

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

Дипломна робота

магістра

на тему: **«Вплив фазового складу природних трепелів на каталітичну активність поверхневих Cu(II)-Pd(II)–комплексів у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем»**

« Effect of phase compositions of natural tripolis on the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Кара Анастасія Леонідівна

Керівник к.х.н., доц. Кіосе Т.О. _____

Науковий консультант:

д.х.н. проф. Ракитська Т.Л. _____

Рецензент к.х.н., доц. Щербакова Т.М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри
№ _____ від _____ 2018 р.

Завідувач кафедри
_____ д.х.н., проф. Ракитська Т.Л.

Захищено на засіданні екзаменаційної
комісії № _____

протокол № _____ від _____ 2018 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS,
бали)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к.х.н., доц. Чеботарьов О.М.

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню захисних властивостей купрум-паладієвого каталізатору на основі природних трепелів України в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря.

У роботі проаналізовані фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики трьох природних трепелів – трепелів Коноплянського родовища різної глибини залягання (П-Тр(К-I) та П-Тр(К-II)) та трепелу Могильов-Подільського (П-Тр(М-II)) родовища. Вивчено вплив способу модифікування трепелу П-Тр(К-II) на кінетику низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем. Визначено оптимальний склад каталізатора окиснення монооксиду вуглецю, який містить Pd(II), Cu(II) та бромід-іони, при цьому найбільша активність каталізатора досягається при співвідношенні цих компонентів 1:3:3. Встановлено, що каталітична активність закріплених Cu-Pd-комплексів визначається сукупністю найбільш важливих фізико-хімічних властивостей трепелу: хімічним і фазовим складом, співвідношенням фаз, кристалічністю зразків та розміром пор; адсорбційно-десорбційними властивостями по відношенню до парів води і термодинамічної активністю адсорбованої води.

Робота виконувалася в рамках д/б теми № 580 «Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин», № ДР 0115U003222, (2017-2019). Науковий керівник теми д.х.н., професор Ракитська Т.Л.

Ключові слова: природний та модифікований трепел, низькотемпературне окиснення монооксиду вуглецю, металокомплексний каталізатор.

Дипломна робота складається з: 56 стор. машинописного тексту, 20 рис., 18 табл., 86 використаних джерел літератури, додатка.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Джерела забруднення повітря монооксидом вуглецю.....	7
1.2. Фізико-хімічні властивості монооксиду вуглецю	8
1.3. Закріплені металокомплексні каталізатори окиснення монооксиду вуглецю.....	11
1.4. Загальні відомості про дисперсні кремнеземи.....	14
1.4.1. Фазовий склад і ІЧ-спектральні характеристики природних кремнеземів.....	15
1.4.2. Типи гідроксильних поверхневих груп кремнеземів.....	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Методики проведення експерименту.....	19
2.1.1. Рентгенофазовий аналіз	19
2.1.2. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням.....	19
2.1.3. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ).....	19
2.1.4. Дослідження адсорбції парів води зразками природного та хімічно-модифікованого трепелу	19
2.1.5. Вимірювання рН суспензій.....	19
2.1.6. Методика випробувань зразків і апаратура.....	20
2.1.7. Методика отримання закріплених металокомплексних композицій.....	21
2.2. Експериментальні дані та їх обговорення.....	23
2.2.1. Фізико-хімічні та структурні характеристики природних трепелів та Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій на їх основі.....	23
2.2.1.1. Фазовий склад природних трепелів.....	23
2.2.1.2. ІЧ-спектральний аналіз.....	24
2.2.1.3. Адсорбція-десорбція парів води зразками природних трепелів.....	26
2.2.1.4. Термохімічні властивості.....	28
2.2.1.5. Протолітичні властивості.....	29
2.2.1.6. Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем повітря в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/П-Тр.....	30
2.2.2. Фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості та активність закріплених на різних модифікованих формах трепелу купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО киснем повітря.....	31
2.2.3. Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі H ₂ O-Тр(К-II)	42
ВИСНОВКИ	49
ЛІТЕРАТУРА	51
ДОДАТОК	56

ВСТУП

Аналіз публікацій за останні роки показав, що серед каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем частка металокомплексних каталізаторів, закріплених на різних носіях, становить приблизно 20 % і у всіх випадках базовими компонентами є сполуки паладію(II) і купруму(II). Активність таких каталізаторів регулюється за рахунок зміни складу прекурсорів паладію(II) і купруму(II), введення додаткових компонентів, що впливають в основному на склад координаційної сфери названих металів, а також природи носіїв і способу отримання каталізатора. На відміну від робіт, у яких застосовувалися дорогі носії, нами показана перспективність розробки і використання каталізаторів на основі комплексів паладію(II) і купруму(II), закріплених на дешевих природних сорбентах України різного мінералогічного і хімічного складу, а саме, цеолітах, бентонітах, базальтових туфах і дисперсних кремнеземах (трепел). Усі перелічені носії, крім трепелу, вимагають попередньої активації кислотно-термальним способом, у результаті якого змінюються не тільки фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості, але й фазовий склад і співвідношення домінуючих фаз носія. Так, зі збільшенням вмісту аморфного кремнезему у складі бентонітів різного походження пов'язують зростання адсорбційної здатності відносно іонів металів і каталітичної активності комплексів паладію(II) і купруму(II) у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем. Відомо, що природні кремнеземи (трепели, діатоміти), залежно від походження, характеризуються складним фазовим складом і, поряд з α -кварцом, містять інші форми оксиду кремнію, кальцит, клиноптилоліт, монтморилоніт, польовий шпат, оксиди феруму та інших металів; зразки відрізняються кристалічністю і наявністю або відсутністю аморфної фази SiO_2 . Природні кремнеземи головним чином застосовуються як адсорбенти іонів металів і практично не вивчені як носії металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин.

Мета роботи – встановити зв'язок між фазовим складом природного трепелу різного походження та активністю Pd(II)-Cu(II)/Tr – каталізатору окиснення монооксиду вуглецю.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні завдання:

- дослідити фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості природних трепелів Коноплянського (П-Тр(К-I), П-Тр(К-II)) і Могилів-Подільського (П-Тр(М-II)) родовищ та модифікованого різними способами трепелу П-Тр(К-II)
- дослідити вплив способу попередньої обробки природного трепелу П-Тр(К-II) на активність комплексів Pd(II) і Cu(II) у реакції окиснення СО киснем;
- вивчити вплив концентрації паладію(II), купруму(II) і бромід-іонів, закріплених на модифікованому кип'ятінням у дистильованій воді трепелі Коноплянського родовища, П-Тр(К-II), на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем.

Робота виконана під співкерівництвом аспіранта Голубчик Х.О.

ВИСНОВКИ

1. Методом РФА встановлено, що зразки трепелів з різних родовищ України містять однакові фази (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт та кальцит), але відрізняються їх вмістом. У випадку П-Тр(К-I) спостерігається майже однаковий вміст фаз α -кварцу та β -кристобаліту, а у випадку іншої глибини залягання того ж самого родовища (П-Тр(К-II)) домінуючими фазами є β -кристобаліт та α -тридиміт. У випадку трепелу Могилів-Подільського родовища домінуючою фазою є кальцит.
2. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили поліфазність зразків. Природні трепели характеризуються певними спектральними характеристиками, які відносяться до валентних та деформаційних коливань ОН-груп. В ІЧ-спектрі зразка П-Тр(М-II), в якому домінує фаза кальциту, смуга при 1430 см^{-1} більш інтенсивна, ніж смуга, віднесена до асиметричних валентних Т-О-Т-коливань, що підтверджує належність трепелу цього родовища до карбонатних. У спектрі П-Тр(К-II) смуга коливання карбонат-іонів виявляється лише у вигляді плеча, що вказує на дуже низький вміст цієї фази, що підтверджується рентгенофазовим аналізом.
3. Встановлено, що ємність моношару (a_m), питома поверхня ($S_{\text{пит}}$) по воді і величина граничної адсорбції (a_∞) найбільші для П-Тр(К-II). Вони майже в 3 рази вище, ніж для П-Тр(М-II). Термодинамічна активність води залежить від походження трепелу та убыває в такій послідовності: П-Тр(М-II) > П-Тр(К-I) > П-Тр(К-II).
4. Дегідратація зразків П-Тр(К-I) та П-Тр(К-II) характеризується одним ендоефектом при $100\text{ }^\circ\text{C}$, який відповідає втраті адсорбованої води. Дериватограма зразка П-Тр(М-II) має чіткий другий ендоефект в інтервалі температур від $970\text{--}990\text{ }^\circ\text{C}$, який відповідає розкладанню кальциту. Загальна втрата маси майже однакова для зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II), а у разі П-Тр(М-II) вона в 3 рази більша.
5. Встановлено, що каталітична активність композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu(NO}_3)_2\text{--KBr/П-Тр}$ в реакції окиснення СО залежить від походження трепелу та зростає в пос-

лідовності $\text{П-Тр(М-II)} \ll \text{П-Тр(К-I)} < \text{П-Тр(К-II)}$. Найбільш придатним для використання в якості носія активної фази каталізатора очистки повітря від СО є трепел П-Тр(К-II) . У зв'язку з цим, оптимізацію умов модифікування і вмісту Pd(II) , Cu(II) і бромід-іонів здійснювали із застосуванням трепелу П-Тр(К-II) .

6. Встановлено, що внаслідок модифікування зразків вміст фази $\alpha\text{-SiO}_2$ практично не змінюється, проте збільшується розмір кристалітів в порівнянні з природним носієм (П-Тр(К-II)). Кількісний вміст фази β -кристоболіту значно знижується (до 19,6 %) в результаті прожарювання П-Тр(К-II) при 1000 °С, в той час як в інших модифікаціях у порівнянні з П-Тр(К-II) вміст цієї фази збільшується на 6-9,5 %.
7. В ІЧ-спектрах модифікованих зразків найбільш суттєві зміни спостерігаються в області валентних коливань ОН-груп в структурному фрагменті Т-Т-ОН, що свідчить про суттєві структурні зміни в модифікованих зразках трепелу, а саме про втрату катіонів алюмінію.
8. Встановлено, що модифікування П-Тр(К-II) не впливає на механізм дегідратації носіїв. Параметри a_m і $S_{уд}$ для модифікованих зразків зменшуються у такій послідовності: $\text{П-Тр(К-II)} > 3\text{Н-Тр(К-II)-1} > \text{H}_2\text{O-Тр(К-II)} > 1000\text{-Тр(К-II)}$.
9. Каталітична активність закріплених Cu-Pd -комплексів визначається сукупністю найбільш важливих фізико-хімічних властивостей трепелу: хімічним і фазовим складом, співвідношенням фаз, кристалічністю зразків та розміром пор; адсорбційно-десорбційними властивостями по відношенню до парів води і термодинамічної активністю адсорбованої води.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Исаева Л.К. – СПб.: Крисмас, 1998. – 896 с.
2. Вредные вещества в промышленности: Справочник. – М.-Л.: Химия, 1965. – Т.2. – 620 с.
3. Вредные вещества в промышленности: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – Т.3. – 608 с.
4. Позин М.Е. Технология минеральных солей, окислов и кислот. – Л.: Химия, 1974. – Ч.1. – 792 с.
5. Ракитская Т.Л. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, В.Я. Волкова – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
6. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1992. – 95 с.
7. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей // Автомат. сварка. – 1997. – № 2. – С.42-44.
8. Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С.48-52.
9. Крашенинников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1988. – 304 с.
10. Жиряков С.В. Производство и применение метанола // Обзорн. инф. Сер. Актуальные вопросы химической науки и технологии и охраны окружающей среды. Общеотраслевые вопросы. – М.: НИИТЭХИМ, 1991. – Вып.3(305). – 39 с.
11. Тиунов Л.А., Кустов В.В. Токсикология СО. – Москва: Медицина, 1969. – 286 с.
12. Свойства неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 388 с.
13. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд. / Под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. – М.: Металлургия, 1988. – Т.1. – 760 с.
14. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Координация и гидрирование на металлах. – Алма-Ата, 1975. – 216 с.
15. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1977. – 280 с.
16. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
17. Ryczkowski J. IR spectroscopy in catalysis // Catal. Today. – 2001. – Vol.68, N 2. – P.263-381.
18. Casarin M., Maccato C., Vittadini A. A comparative study of CO chemisorption on Al₂O₃ and Ti₂O₃ nonpolar surfaces / J. Phys. Chem.: B. – 2002. – Vol. 106, N 4. – P.795-802.
19. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 676 с.

20. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazarov Yu.G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Kinet.Catal.* – 2008. – Vol.49, N 4. – P. 545-551.
21. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Clx/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 6. – P. 8433-8435.
22. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Gong X. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Clx/Al₂O₃ catalyst // *Catal. Today.* – 2011. – Vol.175, N 1. – P.558-567.
23. Shen Y.-X., Guo Y., Wang L., Wang Y.-Q., Guo Y.-L., Gong X.-Q., Lu G.-Z. The stability and deactivation of Pd-Cu-Clx/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – Vol.1, N 7. – P.1202-1207.
24. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – Vol.153. – P. 184-188.
25. Choi K.I., Vannice M.A. Oxidation over Pd and Cu catalysts. Unreduced PdCl₂ and CuCl₂ dispersed on alumina or carbon // *J.Catal.* – 1991. – Vol. 127. – P.465-488.
26. Choi K.I., Vannice M.A. Oxidation over Pd and Cu catalysts. Unreduced bimetallic PdCl₂-CuCl₂ dispersed on Al₂O₃ or carbon // *J.Catal.* – 1991. – Vol.127. – P.489-511.
27. Kim K.D., Nam I.-S., Chung J.S., Lee J.S., Ryu S.G., Yang Y.S. Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation. Effects of catalyst composition and reaction conditions // *Appl.Catal. B: Environ.* – 1994. – Vol.5 – P.103-115.
28. Lee J.S., Choi S.H., Kim K.D., Nomura M. Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation. XAFS characterization // *Appl. Catal. B: Environ.* – 1996. – Vol. 7. – P. 199-212.
29. Choi S.H., Lee J.S. XAFS characterization of supported PdCl₂-CuCl₂ Catalysts for CO oxidation // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1996. – Vol. 57, N 2. – P.227-236.
30. Koh D.J., Song J.H., Ham S.-W., Nam I.-S., Chang R.-W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // *Korean J. Chem. Eng.* – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486-490.
31. Lee J.S., Park E.D., Song B.J.. Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds // *Catal. Today.* – 1999. – Vol.54. – P.57-64.
32. Park E.D., Lee J.S.. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // *J.Catal.* – 1998. – Vol.180. – P. 123-131.
33. Park E.D., Choi S.H., Lee J.S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 5586-5594.

34. Park E.D., Lee J.S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts // *J.Catal.* – 2000. – Vol.193. – P. 5-15.
35. Dyakonov A.J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts // *Appl.Catal. B: Environ.* – 2003. – Vol.45. – P.257-267.
36. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // *Журн. приклад.химии.* – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
37. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy / C.R. Reddya, Y.S. Bhata, G. Nagendrapab [et al.] // *Catal. Today.* – 2009. – Vol. 141, Iss. 1–2. – P. 157–160.
38. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterization, and thermal stability / L.F. Cótica, V.F. Freitas, I.A, Santos [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 51, Iss. 1–2. – P. 187–191.
39. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д.; пер. с англ. А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона – М.: Мир, 1976. – 778 с
40. Тарасевич Ю.И. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом / Ю.И. Тарасевич, Е.Г. Сивалов // *Кол.журн.* – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 814–817.
41. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
42. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R Leboda, J. Skubiszewska-Zieba [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87, Iss. 3. – P. 243–254.
43. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research / T. Armbruster // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2001. – Vol. 135. – P. 13–27.
44. Caputo D. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review / D. Caputo, F. Pepe // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2007. – Vol. 105, Iss. 3. – P. 222–231.
45. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in asedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy / A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – Vol. 37, Iss. 3. – P. 337–343.
46. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite / O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 38, Iss. 3–4. – P. 227–235.
47. Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, Резник Л. И. Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II) – Pd(II) –комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т.3, № 2. – С. 215–222.

48. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металло-комплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
49. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryschouk G.V., Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304.
50. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1(45) – С. 32-38
51. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Киосе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
52. Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, вип. 2. – С. 99-110.
53. Ракитская Т.Л. Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотно-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, Л.П. Олексенко и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16. – Вип. 4. – С. 5-11.
54. Ракитская Т.Л. Киосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
55. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Гришук Г.В., Волкова В.Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
56. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, вип. 11. – С. 5-14.
57. Beloborodov I.I., Sukhostavets S.V. Modification of Power Fillers in Order to Imp Operating Properties of Composite Polymer-B Materials // Powder Metallurgy Metal Cer. – 2005. – Vol. 43, N 5–6. – P. 219–222.
58. Трепел // Интернет-портрет Винницкого региона. – Режим доступа к электронному ресурсу:
<http://www.expo.vin.com.ua/uk/main/minerals>

59. Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia / M. Sljivic, I. Smiciklas, S. Pejanovic, I. Plecas // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43, N 1. – P. 33–40.
60. Prasad M., Xu H., Saxena S. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral absorbent // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 154, N 1-3. – P. 221–229.
61. Alzadien A.S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian tripoli // *Am. J. Envir. Sci.* – 2009. – Vol. 5, N 3. – P. 197–208.
62. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H_2O_2 / Y. Jia, W. Han, G. Xiong, W. Yang // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 8, N. 1-2. – P. 106–109.
63. Erdem E., Colgecen G., Donat R. The removal of textile dyes by diatomite earth // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 282, N 2. – P. 314–319.
64. Al-Omari H. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions // *Acta Chim. Slov.* – 2007. – Vol. 54, N.6. – P. 611–616.
65. Kaufhold S., Dohrmann R., Ulrichs C. Shelf life stability of diatomites // *Appl. Clay Sci.* – 2005. – Vol. 41, N. 3-4. – P. 158–164.
66. Khraishen A.M., Al-Degs Y., Mcminn A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite // *Chem. Eng. J.* – 2004. – Vol. 99, N. 2. – P. 177–184.
67. Maxe L. An earth sedimentary deposit as analogue to martian: the comparison of IR-spectra // *Lunar and Plan. Sci.* – 2005. – Vol. XXXVI. – P. 1386–1387.
68. Ilia I. K., Stamatakis M. G., Perraki T. S. Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece // *Central European Journal of Geosciences.* – 2009. – Vol. 1. – №. 4. – P. 393-403.
69. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под. ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
70. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Чукин Г.Д. – М: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
71. Shashkova I. L., Milvit N. V., Ratko A. I. Shashkova I. L. Selective sorption of Fe(III) ions from Ni(II) – Fe(III) mixtures with chemisorbents // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – Vol. 78, N 11. – P. 1827–1831.
72. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонат-содержащих трепелов // *Журн. приклад. химии.* – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 915–919.
73. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite – Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature // *Appl. Radiation Izotopes.* – 2008. – Vol. 66, N 10. – P. 1313–1320.

74. Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43, N 1. – P. 33–40.
75. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: изд-во АН УССР, 1961. 291 с.
76. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Київ: Наукова думка, 1975. 352 с.
77. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Київ: Наукова думка, 1988. 248 с.
78. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. Київ: Наукова думка, 1981. 208 с.
79. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях. Вісник Одеського національного університету. Хімія. 2015. Т. 20, № 2. С. 27-48.
80. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. – London: Academic Press, 1982. – 303 p.
81. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. – М.: Недра, 1990. – 206 с.
82. Stakebake J. L., Steward L. M. Water vapor adsorption on plutonium dioxide // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1973. – Vol. 42. – N. 2. – С. 328–333.
83. Wang C., Cao L., Huang J. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite // *Surface and Interface Analysis.* – 2017. – Vol. 49. – N. 12. – P. 1249–1255.
84. S. Yamamoto, T. Kendelewicz, J.T. Newberg et al. Water Adsorption on r-Fe₂O₃(0001) at near Ambient Conditions // *J. Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 114. – 2010. – P. 2256–2266
85. Song X., Boily J. F. Water vapor adsorption on goethite // *Environmental science & technology.* – 2013. – Vol. 47. – N. 13. – С. 7171–7177.
86. Zhu B. et al. Shape evolution of metal nanoparticles in water vapor environment // *Nano letters.* – 2016. – Vol. 16. – N. 4. – С. 2628–2632.