

Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, Л.П. Олексенко

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО НА ПРИРОДНЫЙ ТРЕПЕЛ ПАЛЛАДИЙ-МЕДНОГО-КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Установлено, что с увеличением содержания воды от 0,89 до 3,67 ммоль/г в палладий-медном-катализаторе, закрепленном на природном трепеле, степень окисления монооксида углерода кислородом воздуха понижается на 2%, при этом катализатор обеспечивает очистку воздуха до ПДК (20 мг/м<sup>3</sup>). Активность катализатора резко уменьшается при содержании воды больше 3,67 ммоль/г.

Вопросу влияния воды на активность нанесенных металлокомплексных катализаторов (НМКК) низкотемпературного окисления монооксида углерода, которые, как правило, содержат в своем составе соединения палладия(II), меди(II) и носители различного происхождения, уделено особое внимание, так как они признаны перспективными для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания, функционирующих при высокой относительной влажности газовой смеси [1]. Впервые полученный катализатор, в состав которого входил специально подготовленный трепел (марки ТЗК-М), продемонстрировал максимальную активность и длительную стабильную работу при высоком содержании воды в образце [2]. Анализ результатов исследований показал, что одним из факторов, определяющих характер влияния воды на активность НМКК в реакции окисления СО, является природа носителя [1-9]. Так, по данным [5,6], катализатор состава PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает максимальную степень превращения СО ( $\eta_{CO}=52\%$ ) при давлении паров воды  $P_{H_2O}=45$  мм рт. ст. Для того же состава катализатора в случае носителя АУ ( $d_3=200$  меш (0,076 мм),  $S_{уд}=851$  м<sup>2</sup>/г)  $\eta_{CO}=69,5\%$  и не зависит от  $P_{H_2O}$  в области от 5 до 170 мм рт. ст. [6]. Тот же носитель фракции 100 меш (0,152 мм) и предварительно высушенный при 200°C в течение 3 ч становится чувствительным к действию паров воды, а катализатор проявляет максимальную активность ( $\eta_{CO}=70\%$ ) при 4 об.% воды в газовой смеси. Существуют два подхода к объяснению влияния содержания воды на активность НМКК. Первый основывается только на физических представлениях об адсорбции паров воды и блокировании активных центров катализатора [5-9]; второй подход не исключает первый, однако учитывает также влияние носителя на

термодинамическую активность адсорбированной воды и равновесные процессы образования поверхностных комплексов палладия(II) и меди(II) [1,3].

Цель работы – установить связь между содержанием воды и активностью палладий-медного катализатора на природном трепеле в реакции окисления монооксида углерода кислородом.

### Экспериментальная часть

В работе использовали природный трепел (П-Тр(К)) (Кировоградская обл., Коноплянское месторождение, ТУ У 14.2-00374485-004:2005.), химический состав которого, в расчете на оксиды, в мас.% следующий: SiO<sub>2</sub> – 75,8–88,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,6–10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,1–7,8).

Термогравиметрическое исследование образцов природного трепела и катализатора Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К) проводили с помощью дериватографа Paulik, Paulik and Erdey. Навеска образца составляла 0,25 г. Температуру печи повышали с линейной скоростью нагревания 10°C/мин в температурном интервале 25–700°C. Погрешность измерений  $\pm 5\%$ .

Сорбцию водяных паров образцами природного и химически модифицированного трепела исследовали в термостатированной при 294,0 $\pm$ 0,2 К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена-Бакра [10]. Ошибка измерений не превышала  $\pm 2\%$ .

Образцы катализатора получали методом импрегнирования трепела раствором, содержащим K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и KBr, с последующей сушкой в воздушной среде при температуре 110°C до постоянной массы. Разное содержание воды в образцах достигали путем насыщения их парами воды в течение 1, 2, 3 и 4 ч в эксикаторе над раствором серной кислоты (30–35%).

Методика исследования кинетики окисле-

ния монооксида углерода подробно представлено в работе [11]. Показателем активности катализатора является степень превращения СО в стационарном режиме ( $\eta_{ст}$ , %).

**Результаты и их обсуждение**

По результатам РФА, исследуемый в качестве носителя солей палладия(II) и меди(II) трепел содержит следующие фазы:  $\alpha$ -тридимит,  $\beta$ -кристобалит;  $\alpha$ -кварц, а также примеси  $\alpha$ -кристобалита и гематита [10].

Для установления влияния содержания воды в образцах  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$  на их каталитическую активность необходимо сопоставить данные по адсорбции паров воды, термогравиметрии и кинетике окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции паров воды образцами природного трепела и катализатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$ . Профиль изотермы адсорбции паров воды образцом П-Тр(К) указывает на слабое взаимодействие молекул воды с поверхностью адсорбента, поэтому заметное увеличение адсорбции наблюдается только при  $P/P_s > 0,7$ . Десорбционная ветвь характеризуется протяженной петлей гистерезиса в области значений  $P/P_s$  от 0,98 до 0,1, что свойственно природным кремнеземам [12]. Вследствие формирования катализатора на поверхности трепела изменяются профили адсорбционно-десорбционных ветвей изотерм: в области низких значений  $P/P_s$  возрастает величина адсорбции; петля гистерезиса становится менее протяженной (область  $P/P_s$  от 0,85 до 0,3) и более узкой.

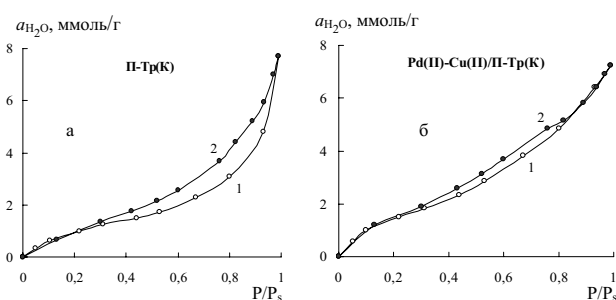


Рис. 1. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) паров воды при  $T = 21^\circ C$  образцами природного и химически модифицированного трепела: П-Тр(К) (а); Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К) (б)

Эти отличия указывают на изменение структурно-адсорбционных параметров катализатора по сравнению с исходным носителем, однако оба образца характеризуются неоднородно-пористой структурой с преобладанием макропор. Анализ изотерм адсорбции произведен с помощью уравнения полимолекулярной адсор-

бции – уравнения БЭТ [13], которое с коэффициентом корреляции  $R^2=0,98-0,99$  реализуется в области  $P/P_s$  от 0,05 до 0,55 (рис. 2). Параметры уравнения БЭТ – емкость монослоя ( $a_m$ ) и постоянная величина С для двух образцов представлены в табл. 1. Величину удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) рассчитывали по методу БЭТ с учетом того, что для молекул воды в глинистых минералах посадочная площадка  $\omega=10,8 E^2$  [14]. При этом видно, что значения  $S_{уд}$  завышены по сравнению с найденными по методу тепловой десорбции аргона [15]. С помощью изотерм адсорбции паров воды при любой величине адсорбции можно определить термодинамическую активность воды  $a_{H_2O}=P/P_s$  [1]. Из сравнения этой величины для двух образцов следует, что с нанесением солей палладия(II) и меди(II) активность адсорбированной воды уменьшается. Например, при величине адсорбции, равной 1,5 ммоль/г, активность воды для П-Тр(К) составляет 0,44, а для катализатора – 0,22 (рис. 1,а-б).

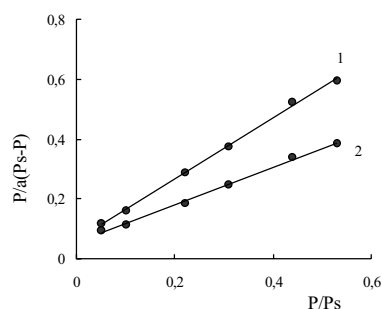


Рис. 2. Начальные участки изотерм сорбции паров воды образцами природного трепела и химически модифицированного трепела в координатах приведенного уравнения БЭТ: 1 – П-Тр(К); 2 – Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)

Таблица 1  
Структурно-адсорбционные характеристики образцов природного и химически модифицированного трепела

Образцы	Константы уравнения БЭТ		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	
	$a_m$ , ммоль/г	С	H <sub>2</sub> O	Ar
П-Тр(К)	0,92	25,54	60	36
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)	1,47	12,37	96	30

В литературе не обнаружены данные о дегидратации природного трепела, а тем более, модифицированного ионами переходных металлов. Из результатов термогравиметрических исследований образцов П-Тр(К) и катализатора (рис. 3, табл. 2) следует, что их дегидратация характеризуется близкими параметрами: наличие для каждого образца единственного эндо-

эффекта при 100°C; наблюдается несколько завышенное значение абсолютной потери массы для катализатора, что согласуется с данными по адсорбции паров воды – при одном и том же значении  $P/P_s$  величина адсорбции воды выше, чем для П–Тр(К) (рис. 1).

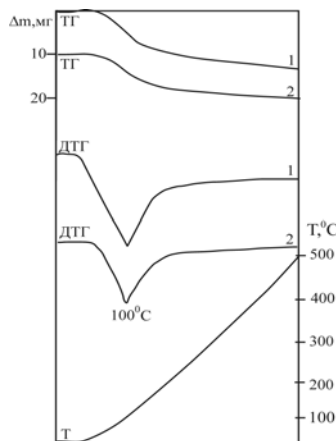


Рис. 3. Дериватограммы природного и химически модифицированного трепела: 1 – П–Тр(К); 2 – Pd(II)–Cu(II)/П–Тр(К)

Исходя из общих сведений о дегидратации природных сорбентов, можно считать, что в области 25–300°C происходит потеря воды, адсорбированной физически и посредством водородных связей. Эти результаты использовали для расчета удельного содержания воды ( $m_{уд}$ ), оставшегося в образцах после их сушки при 110°C (температура, при которой получают катализатор). Видно, что остаточное содержание воды в катализаторе меньше значения емкости монослоя.

Как следует из работ [1,2,4–9,11,16], характер влияния содержания воды на активность нанесенных палладий-медных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода определяется природой носителя. На рис. 4 показаны кривые изменения  $C_{CO}^k$  во времени при окислении монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$ , в котором варьировали содержание воды. Кривая 1 соответствует высушенному катализатору, в состав которого дополнительно не вводили воду ( $m_{H_2O}=0$ ). Кинетика реакции в присутствии катализаторов, содержащих определенное количество предварительно адсорбированной воды, представлена кривыми 2–5.

Видно, что независимо от содержания воды в образцах катализатора кинетические кривые характеризуются наличием стационарного участка. Однако в начале опыта наблюдаются отличия: для высушенного катализатора в течение 10–15 мин  $C$  убывает, а в остальных случаях – нарастает, что обусловлено как физической причиной – установлением динамического равновесия по парам воды в системе катализатор-газовоздушная смесь, относительная влажность которой поддерживалась на уровне 70–75%, так и формированием каталитически активного в реакции окисления CO биметаллсодержащего комплекса, состав которого зависит от термодинамической активности воды. Вопрос влияния активности воды на формирование палладий-медных комплексов на носителях, в том числе и трепеле ТЗК–М подробно рассмотрен в работе [1].

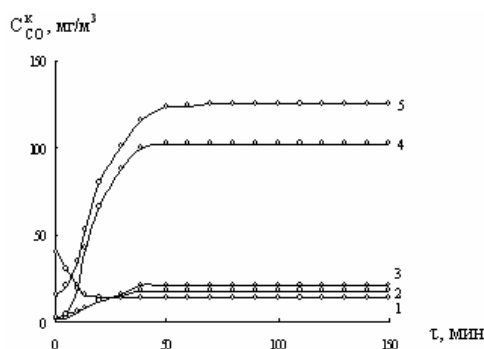


Рис. 4. Изменение  $C$  во времени при варьировании содержания воды ( $m_{H_2O}$ , ммоль/г) в составе катализаторов:  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$ : 1 – 0; 2 – 1,38; 3 – 2,78; 4 – 4,17; 5 – 5,56 ( $CPd(II)=3,05 \cdot 10^{-5}$ ;  $CCu(II)=8,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $СКBr=1,02 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C=300$  мг/м<sup>3</sup>)

Поскольку при одном и том же содержании воды в образце ее термодинамическая активность зависит от природы носителя [1,17], то в табл. 3 представлены данные не только о содержании воды, но и термодинамической активности ( $\alpha_{H_2O}$ ), определенной по изотерме адсорбции паров воды катализатором (рис. 1,б). Кинетические данные свидетельствуют о том, что с увеличением термодинамической активности монооксида углерода в стационарном режиме уменьшается всего на 2%, при этом  $C=ПДК_{CO}$ . С учетом значения емкости монослоя ( $\alpha_m=1,47$  ммоль/г), можно полагать, что в указанной об-

Таблица 2

Термогравиметрические характеристики образцов природного и химически модифицированного трепела

Образцы	$T_M, ^\circ C$	Абсолютная потеря массы, %			$m_{уд},$ ммоль/г	
		$T_M$	25–110°C	25–300°C		25–500°C
П–Тр(К)	100	1,6	1,8	3,2	4,0	0,78
Pd(II)–Cu(II)/П–Тр(К)	100	1,8	2,8	4,4	5,2	0,89

Влияние содержания воды в составе катализаторе  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$  на термодинамическую активность воды и степень превращения монооксида углерода

Содержание воды, ммоль/г		$a_{H_2O}$	$C_{CO}^k$ , мг/м <sup>3</sup>	$\eta_{ст}$ , %
предварительно адсорбированное, $m_{H_2O}$	суммарное, $\Sigma m_{H_2O}$			
0	0,89	0,10	14	95
1,38	2,27	0,43	18	94
2,78	3,67	0,63	20	93
4,17	5,06	0,82	102	66
5,56	6,46	0,92	125	58

ласти завершено формирование второго слоя молекул воды. Резкое уменьшение параметра  $\eta_{ст}$  при  $\alpha_{H_2O} > 0,63$  обусловлено формированием полислоев из адсорбированных молекул воды, что препятствует доступу молекул CO к активным центрам катализатора.

С учетом полученных результатов катализатор  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр(К)$  можно рекомендовать использовать при очистке воздуха от CO в условиях повышенной влажности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. завед. Сер. Химия и хим. технология. – 1978. – Т.21. – Вып.7. – С.1007-1010.
3. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. – 1990. – Т.31. – Вып.2. – С.371-375.
4. Choi K.I., Vannice M.A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. I. Unreduced PdCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub> dispersed on alumina or carbon // J. Catal. – 1991. – Vol.127. – № 2. – P.465-488.
5. Choi K.I., Vannice M.A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. II. Unreduced bimetallic PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or carbon // J. Catal. – 1991. – Vol.127. – № 2. – P.489-511.
6. Supported PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> catalysts for carbon monoxide oxidation. 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions / Kim K.D., Nam I.-S., Chung J.S. et al. // Appl. Catal. B: Environ. – 1994. – Vol.5. – № 1-2. – P.103-115.
7. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> Catalysts / Koh D.J., Song J.H., Nam S.-W. et al. // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol.14. – № 6. – P.486-490.
8. 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. – № 1. – P.57-64.
9. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / Shen Y., Lu G., Guo Y. et al. // Catal. Today. – 2011. – Vol.175. – № 1. – P.558-567.
10. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Каменева А.В. Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т.5. – № 1. – С.56-63.
11. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г. и др. // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82. – № 2. – С.204-208.
12. Дистанов У.Г. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. – М.: Недра, 1976. – 104 с.
13. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера // Межфазная граница газ-твердое тело. – М.: Мир, 1970. – С.77-97.
14. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
15. Олексенко Л.П. Фізична хімія міжфазних явищ: Навч. посіб. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2011. – 271 с.
16. Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотном-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода / Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – Т.16. – Вып.4. – С.5-11.
17. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, А.А. Эннан, Р.М. Длубовский // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С.131-135.

Поступила в редакцию 31.03.2014

EFFECT OF WATER CONTENT ON THE ACTIVITY OF A NATURAL TRIPOLI SUPPORTED COPPER-PALLADIUM CATALYST FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH OXYGEN

T.L. Rakitskaya <sup>a</sup>, T.A. Kiose <sup>a</sup>, L.P. Oleksenko <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Odessa I.U. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

In the work, samples of natural tripoli from Konoplyanskoye deposit were used. Catalytic compositions were obtained by impregnation of the samples with an aqueous solution containing  $K_2PdCl_4$ ,  $Cu(NO_3)_2$ , and  $KBr$  and their subsequent drying in air at  $110^\circ C$  till constant weight. To obtain different water contents in the samples, they were kept in a desiccator over an aqueous solution of sulfuric acid (30–35%) for 1, 2, 3 or 4 hours. Both the initial and chemically modified tripoli samples were characterized by thermogravimetric analysis and by water vapor ad/desorption. They were also tested in the reaction of low-temperature oxidation of carbon monoxide with air oxygen. The CO oxidation degree in the steady-state regime was used as the measure of catalytic activity of the samples. It was found that the increase in water content in the natural tripoli anchored copper-palladium catalyst from 0.89 to 3.67 mmol/g was resulted in lower (by 2%) carbon monoxide oxidation degree. Nevertheless, the catalyst provided the air purification to  $MPC_{CO}$  (20 mg/m<sup>3</sup>). The catalyst activity drastically decreased when the water content was higher than 3.67 mmol/g. This can be caused by the multilayer adsorption of water molecules on the catalyst surface preventing access of CO molecules to its active sites. Thus, the catalyst may be recommended for air purification from CO at the ambient relative humidity.

**Keywords:** carbon monoxide; oxidation; copper-palladium catalyst; natural tripoli; water content.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya oshistka vozduha ot monoooksida ugleroda* [Low-temperature catalytic air purification from carbon monoxide]. Odessa, Ekologiya, 2005. 191 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Paina V.Y. About low-temperature carbon monoxide oxidation in the presence of supported metal-complex catalysts. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khimiya i Khim. Tekhnologiya*, 1978, vol. 21, no. 7, pp. 1007-1010. (in Russian).
3. Rakitskaya T.L., Paina V.Y. Vliyanie sodержaniya vody na kataliticheskuyu aktivnost' nanesennykh kompleksov Pd(II) i Cu(II) v reaktsii okisleniya monoooksida ugleroda kislorodom [The effect of water content on the catalytic activity of supported Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Kinetika i Kataliz*, 1990, vol. 31, no. 2, pp. 371-375. (in Russian).
4. Choi K.I., Vannice M.A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. I. Unreduced  $PdCl_2$  and  $CuCl_2$  dispersed on alumina or carbon. *J. Catal.*, 1991, vol. 127, no. 2, pp. 465-488.
5. Choi K.I., Vannice M.A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. II. Unreduced bimetallic  $PdCl_2-CuCl_2$  dispersed on  $Al_2O_3$  or carbon. *J. Catal.*, 1991, vol. 127, no. 2, pp. 489-511.

6. Kim K.D., Nam I.-S., Chung J.S., Lee J.S., Ryu S.G., Yang Y.S. Supported  $PdCl_2-CuCl_2$  catalysts for carbon monoxide oxidation. 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1994, vol. 5, no. 1-2, pp.103-115.
7. 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  $PdCl_2-CuCl_2$  catalysts. *Korean J. Chem. Eng.*, 1997, vol. 14, no. 6, pp. 486-490.
8. 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, no. 1, pp. 57-64.
9. 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  $Pd-Cu-Cl/Al_2O_3$  catalyst. *Catal. Today*, 2011, vol. 175, no. 1, pp. 558-567.
10. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. Adsorbtsionnye svoystva prirodnykh sorbentov otnositelno dioksida sery i parov vody [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide and water vapor]. *Khimiya, fizyka ta tekhnologiya poverkhni*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 56-63 (in Russian).
11. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloshchuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 204-208.
12. Distanov U.G., *Syr'evaya baza kremnistykh porod SSSR i ih ispolzovanie v narodnom hoziaystve* [Raw materials base of clints in the USSR and their use in the national economy]. Nedra, Moscow, 1976, 104 p. (in Russian).
13. Brunauer S., Copeland L., Cantro D., *Teorii Lengmuira i Brunauera, Emmeta i Tellera (mezhfaznaya granitsa gas-verdoye telo)* [Theories of Langmuir and Brunauer, Emmet, and Teller (Gas-solid interface)]. Mir, Moscow, 1970, pp.77-97 (in Russian).
14. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D., *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay materials]. Naukova dumka, Kiev, 1975, 351 p. (in Russian).
15. Oleksenko L.P., *Fizichna khimia mizhfaznykh yavlyshch* [Physical chemistry of interface phenomena]. VPZ «Kyivskiy universytet», Kiev, 2011, 271 p. (in Ukrainian).
16. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Verbitskaya T.G., Zryutina A.M., Kameneva A.V. Vliyanie vlagosoderzhaniya na aktivnost' zakreplennogo na kislotno-modifitsirovannom klinoptilolite Pd(II)-Cu(II) – katalizatora v reaktsii okisleniya monoooksida ugleroda [The effect of water capacity on the activity of Pd(II)-Cu(II) catalyst anchored to acid-modified clinoptilolite in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Visn. Odes. Univer. Khimiya*. 2011, vol. 16, no. 4, pp. 5-11. (in Russian).
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskii R.M. [Water vapor adsorption by natural sorbents and sorbents modified with manganese(II) and cobalt(II) chlorides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 131-135. (in Russian).