
ZIRCONATO DE LITIO DOPADO CON SODIO COMO MATERIAL ABSORBENTE DE CO₂ EN EL PROCESO DE PRODUCCION DE HIDROGENO.

V. Guzmán-Velderrain, D. Delgado-Vigil, V. Collins-Martínez, A. López-Ortiz

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

Tel (614)439-1132, Fax (614)939-1130, vanessa.guzman@cimav.edu.mx

RESUMEN

Una novedosa modificación al proceso de reformación de vapor del metano (SMR) para la producción de H₂ el cual consiste en la combinación de las reacciones de reformación, desplazamiento de agua (WGS) y captura de CO₂ por un óxido metálico (carbonatación) en un solo paso de proceso, conduciendo a importantes ahorros de energía y a una mayor eficiencia con respecto a la ruta tradicional de reformación. Parte esencial de este nuevo proceso es el aceptor sólido de CO₂, el cual debe presentar una adecuada capacidad de absorción y rápidas cinéticas de absorción/regeneración. Recientemente, al Li₂ZrO₃ ha sido propuesto como aceptor de CO₂, sin embargo la cinética de absorción de CO₂ de este material es significativamente lenta, limitando la producción de H₂. El presente trabajo tiene como objetivo el dopaje del Li₂ZrO₃ con sodio a fin de incrementar su cinética de absorción y su capacidad de captura de CO₂. Li₂ZrO₃ fue dopado con 2, 5, 10 y 15% en peso de una sal de sodio (NaNO₃) mediante el método de impregnación incipiente y posteriormente calcinados a 900°C. XRD fue utilizada para determinar la estructura cristalina de los materiales dopados. La evaluación de las muestras fue por análisis termogravimétrico (TGA) a 600°C (80% CO₂/Ar) en absorción y 850°C (Aire/Ar) en regeneración. Los resultados revelan que existe un aumento en la capacidad de absorción de CO₂ en los materiales que presentan dopaje de sodio. Los patrones de difracción de XRD sugieren una sustitución limitada de átomos de sodio por litio en la estructura del Li₂ZrO₃.

1.- Introducción

La economía mundial esta basada en el uso de combustibles fósiles para producir energía en forma barata. Sin embargo, como consecuencia de su uso, es la emisión de importantes cantidades de CO₂ a la atmósfera generando calentamiento global. En un futuro cercano, las industrias tendrán que regular sus emisiones de CO₂ y requerirán de nuevas tecnologías capaces de remover el CO₂ a altas temperaturas. Ejemplos de estos procesos es la captura de CO₂ durante la gasificación del carbón en la generación de energía eléctrica [1], el proceso de absorción mejorada (SER) para la producción de hidrógeno [2] y en membranas inorgánicas permeables para la separación de CO₂ en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) [3].

En particular el proceso de absorción-reformación mejorada (SER) es un proceso en el cual los absorbentes de CO₂ juegan un papel esencial para la producción de hidrogeno de alta pureza a condiciones energéticas reducidas con respecto al proceso de reformación de vapor (SMR) tradicional. En este proceso SER la combinación de un absorbente sólido de CO₂ y un catalizador de reformación tradicional provocan que el equilibrio termodinámico de la reacción de reformación se modifique hacia una mayor producción de hidrogeno, lo cual da como consecuencia mayores rendimientos de hidrogeno a menores temperaturas (400-700° C) utilizando un proceso mas simple. Por ejemplo, en dicho proceso se elimina la necesidad de dos reactores de desplazamiento de agua (water gas shift), así como la tradicional planta de absorción de CO₂ por aminas empleada en la purificación del H₂ producto. Sin embargo, el principal reto de esta tecnología se centra en el desarrollo de un absorbente de CO₂, el cual posea rápidas cinéticas de absorción-regeneración, alta estabilidad térmica y alta capacidad de almacenamiento a las temperaturas requeridas por el proceso.

Recientemente se ha generado un sinnúmero de investigaciones relacionadas a nuevos materiales para la absorción de CO₂ a temperatura y presión ambiente. Sin embargo, hay pocas investigaciones relevantes relacionadas con la captura de CO₂ a altas temperaturas. En la literatura se han propuesto diferentes materiales [4-9]. Yong et al [10] reporta que los absorbentes base carbón poseen una adecuada capacidad de captura de CO₂ a temperaturas relativamente bajas (25-250°C). Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura por arriba de 250°C su eficiencia es reducida de forma significativa. También diferentes zeolitas se ha reportado para la captura del CO₂ en el mismo rango de temperatura [8]. Compuestos derivados de hidrotalcitas con capaces de capturar CO₂ a rengos de temperatura mayores (hasta los 400°C). sin embargo, esto compuestos pierden mas de la mitad de su capacidad después de varios ciclos de absorción-regeneración. El mismo problema se ha encontrado con los absorbentes basados en calcio, ya que la regeneración de estos requiere de temperaturas extremadamente altas, generando sinterización del absorbente reduciendo sun capacidad de captura, además de que el CaO al contacto con altas concentraciones de vapor de agua presentes

en el sistema de reformación puede conducir a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la cual causa desactivación del absorbente [11].

El desarrollo de un absorbente el cual posea relativamente bajas temperaturas de regeneración y buenas propiedades en su funcionamiento a multiciclos es altamente deseable. Recientemente, han sido desarrollados nuevos absorbentes de CO_2 para aplicaciones a altas temperaturas ($400\text{-}700^\circ\text{C}$), realmente prometedores [12-26] entre los cuales se incluye al zirconato de litio (Li_2ZrO_3).

Nakagawa et al., ha reportado que el Li_2ZrO_3 tiene como principal ventaja sobre los absorbentes de origen mineral su relativamente baja temperatura de regeneración (750°C), además de que puede en teoría almacenar cantidades de CO_2 de hasta 28 % peso a altas temperaturas de acuerdo a las siguiente ecuación [21]:



La alta capacidad y estabilidad en el rango de temperatura de $450\text{-}600^\circ\text{C}$ para este material lo hacen muy prometedor para aplicaciones de sistemas de eliminación de CO_2 de pre y post combustión. Sin embargo, las limitaciones cinéticas que presenta este material durante el proceso de absorción del CO_2 es el mayor obstáculo para su adecuada aplicación en las tecnologías de captura que en la actualidad se requieren.

Nuevas investigaciones han intentado hacer frente a la problemática de la lenta cinética de absorción del Li_2ZrO_3 mediante la adición de dopantes. Ida y Lin [28] agregaron potasio (K_2CO_3) como dopante del zirconato de sodio, consiguiendo una importante mejora en la cinética de absorción. Ellos explicaron el efecto dopante del potasio mediante la teoría de la formación de la mezcla eutéctica $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ a partir de los 500°C , la cual se presume incrementa la difusión del CO_2 durante el proceso de absorción hacia el interior de la partícula por reaccionar. En forma paralela Pannocchia et al., [29] verifico los resultados de Ida y Lin y de forma adicional usaron Y_2O_3 como dopante en el Li_2ZrO_3 bajo el principio de que Y_2O_3 tendría la función de mejorar la velocidad de difusión de los iones O^{2-} en la supuesta capa de ZrO_2 que se forma durante el proceso de absorción. Sin embargo, la adición de Y_2O_3 no contribuyo a aumentar la cinética de absorción del material, sino al contrario, retardo el tiempo de absorción de CO_2 .

En estudios recientes, Pfeiffer et al. [30] prepararon y caracterizaron mezclas de zirconato de sodio y litio ($\text{Na}_2\text{ZrO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$) proponiendo que la habilidad de ambos materiales por separado para capturar CO_2 a altas

temperaturas, reside en la movilidad de los iones de Li o Na en la estructura cristalina conformada por ZrO_3^{-2} , además mediante simulación molecular proponen que la difusión iónica de cada uno depende de la estructura cristalina y de la morfología de las mezclas resultantes. Sin embargo, ellos no presentan resultados experimentales de captura de CO_2 de estos materiales. Gamboa Hernández et al., [31] encontraron, mediante pruebas de absorción en TGA, que las mezclas de Na_2ZrO_3/Li_2ZrO_3 resultaron en un aumento de la cinética de absorción, en el caso de un exceso de Na en Li y de regeneración en el caso contrario. Tal efecto fue atribuido por la sustitución de átomos de Li por Na y viceversa. En dicho estudio y en estudios anteriores en este laboratorio se ha comprobado que los compuestos base Na poseen una gran cinética de absorción comparados con los compuestos base litio y que los absorbentes con base en Li presentan una muy buena cinética de regeneración.

2.- Objetivo

Tomando en cuenta los antecedentes arriba mencionados, el presente trabajo tiene como objetivo la síntesis, caracterización y desempeño como absorbente de CO_2 a altas temperaturas del zirconato de litio dopado con un compuesto de sodio con la finalidad de mejorar la cinética de absorción y capacidad de absorción de CO_2 de este sin afectar la excelente estabilidad térmica y regenerabilidad que caracterizan al Li_2ZrO_3 .

2.- Experimentación

Síntesis

En esta investigación se sintetizó el Li_2ZrO_3 por la técnica sólido-sólido (SS) descrita en López Ortiz et al [22] y Kato et al [14]. El absorbente de CO_2 , sintetizado por el método SS fue preparado a partir de cantidades estequiométricas de precursores grado reactivo: Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, $dp = 19 \mu m$) y ZrO_2 (Spectrum Chemical Mfg. Corp, $dp = 3 \mu m$). Esta mezcla fue calcinada a $900^\circ C$ en un horno Thermolyne F-6000 por 4 h. Después de calcinada la muestra esta se dividió en seis partes iguales. La primera y se denominó Li0, la segunda denominada Li0-1 se recalcino a $900^\circ C$ por 2 h adicionales y ambas sirvieron como referencia para comparaciones posteriores. Las cuatro muestras restantes fueron impregnadas con una solución acuosa de nitrato de sodio ($NaNO_3$) mediante la técnica de impregnación incipiente y finalmente calcinadas a $900^\circ C$ por 4 horas. El contenido de Na en % peso en estas cuatro muestras se varió de acuerdo a los siguientes valores: 2, 5, 10 y 15% y las cuales se les denominaron LiNa-2, LiNa-5, LiNa-10 y LiNa-15, respectivamente.

Caracterización

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con CuK α . La determinación del tamaño promedio de

partícula de las muestras se efectuó en un laser counting Mastersize 2000 (Malvern Instruments). La morfología se estudió por microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM-5800LV). La actividad como aceptor-catalítico fue evaluada por termogravimetría (TGA) en una microbalanza analítica TGA TA Q-500. Las condiciones experimentales del TGA fueron de 600°C, 80 mol% CO₂/Ar y 150 sccm para la absorción y de 750°C en aire a 100 sccm, para la regeneración.

3.- Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 1.

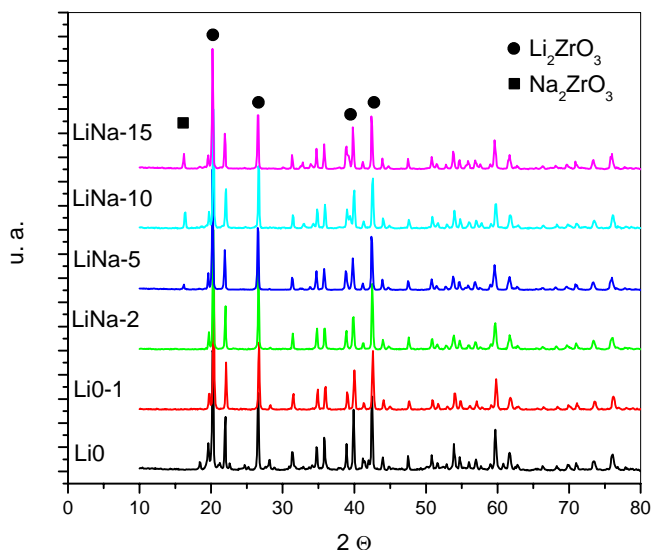


Figura 1. Resultados de difracción de rayos X del Li₂ZrO₃ dopado con Na

Los patrones de difracción de la Figura 1 revelan que la única estructura cristalina presente en las muestras Li0, Li0-1 y LiNa-2 es la del Li₂ZrO₃. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de Na presente mediante el dopaje, a partir de la muestra que contiene 5% Na hasta 15% (LiNa-5, LiNa-10 y LiNa-15) se presenta uno de los picos característicos de la estructura del Na₂ZrO₃ a 16° 2θ. Es de hacer notar que no existe evidencia en los resultados de la Figura 1 de que la estructura de ZrO₂ este presente, ni tampoco otra estructura de Li diferente al Li₂ZrO₃ lo que hace suponer, que a medida que aumenta la cantidad de Na por dopaje, este ultimo sustituye átomos de Li en la estructura del Li₂ZrO₃ para poder formar la estructura del Na₂ZrO₃ o que se forma una nueva fase cristalográfica como Li_xNa_yZrO₃ la cual se encuentra en una muy pequeña cantidad de acuerdo con el dopaje de Na presente y en la que el Li⁺ y el Na⁺ comparten la estructura

con el ZrO_2^{-2} . Pfeiffer et al. [30] sugieren que estructuras del tipo $Li_xNa_yZrO_3$ son obtenidas al mezclar Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 , sin embargo, en el presente trabajo solo se tiene la estructura del Li_2ZrO_3 como base a la probable incorporación del Na a esta estructura. La otra posibilidad es que las tanto fases de Na_2ZrO_3 y del Li_2ZrO_3 se encuentren presentes después del dopaje de las muestras, especialmente a partir de concentraciones superiores al 5% peso de Na, por lo que es necesario hacer estudios mas detallados para elucidar la forma en que el Na y esta presente después del dopaje.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de tamaño del cristal calculados a partir de la técnica de Scherrer basados en los picos característicos tanto del Li_2ZrO_3 como del Na_2ZrO_3 de los resultados de difracción de rayos X de la Figura 1. Adicionalmente se presentan los resultados de tamaño de partícula de acuerdo a la técnica de rayo láser (Mastersize).

Tabla 1. Tamaños de partícula de las muestras sintetizadas en el presente trabajo

Muestra (Li_2ZrO_3)	% Na (dopaje)	dp, nm (Scherrer)	dp, μm (láser)
Li0	0	33.8	12.4
Li0-1	0	32.9	9.4
LiNa-2	2	49.2	8.1
LiNa-5	5	44.2	7.5
LiNa-10	10	34.9	7.9
LiNa-15	15	34.9	10.2

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1. El tamaño de cristal determinado por la técnica de Scherrer aparentemente se conserva en relación a las muestras Li0 y Li0-1, lo cual indica que aunque la muestra Li0-1 fue expuesta a 2 horas mas de calcinación a $900^\circ C$, este tratamiento térmico no afecta en forma significativa en el crecimiento del cristal. Por otra parte, a partir de la muestra dopada con 2% de Na (Li0-2), esta presenta un tamaño de cristal mayor (aproximadamente 50% mayor) a la muestra base utilizada para el dopaje (Li0) y a medida que aumenta la cantidad de Na en el Li_2ZrO_3 el tamaño de cristalito disminuye, esto se puede deber a que la solubilidad del Na en la estructura del Li_2ZrO_3 solo permite una cierta cantidad de átomos de Na que sustituyan a otros de Li en la estructura del Li_2ZrO_3 , lo cual daría como resultado una estructura del tipo $Li_xNa_yZrO_3$ causando un crecimiento en la celda unitaria del cristal al ser dopada con Na al 2% (Li0-2), ya que el radio atómico del sodio (2.23 \AA) es mayor al del Litio (2.05 \AA). Una vez que se ha rebasado la solubilidad del Na en el Li_2ZrO_3 el exceso de sodio presente presumiblemente, se combina con ZrO_2 proveniente del Li_2ZrO_3 para formar Na_2ZrO_3 en un proceso en el cual los iones Na^+ y Li^+ compiten por la ZrO_2^{-2} disponible. Una vez que se ve superada tal solubilidad, el sodio en exceso preferentemente formara la

estructura del Na_2ZrO_3 como lo evidencia una señal característica de esta fase a partir del 5% Na (LiNa-5) e incrementos subsecuentes en la cantidad de sodio presente. Esto presumiblemente provoca que al empezar la formación del Na_2ZrO_3 los iones Na preferentemente migren a esta nueva estructura, abandonando la estructura del $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{ZrO}_3$ y los átomos de Li desplazados inicialmente por el Na y que presumiblemente están en la forma de Li_2O son integrados a la nueva estructura de Na_2ZrO_3 recién formada de forma que se encuentran sustituyendo átomos de Na o disueltos entre la red cristalina de la estructura hasta un máximo del 20% mol. Finalmente este fenómeno da como consecuencia que el tamaño de cristalito del Li_2ZrO_3 regrese de nuevo aproximadamente a su tamaño de cristalito inicial (33.8 nm de Li0 comparada con 34.9 nm de LiNa-15).

El tamaño promedio de partícula tiene un comportamiento muy particular ya que el Li_2ZrO_3 base tiene tamaños promedio en el orden de 9 a 12 μm , mientras al aumentar el dopaje de Na el tamaño de partícula baja de 9.4 a 8.1 de las muestras L01 y LiNa-2, respectivamente, hasta encontrar un mínimo tamaño de partícula en la muestra LiNa-5 (7.5 μm) para volver a crecer a medida que la cantidad de Na aumenta en la muestra (LiNa-15 = 10.2 μm). Al parecer la combinación de las probables estructuras LiNaZrO_3 y la incipiente Na_2ZrO_3 producen los menores tamaños de partícula. De acuerdo a los resultados de la Tabla 1 la presencia del Na_2ZrO_3 al parecer promueve el crecimiento de partícula a medida que este aumenta en las muestras dopadas como lo reportan trabajos recientes³¹.

La Figura 1 presenta imágenes de SEM tomadas para las muestras Li0 y Li0-1 en las cuales se aprecia que el Li_2ZrO_3 base (Li0) y la muestra recalcinada presentan aglomerados del orden de 10 a 12 μm .

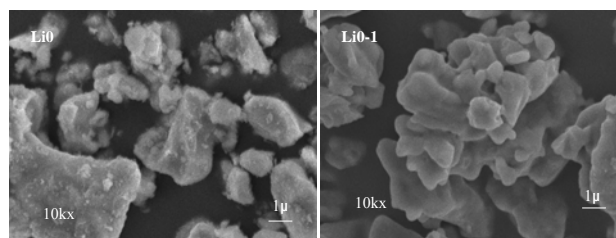


Figura 1. Imágenes de SEM de las muestras Li0 y Li0-1

La Figura 2 presenta imágenes de SEM de las muestras de Li_2ZrO_2 dopadas con Na en las que se puede apreciar que estas están compuestas por aglomerados con tamaños de partícula que varían de la siguiente manera: La muestra LiNa-2 presenta aglomerados de partículas de alrededor de los 5 a 6 μm , mientras que la

muestra que presenta menores tamaños de partícula es la LiNa-5, la cual presenta aglomerados de partículas del orden de los 2 μm . Una mayor cantidad de Na en las muestras genera partículas de mayor tamaño como se puede apreciar en las imágenes correspondientes a las muestras LiNa-10 y LiNa-15 en donde hay un importante crecimiento de partícula en lugar de los aglomerados que se observan a concentraciones menores de Na. El tamaño de estas partículas varía entre pequeñas de alrededor de 3-5 μm a grandes de 10-12 μm . Estos resultados parecen confirmar la variación de tamaños de partícula obtenidos por la técnica de rayo láser reportado anteriormente en la Tabla 1.

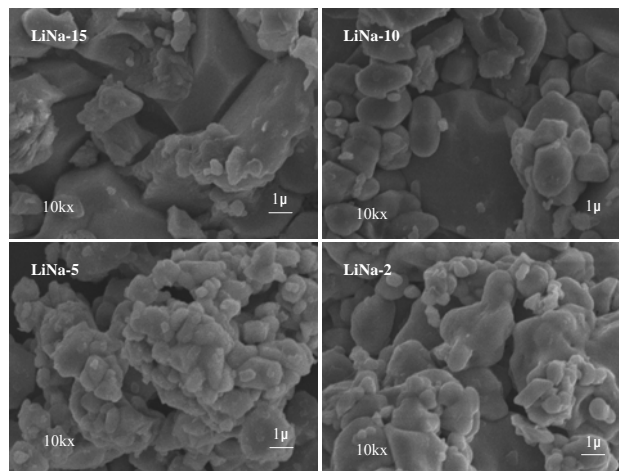


Figura 2. Imágenes de SEM de las muestras de Li_2ZrO_3 dopadas con Na

TGA

Los resultados de absorción de CO_2 y regeneración en aire de las muestras se presentan en la Figura 3. En esta Figura la variación de peso (%Peso) es graficado con respecto al tiempo de absorción y/o regeneración. El incremento en el % peso del termograma esta relacionado con la absorción a 600°C, 80 mol% CO_2/Ar y 150 sccm, mientras que la disminución del % peso esta asociada a la regeneración del absorbente efectuada a 750°C en aire a 100 sccm. Todas las muestras fueron sometidas a dos ciclos de absorción/regeneración y en la Figura 3 solo se presenta el primer ciclo.

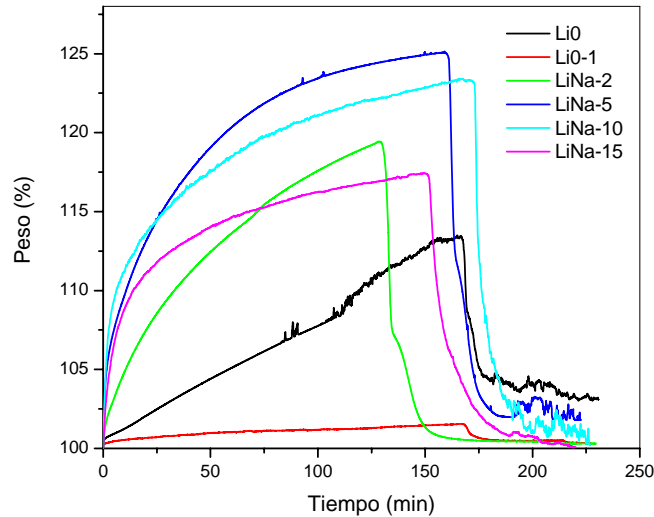


Figura 3. Resultados de absorción/regeneración de los absorbentes de CO₂ evaluados por TGA

Como se puede apreciar en la Figura 3 la cinética de absorción de CO₂ de mayor a menor va en el siguiente orden: LiNa-10 > LiNa-5 > LiNa-2 > LiNa-15, y con este mismo orden proceden durante la etapa de regeneración. Sin embargo, la mayor capacidad de absorción se presenta para la muestra LiNa-5, seguida por LiNa-10, LiNa-2. Los resultados pueden ser mejor apreciados en función a las conversiones a un tiempo determinado igual para todos los absorbentes, en este caso 80 minutos. La Tabla 2 muestra los cambios de peso teórico y experimental de cada muestra, así como la conversión relacionada al cabo de 80 minutos.

Tabla 2. Conversiones de absorción de las muestras de Li₂ZrO₃ dopadas con Na

MUESTRA	TIEMPO (min)	%P TEORICO	%P EXPERIMENTAL	% CONVERSION
Li0	80	28.7	6.1	21.1
Li0-1	80	28.7	1.1	3.8
LiNa-2	80	29.6	19.2	65.0
LiNa-5	80	30.8	22.3	72.6
LiNa-10	80	32.6	20.0	61.4
LiNa-15	80	34.2	16.3	47.5

En esta tabla puede apreciarse que a medida de que el % peso de dopante de Na se incrementa este llega a un valor máximo de conversión en la muestra LiNa-5. Valores menores o mayores a este valor (5% peso) dará como consecuencia una disminución en la conversión de la absorción.

Este fenómeno puede ser visto con mayor claridad en la Figura 4 en donde la conversión del absorbente de CO₂ se grafica con respecto a la cantidad de dopante de Na en el Li₂ZrO₂.

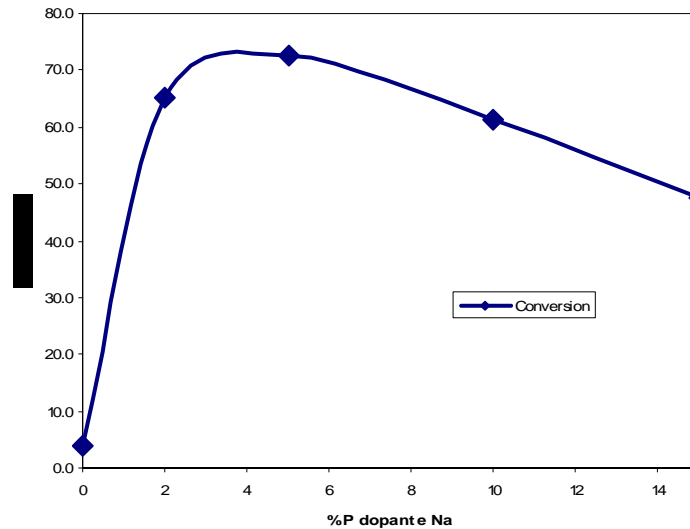


Figura 4. Resultados de conversión de absorción vs % de dopante de Na

4.- Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la evaluación del Li_2ZrO_3 dopado con Na a fin de modificar su cinética de absorción de CO_2 la cual se sabe es muy lenta. Como resultado del dopaje de Na se obtuvo una mejora en la cinética de absorción de CO_2 con respecto al absorbente sin dopar que repercutió en una mayor absorción de la muestra dopada al 5% Peso (LiNa-5) la cual presentó una conversión a los 80 minutos 20 veces mayor que la muestra sin dopar (Li0-1). Los resultados de XRD evidencian una cierta sustitución de átomos de Na en la estructura del Li_2ZrO_3 , sin embargo al ser rebasada la solubilidad de este en la estructura huésped al aumentar la cantidad de dopaje de Na se promueve la formación de Na_2ZrO_3 , la cual se aprecia en los patrones de difracción de XRD. Es necesario realizar estudios más minuciosos relacionados con la naturaleza del cambio en la estructura del Li_2ZrO_3 que provoca dicho dopaje y de sus repercusiones en el comportamiento cinético tanto de absorción como de regeneración. Finalmente, se comprueba un efecto dopante del Na en la estructura del Li_2ZrO_3 la cual tiene un máximo de absorción y cinética a concentraciones de % peso de alrededor de 5%.

5.- Agradecimientos

Los autores le dan un agradecimiento al M.C. Enrique Torres, Ing. Wilber Antúnez, M.C. Daniel Lardizabal, por su valiosa ayuda durante la realización del presente trabajo.

6.- Referencias

- [1] Hoffman, J. S., Pennline, W. H., Proc.17th An. Inter. Pitts. Coal Conference, Penn., September 2000.
- [2] Lopez-Ortiz, A.; Harrison, D. P., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (23), 5102.
- [3] Yoshida T., *Ishikawajima-Harima Engineering Rev.* 1994, *27* (4), 125.
- [4] Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 204.
- [5] Yong, Z.; Rodrigues, A. E. *Energy ConVers. Manage.* **2002**, *43*, 1865.
- [6] Ding, Y.; Alpay, E. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 3461.
- [7] Siriwardane, R.; Shen, M.; Poston, J.; Shamsi, A. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory: Pittsburgh, PA, 2002.
- [8] Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *26*, 195.
- [9] Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704.
- [10] Yong, Z.; Mata, V. G.; Rodrigues, A. E. *Adsorption* **2001**, *7*, 41.
- [11] Hildengrand, N.; Readman, L.; Dahl, I. M.; Blom, R. *Appl. Catal., A* **2006**, *303*, 131.
- [12] Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4377.
- [13] Ida, J. I.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *1*.
- [14] Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 485.
- [15] Nair, B. N.; Yamaguchi, T.; Kawamura, H.; Nakao, S.-I. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 68.
- [16] Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, *37*, 772.
- [17] Ohashi, T.; Nakagawa, K. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *547*, 249.
- [18] Kato, M.; Nakagawa, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109*, 911.
- [19] Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1999.
- [20] Yoshikawa, S.; Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; Uemoto, H. *Proc. Can. Cancer Conf.* **2001**, *18*, 563.
- [21] Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1344.
- [22] Lopez-Ortiz, A.; Rivera, N. G. P.; Rojas, A. R.; Gutierrez, D. L. *Sep. Sci. Tech.* **2004**, *39*, 3559.
- [23] Fauth, D. J.; Hoffman, J. S.; Pennline, H. W. *J. Environ. Technol. Manage.* **2004**, *4*, 68.
- [24] Kimura, S.; Adachi, M.; Noda, R.; Horio, M. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 4061.
- [25] Fauth, D. J.; Frommell, E. A.; Hoffman, J. S.; Reasbeck, R. P.; Pennline, H. W. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1503.
- [26] Ochoa-Fernández, E.; Grande, T.; Rønning, M.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1383.
- [27] Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 283.
- [28] Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate., Jun-ichi Ida, Y S Lin, *Environ Sci Technol.* 2003 May 1;37 (9):1999-2004 12775077

- [29] Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO₂ Using Lithium Zirconate Based Sorbents, Gabriele Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*; (Article); 2007; ASAP Article; DOI: 10.1021/ie0616949
- [30] Thermal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}NaxZrO₃ Solid Solutions, Heriberto Pfeiffer, Carmen Vazquez, Victor H. Lara, and Pedro Bosch, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922-926
- [31] Laura Gamboa Hernandez, Daniel Lardizabal Gutierrez, Virginia Collins-Martinez, and Alejandro Lopez-Ortiz
, Novel High Temperature Co₂ Acceptor Using Zirconium-Based Alkali Mixed Oxides, American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Annual Meeting 2006, San Francisco, California, USA, Noviembre 10-15, 2006,