del sólido (principalmente interacciones tipo van der Waals) favorezca la concentración de la molécula a separar en la superficie del sólido, fenómeno que se conoce como adsorción. Un material adsorbente adecuado debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una elevada selectividad hacia la molécula a eliminar y una fácil regeneración. Sin embargo, la naturaleza de esas interacciones y su magnitud deben ser diseñadas mediante el control de las dimensiones de las cavidades y la química superficial del material de tal forma que no sean, ni demasiado fuertes, cosa que dificultaría la regeneración del material, ni demasiado débiles, cosa que impediría una buena selectividad y/o una alta capacidad. Paralelamente, el material debe presentar una adecuada estabilidad térmica en las condiciones del proceso de adsorción (presión y temperatura), de tal manera que las propiedades adsorbentes no se vean alteradas. Por último, es necesario que el material presente una elevada densidad que permita alcanzar una buena capacidad de captura con el mínimo volumen de lecho.

Entre los diferentes materiales adsorbentes aquellos que mejor se ajustan a los requerimientos anteriormente citados son las zeolitas, los materiales de carbón y, los recientemente desarrollados materiales híbridos metal-orgánicos MOFs (Figura 1).

Las zeolitas son alumino-silicatos porosos, cristalinos, y se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, factores que, a priori, hacen de estos materiales excelentes candidatos para su uso como adsorbente en la captura de CO_2.[8,9] En comparación con los procesos de absorción basados en soluciones acuosas de aminas, las zeolitas aplicadas en prototipos a pequeña escala muestran una mayor

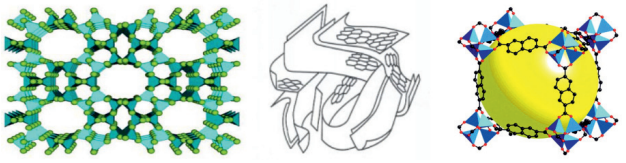


Figura 1. Estructura de una zeolita (izquierda), un carbón activado (centro) y un material híbrido metal-orgánico-MOF (derecha).

 © 2014 Real Sociedad Española de Química

rapidez en la adsorción de CO_2 y una menor penalización energética en el proceso. A pesar de las ventajas mencionadas, en general las zeolitas se saturan rápidamente con humedad procedente del efluente industrial debido a su carácter hidrófilo, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción de CO_2 con el tiempo. Otro inconveniente de las zeolitas está relacionado con su química superficial. La presencia de fuertes interacciones específicas con el momento cuadrupolar de la molécula de CO_2 (elevada entalpía de adsorción de CO_2) da lugar a una fuerte adsorción y, consecuentemente, a una elevada temperatura de desorción (aprox. 120 ºC-150 ºC), dificultando la regeneración del material.[10] Estas limitaciones obligan a diseñar nuevas zeolitas donde se combine un mayor control de las propiedades químicas de la superficie, con la elevada robustez, bajo coste y presencia de una estructura bien desarrollada, típica de las zeolitas convencionales.

Otro material con elevado interés para la captura de CO_2 es el carbón activado. Estos materiales están constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables. Los materiales de carbón activado se preparan principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón (ej. materiales lignocelulósicos, resinas, etc.), seguido de un tratamiento de activación física y/o química hasta alcanzar la porosidad deseada.[11] A diferencia de las zeolitas, los materiales de carbón activado presentan una entalpía de adsorción de CO_2 bastante más baja y, por lo tanto, presentan una menor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas (ver Figura 2).

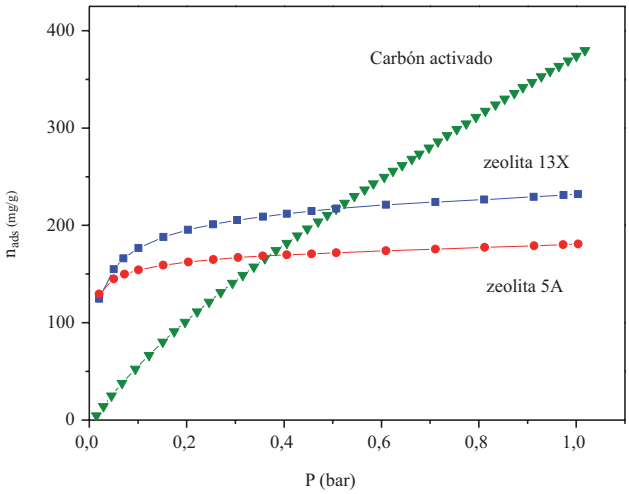


Figura 2. Capacidad de adsorción de CO_2 (mg/g) a 0 ºC de zeolitas 5A, 13X y un carbón activado preparado a partir de residuos de petróleo.[12]

Sin embargo, la mayor porosidad y superficie específica de los materiales de carbón activado frente a las zeolitas hace que estos materiales sean mucho más atractivos para procesos de adsorción de CO_2 a presión atmosférica y a elevadas presiones (ej. en procesos de pre-combustión donde las presiones de trabajo son elevadas). A diferencia de otros materiales porosos, el carbón activado permite modelar sus propiedades adsorbentes, tanto en términos de capacidad como en términos de selectividad, mediante una adecuada selección del precursor de carbono y la ruta de síntesis.[12-14]

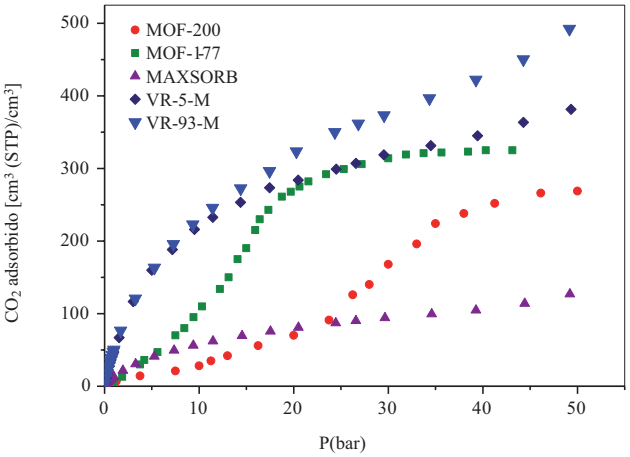


Figura 3. Capacidad de adsorción de CO_2 a 25 ºC en base volumétrica (cm^3/cm^3) para diferentes carbones activados (VR-5-M, VR-93-M y MAXSORB) y diferentes materiales MOFs (MOF-177 y MOF-200).[13,15,16]

En este sentido, el uso de brea de petróleo como precursor de carbono y un tratamiento de activación química con KOH ha permito diseñar tamices moleculares de carbón con una elevada superficie aparente (S_{BET} ~ 3000 m^2/g) y un entramado de poros de dimensiones cercanas al diámetro cinético de las moléculas a separar (~ 0,3-0,6 nm).[12,13] Estos materiales de carbón activado presentan valores de adsorción de CO_2 superiores a los descritos en la literatura para los mejores materiales MOFs. Como se puede apreciar en la Figura 3, este excelente comportamiento se mantiene tanto a presión atmosférica (1 bar) como a elevada presión (50 bar), sobre todo cuando se compara la capacidad de adsorción en base volumétrica, es decir, volumen adsorbido de CO_2/volumen que ocupa el adsorbente.

Otra posibilidad para incrementar la eficiencia de los materiales de carbón activado en el proceso de captura de CO_2 consiste en diseñar la química de la superficie del carbón de tal forma que se establezcan interacciones específicas entre la superficie del mismo y la molécula de CO_2 que permitan incrementar su selectividad.[17-20] Dado el carácter ligeramente ácido de la molécula de CO_2, la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie del carbón de carácter ligeramente básico (ej. grupos amina) ha permitido incrementar la eficiencia de estos materiales de carbón en la captura de CO_2. Esos grupos funcionales pueden, o bien estar originalmente presentes en el precursor de carbono (ej. polipirrol)[17,18] o bien pueden ser incorporados a posteriori mediante un tratamiento térmico del material de carbón a elevada temperatura en presencia de un gas rico en nitrógeno (ej. amoníaco)[19,20]

Una última ventaja de los materiales de carbón frente a materiales como zeolitas es su naturaleza hidrófoba, lo cual permite su utilización en presencia de humedad sin que haya pérdidas importantes de eficiencia debido a la presencia de vapor de agua en el efluente industrial. Estas ventajas unidas al menor calor de adsorción de CO_2 sobre superficies de carbón (facilitando la desorción del CO_2, y en consecuencia, la regeneración del material) hacen del carbón activado uno de los mejores candidatos, si no el mejor, para su aplicación a nivel industrial en procesos de separación y captura de CO_2.

© 2014 Real Sociedad Española de Química

Los materiales híbridos metal-orgánicos, conocidos como MOFs, son una nueva clase de sólidos cristalinos porosos constituidos por clústers metálicos unidos entre sí mediante moléculas orgánicas (ligantes orgánicos) que actúan como puentes de unión, dando lugar a estructuras uni-, bi- o tridimensionales.

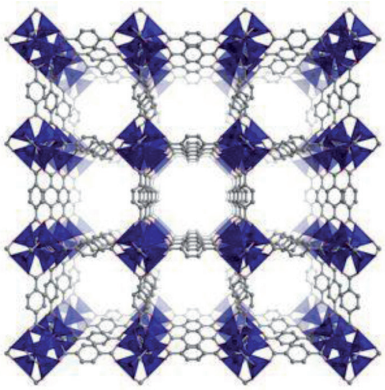


Figura 4. Estructura cristalina del MOF-5 cuya composición es $Zn_4O(BDC)_3$. Los tetraedros de color azul representan los nodos metálicos de Zn_4O mientras que las uniones de color grisáceo son los puentes orgánicos de BDC: 1,4-benzenodicarboxilato.

Desde un punto de vista de aplicación en procesos de adsorción/captura de gases, los materiales MOF presentan grandes ventajas como son una elevada superficie específica (en ocasiones superior a 6000 m^2/g)[4] y la posibilidad de modular las dimensiones y la forma de los canales, así como la química superficial del material mediante una adecuada elección del clúster metálico y los agentes orgánicos de unión.[21,22] Uno de los MOFs más estudiados en la literatura es el MOF-5 cuya estructura se muestra en la Figura 4. Este MOF está constituido por estructuras tetraédricas de $[Zn_4O]^{6+}$ enlazadas entre sí mediante ligandos orgánicos bidentados de 1,4-benzenodicarboxilato, dando lugar a una estructura cristalina cúbica tridimensional. Una ventaja adicional de los materiales MOFs para su aplicación en procesos de captura de CO_2 es la posibilidad de incrementar las interacciones específicas entre la molécula de CO_2 y la superficie del material mediante: i) procesos de funcionalización post-síntesis de los puentes orgánicos con grupos polares o básicos[23] y ii) preparación de materiales MOFs con centros metálicos expuestos en superficie capaces de interaccionar de forma directa con las moléculas de CO_2 (ej. M_2(dobdc); M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn).[24,25] Como cabría esperar, la naturaleza de la especie metálica juega un papel fundamental no solamente a la hora de definir el comportamiento de adsorción (capacidad y selectividad), sino también en la estabilidad del material final y en su regeneración. A pesar de las excelentes propiedades descritas anteriormente, y a diferencia de las zeolitas y los materiales de carbón activado, muchos materiales MOFs presentan importantes deficiencias, principalmente relacionadas con la baja estabilidad térmica y química (ej. hidrólisis del enlace Zn-O en el MOF-5 en presencia de humedad).[26] Estas limitaciones son determinantes para procesos como la captura de CO_2 en etapas de post-combustión donde la presencia de humedad es importante (5-7%). Otra limitación de los materiales MOFs viene determinada por la baja estabilidad mecánica de estos materiales frente a etapas de conformado bajo presión necesarias para sintetizar pellets y/o monolitos.[27] Estos estudios demuestran que los materiales MOFs pueden perder hasta un 50% de su capacidad de adsorción tras una etapa de conformado mediante aplicación de presión de forma manual. Una última limitación importante de los materiales MOF hace referencia a su baja conductividad térmica. Este parámetro es determinante a la hora de determinar la eficiencia térmica del lecho adsorbente, así como su comportamiento en procesos de adsorción por vaivén de temperatura (TSA).

En general se puede concluir que los materiales más prometedores para su utilización en la captura selectiva de CO_2 en procesos industriales de pre- o post-combustión son los materiales de carbón activado y los materiales MOFs, aunque en ambos casos es necesario desarrollar nuevas estructuras que mitiguen las deficiencias anteriormente citadas para cada uno de esos materiales individuales. En este sentido, cabe mencionar que en los últimos meses se han desarrollado nuevos trabajos de investigación destinados a preparar materiales híbridos MOF@carbón, como el que se muestra en la Figura 5, donde se pretende establecer una sinergia entre ambos componentes que permita mitigar las deficiencias de cada uno de ellos por separado.

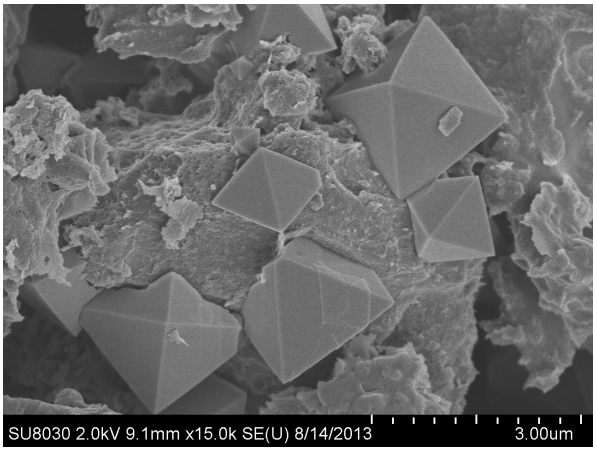


Figura 5. Crecimiento de cristales de MOF UiO-66 (Zr) sobre la superficie de un carbón activado.

En estos materiales híbridos las cavidades y/o poros del carbón activado actúan como microreactores para el crecimiento de los cristales de MOF como se aprecia en la Figura 5. Estos materiales híbridos combinan las excelentes propiedades de adsorción de cada uno de los componentes individuales por separado (MOF y carbón), con la mayor resistencia a la humedad, la mayor resistencia mecánica y química y la mayor densidad de la matriz carbonosa. A pesar de las expectativas generadas para estos materiales híbridos, aún existen puntos débiles a resolver como la baja conductividad térmica de los materiales MOFs y los materiales de carbón activado.

Conclusiones

Unas de las tecnologías más prometedoras para mitigar las grandes emisiones de CO_2 a la atmósfera consiste en la cap-

 © 2014 Real Sociedad Española de Química

tura selectiva de CO_2 en efluentes industriales de pre- o post-combustión mediante el uso de materiales adsorbentes. Entre los materiales más prometedores para este fin se encuentran las zeolitas, los carbones activados y los materiales híbridos MOFs. Estos materiales se caracterizan por poseer una estructura porosa bien definida y desarrollada, la cual les confiere un excelente comportamiento en términos de capacidad de adsorción y selectividad a CO_2. A pesar de estas excelentes propiedades, cada uno de los materiales presenta limitaciones importantes que dificultan su aplicación en un proceso real. Estas limitaciones comprenden desde el carácter hidrófilo de las zeolitas, hecho que impide su adecuado rendimiento en presencia de humedad; la baja conductividad térmica del carbón activado, hecho que impide una adecuada disipación del calor generado durante el proceso de adsorción; la baja estabilidad térmica, química, hidrotermal y mecánica de los materiales MOFs, hecho que impide su conformado en forma pellets y su uso a nivel industrial en presencia de humedad y temperatura, etc. En este punto empiezan a adquirir importancia los materiales híbridos (ej. MOF@carbón) donde el establecimiento de sinergias entre cada uno de los componentes del material compuesto permite preservar las propiedades de los componentes individuales y, a la vez, mitigar las deficiencias anteriormente descritas para cada uno de ellos.

Bibliografía

1. R. Quadrelli, S. Peterson, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938.
2. *Earth System Research Laboratory:* http://1.usa.gov/LV2cFy, visitada el 12/02/2014.
3. R. K. Pachauri, A. Reisinger, *IPCC Fourth Assessment Report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, **2007**.
4. G. T. Rochelle, *Science* **2009**, *325*, 1652.
5. S. M. Benson, T. Surles, *Proc. IEEE* **2006**, *94*, 1795.
6. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Special Report on Carbon Dioxide Capture & Storage*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, **2006**.
7. S. M. Klara, R. D. Srivastava, *Environ. Prog.* **2002**, *21*, 247.
8. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, *Microp. Mesop. Mater.* **2007**, *98*, 62.
9. A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vicent, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *Microp. Mesop. Mater.* **2009**, *119*, 117.
10. N. Konduru, P. Linder, N. M. Assaf-Anid, *Aiche J.* **2007**, *53*, 3137.
11. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*; Elsevier: Oxford, **2006**.
12. A. Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 974.
13. J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6840.
14. M. E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **2014**, *67*, 230.
15. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O´Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
16. A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
17. T. C. Drage, A. Arenillas, K. M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C. E. Snape, *Fuel* **2007**, *86*, 22.
18. J. A. Thote, K. S. Iyer, R. Chatti, N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, S. S. Rayalu, *Carbon* **2010**, *48*, 396.
19. A. Arenillas, F. Rubiera, J. B. Parra, C. O. Ania, J. J. Pis, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 619.
20. C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, J. Hermoso, F. Rubiera, J. J. Pis, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7165.
21. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. -I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
22. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
23. K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.
24. A. Vimont, J. -M. Goupil, J. -C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218.
25. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268.
26. J. J. Low, A. I. Benin, P. Jacubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834.
27. Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11887.

© 2014 Real Sociedad Española de Química