

## 다공성 제올라이트의 특성을 이용한 기공율 추정 연구

김혜지, 이연숙, 차진선\*

한국산업기술시험원 재료기술센터, 08389 서울시 구로구 디지털로 26길 87

(2023년 12월 13일 접수; 2023년 12월 18일 수정본 접수; 2023년 12월 18일 채택)

## Porosity Estimation Using the Characteristics of Porous Zeolite

Hyeji Kim, Yeon-Sook Lee, and Jin Sun Cha\*

Korea Testing Laboratory, Material Technology Center, 87, Digital-ro 26gil, Guro-gu, Seoul 08389, Korea

(Received for review December 13, 2023; Revision received December 18, 2023; Accepted December 18, 2023)

## 요 약

본 연구에서는 제올라이트의 물리적 특성으로부터 기공율을 추정하는 연구를 수행하였다. 입자상 물질의 기공율 직접 측정의 어려움으로 본 연구에서는 여러 문헌에서 제시된 계산식에 제올라이트의 물리적 특성 측정값을 적용하여 기공율을 계산하였다. 이를 위해 제올라이트 3종-zeolite beta, zeolite Y, ZSM-5-에 대해 각각의 평균입자 크기 및 particle size distribution, 비표면적 및 기공특성을 측정하였으며, 가스와 액상을 이용한 진밀도, tap과 untapped를 적용한 겉보기 밀도를 측정하였다. 측정결과로부터 기공율을 계산하여 결과를 비교하고 기공율을 결정하는 주요 인자에 대해 평가하였다.

주제어 : 제올라이트, 기공율, 진밀도, 겉보기 밀도, 기공부피

**Abstract** : In this study, porosity estimation was conducted by the physical properties of zeolite. Because of the difficulty of directly measuring the porosity of particulate matter, the porosity was calculated by applying the measured physical properties of zeolite to the calculation formula presented in various literature. For this purpose, the average particle size, particle size distribution, specific surface area, and pore characteristics of three types of zeolite - zeolite beta, zeolite Y, and ZSM-5 - were measured. In addition, the true density using gas and liquid phases, and two types apparent density (tap and untapped density) were measured. We calculated the porosity using these results, compare and analyzed the results, and evaluated main factors that determine the porosity.

**Keywords** : Zeolite, Porosity, True density, Apparent density, Pore volume

## 1. 서 론

기공율은 기공의 부피와 기공의 부피를 포함한 고상 물질의 전체 부피의 비율로 정의되는 것으로, 분말의 기공율이 달라지면 분말의 크기, bulk parameter 등이 동일할지라도 침전, 확산, 흡착, 점도와 같은 거동 특성이 달라지므로 그 특성을 평가하는 것은 분말 거동 평가를 위해 중요하다 할 수 있다[1]. 일반적으로 기공율을 측정하는 방법으로는 water immersion법이나 mercury intrusion법 등이 있는데[2], 해당 방법들은 일정 크기 이상의 입자 또는 bulk를 측정하기에 적합한 방법으로 입자상 물질의 기공율을 직접 측정하는 것은 어려운 것으로 알려져 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 여러 연구자들이 gas

pycnometer를 이용한 기공율 측정 방법[3,4] 및 다양한 방법으로 분말의 기공율을 추정하는 연구를 발표하였다[1,5].

밀도는 특정 온도와 압력에서 물질의 단위 부피당 질량으로 정의되는 것으로[6], 부피를 측정하는 방법에 따라 진밀도(true density), 겉보기 밀도(apparent density), 부피 밀도(bulk density) 등으로 분류가 된다[7]. 진밀도(true density)는 모든 공극을 제외한 단위 부피당 평균질량으로 정의되는 밀도이며[4], 겉보기 밀도(apparent density)는 입자간 공극 부피와 기공을 포함한 부피당 비충진 분말의 질량으로 정의되는 밀도이다[8]. Rodriguez-ramirez et al.[9]는 부피 밀도(bulk density)는 granular materials에 사용되는 용어라고 설명하였으나 겉보기 밀도와 같은 개념으로 사용되고 있다. 겉보기 밀도는 그 측정 방법에 따라 untapped

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscha@ktl.re.kr; Tel: +82-2-860-1575

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.249 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

density와 tap density로 구분할 수 있는데, Abdullah and Geldart [10]은 untapped density는 분말이 중력의 영향을 받아 용기에 침전되는 부피로 계산되는 밀도라 설명하였으며, tap density에 대해서 Saw et al.[11]은 untapped density가 외부 힘으로 조밀화되어 입자 충전이 되었을 때의 부피로 계산된 밀도라 설명하였다. 일반적으로 untapped density 측정 관련 ASTM, ISO 등의 표준에서는 일정 높이의 hopper에서 일정 크기의 orifice를 가진 funnel을 자유 낙하한 후 부피를 알고 있는 용기에 담긴 powder의 질량을 계산하는 방식으로 밀도를 측정하고 있으며, tap density는 용기에 담긴 powder를 일정 속도와 높이에서 tapping한 후의 밀도로 측정하고 있다[10].

밀도의 정의를 통해 진밀도와 겉보기 밀도의 가장 큰 차이는 입자의 기공 포함여부를 알 수 있다. 이와 관련하여 Boukouvalas et al.[12]는 분말의 겉보기 밀도와 진밀도로부터 기공을 추정할 수 있다고 설명하였으며, Sharif et al.[13] 논문을 통해 그 유효성을 입증하였다.

이에 본 연구에서는 다공성의 제올라이트 분말을 대상으로 제올라이트의 물리적 특성값으로부터 기공율을 추정하고자 하였다. 제올라이트는 결정질의 무기 알루미늄규산염의 한 종류로, 독특한 기공구조와 높은 비표면적 및 기공부피 등의 특성을 갖고 있어 폐수 중의 오염물질 흡착[14], 대기정화[15], 농업, 산업촉매[16] 등 다양한 분야에 적용되고 있는 물질이다[17]. 이러한 제올라이트의 기공 특성을 평가하기 위해 Sprynskyy et al.[18]은 천연 제올라이트의 한 종류인 clinoptilolite의 기공율을 위해 비중과 bulk density 측정 결과로부터 계산하였는데, clinoptilolite rock을 파라핀으로 코팅하는 방법으로 bulk density를 구하였다. 또한 Du and Wu[19]는 zeolite A, X and ZSM-5의 porosity를 SAXS(small-angle x-ray scattering)와 N<sub>2</sub> adsorption으로부터 분석하는 연구를 수행하여 pore size distribution과 같은 pore 특성에 대한 결과를 발표하였다.

본 연구에서는 각기 특성이 다른 3종의 분말형 제올라이트를 대상으로, 제올라이트의 진밀도, 겉보기 밀도 등의 밀도 측정 결과와 N<sub>2</sub> adsorption & desorption에 의해 측정된 기공부피 등의 특성값으로부터 제올라이트의 기공율을 추정해보고자 하였다. 이를 위해 여러 문헌에서 제시된 계산식을 적용하여 기공율을 계산해보고, 그 유효성을 비교해보고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Materials

본 연구에서는 환경 분야에 많이 사용되는 3종의 제올라이트-zeolite beta(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≃40, ACS Material LLC, USA), zeolite Y(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≃30, Zeolyst, USA), ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≃25, ACS Material LLC, USA)를 그 대상으로 하였다. 각각의 제올라이트는 높은 비표면적과 수분 흡착 특성으로 사용 전 열처리한 후 진공 데이제이터에 보관하였다.

### 2.2 Characteristics

제올라이트의 평균 입자 크기 및 입도 분포는 동적 광산란 방

식의 입도분석기로 분석하였다(ELSZ-1000, Otsuka Electronics). 제올라이트 분산을 위한 용매로는 에탄올을 사용하였으며, 응집된 분말의 분산을 위해 초음파 분산기로 3분간 분산한 후 분석하였다.

제올라이트의 비표면적 및 기공특성은 150°C에서 6시간 이상 전처리한 후 N<sub>2</sub> adsorption & desorption 장비로(3Flex, Micromeritics) 분석하였으며, 이 때 흡착가스로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) method에 따라 계산된 값을 사용하였으며, total pore volume은 p/p<sub>0</sub>≃0.99에서 흡착된 N<sub>2</sub>의 부피로 계산된 결과를 사용하였다.

분말의 진밀도는 gas pycnometer(Ultrapyc 5000, Anton-Paar)를 이용한 방법과 비중병을 이용한 방법으로 각각 측정하였다. Gas pycnometer를 이용한 밀도 측정 시에는 He를 주입하여 측정하였으며 3회 측정 후 평균값을 결과로 하였다. 비중병을 이용한 밀도 측정 방법은 ISO 5018(refractory materials-Determination of true density) 등에서 제시하고 있는 방법을 적용하였으며, 다음 식으로부터 제올라이트의 진밀도를 계산하였다.

$$\rho_z = \frac{W_3 - W_1}{(W_2 - W_1) - (W_4 - W_3)} \times \rho_e$$

$\rho_z$  : 제올라이트의 밀도(25°C) (g cm<sup>-3</sup>)

$W_1$  : 비중병의 질량 (g)

$W_2$  : 25°C 침지액으로 채운 비중병의 질량 (g)

$W_3$  : 제올라이트가 들어 있는 비중병의 질량 (g)

$W_4$  : 제올라이트와 25°C 침지액으로 채운 비중병의 질량 (g)

$\rho_e$  : 침지액(에탄올)의 밀도(25°C) (g cm<sup>-3</sup>)

이 때, 침지액으로는 에탄올을 사용하였으며, 에탄올의 밀도는 같은 부피의 비중병을 가득 채운 물과 에탄올의 질량으로부터 다음 식을 적용하여 계산하였다.

$$\rho_e = \frac{m_L}{m_w} \times \rho_w$$

$\rho_e$  : 에탄올의 밀도(25°C) (g cm<sup>-3</sup>)

$m_L$  : 에탄올의 질량 (g)

$m_w$  : 물의 질량 (g)

겉보기 밀도는 tap density와 untapped density를 각각 측정하였다. Tap density는 ISO 23145 Fine ceramics(advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of bulk density of ceramic powders - Part 1 : Tap density 절차에 따라 측정하였으며, untapped density는 Part 2 : Untapped density 절차에 따라 각각 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 제올라이트 3종의 particle size distribution 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림을 통해 zeolite beta는 평균입자크기가 424.6 nm, zeolite Y는 755.4 nm인 unimodal distribution을

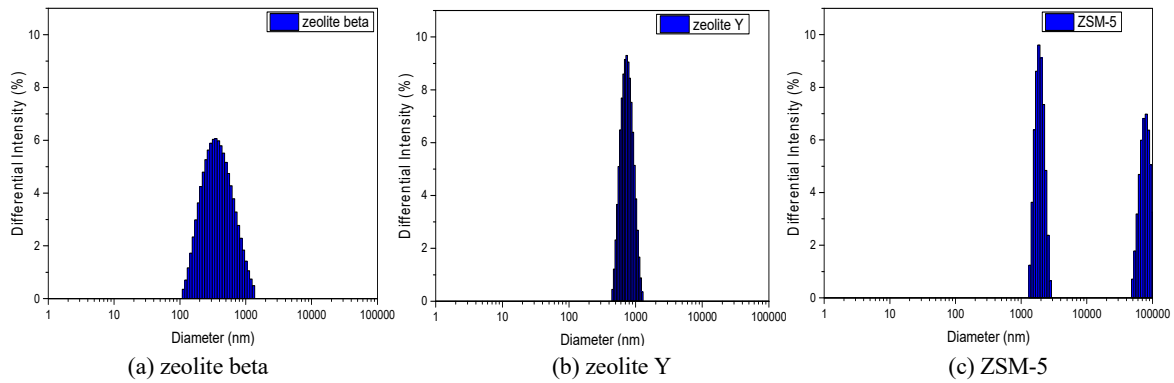


Figure 1. Particle size distribution of zeolite beta, zeolite Y and ZSM-5.

나타낸 반면, ZSM-5는 1.9  $\mu\text{m}$ 와 78  $\mu\text{m}$ 에서 두 개의 peak가 형성되는 bimodal distribution임을 알 수 있다. 세 종류의 제올라이트 가운데 zeolite beta의 평균 입자 크기가 가장 작으며, zeolite Y는 가장 좁은 입도분포로 particle 크기가 가장 균일함을 알 수 있다.

Table 1에는 제올라이트 3종의 비표면적과 기공특성 결과를 정리하였다. 결과를 통해 zeolite Y의 비표면적이 가장 크며 zeolite beta, ZSM-5 순임을 알 수 있다. Pore size는 particle size가 가장 작은 zeolite beta가 가장 큰 것으로 분석되었으며, ZSM-5는 pore size가 2 nm 이하인 micropore 구조체임을 알 수 있다. IUPAC에서는 기공 크기에 따라 2 nm 이하이면 micropore, 2~50 nm 범위이면 mesopore, 50 nm 이상인 경우에는 macropore로 분류를 하고 있는데, 해당 분류 기준에 따르면 ZSM-5는 microporous 제올라이트이며, zeolite beta와 Y는 mesoporous 제올라이트임을 알 수 있다. Pore volume은 pore size에 비례하여 pore size가 클수록 pore가 차지하는 부피 또한 큰 것으로 분석되어 micropore를 가진 ZSM-5의 기공부피가 가장 작은 것으로

분석되었다.

그러나 비표면적은 zeolite Y가 가장 높은 것으로 분석되었는데, 이는 Figure 2의 pore size distribution에 나타난 바와 같이 zeolite beta는 직경 분포가 넓은 pore가 차지하는 면적이 낮은 반면, zeolite Y는 좁은 직경의 pore가 매우 넓은 면적으로 분포된 결과가 반영된 것으로 판단되었다.

Table 2에는 제올라이트 3종에 대해 가스(He)와 액상(에탄올)을 이용하여 분석한 진밀도 측정결과를 정리하였다. 결과를 통해 가스를 이용한 진밀도 측정결과가 액상을 이용한 측정결과보다 높게 측정됨을 알 수 있다. 이는 제올라이트 기공 내부에 까지 침지액이 깊게 침투하지 못하여 액상으로 치환된 기공 부피가 작아, 분말 자체의 부피가 더 크게 측정되었기 때문이다. 이와 관련하여 ISO 8130-2, 3에서는 분체도료의 밀도 측정을 위한 가스 피크노미터법과 액체 피크노미터법을 규정하면서 액체 피크노미터법은 시험 장치는 가격 면에서 매우 저렴하지만 비교적 정확하지 못한 결과를 제공할 수 있다고 기술하고 있다. 이에 대해 해당 표준에서는 분체가 치환 액체와 접촉하여 팽윤시키거나 또는 치환 액체가 분체 입자 사이의 공기와 완전히 대체되지 못하기 때문이라고 설명하였다. Saadati et al. [20]도 He gas pycnometer법과 액상(물)을 이용한 비중 측정 비교 연구를 통해 액상을 이용하였을 때 밀도가 낮게 측정되었다고 발표하였다. 이에 대해 연구자들은 물 속에 남아 있는 air bubble 등에 의해 시편 무게가 낮게 측정될 수 있다고 설명하였다. 또한 Table 2에는 제올라이트 3종의 겉보기 밀도를 알아보

Table 1. Specific surface area and porosity of zeolite beta, zeolite Y and ZSM-5

Characteristics	symbol	zeolite beta	zeolite Y	ZSM-5
Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{cube}$	562.81	872.66	394.27
Total pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$	0.756	0.522	0.187
Average pore size (nm)	$d$	5.37	2.39	1.90

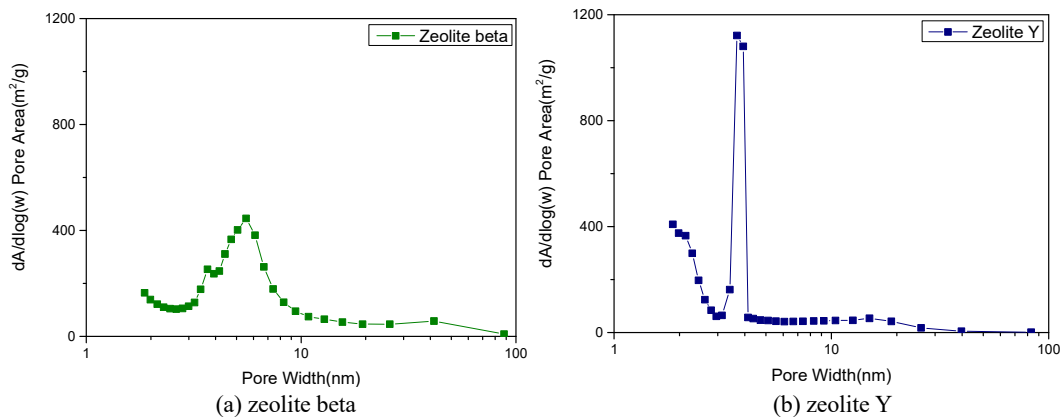


Figure 2. Mesopore size distribution of zeolite beta and zeolite Y by BJH desorption.

**Table 2.** Density of zeolite beta, zeolite Y and ZSM-5

Density (g cm <sup>-3</sup> )		symbol	zeolite beta	zeolite Y	ZSM-5
Ture density	gas	$\rho_{tg}$	2.86	2.79	2.54
	liquid	$\rho_{tl}$	2.15	2.00	2.26
Apparent density	tap density	$\rho_{at}$	0.53	0.34	0.53
	untapped density	$\rho_{au}$	0.31	0.13	0.15

기 위하여 tap density와 untapped density를 측정하여 결과를 정리하였다. 결과를 통해 zeolite Y는 두 종류의 밀도 모두 가장 낮은 것으로 나타났다. Zeolite beta와 ZSM-5의 경우, untapped density는 두 배 이상 차이가 있는 반면, tap density는 거의 유사한 것으로 나타났다. 이상의 결과를 통해 particle size가 크고 분포가 넓은 ZSM-5는 tap density와 untapped density의 차이가 가장 컸으며, zeolite Y, zeolite beta 순임을 알 수 있다. 즉, 제올라이트 입자의 평균크기가 클수록 그 밀도 간 차이가 크게 나타났는데, 이는 입자와 입자 사이의 공극으로 인해 untapped density 측정 시에는 밀도값이 낮은 반면, tapping으로 인해 입자 사이의 공극이 메워짐에 따라 편차가 크게 발생한 것으로 판단되었다. 특히 ZSM-5은 Figure 2에서 평균입자크기가 1.9  $\mu$ m와 78  $\mu$ m인 bimodal로 큰 입자 사이의 공극에 작은 입자들이 채워지면서 tap density 값이 크게 증가한 것으로 판단된다.

제올라이트 분말의 기공률 추정을 위해 문헌에 보고된 사례들을 인용하여 결과를 비교·분석하고자 하였다. 일반적으로 기공률은 고체물질의 부피에 대한 개방된 기공부피의 비율로 정의되는데[1], 이를 기공률의 정의대로 표현을 하면 아래 Equation (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi_1(\%) = \frac{V_p}{V_s} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $\phi_1$ 은 Equation (1)에 의한 기공률,  $V_p$ 는 시료 기공의 부피,  $V_s$ 는 시료의 부피를 뜻한다. Equation (1)에 의한 제올라이트 기공률 추정을 위해  $V_p$ 로 Table 1의 total pore volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)을 적용하고,  $V_s$ 로 tap density( $\rho_{at}$ ) 측정 시의 시료의 부피와 무게를 적용하여 기공률을 계산하여 Table 3에 정리하였다.  $\phi_1$ 에서는 zeolite beta의 기공률이 가장 높으며 zeolite Y, ZSM-5 순인 것으로 나타났다. 이는 Equation (1)에서는 기공의 부피와 tap density 측정 시의 측정값들이 적용되었는데, 제올라이트 종류별 tap density의 편차가 크지 않아  $\phi_1$  값은 기공부피에 비례하는 결과로 나타났다.

**Table 3.** Estimated porosity of zeolite beta, zeolite Y and ZSM-5

Porosity	Calculation factor	zeolite beta	zeolite Y	ZSM-5
$\phi_1(\%)$	$V_p, \rho_{at}$	40.05	17.75	9.91
$\phi_2(\%)$	$\rho_{at}, \rho_{tg}$	81.47	87.82	79.16
	$\rho_{at}, \rho_{tl}$	75.32	83.03	76.53
$\phi_3(\%)$	$S_{cube}, \rho_{tg}, d$	2.16	1.46	0.48
	$S_{cube}, \rho_{tl}, d$	1.06	1.04	0.42

기공률과 관련하여 Boukouvalas et al.[12] 다음 식에 따라 재료의 겉보기 밀도와 진밀도로부터 기공률 추정이 가능하다고 설명하였다.

$$\phi_2(\%) = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad (2)$$

여기서,  $\phi_2$ 는 Equation (2)에 의한 기공률을 뜻하며,  $\rho_t$ 는 진밀도,  $\rho_a$ 는 겉보기 밀도를 뜻한다. 위 식에 따라 제올라이트 3종의 기공률을 계산하여 Table 3에 정리하였는데 untapped density는 입자 사이의 공극이 포함되어 있는 결과이므로 이에 대한 영향을 줄이기 위해 겉보기 밀도는 tap density값을 적용하였으며, 진밀도는 가스( $\rho_{tg}$ )와 액상( $\rho_{tl}$ )에 의한 결과를 각각 적용하였다. 계산 결과,  $\phi_1$ 과는 다르게 zeolite Y의 기공률이 가장 높았으며 zeolite beta, ZSM-5 순인 것으로 계산되었다. Equation (2)에서는 진밀도와 겉보기 밀도의 차이에 의해 기공률이 결정되는데, 해당 밀도의 차이는 앞서 설명한 바와 같이 입자 크기 및 particle size distribution에 의해 결정되는 것으로 밀도 차가 크지 않은 zeolite Y의 기공률이 가장 큰 것으로 나타났다.

Equation (1)과 Equation (2)로부터 zeolite beta와 Y의 기공률이 다소 다른 경향을 나타내었는데, Equation (1)에서는 제올라이트의 부피 산정을 위해 입자와 입자 사이의 공극의 영향을 줄이기 위해 tap density로부터 부피를 추정하였다. 그러나 입자 사이 공극을 완전히 배제할 수는 없어서 수식에 적용된 부피는 실제 제올라이트의 부피보다 큰 값이 반영된 것으로 판단되었다. Equation (2)에서도 마찬가지로 제올라이트의 겉보기 밀도로 tap density 결과를 적용하여 실제 제올라이트의 부피보다는 큰 값이 반영된 것으로 판단된다. 그러나 Equation (1)에서는 과다 산정된 제올라이트의 부피가 분모에 적용되는 반면, Equation (2)에서는 마이너스 분모값으로 적용이 된다. 즉, Equation (1)에서는 부피 과다 산정 시 기공률이 실제 기공률보다 낮게 계산되는 반면, Equation (2)에서는 겉보기 밀도값을 진밀도에서 빼주게 되므로 부피 과다 산정 시 실제 기공률보다 크게 계산이 되어 두 종류의 식으로 추정한 기공률의 차이가 나타난 것으로 판단되었다.

또 다른 추정 방법으로 Detsi et al.[5]은 nanoporous materials의 비표면적을 bulk density 등과 연관시키는 연구를 통해 다음 식과 같은 관계성을 도출하였다.

$$\phi_3(\%) = \frac{S_{cube} \times \rho^* \times d}{4} \quad (3)$$

해당 식은 정육면체의 bulk 부피를 갖는 재료와 단방향의 원통형 기공이라는 가정하에 단순화되어 도출된 식으로, 여기서  $\phi_3$ 는 Equation (3)에 의한 기공율,  $S_{cube}$ 는 정육면체로 가정된 재료의 비표면적,  $\rho^*$ 는 정육면체라 가정된 재료의 밀도,  $d$ 는 pore의 직경을 뜻한다. 위 식으로부터 기공율을 추정하기 위해 재료의 밀도로 gas와 액상을 이용한 진밀도 값을 적용하였으며 그 결과 또한 Table 3에 정리하였다. Equation (3)에 의한 기공율은 다른 식에 의한 기공율에 비해 매우 낮게 추정되었는데, 이를 통해 해당 식 도출을 위해 세운 가정들이 제올라이트에는 적합하지 않은 것으로 판단되었다. 그러나 기공율은 Equation (1)에 의한 추정 결과와 유사한 경향성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다공성의 제올라이트의 기공율 알아보기 위하여 제올라이트의 비표면적 및 기공특성, 밀도 등의 특성으로부터 기공율을 추정하여 그 결과를 비교·검토하였다. 이를 위해 문헌에서 제시하고 있는 기공율 산출 식으로부터 제올라이트의 기공율을 각각 계산한 결과 모든 식으로부터 ZSM-5의 기공율이 가장 낮은 것으로 추정되었다. Zeolite beta와 Y는 적용 식에 따라 그 경향이 다소 다르게 나타났는데, Equation (1)에서는 제올라이트의 기공부피가 기공율을 결정하는 주요 인자인 것으로 나타났으며, Equation (2)에서는 진밀도와 겉보기 밀도의 차이가 기공율을 결정하게 되는 주요 인자인 것으로 판단되었다.

본 연구에서 적용한 식으로부터 추정된 제올라이트 기공율은 각각 다른 결과를 나타내었는데, 이는 제올라이트의 과다 산정된 겉보기 밀도값에 의한 결과인 것으로 판단되어, 다공성 소재의 보다 정확한 기공율 추정을 위해서는 정확한 겉보기 밀도(겉보기 부피) 측정하는 방법이 선행되어야 함을 알 수 있다.

#### 사 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구이며, 이에 감사드립니다(과제 번호: 20015633).

#### References

1. Kato, Y., Morimoto, T., Kobashi, K., Yamaguchi, T., Mori, T., Sugino, T., and Okazaki, T., "Porosity and Size Analysis of Porous Microparticles by Centrifugal Sedimentation With and Without Density Gradient," *Powder Technol.*, **407**, 117663 (2022).
2. Zhao, C., Zhou, W., Hu, Q. H., Xu, H., and Zhang, C., "Porosity Measurement of Granular Rock Samples by Modified Bulk Density Analyses with Particle Envelopment,"

- Mar. Pet. Geol.*, **133**, 105273 (2021).
3. Donato, I. D. and Lazzara, G., "Porosity Determination with Helium Pycnometry as a Method to Characterize Waterlogged Woods and the Efficacy of the Conversion Treatment," *Archaeometry*, **54**(5), 906-915 (2012).
4. Chang, C. S., "Measuring Density and Porosity of Grain Kernels Using a Gas Pycnometer," *Cereal Chem.*, **65**, 13-15 (1988).
5. Detsi, E., De Jong, E., Zinchenko, A., Vuković, Z., Vuković, I., Punzhin, S., Loos, ten Brinke, G., De Raedt, H. A., Onck, P. R., and De Hosson, J. T. M., "On the Specific Surface Area of Nanoporous Materials," *Acta Mater.*, **59**(20), 7488-7497 (2011).
6. Santos Junior, J. J. P., Pereira, R. G., Rosendahl, M., Santo Filho, D. M. E., and Gouveia, J. M. G., "The Use of Ethanol to Determine the Volume of a Pycnometer Used to Measure the Density of Liquids at Different Temperatures and Pressures," *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, **42**(1), 42-50 (2020).
7. Zhu, J., Komatsu, K., Li, H., Kudo, Y., Okuda, R., Ishibashi, Y., Yamada, T., Toda, I., Ohshio, S., Tuda, Y., and Saitoh, H., "True Density of Nanoporous Carbon Fabricated from Rice Husk," *Measure.*, **173**, 108627 (2021).
8. Raj, K., "Effect of WO<sub>3</sub> Powder Particle Shape, Size and Bulk Density, on the Grain Size and Grain Size Distribution of Tungsten Metal Powder," *Met. Powder Rep.*, **71**(4), 285-287 (2016).
9. Rodriguez-Ramirez, J., Mendez-Lagunas, L., Lopez-Ortiz, A., and Torres, S. S., "True Density and Apparent Density During the Drying Process for Vegetables and Fruits: a Review," *J. Food Sci.*, **77**(12), R146-R154 (2012).
10. Abdullah, E. C. and Geldart, D., "The Use of Bulk Density Measurements as Flowability Indicators," *Powder Technol.*, **102**(2), 151-165 (1999)
11. Saw, H. Y., Davies, C. E., Paterson, A. H. J., and Jone, J. R., "The Influence of Particle Size Distribution and Tapping on the Bulk Density of Milled Lactose Powders," Proceedings of CHEMECA 2013 Conference, Brisbane, Australia (2013).
12. Boukouvalas, C. J., Krokida, M. K., Maroulis, Z. B., and Marinou-Kouris, D., "Density and Porosity: Literature Data Compilation for Foodstuffs," *Int. J. Food Prop.*, **9**(4), 715-746 (2006).
13. Sharif, S., DiMemmo, L. M., Thommes, M., Hubert, M., and Sarsfield, B. A., "A Simplified Approach to Determine Effective Surface Area and Porosity of Low Bulk Density Active Pharmaceutical Ingredients in Early Development," *Adv. Powder Technol.*, **26**(2), 337-348 (2015).
14. Lee, J. J., "Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies of Malachite Green Using Zeolite," *Clean Technol.*, **18**(1), 76-82 (2012).
15. Ha, H. J., Hong, J. H., Choi, J. H., and Han, J. D., "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Ammonia over Cu and Fe

- Promoted Zeolite Catalysts,” *Clean Technol.*, **19**(3), 287-294 (2013).
16. Kim, J., Seo, S., and Jae, J., “Dehydration of Lactic Acid to Bio-acrylic Acid over NaY Zeolites: Effect of Calcium Promotion and KOH Treatment,” *Clean Technol.*, **28**(4), 269-277 (2022)
  17. Cao, C., Xuana, W., Yana, S., and Wang, Q., “Zeolites Synthesized from Industrial and Agricultural Solid Waste and Their Applications: A Review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**(5) 110898 (2023).
  18. Sprynskyy, M., Golembiewski, R., Trykowski, G., and Buszewski, B., “Heterogeneity and Hierarchy of Clinoptilolite Porosity,” *J. Phys. Chem. Solids*, **71**(9), 1269-1277 (2010).
  19. Du, X. and Wu, E., “Porosity of Microporous Zeolite A, X and ZSM-5 Studied by Small Angle X-ray Scattering and Nitrogen Adsorption,” *J. Phys. Chem. Solids*, **68**(9), 1692-1699 (2007).
  20. Saadati, Y., Chatelain, J-F., Lebrun, G., and Beauchamp, Y., “Comparison of Density Measurement Method for Unidirectional Flax-epoxy Polymer Composites,” European Conference on Multifunctional Structures, Barcelona, Spain (2019).