

ZIRCONATO DE SODIO PROMOVIDO CON Li COMO ABSORBENTE DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA

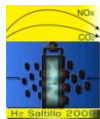
Guzmán Velderrain V., Barraza Jiménez D., Lardizábal Gutiérrez D., Delgado Vigil D., Salinas Gutiérrez J., López Ortiz A., Collins-Martínez V.

Departamento de. Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México. 31109

Tel (614) 4391129, Fax (614) 4391130, virginia.collins@cimav.edu.mx

RESUMEN

En los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles, la captura de CO₂ a alta temperatura ha alcanzado un papel esencial al convertir estos, en procesos energéticamente mas eficientes. Un ejemplo es el reformado de metano de vapor mejorado con absorción (SER), donde la captura de CO₂ a alta temperatura (600°C) provee ahorros en energía ($\approx 23\%$) sobre el proceso convencional de reformación (SMR). Parte importante de este concepto es el absorbente sólido de CO₂, el cual debe presentar una adecuada capacidad de absorción y rápidas cinéticas de absorción/regeneración. Recientemente, se han desarrollado absorbentes de CO₂ sintéticos que consisten en mezclas de óxidos base-Li. Estudios previos realizados en nuestro laboratorio, reportan que el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) presenta propiedades de absorción/regeneración superiores a los óxidos base-Li. El presente trabajo tiene como objetivo aumentar la capacidad de absorción del Na₂ZrO₃ a alta temperatura sin afectar significativamente las cinéticas tanto de absorción como de regeneración de éste mediante su promoción con Li. El Na₂ZrO₃ fue sintetizado por reacción en estado sólido e impregnado con LiNO₃ a diferentes relaciones Li/Na: 0, 0.03, 0.05, 0.1 y 0.25 (NZ, NZL3, NZL5, NZL10, NZL25). La caracterización consistió en XRD y SEM. La evaluación como absorbente se realizó mediante TGA a 600°C en 80% CO₂ (absorción) y 800°C en aire (regeneración). Los XRD indican solo la estructura Na₂ZrO₃ en todas las muestras, pero las promovidas presentan un desplazamiento en sus señales respecto a las del Na₂ZrO₃, el cual se atribuye a la sustitución de átomos de Na por Li. Los resultados de TGA indican que la adición del Li en la estructura del Na₂ZrO₃ no modifican significativamente la cinética de absorción ni la de regeneración. A medida que se aumenta el contenido de Li en el Na₂ZrO₃ esto se refleja en un aumento de la cantidad de CO₂ capturado hasta alcanzar un límite que esta entre el 10 y 25 % mol de Li. Esto se atribuye a que el sodio desplazado presumiblemente tiende a formar estructuras del tipo Na₄ZrO₄, las cuales son responsables del aumento de capacidad de absorción.



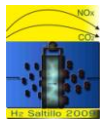
1.-Introducción

En el presente al hidrógeno se le considera como un portador de energía conveniente y limpio, ya que su uso en la producción de éste solo genera vapor de agua, además de que puede obtenerse a partir de diversas fuentes tales como: gas natural, carbón, biomasa, residuos sólidos, agua, etc.¹

En los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles, la captura de CO₂ a altas temperaturas ha alcanzado un papel esencial al convertir a estos, en procesos energéticamente mas eficientes². Un ejemplo es la reformación con vapor de metano mejorada con absorción (SER), donde la captura de CO₂ a alta temperatura (600°C) provee ahorros de energía de aproximadamente 23% con respecto al proceso convencional de reformación (SMR)³.

La captura de CO₂, además de hacer mas eficientes a los procesos de producción de hidrogeno, ayuda a la reducción de la emisión de este gas a la atmósfera, aminorando así problemas ambientales, tales como el calentamiento global. Parte crucial de la captura de este gas de invernadero en los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles es el absorbente sólido de CO₂, el cual debe presentar una adecuada capacidad de absorción y rápidas cinéticas de absorción y regeneración. Varias investigaciones se han concentrado en el estudio del efecto de la temperatura, presión y la composición del gas reactante en absorbentes basados en oxido de calcio (CaO) mediante la técnica de termogravimetría (TGA)^{4,5}. Sin embargo, la sinterización de estos materiales reduce su eficacia después de varios ciclos de absorción-regeneración. La dolomita calcinada (MgO*CaO) ha demostrado ser superior al CaO en la pruebas multiciclo⁵, pero este absorbente de origen mineral al requerir de altas temperaturas de regeneración ($T \geq 950^{\circ}\text{C}$) provoca la degradación del absorbente después de mas de 10 ciclos de absorción/regeneración. Bandi et al.⁶ propusieron el uso del mineral huntita (Mg₃Ca(CO₃)₄) presentando éste buenas propiedades de regeneración. Sin embargo, este absorbente posee como desventajas, además de una alta temperatura de regeneración, una baja capacidad de captura. También de origen mineral la hidrotalcita (Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆*4H₂O) fue propuesta por Hufton et al⁷ y Ding y Alpay⁸ la cual fue usada como adsorbente de CO₂ a temperaturas moderadas (400-550°C) dando como resultado una baja capacidad de adsorción.

En años recientes, una nueva generación de aceptores sintéticos fueron desarrollados por Ohashi et al⁹, el cual desarrollo una novedosa técnica de separación de CO₂ usando zirconato de litio (Li₂ZrO₃) regenerable como absorbente sólido de CO₂ en un rango de temperatura de 450-700°C. Las ventajas principales de este material son; su baja temperatura de regeneración (810°C) comparada con los absorbentes de origen mineral, los



cuales tienden a sintetizarse a altas temperaturas, y su alta estabilidad térmica, la cual permite un número importante (≥ 50) de ciclos absorción/regeneración sin perder su capacidad de captura. Sin embargo, la velocidad de absorción del Li_2ZrO_3 resulta ser muy lenta. Kato et al.¹⁰ propusieron otros absorbentes basados en litio tales como: ferrita de litio (LiFeO_3), titanato de litio (Li_2TiO_3), metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) usados a varias temperaturas. De entre todos estos el se encontró que el Li_4SiO_4 exhibió la más alta capacidad de absorción (28% más alta que el Li_2ZrO_3) de CO_2 . Ellos expusieron al Li_4SiO_4 a 50 ciclos de absorción/regeneración seguía conservando su capacidad de absorción inicial. No obstante, el incremento de peso (en pruebas de TGA) durante la carbonatación fue solamente el 82% de su capacidad teórica máxima¹⁰.

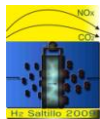
Esta nueva generación de materiales absorbentes de CO_2 a alta temperatura de origen sintético tales como el como el Li_4SiO_4 y el Li_2ZrO_3 , a pesar de que poseen una adecuada capacidad de absorción, rápida cinética de regeneración y una estabilidad térmica excepcional, están basados en mezclas de óxidos de Li como su componente principal. Este hecho representa una desventaja, ya que el litio y sus compuestos son relativamente menos abundantes en la naturaleza y más costosos comparados con otros metales alcalinos como son el sodio y el potasio. Mezclas de óxidos metálicos como absorbentes de CO_2 basados en sodio (Na) han sido sintetizados y estudiados en nuestro laboratorio¹¹ y se ha observado que específicamente el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) presenta propiedades de absorción de CO_2 similares o incluso superiores a los materiales basados en óxidos de Li^{2,12}. El mecanismo de absorción se basó en la siguiente reacción (1):



donde el Na_2ZrO_3 reacciona de forma reversible con el CO_2 formando el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el óxido de zirconio (ZrO_2) presentando una temperatura de regeneración de 780°C . En este estudio se encontró que el Na_2ZrO_3 exhibe una cinética de absorción superior comparada con la de los absorbentes basados en Li (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4)¹³. Sin embargo, se constata que una de las más importantes desventajas que tiene el Na_2ZrO_3 con respecto a sus contrapartes sintéticas es su relativa baja capacidad de absorción de CO_2 .

1.1- El uso de los metales alcalinos como promotores en absorbentes de CO_2

Nakagawa y Ohashi¹⁴ reportaron el uso del carbonato de potasio dispersado (20% peso K_2CO_3) como promotor en el Li_2ZrO_3 . Este promotor fue agregado para aumentar la velocidad de absorción comparada con la del Li_2ZrO_3 puro. Ida y Lin¹² y Ohashi et al.⁹ explicaron mediante un modelo de reacción y datos del TGA-



DSC como la mezcla de Li_2CO_3 y K_2CO_3 forman un eutéctico alrededor de los 500°C , resultando que el Li_2ZrO_3 dopado con K mejoró la cinética de absorción de CO_2 , siendo cerca de 40 veces más rápido que el Li_2ZrO_3 sin dopar. Sin embargo, la cinética de absorción esta restringida por la formación de la mezcla eutéctica Li_2CO_3 - K_2CO_3 a 500°C .

Kato et al.¹⁰ también utilizó otros carbonatos alcalinos como promotores (desde un 5 a un 30% mol) con el fin de mejorar la cinética de absorción del Li_4SiO_4 . Algunos ejemplos de promotores usados por Ohashi et al.⁹ fueron: carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de potasio (K_2CO_3), carbonato de magnesio (MgCO_3) y carbonato de calcio (CaCO_3). El uso de estos promotores incrementó la cinética de absorción del Li_4SiO_4 en aproximadamente 30 veces comparado con los absorbentes no dopados. Sin embargo, las temperaturas de absorción son restringidas a $T \geq 500^\circ\text{C}$ (en el caso del K) donde la región del eutéctico formado entre Li_2CO_3 - K_2CO_3 esta disponible. La Itria también ha sido considerada como promotor, tal como lo reporta Ida et al.¹².

Todos los ejemplos anteriores, en donde dopantes alcalinos fueron utilizados para mejorar la absorción y/o regeneración de CO_2 , resultaron en un aumento tanto de la cinética de absorción, estabilidad térmica de los materiales incrementó de la capacidad de captura de CO_2 a multiciclos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio del efecto del Li como promotor del Na_2ZrO_3 a fin de incrementar su la capacidad de absorción a alta temperatura sin afectar significativamente las cinéticas tanto de absorción como de regeneración de este para generar un material adecuado para ser utilizado en procesos de producción de hidrogeno mas eficientes.

2.- Metodología experimental

El Na_2ZrO_3 fue sintetizado por el método de reacción en estado sólido según el procedimiento descrito por Lopez-Ortiz et al.¹¹ y usando una relación molar Na/Zr = 1. Una mezcla equimolar de Na_2CO_3 (J.T. Baker) y ZrO_2 (Spectrum Co.) fue calcinada a 900°C por 4 horas y posteriormente dividida en 5 porciones iguales de 2 gramos cada una. Estas porciones fueron separadas para luego ser promovidas con una solución acuosa de LiNO_3 1M (Sigma Aldrich) por el método de impregnación incipiente y usando relaciones molares Li/Na de 0, 0.03, 0.05, 0.10 y 0.25 y nombradas NZ, NZL3, NZL5, NZL10 y NZL25, respectivamente, tal y como lo describe el procedimiento de síntesis de la Figura 1. Después de la impregnación las muestras fueron recalcinadas a 900°C por 1hr. La caracterización de las muestras consistió en difracción de rayos X (DRX, Phillips XPERT-MPD con $\text{CuK}\alpha$) y microscopia electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM 5800LV). La evaluación como absorbente fue realizada por medio de análisis termogravimétrico (TGA, System-Pyris-1

Perkin Elmer). Las condiciones experimentales para la evaluación en el TGA fueron de 600°C, 80% CO₂/Ar para la absorción y 800°C para la regeneración en aire a 100 cm³/min.

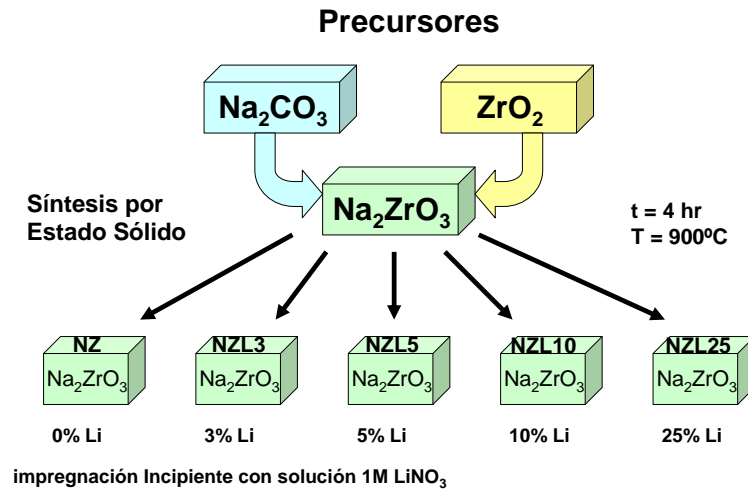


Figura 1. Método de Síntesis del Na₂ZrO₃ Promovido con Li

3.- Resultados y discusión

El patrón de difracción de rayos X de la muestra NZ (Na₂ZrO₃) se presenta en la Figura 2.

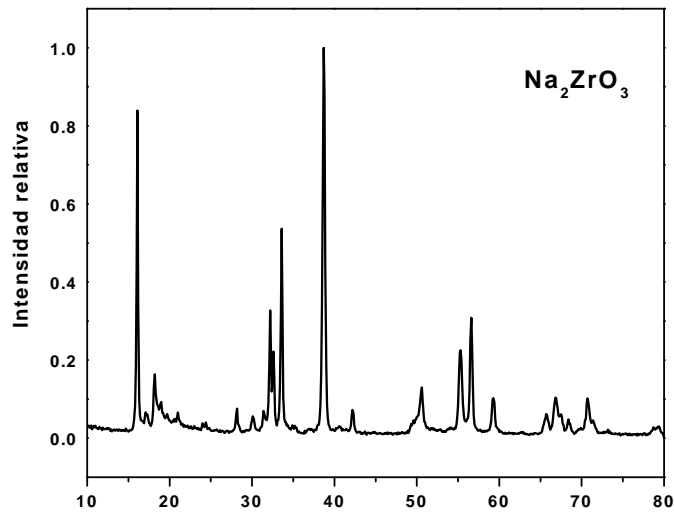


Figura 2. Resultados de XRD de la Muestra NZ (Na₂ZrO₃)

El análisis de la relación de intensidad de este patrón indica la presencia de una mezcla de estructuras cristalinas de Na_2ZrO_3 hexagonal y monoclinica. Este resultado concuerda con lo que reporta Zhao et al.¹⁵, quienes obtuvieron Na_2ZrO_3 con una relación de fases similar cuando los precursores son tratados directamente bajo atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta cuando menos 800°C . Al parecer estas condiciones favorecen que cierta porción de fase monoclinica se transforme a hexagonal.

Por otro lado, las muestras de Na_2ZrO_3 promovidas con Li solo exhiben la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 , como se observa en sus respectivos patrones de DRX que se presentan en la Figura 3.

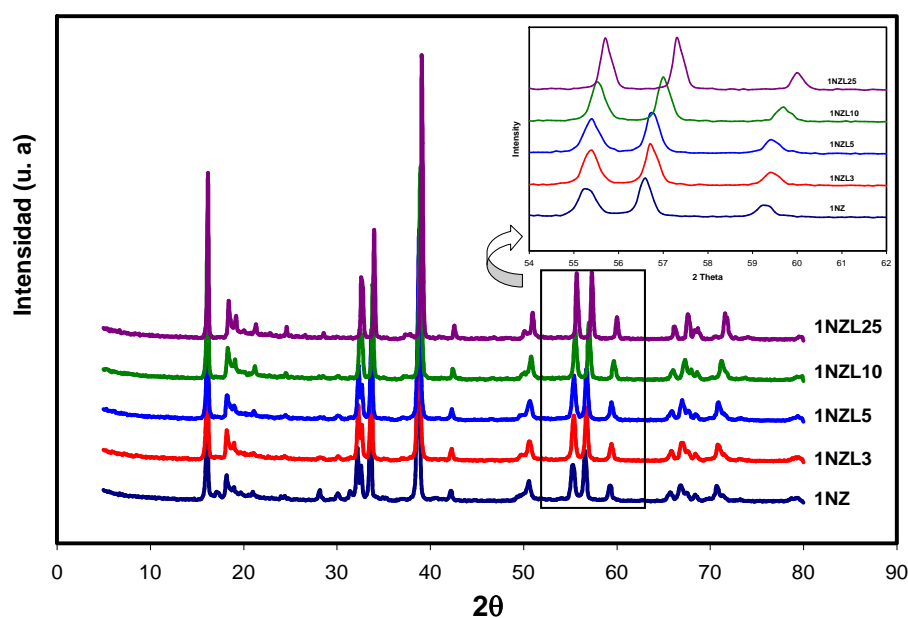


Figura 3. Resultados de DRX de las Muestras de Na_2ZrO_3 promovidas con Li

Sin embargo, los patrones de difracción de los Na_2ZrO_3 promovidos presentan un desplazamiento de las señales características hacia mayores valores de 2θ al incrementar el contenido de Li con respecto al material sin promotor. Este comportamiento se puede atribuir a una disminución en la distancia interplanar de la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 asumiendo la sustitución de algunos átomos de Na por átomos de Li en la estructura total¹⁶. Esto es consecuencia de la solubilidad que existe del Li en la estructura del Na_2ZrO_3 la cual se reporta de un máximo de 0.6 ¹⁷ y que da lugar a estructuras del tipo $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que se reflejan en el desplazamiento observado en la Figura 3. Este desplazamiento se da en todas las muestras promovidas ya que

NZL25 ($\text{Li}/\text{Na} = 0.25$), la cual contiene la mayor cantidad de Li no alcanza a rebasar el límite de solubilidad, como lo reportan Pfeiffer et al¹⁷.

La Figura 4 presenta las imágenes de SEM de las NZ y NZL10. La muestra NZ (sin promover) exhibe una morfología compuesta de aglomerados de partículas esféricas de entre 2-3 μm , lo cual concuerda con lo reportado por Zhao et al.¹⁵ bajo condiciones de síntesis similares al presente trabajo. Mientras que la morfología de NZL10, muestra aglomerados y partículas de mayor tamaño (2-5 μm). Esto puede explicarse a que las muestras promovidas fueron expuestas a un paso de calcinación adicional (1h a 900°C) después de ser impregnadas con LiNO_3 . Las muestras promovidas con Li restantes presentan morfologías semejantes a la que se observa en la muestra NZL10.

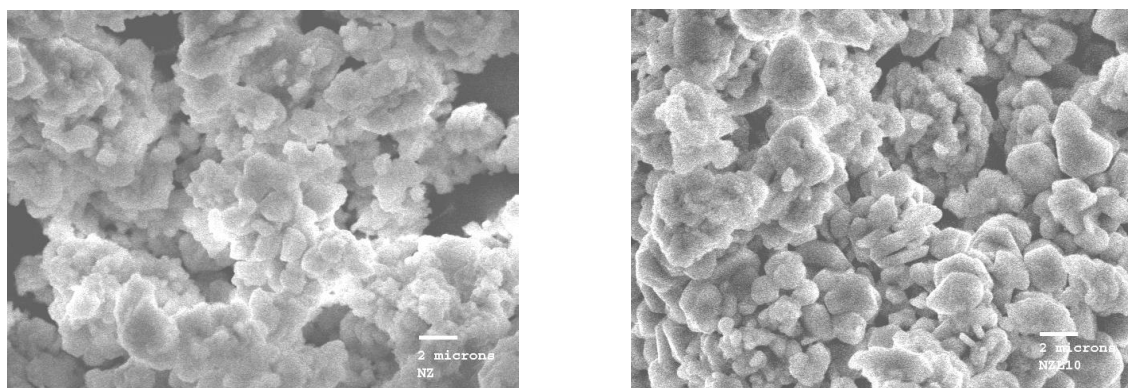


Figura 4. Imágenes de SEM de las Muestras NZ (izquierda) NZL10 (derecha)

La Figura 5 presenta los resultados de absorción de CO_2 y regeneración obtenidos por TGA, donde la fracción peso absorbida es graficada contra el tiempo para un ciclo de absorción-regeneración de las muestras de Na_2ZrO_3 .

Analizando esta Figura, se puede observar que la cantidad de Li en la estructura del Na_2ZrO_3 no es suficiente para provocar una modificación significativa tanto en la cinética de absorción como en la de regeneración. Sin embargo, si se puede apreciar que a medida que se aumenta el contenido de Li (al menos hasta el 10%) genera un incremento en la cantidad de CO_2 capturado. Por ejemplo, después de 5 minutos de haber iniciado la absorción, el orden de menor a mayor cantidad de CO_2 absorbido es como sigue: $\text{NZL25} < \text{NZ} < \text{NZL3} < \text{NZL5} < \text{NZL10}$, esto daría por consecuencia una mayor cantidad de metal carbonatado (Me_2CO_3 , $\text{Me} = \text{Li}$ y

Na) hasta alcanzar un límite que esta entre el 10 y 25 % mol de Li, ya que la muestra NZL25 presenta según los resultados de la Figura 5 una menor capacidad de captura de CO_2 (a $t = 5$ min) comparada con la muestra NZ. Este comportamiento del NZL25 puede ser atribuido a la disminución en la cinética de absorción de CO_2 , y que es generado por la existencia de un mayor contenido de la estructura $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO .

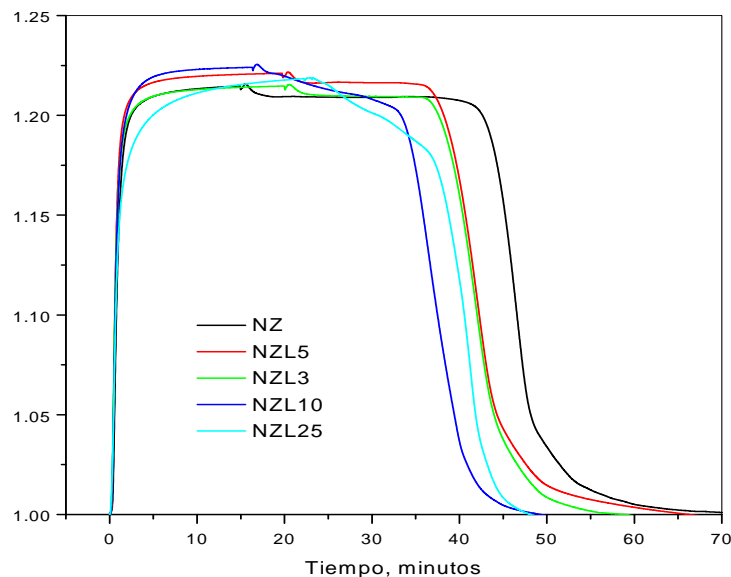
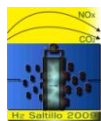


Figura 5. Resultados de TGA de Absorción y Regeneración de las Muestras de Na_2ZrO_3

El incremento en la capacidad de CO_2 a medida que aumenta el contenido de Li puede explicarse a que el material promovido cuenta con una mayor cantidad de metal disponible a carbonatar y menor cantidad de ZrO_2 , la cual es inerte hacia la reacción de absorción generando una absorbente más eficiente. Cuando un átomo de Li sustituye a uno de Na en la estructura del Na_2ZrO_3 provoca la formación de una fase del tipo $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ y deja Na libre de la estructura para formar otra, del tipo Na_4ZrO_4 . En la literatura se reporta¹⁸ que el óxido de zirconio (ZrO_2) reacciona con el carbonato de sodio (Na_2CO_3) mediante la reacción inversa (1) para formar el Na_2ZrO_3 . Sin embargo, si el sodio se encuentra en exceso, éste formará la estructura de Na_4ZrO_4 , la cual también puede ser predeterminada a partir de diagramas de fase basados en datos termodinámicos¹⁹.



El hecho de que un contenido cercano o mayor al 25% mol de Li en el Na_2ZrO_3 se traduzca en una disminución de la cinética de absorción esta relacionada a una mayor formación de esta fase intermedia ($\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$) ya que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO_3 ¹¹. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Pfeiffer et al.¹⁷ y por Gamboa Hernández et al.²⁰.

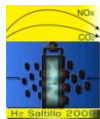
El análisis de la cinética de regeneración de los absorbentes (Figura 5) indica que prácticamente se mantiene sin cambios, con respecto a la muestra sin promover (NZ). Sin embargo, las muestras NZL10 y NZL25 presentan un comportamiento diferente cuando se exponen a concentraciones menores de CO_2 (inicio de la regeneración), el cual puede ser asociado a la formación de una mayor cantidad de la fase $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ lo que concuerda con lo reportado por Gamboa Hernández et al.²⁰ y la cual presumiblemente sea mas sensible a la presión parcial de CO_2 .

La Tabla 1 reporta la conversión de los absorbentes sintetizados en el presente trabajo a partir de los resultados de TGA a diferentes tiempos de absorción. Es importante hacer notar que para determinar la conversión de cada uno de los absorbentes se comparó con la capacidad de absorción teórica máxima, teniendo en cuenta que es diferente para cada una de estos.

Tabla 1. Conversión de la Absorción CO_2 a Diferentes Tiempos

Muestra	Conversión (%)				
Tiempo (min)	NZ	NZL3	NZL5	NZL10	NZL25
2.5	97	97	97	96	92
4	98	97	97	97	93
6	98	97	98	97	93
8	98	97	98	97	94
12	98	98	98	97	94

En esta Tabla se puede apreciar que el absorbente que presenta mayores conversiones es NZ seguida por NZL5, NZL3, NZL10 y finalmente NZL25. Sin embargo, las diferencias en conversión no son muy significativas, con excepción de la muestra NZL25 la cual alcanza una disminución de ~5 % con respecto a NZ (2.5 min). Estos resultados de TGA indican que tiene un efecto positivo la adición del Li al Na_2ZrO_3 , ya que genera un incremento en la capacidad de absorción de CO_2 sin modificar sus cinéticas de absorción y regeneración.



4.- Conclusiones

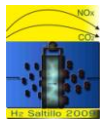
Los resultados muestran que la adición del Li (hasta 25%) en la estructura del Na_2ZrO_3 no modifica significativamente las cinéticas de absorción ni de regeneración. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de Li (hasta alcanzar un límite entre el 10 y 25 % mol de Li) en el Na_2ZrO_3 este se refleja en un incremento de la cantidad de CO_2 capturado debido a que el material promovido cuenta con una mayor cantidad de metal disponible a carbonatar y menor cantidad de ZrO_2 , la cual es inerte hacia la reacción de absorción generando una absorbente más eficiente. El orden de menor a mayor cantidad de CO_2 absorbido por las muestras fue: $\text{NZL25} < \text{NZ} < \text{NZL3} < \text{NZL5} < \text{NZL10}$. La disminución de la cinética de absorción que presenta la muestra NZL25 se explica a partir de que existe un mayor contenido de la estructura $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO_3 .

5.- Agradecimientos

Esta investigación fue posible gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., CIMAV bajo el proyecto 40118-Y. La ayuda del M. en C. Enrique Torres en la obtención de los patrones de difracción rayos X es apreciada.

6.- Referencias

- ¹ E. L. Draper, R. A. Becker, Research and Development Needs for the Sequestration of Carbon Dioxide as Part of a Carbon Management Strategy, The National Coal Council: Washington, D. C. (2000).
- ² M. Kato, S. Yoshikawa, K. Essaki, K. Nakagawa "Novel CO_2 Absorbents Using Lithium-containing Oxides" In Toshiba Corporation. INTERMAC, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference, Paper ID: SE-3 (2001) 1021.
- ³ Lopez-Ortiz, A, Harrison, D. P., "Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction", Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5102.
- ⁴ A. Silaban, D. P. Harrison "Characteristics of the reversible reaction between CO_2 (g) and calcined dolomite" Chem. Eng. Comm., 147 (1996) 149.
- ⁵ C. Han, D. P. Harrison "Multicycle performance of a single-step process for H_2 production", Sep. Sci. Tech., 32 (1997) 681.
- ⁶ A. Bandi, M. Specht, P. Sichler, N. Nicoloso "In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation", 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, Morgantown West Virginia, (2002). http://www.zsw-bw.de/en/docs/research/REG/pdfs/REG_5th_ISGC_2002.pdf.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁷ J. R. Hufton, S. G. Mayorga, S. Sircar “Sorption Enhanced Reaction Process for Hydrogen. Production” , AICHE J. 45 (1999) 248.
- ⁸ Y. Ding, E. Alpay, “High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent”, Process Saf. Environ. Prot. 79 (2001) 45.
- ⁹ T. Ohashi, K. Nakagawa “Effect of Potassium Carbonate Additive on CO₂ Absorption in Lithium Zirconate Powder” In Materials and Devices Research Laboratories, Research and Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki, Japan. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1999) 547 Solid-State Chemistry of Inorganic Materials II, 249-254.
- ¹⁰ M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, “Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentration”, J. of Materials Science Letters, 21 (2001) 485.
- ¹¹ A. López Ortiz, N. G. Pérez Rivera, A. Reyes Rojas, D. Lardizábal Gutiérrez “Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides”, Sep. Sci. Tec. 39 (2004) 3559.
- ¹² J. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin “Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate”, Separation and Purification Tech., 36 (2004) 41.
- ¹³ D. Barraza Jiménez, V. Collins-Martínez, A. Reyes Rojas, V. Guzmán-Velderraín, A. López-Ortiz, Proceedings of the 2004 AIChE Annual Meeting/ November 10th Austin, TX, Novel Developments in Adsorption (2004) 263.
- ¹⁴ K. Nakagawa, T. J. Ohashi, “A Novel Method for CO₂ Capture from High Temperature Gases”, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1344
- ¹⁵ T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, R. Magnus, a C. De, “Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃”, Chem. Mater., 19 (2007) 3294.
- ¹⁶ S. Y. Li, Y. M. Xiong, W. Q. Mo, R. Fan, C. H. Wang, X. G. Luo, Z. Sun, H. T. Zhang, L. Li, L. Z. Cao and X. H. Chen, “Alkali metal substitution effects in Mg_{1-x}A_xB₂ (A=Li and Na)” , Phys. C: Superconductivity, 363 (2001) 219.
- ¹⁷ H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch, “Lithium–Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture Effects”, Chem. Mater. 18 (2006) 2642.
- ¹⁸ Encyclopedia Britannica Volume V28, (1991) 991.
http://encyclopedia.jrank.org/YAK_ZYM/ZIRCONIUM.html
- ¹⁹ D. Smruti, Sood D. D. Prasad R., “Phase diagram and thermodynamic calculations of alkali and alkaline earth metal zirconates”, J. Nucl. Mater. 228 (1996) 83.
- ²⁰ L. O. Gamboa Hernández, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. López Ortiz, “Synthesis, Characterization and High Temperature CO₂ Capture Evaluation of Li₂ZrO₃-Na₂ZrO₃ Mixtures”, J. New Mater. Electrochem. Syst., 11 (2008) 137.