Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học tự nhiên, Công nghệ và Môi trường
ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

*DOI:10.22144/ctujos.2024.406*

# TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG THU GIỮ $CO_2$ CỦA VIÊN ZEOLITE KHÔNG CHẤT KẾT DÍNH

Phan Võ Vĩnh San, Nguyễn Minh Thuận, Nguyễn Thị Mỹ Linh, Trần Đức Thắng, Lê Tứ Hiếu và Nguyễn Quang Long*

*Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

**Tác giả liên hệ (Corresponding author): nqlong@hcmut.edu.vn*

***Thông tin chung (Article Information)***

*Nhận bài (Received): 25/01/2024*
*Sửa bài (Revised): 12/03/2024*
*Duyệt đăng (Accepted): 24/04/2024*

***Title:*** *Preparation, characterization and $CO_2$ capture application of zeolite pellet without binder*

***Author(s):*** *Phan Vo Vinh San, Nguyen Minh Thuan, Nguyen Thi My Linh, Tran Duc Thang, Le Tu Hieu and Nguyen Quang Long**

***Affiliation(s):*** *Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), VNU-HCM, Viet Nam*

## TÓM TẮT

*Để giải quyết vấn đề tạo viên cho zeolite mà không sử dụng chất kết dính vì có thể làm giảm độ xốp, một thử nghiệm bằng việc tạo viên zeolite từ hỗn hợp zeolite X và metakaolin trong môi trường kiềm thực hiện thủy nhiệt được tiến hành. Kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy-SEM) được sử dụng để quan sát cấu trúc hình thái của vật liệu, cùng với nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction-XRD) để xác nhận sự chuyển đổi cấu trúc tinh thể của metakaolin và zeolite X. Các loại zeolite khác nhau được phát hiện trong mẫu viên zeolite sau khi thực hiện thủy nhiệt. Sự suy giảm độ bền cơ học được ghi nhận khi nghiên cứu bằng đường cong lực – thời gian của vật liệu, cho thấy sự hình thành cấu trúc xốp với nhiều tâm hấp phụ hơn so với trước khi thủy nhiệt cùng với sự tăng cường tính kỵ nước. Đồng thời, kết quả đo hấp phụ CO2 cho thấy khả năng hấp phụ đã tăng lên sau quá trình thủy nhiệt.*

***Từ khóa:*** *Hấp phụ CO2, viên zeolite không chất kết dính, xử lý khí, zeolite, zeolite-geopolymer*

## ABSTRACT

*To solve the problem of pelletizing zeolite without using a binder because it can reduce porosity, an experiment was conducted to pelletize zeolite from a mixture of zeolite X and metakaolin in an alkaline environment followed by hydrothermal treatment. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the morphological structure of the material, along with X-ray diffraction (XRD) to confirm the crystalline structure conversion of metakaolin and zeolite X. Different types of zeolites were detected in zeolite pellet samples after hydrothermal treatment. A decrease in mechanical strength was noted when studying the force-time curve of the material, which indicates the formation of a porous structure with more adsorption sites besides the enhancement of hydrophobicity. In line with this, $CO_2$ adsorption measurements showed that the adsorption capacity increased after hydrothermal treatment.*

***Keywords:*** *Binderless zeolite pellet, $CO_2$ adsorption, gas treatment, zeolites, zeolite-geopolymer*

## 1. GIỚI THIỆU

Trong số các loại vật liệu hấp phụ hiện nay, zeolite được đặc biệt quan tâm bởi các đặc tính hóa lý (kích thước lỗ rỗng và cấu tạo, thành phần) của chúng có thể điều chỉnh để nâng cao khả năng hấp phụ. Hơn nữa, zeolite có độ ổn định cao, khả năng hấp phụ tốt ở áp suất thấp (1 bar) và có thể sản xuất với chi phí thấp (Bae et al., 2013). Thông thường, zeolite loại Faujasites (FAU) được biết đến như là chất được lựa chọn để ứng dụng hấp phụ $CO_2$ vì khả năng hấp phụ $CO_2$ cao hơn so với các zeolite khác. Khả năng này có thể là do độ đặc khít thấp (và do đó thể tích lỗ rỗng có thể tiếp cận cao) kết hợp với tỷ lệ Si/Al thấp (đặc biệt đối với zeolite X) và dẫn đến số lượng vị trí hấp phụ cao trên một đơn vị khối lượng vật liệu.

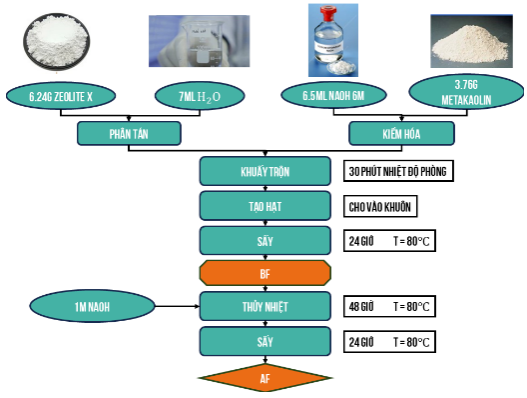
Tuy nhiên, zeolite thương mại thường được tổng hợp dưới dạng bột. Trong khi đó, để được sử dụng trong quá trình hấp phụ, chúng phải có kích thước vĩ mô để giảm thiểu tổn thất áp suất bên trong thiết bị. Vì bột zeolite nguyên chất không thể hiện khả năng kết dính như các vật liệu rây phân tử thông thường nên việc sử dụng chất kết dính phù hợp là cần thiết (thường là khoáng chất). Tuy nhiên, chất kết dính thường không góp phần vào khả năng hấp phụ, có nghĩa là tổng thể tích hấp phụ giảm khi phần trăm chất kết dính được thêm vào tăng lên do chúng ức chế sự khuếch tán của các thành phần bên trong cấu trúc của vật liệu (Schumann et al., 2012). Tuy nhiên, sự có mặt của chất kết dính làm liên kết các cấu trúc vi mô của zeolite có thể có lợi khi nó bổ sung độ bền cơ học cho vật liệu giúp chúng có thể chịu được mài mòn, va đập, tăng khả năng tái sử dụng và giảm mất mát khối lượng. Nhận thấy những ưu và nhược điểm khi có sự góp mặt của chất kết dính, một giải pháp được đề xuất để khắc phục vấn đề nêu trên là vật liệu rây phân tử zeolite không chất kết dính. Đã có một số nghiên cứu về zeolite không chất kết dính và những tính chất ưu việt của chúng trong thời gian qua như sử dụng nhựa trao đổi ion Amberlite IRA-900 ở dạng clorua làm chất kết dính zeolite SAPO-34 và chuyển nó sang dạng không chất kết dính (Dina et al., 2023), hoặc sử dụng dung dịch keo silica để liên kết zeolite ZK-4 (Fawaz et al., 2018). Ngoài ra, zeolite và metakaolin có thể được trộn lẫn để tạo thành hỗn hợp zeolite-geopolymer ( Rożek, 2019; Schumann et al., 2012), trong đó metakaolin được sử dụng làm chất kết dính trước khi xử lý thủy nhiệt để chuyển hóa một phần thành zeolite. Trên thực tế, các geopolymer như metakaolin với cấu trúc vô định hình có thể được coi là tiền chất của zeolite tinh thể vì cấu trúc geopolymer bao gồm một mạng lưới vô định hình của $SiO_4$ và $AlO_4$ - các phân tử tứ diện được liên kết bởi oxy và cân bằng điện tích bởi các cation kiềm được hòa tan (Papa, 2018).

Trong nghiên cứu này, quá trình tổng hợp và các tính chất của hạt zeolite không kết dính trên cơ sở hỗn hợp zeolite X và metakaolin đã được nghiên cứu kỹ lưỡng. Đặc biệt bằng cách kiểm tra khả năng hấp phụ $CO_2$, nghiên cứu này cung cấp đánh giá toàn diện hơn về hiệu suất giữa hỗn hợp zeolite chứa tác nhân kết dính và không chứa tác nhân kết dính.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Tổng hợp viên zeolite

Trong nghiên cứu này, zeolite X được cung cấp bởi CATLab, cao lanh có nguồn từ Mineral Co. và NaOH có nguồn gốc từ Xilong Co. được sử dụng làm nguyên liệu thô ban đầu để tổng hợp viên zeolite không chất kết dính. Quy trình tổng hợp viên được thực hiện dựa trên bài báo đã xuất bản (Schumann et al., 2012) với một số cải tiến. Đầu tiên, metakaolin (cao lanh được nung ở 650 °C trong 2 giờ để chuyển hóa thành metakaolin) với lượng là 3,76 g được kiềm hóa bằng 6,5 mL dung dịch NaOH 6 M. Song song đó, 6,24 g zeolite X (Nguyen et al., 2015) được phân tán vào 7 mL nước cất. Hai hỗn hợp trên sau đó được khuấy trộn trong 30 phút trước khi được cho vào khuôn và sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ. Các viên thu được sau quá trình này được đặt tên là BF. Các viên BF sau đó trải qua quá trình thủy nhiệt trong 48 giờ với NaOH 1 M ở 80°C. Các viên được rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi nước rửa có pH xấp xỉ 8. Sau đó, mẫu được sấy ở 80°C trong 24 giờ. Các viên thu được sau thủy nhiệt được đặt tên là AF.




**Hình 1. Sơ đồ khối thể hiện quy trình tổng hợp mẫu vật liệu BF và AF**

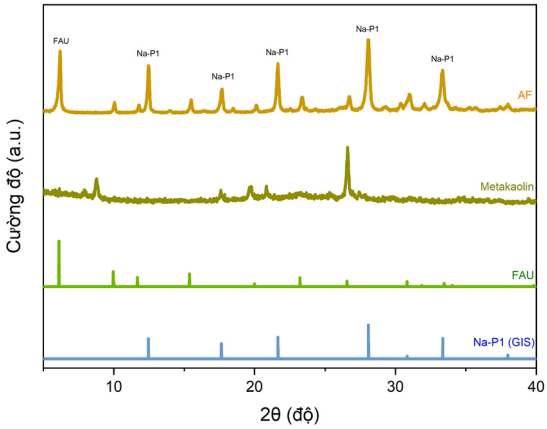
### 2.2. Đặc trưng của vật liệu

Phương pháp XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể. SEM được sử dụng để phân tích hình thái của vật liệu. Khối lượng riêng của mẫu vật liệu được xác định thông qua khối lượng và thể tích bằng cân phân tích 4 chữ số và thước cặp 150 mm với độ chia nhỏ nhất 0,02 mm. Độ bền cơ học được xác định bằng thiết bị Mecmesin Versatest 2,5 kN Test Stand and Force Gauge (1733). Độ hút ẩm của các mẫu vật liệu được tiến hành qua 2 bước, trước tiên làm ẩm bằng không khí bão hòa hơi nước, sau đó giải hấp phụ nước ở 150 °C trên thiết bị đo độ ẩm để theo dõi khối lượng, qua đó xác định độ hút ẩm. Để xác định diện tích bề mặt riêng cũng như kích thước lỗ xốp của vật liệu, phương pháp hấp phụ vật lý $N_2$ trong điều kiện đẳng nhiệt 77 K đã được sử dụng với thiết bị Quantachrome Nova 2200 Analyser. Ngoài ra, khả năng hấp phụ $CO_2$ của vật liệu cũng được kiểm chứng thông qua việc đánh giá quá trình hấp phụ bằng hệ thống đo dòng vi lượng liên tục. Viên vật liệu được chứa trong ống thủy tinh chữ U và đặt trong dòng khí chứa hỗn hợp $CO_2/N_2$ đi qua. Dòng khí hỗn hợp $CO_2$ và $N_2$ này được trộn với nhau trước sau đó đi qua ống silica-gel để loại bỏ độ ẩm trước khi được mẫu hấp phụ. Đầu ra của dòng khí có một hệ thống cảm biến $CO_2$ được trang bị để theo dõi sự biến động của nồng độ $CO_2$ theo thời gian thực sau mỗi giây. Trước khi hấp phụ, cả hai mẫu BF và AF đều được hoạt hóa ở nhiệt độ 200°C với áp suất chân không trong 120 phút. Trong giai đoạn hấp phụ, lưu lượng dòng khí được điều chỉnh ở mức là 44 mL/phút và các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (30°C).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Có thể thấy ở Hình 2 bên dưới hầu như còn rất ít peak của metakaolin xuất hiện trong mẫu sau khi xử lý thủy nhiệt, peak của zeolite X (FAU) thêm vào hỗn hợp ban đầu trong quá trình tạo hạt cũng xuất hiện tương đối yếu. Thành phần chính trong mẫu viên zeolite không chất kết dính lúc này chủ yếu là Na-P1 (zeolite P) với cường độ tương đối mạnh.

Từ kết quả này, chúng ta có thể dự đoán metakaolin được sử dụng làm chất kết dính trong quá trình tạo hạt ban đầu gần như được chuyển hóa hoàn toàn thành các cấu trúc zeolite, chứng tỏ được sự hiệu quả của quá trình xử lý thủy nhiệt tại điều kiện nhiệt độ, thời gian và thành phần hóa học phù hợp. Một nghiên cứu khác được thực hiện bởi Novembre et al. (2021) đã chỉ ra rằng khoảng 50% quá trình kết tinh của zeolite Na-P1 diễn ra trong 22 giờ đầu tiên của quá trình tổng hợp. Quá trình kết tinh của zeolite đạt đến đỉnh điểm sau 54 giờ với việc đạt được 92,7% pha zeolite chỉ sử dụng dung dịch metakaolin và NaOH làm nguyên liệu ban đầu.

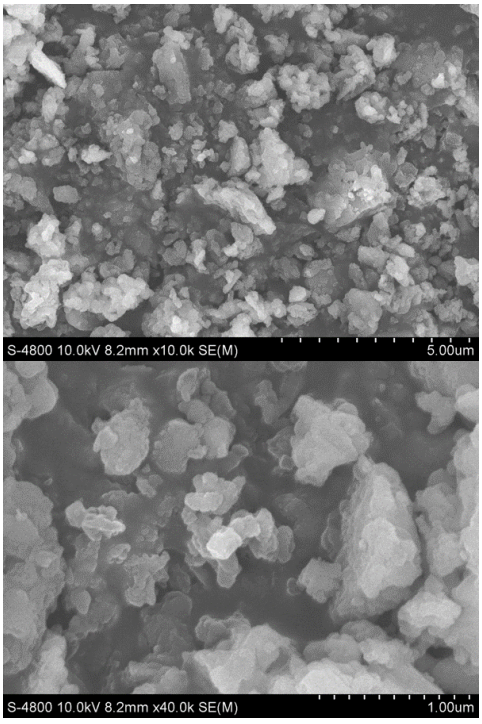



**Hình 2. Kết quả XRD của mẫu sau thủy nhiệt (AF) so với phổ chuẩn của các thành phần**

Các ảnh SEM trong Hình 3 và 4 mô tả hình thái viên vật liệu trước và sau bước xử lý thủy nhiệt. Hình dạng điển hình của nguyên liệu thô bao gồm các phân tử metakaolin tương đối lớn, cứng và được phân tán triệt để trên nền mang zeolite X (Hình 3). Sau 48 giờ thủy nhiệt, sự xuất hiện của các tinh thể mới với kích thước tương đối mịn hơn đã được phát hiện (Hình 4). Quan sát trên có thể được giải thích như sau: do quá trình trộn và tạo hình viên bằng khuôn nên các thành phần của vật liệu bị nén chặt lại. Điều này làm hạn chế khả năng phát triển tinh thể theo hướng thông thường mà thúc đẩy sự phát triển tinh thể mới trên nền tinh thể zeolite X có sẵn. Vì vậy, chỉ có các zeolite đa tinh thể có hình dạng không đều mới có thể được tạo ra trong quá trình chuyển hóa metakaolin. Cấu trúc mới được hình thành chồng lên nhau với zeolite X ban đầu được trộn lẫn vào dẫn đến các hình thái nói trên. Cụ thể, sự hình thành loại zeolite phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ Si/Al và được chứng minh một phần thông qua kích thước hạt kết hợp với kết quả phân tích XRD. Các phân tử kích thước lớn phân tán khắp bề mặt vật liệu có thể là metakaolin không phản ứng và các tinh thể Na-P1 phát triển thành (Khalid et al., 2019).

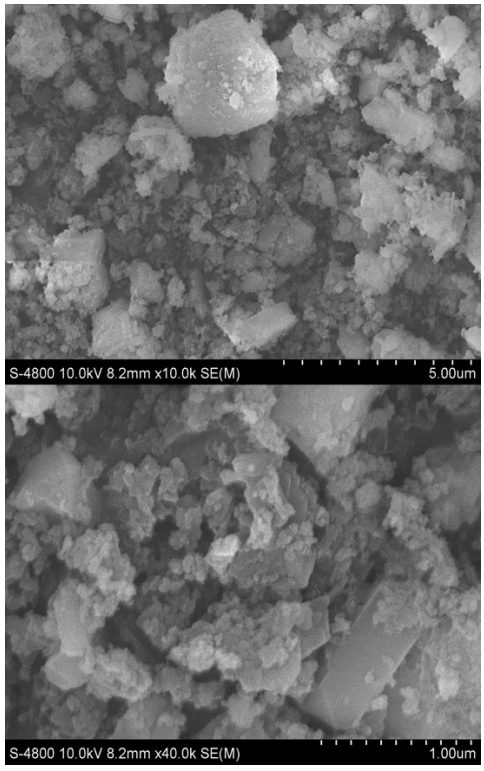
Hình 5 cho thấy phần khối lượng của nước đã giải hấp đến 150°C sau khi được bão hòa hơi nước. Hàm lượng nước thấp nhất (15,3%) được ghi nhận ở mẫu AF so với trên 50% mẫu BF. Kết quả này phù hợp tốt với thực tế chỉ ra rằng Na-P1 nói chung cho phạm vi nhiệt độ giải hấp nước rộng, có thể lên tới 500°C (Nunes et al., 2019). Đây là một điểm đặc thù của zeolite có độ xốp khi quá trình hấp phụ hoặc giải hấp hơi nước diễn ra chậm do sự cản trở trong quá trình khuếch tán bởi kích thước lỗ xốp bên trong

zeolite loại này. Đây rõ ràng là một lợi thế lớn của AF so với BF vì trong nhiều ứng dụng, hỗn hợp khí luôn bao gồm một lượng hơi nước nhất định có thể cạnh tranh với các phân tử $CO_2$ trong quá trình hấp phụ.




**Hình 3. Ảnh SEM của mẫu BF ở các độ phóng đại khác nhau**

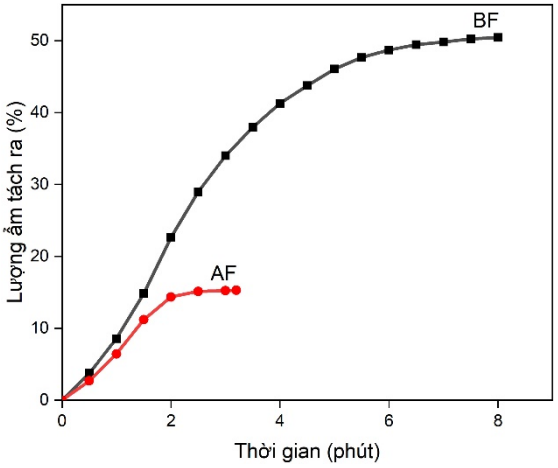
Độ bền cơ học của các mẫu BF và AF cũng được kiểm tra và thể hiện trong Hình 6. Khả năng chịu tác dụng lực của viên zeolite tạo thành giảm mạnh có thể được lý giải là do quá trình xử lý thủy nhiệt. Mẫu BF chứa metakaolin đóng vai trò là chất mang ổn định cấu trúc cho hỗn hợp với độ cứng lý tưởng (Lizcano et al., 2012) cũng như là tiền chất thông dụng cho zeolite, từ đó giúp cho mẫu BF có được độ bền cơ học cao. Trong khi đó, các mẫu AF lại cho kết quả chịu nén thấp hơn nhiều. Câu trả lời hợp lý được đề xuất là do sự chuyển hóa từ metakaolin thành zeolite (Zheng et al., 2019) là khi thời gian thủy nhiệt trong môi trường kiềm tăng lên, cường độ nén cuối cùng giảm do sự hình thành cấu trúc zeolite Na-P1. Sự dư thừa zeolite rõ ràng có tác động tiêu cực đến khả năng chịu đựng cường độ nén.



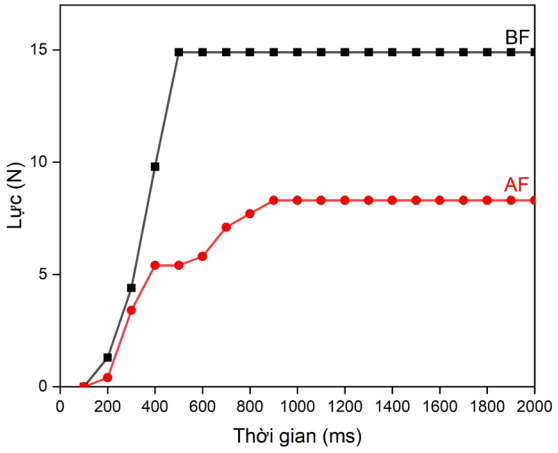

**Hình 4. Ảnh SEM của mẫu AF ở các độ phóng đại khác nhau**

Diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của vật liệu được phân tích dựa trên đường cong đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp $N_2$. Đường đẳng nhiệt hấp thụ vật lý $N_2$ của cả hai mẫu đều xuất hiện các nếp gấp rõ nét ở áp suất tương đối thấp ($p/p^0 < 0,2$), đây là dấu hiệu cho thấy sự hiện diện của vi lỗ xốp (Hình 7 ). Ngoài ra, ở khoảng áp suất tương đối cao hơn ($p/p^0 = 0,5–1$), quan sát thấy vòng trễ cho mẫu AF, điều này cho thấy sự hiện diện của các lỗ xốp meso và macro. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu BF và AF lần lượt là 141 và 256 ($m^2/g$), diện tích bề mặt riêng của vật liệu tăng lên sau khi thực hiện xử lý thủy nhiệt có thể được dự đoán là do sự chuyển đổi từ metakaolin sang các cấu trúc zeolite với nhiều lỗ xốp có kích thước khác nhau. Từ đó có thể thấy, việc sử dụng metakaolin làm chất kết dính ban đầu đã che lấp đi các tâm hấp phụ của nền zeolite X, gây khó khăn cho quá trình tiếp cận và hạn chế tương tác giữa vật liệu và các phân tử khí. Tuy nhiên, mẫu BF vẫn thể hiện được đặc trưng của zeolite X với cấu trúc lỗ xốp cỡ micro, trong khi BF cho thấy sự mở rộng ra ở kích thước meso và thậm chí macro (Bảng 1). Ở Hình 8, có thể thấy kích thước lỗ xốp ở cả hai mẫu AF và BF đều trải trên một khoảng rộng nhưng tập trung chủ yếu ở kích thước micro và meso. Với mẫu sau khi xử lý thủy nhiệt, mật độ lỗ

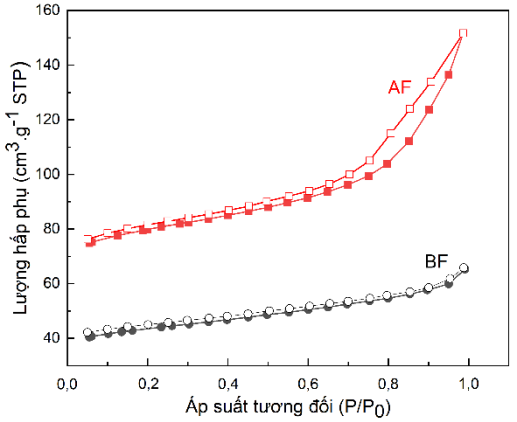
xốp tăng lên đáng kể và kích thước lỗ xốp trung bình cũng tăng lên 3,65 nm.




**Hình 5. Độ hấp phụ ẩm của các mẫu BF và AF**




**Hình 6. Đồ thị lực nén theo thời gian của hai mẫu BF và AF**

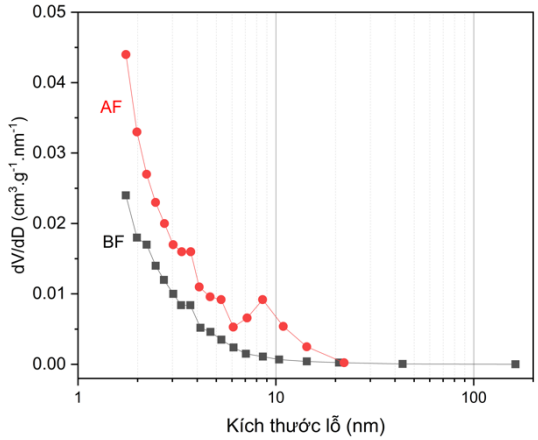



**Hình 7. Đường cong hấp phụ và giải hấp $N_2$ ở 77K của hai mẫu BF và AF**

Khả năng hấp phụ của các mẫu BF và AF lần lượt là 0,49 và 0,52 mmol/g và đường cong hấp phụ được thể hiện trên Hình 9. Kết quả này cho thấy rằng sau thủy nhiệt, khả năng hấp phụ của mẫu đã tăng lên.

**Bảng 1. Bảng tóm tắt các thông số vật lý của mẫu**

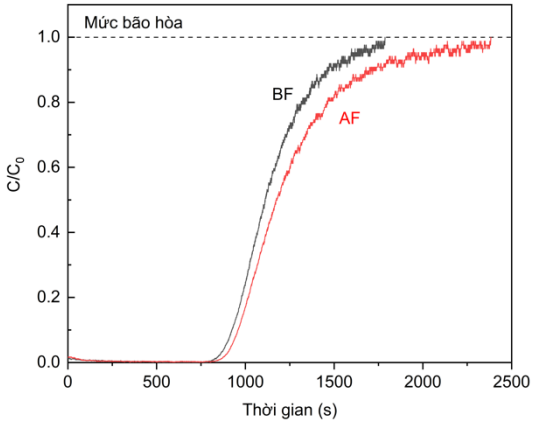
| Mẫu | $S_{BET}$ ($m^2/g$) | $S_{micro}$ ($m^2/g$) | $S_{meso/macro}$ ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| BF | 140,89 | 107,10 | 33,79 |
| AF | 255,68 | 172,32 | 83,36 |
| **Mẫu** | **$V_{tổng}$ ($cm^3/g$)** | **$V_{micro}$ ($cm^3/g$)** | **$V_{meso/macro}$ ($cm^3/g$)** |
| BF | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
| AF | 0,23 | 0,08 | 0,15 |




**Hình 8. Phân bố kích thước lỗ trống của vật liệu theo phương pháp BJH**

Điều này được lý giải tương tự như kết quả đo lực nén của vật liệu: quá trình thủy nhiệt trong dung môi NaOH ở 100°C đã chuyển metakaolin thành zeolite và với cấu trúc xốp mới được hình thành, các phân tử khí dễ dàng được thu giữ khi tương tác với vật liệu. Nhiệt độ tối ưu cho quá trình thủy nhiệt theo nghiên cứu của (Lee & Jo, 2010) cũng là 100°C: khi tăng nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt, quá trình kết tinh của các phân tử zeolite mới cũng được thúc đẩy do tác chất metakaolin tan nhanh, kết quả là tạo ra các tinh thể mới với kích thước lớn. Tuy nhiên, khi tăng lên quá một ngưỡng nhiệt độ nhất định, các cấu trúc zeolite lớn vừa tạo thành sẽ bị phân hủy thành các mảnh nhỏ hơn, cụ thể là zeolite SOD. Zeolite loại này có cấu trúc lỗ xốp nhỏ hơn so với zeolite loại FAU, do đó hạn chế khả năng thu giữ các phân tử khí $CO_2$ (Joos et al., 2013). Trong thực tế, zeolite SOD không chứng minh được khả năng tương tác với $CO_2$ mà hầu hết khả năng hấp phụ được thể hiện bởi zeolite Na-P1 và phần zeolite X làm chất nền chưa bị biến đổi. Khả năng hấp phụ của mẫu dù tăng lên nhưng không đáng kể, điều này đối lập với sự

gia tăng tương đối lớn về bề mặt riêng giữa hai mẫu. Có thể lý giải cho điều này là vì, lượng metakaolin chưa chuyển hóa hoàn toàn đã cản trở sự tiếp cận của các phân tử khí $CO_2$ đến các lỗ xốp. Ngoài ra, có thể là do lượng NaOH còn lại trong các lỗ vi xốp sau quá trình thủy nhiệt, dẫn đến các phân tử khí $CO_2$ tham gia phản ứng với NaOH thay vì được thu giữa trong các lỗ vi xốp của vật liệu.




**Hình 9. Đường cong hấp phụ $CO_2$**

## 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này nhằm mục đích phát triển vật liệu hấp phụ có khả năng hấp phụ tốt $CO_2$ từ metakaolin và zeolite X làm nguyên liệu ban đầu. Các viên zeolite không chất kết dính được tổng hợp từ vật liệu tổng hợp zeolite-geopolymer và quá trình xử lý thủy nhiệt, với điều kiện tổng hợp đơn giản và chi phí hóa chất thấp. Kết quả XRD và SEM cho thấy cấu trúc của vật liệu đã thay đổi sau quá trình thủy nhiệt, thể hiện rõ qua sự xuất hiện của các tinh thể zeolite mới. Kết quả từ phương pháp hấp phụ vật lý $N_2$ trong điều kiện đẳng nhiệt cho thấy diện tích bề mặt riêng và sự phân bố lỗ xốp của vật liệu đã tăng lên sau quá trình thủy nhiệt. Khả năng hấp phụ $CO_2$ trong các mẫu BF và AF lần lượt là 0,49 và 0,52 mmol/g, điều này chứng tỏ việc nâng cao khả năng hấp phụ $CO_2$ đã thực hiện được thành công. Đồng thời, phát hiện này đã xác lập một đặc tính tương đối hứa hẹn có thể chống lại hơi nước, có khả năng hữu ích trong việc ngăn chặn sự hấp phụ cạnh tranh với $CO_2$. Ngoài ra, cần tiến hành các nghiên cứu sâu hơn về các điều kiện tổng hợp khác như thời gian, nồng độ dung dịch kiềm dùng cho mục đích thủy nhiệt, biến tính vật liệu để thay đổi cấu trúc zeolite của viên và tối ưu hóa khả năng hấp phụ.

## LỜI CẢM TẠ

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa- Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã tài trợ cho đề tài này theo mã số đề tài SVKSTN-2023-KTHH-01.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

Bae, T.-H., Hudson, M. R., Mason, J. A., Queen, W. L., Dutton, J. J., Sumida, K., Micklash, K. J., Kaye, S. S., Brown, C. M., & Long, J. R. (2013). Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture. *Energy & Environmental Science*, *6*(1), 128-138.

Nunes, B. A. -P., Sennour, R., Arus, V.-A., Anoma, S., Pires, M. a., Bouazizi, N., Roy, R., & Azzouz, A. (2019). CO2 capture by coal ash-derived zeolites- roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character. *Journal of Alloys and Compounds*, *778*, 866-877. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.133

Dina, G. Boer, D. Č., Langerak, J., Bakker, B., Pescarmona, P. P. (2023). Binderless SAPO-34 beads for selective CO2 adsorption. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, *2*, 100026. https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100026

Papa, E. V. M., Amari, S., Manaud, M., Benito, P., Vaccari, A., Landi, E. (2018). Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. *Journal of Cleaner Production*, *171*, 76-84. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.270

Fawaz, E. G., Salam, D. A., Nouali, H., Deroche, I., Rigolet, S., Lebeau, B., & Daou, T. J. (2018). Synthesis of Binderless ZK-4 Zeolite Microspheres at High Temperature. *Molecules*, *23*(10), 2647. https://doi.org/10.3390/molecules23102647

Joos, L., Swisher, J. A., & Smit, B. (2013). Molecular Simulation Study of the Competitive Adsorption of H2O and CO2 in Zeolite 13X. *Langmuir*, *29*(51), 15936-15942. https://doi.org/10.1021/la403824g

Khalid, H. R., Lee, N. K., Choudhry, I., Wang, Z., & Lee, H. K. (2019). Evolution of zeolite crystals in geopolymer-supported zeolites: effects of composition of starting materials. *Materials Letters*, *239*, 33-36. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.044

Lee, K.-M., & Jo, Y.-M. (2010). Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO2. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *12*(3), 212-219. https://doi.org/10.1007/s10163-010-0290-0

Lin, D.-C., Xu, X.-W., Zuo, F., & Long, Y.-C. (2004). Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-

kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, *70*(1), 63-70. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.003

Lizcano, M., Kim, H. S., Basu, S., & Radovic, M. (2012). Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. *Journal of Materials Science*, *47*(6), 2607-2616. https://doi.org/10.1007/s10853-011-6085-4

Nguyen, Long Q., Huynh, Ha K. P. , Winarto, K., Hirofumi, H., Toshihide, B. (2015). Preparation, characterization and $H_2S$ adsorptive removal of ion-exchanged zeolite X. *Asean Engineering Journal*, *5*(1), 4-14. https://doi.org/10.11113/aej.v5.15463

Novembre, D., Gimeno, D., & Del Vecchio, A. (2021). Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock. *Scientific Reports*, *11*(1), 4872. https://doi.org/10.1038/s41598-021-84383-7

Rożek, P. M. K., Mozgawa, W. (2019). Geopolymer-zeolite composites: A review. *Journal of Cleaner Production*, *230*, 557-579. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152

Schumann, K., Unger, B., Brandt, A., & Scheffler, F. (2012). Investigation on the pore structure of binderless zeolite 13X shapes. *Microporous and Mesoporous Materials*, *154*, 119-123. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.015

Zheng, Z., Ma, X., Zhang, Z., & Li, Y. (2019). In-situ transition of amorphous gels to Na-P1 zeolite in geopolymer: Mechanical and adsorption properties. *Construction and Building Materials*, *202*, 851-860. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.067