

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ С ИЗОПРОПАНОЛОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКОЙ

**Ю.А. Гордиенко** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5345-9208. Эл. почта: yurik-gordienko@yandex.ru

**М.Ю. Синёв** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru (для переписки)

**П.Р. Васютин** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8898-3317. Эл. почта: vasytinpavel@yandex.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 05.12.2023 г. Прошла рецензирование 12.12.2023 г.  
Принята к публикации 12.12.2023 г.

Исследованы превращения ряда простых оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ) в процессе их обработки в автоклаве изопропанолом (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) в сверхкритических (СК) условиях и докритическим водяным паром. Показано, что при  $350^\circ\text{C}$  в присутствии водяного пара происходит более интенсивное снижение величины удельной поверхности оксидов и переход некоторых из них (оксиды алюминия, лантана и празеодима) в гидроксиды. Под действием *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  в течение 6 ч при  $350^\circ\text{C}$  происходит почти полное превращение  $\text{PrO}_2$ , сопровождающееся восстановлением и частичным переходом в гидроксид. В случае  $\text{CeO}_2$  каких-либо превращений в обеих средах (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , водяной пар), включая изменение величины удельной поверхности, гидратацию и восстановление, не наблюдается. Различия в поведении  $\text{CeO}_2$  и  $\text{PrO}_2$  объясняется разницей в величинах 4-го потенциала ионизации атомов Ce и Pr и, как следствие, — в энергиях связи кислорода в высших оксидах. Зафиксировано образование продуктов превращения *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , состав которых зависит от типа обрабатываемого оксида. Наиболее интенсивно превращение *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  происходит в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; при этом в большем количестве образуются продукты дегидратации (пропилен, диизопропиловый эфир). В присутствии оксидов La, Ce и Pr более интенсивно протекает процесс дегидрирования с образованием ацетона и водорода (в наибольшей степени — в присутствии  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Установлен каталитический характер разложения изопропанола в присутствии изученных простых оксидов. Наименьшую активность в разложении *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  проявляет  $\text{SiO}_2$ , не обладающий выраженными кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами. Высказано предположение о том, что при обработке оксидов СК-изопропанолом их структурирование происходит под действием паров воды, являющейся продуктом превращения *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Отмечена каталитическая активность материала автоклава (нержавеющая сталь 12X18Н10Т) в разложении *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  по обоим маршрутам — дегидратации и дегидрирования.

**Ключевые слова:** изопропанол, вода, оксиды, дегидратация, дегидрирование, восстановление.

### ВВЕДЕНИЕ

Наряду с другими веществами в сверхкритическом (СК) состоянии, изопропанол (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) уже в течение нескольких десятилетий привлекает

внимание как реагент в органической и неорганической химии [1—4]. Одно из наиболее разработанных направлений применения СК-изопропанола — использование его как среды и восстановителя при синтезе и модифицировании неорганических материалов на основе превращений простых и сложных оксидов, а также их предшественников [3—14]. В работах С.П. Губина и Е.Ю. Буслаевой с соавт. [3, 5, 7, 8] приводится следующая классификация оксидов металлов I—IV групп по типу их взаимодействия с СК-*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН:

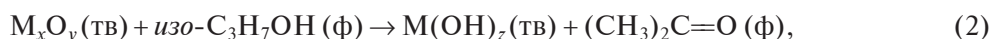
— оксиды, полностью восстанавливающиеся до металла (CuO, CdO, Pb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, TeO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ag<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>);

— оксиды, восстанавливающиеся до промежуточных (низших) степеней окисления (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>);

— оксиды Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb), взаимодействующие с присоединением водорода и образованием гидроксидов;

— оксиды, не восстанавливающиеся СК-*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>3</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>).

Приведенная классификация основана на обширном экспериментальном материале и, будучи обоснованной термодинамическими характеристиками соответствующих систем оксид—*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, не вызывает сомнения с точки зрения образования тех или иных конечных соединений соответствующих металлов. Однако следует обратить внимание на то, что в цитированных работах основное внимание уделяется превращениям оксидов и практически не приводятся результатов анализа продуктов превращения второго реагента — *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН. Тем не менее, можно утверждать, что возможные направления превращения этого соединения не исчерпываются приводимыми авторами [3, 5, 7] реакциями типа:

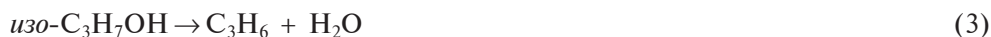


где М — металл; индексы в скобках означают (тв) — твердое, (ф) — флюидное и (г) — газообразное состояния соответствующего вещества.

Более того, можно утверждать, что:

— реакция (2) записана не вполне корректно, так как отрыв двух атомов водорода от молекулы *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН и присоединение их к оксиду не может происходить без изменения степени окисления металла;

— помимо реакций непосредственного взаимодействия с твердыми оксидами, приводящих к дегидрированию (или окислительному дегидрированию) изопропанола, возможны его первичные превращения с отщеплением молекулы воды (дегидратация):



и водорода (дегидрирование):



Известно, что реакции (3) и (4) катализируются, в частности, многочисленными оксидами металлов [15], т.е. могут протекать независимо и параллельно со стехиометрическими реакциями *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН с оксидами металлов. Образующиеся первичные продукты реакций (3) и (4) — ацетон, вода, водород, пропилен — могут вступать в реакции как между собой, так и с оксидами

металлов. Это может приводить к образованию значительного количества разнообразных вторичных продуктов, а также к усложнению превращений оксидов.

Цель данной работы — установление состава продуктов превращения изопропанола в состоянии плотного флюида при температуре выше критической точки (по разным данным  $235,5 \pm 0,2$  °С) при взаимодействии с простыми оксидами, различающимися кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, и уточнения возможных механизмов протекающих при этом превращений оксидов.

Для исследования были выбраны невосстанавливаемые оксиды алюминия (кислотный), кремния (нейтральный) и лантана (основный), а также оксиды еще двух редкоземельных элементов (РЗЭ) — церия и празеодима, способных менять степень окисления, но различающихся величиной 4-го потенциала ионизации и, соответственно, устойчивостью высших оксидов  $MO_2$  к восстановлению.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

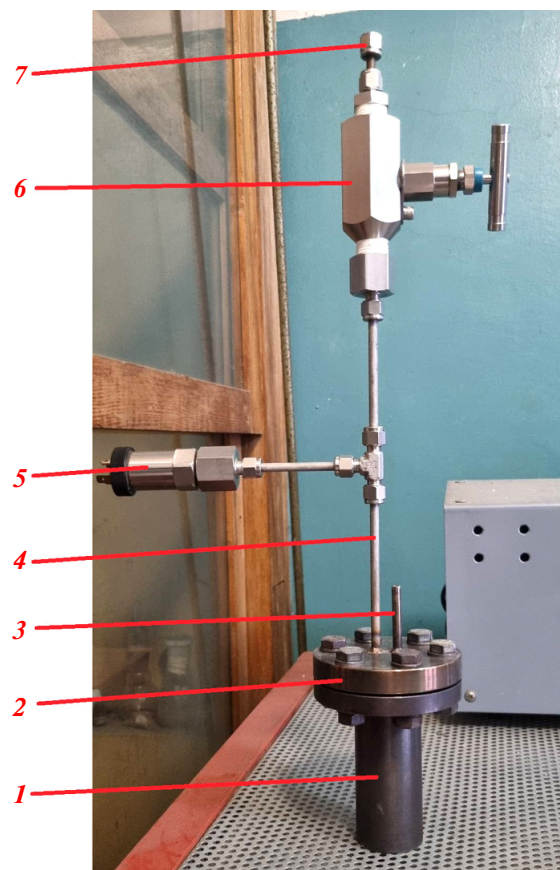
Для экспериментов были выбраны оксиды алюминия ( $\gamma$ - $Al_2O_3$  производства Sorbis Group, НКС Согр., Гонконг) и кремния (Aldrich Davisil grade 646), ранее использовавшиеся в наших работах в качестве носителей катализаторов и хорошо охарактеризованные [16–19]. Оксиды РЗЭ получали описанным ранее [20, 21] методом сжигания предшественников, содержащих нитрат соответствующего РЗЭ и крахмал, с последующей термообработкой при 600 °С. При таком способе синтеза в случае соединений трех исследованных в данной работе РЗЭ образуются  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $PrO_2$ . Дополнительной термообработке перед загрузкой в автоклав образцы оксидов не подвергались. В работе использован изопропанол марки «х.ч.» производства «Реахим».

Обработку оксидов проводили в автоклаве из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т объемом 50 мл, фотография которого в сборе представлена на рис. 1 (см. цв. вкладку). Соединение корпуса автоклава (1) с крышкой (2) герметизируется медной кольцевой прокладкой. В крышку (2) вварены карман для термопары (3) и линия подвода/отвода газа и ввода жидкости (4), представляющая собой толстостенную трубку с внешним диаметром 4 мм и внутренним 1 мм. Автоклав оснащен датчиком давления (5) и игольчатым вентилем высокого давления (6). Подвод/отвод газа и ввод жидкости осуществляются через штуцер (7) с накидной гайкой; имеется возможность герметичного подсоединения шприца для ввода жидкости в предварительно вакуумированную систему.

Перед проведением экспериментов внутренняя поверхность частей автоклава никакой дополнительной обработке не подвергалась.

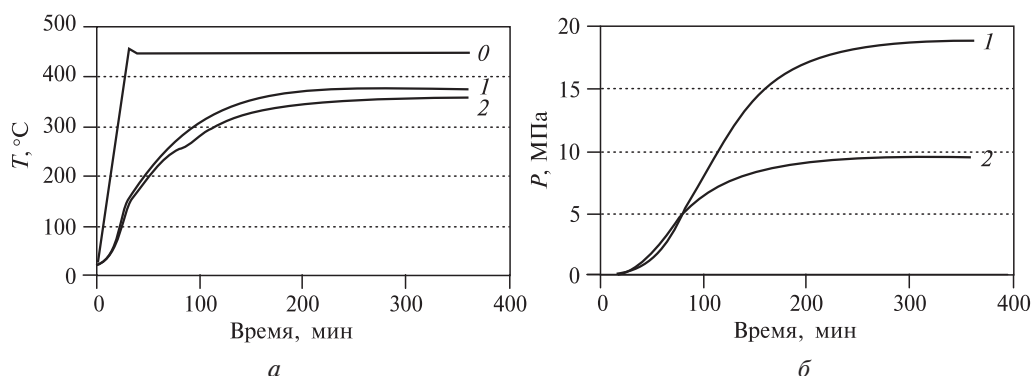
Нагрев автоклава осуществляли с использованием электрической печи сопротивления, оснащенной измерителем-регулятором температуры «ОВЕН» ТРМ-11. В горячую зону печи автоклав помещали до нижнего фланца. Крышку автоклава термоизолировали при помощи минерального мата для уменьшения теплопотерь и снижения градиента температуры внутри автоклава. Конечной температуры в автоклаве в данной работе достигали при задании регулятором на печи температуры 450 °С и максимальной скорости нагрева. Зависимость температуры печи от времени в стандартном эксперимент приведена на рис. 2.

Вкладка к статье Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синёва, П.Р. Васютина  
«Взаимодействие простых оксидов с изопропанолом при температуре  
выше критической»



**Рис. 1.** Внешний вид автоклава в сборе:

1 — корпус автоклава; 2 — крышка автоклава; 3 — карман для термопары; 4 — линия подвода/отвода газа и ввода жидкости; 5 — датчик давления; 6 — игольчатый вентиль; 7 — загрузочный штуцер



**Рис. 2.** Изменение во времени в среде флюидов воды (1) и изопропанола (2): а — температуры внутри нагревателя — печи сопротивления (кривая 0) и в центральной части автоклава; б — давления

Запись хода кривых температуры и давления вели с использованием 16-ти канального АЦП «QMBox 10-16» и поставляемого с ним в комплекте программного обеспечения. Суммарно время нагрева и выдержки при конечной температуре во всех опытах составляло 6 ч. При такой схеме обогрева не удастся полностью устранить градиент температуры по высоте автоклава. Однако во всех экспериментах схема и режим обогрева были одинаковыми, что делает возможным качественное сопоставление их результатов.

Для получения количественной информации о протекании химических процессов и фазовых превращений необходимо обеспечивать изотермичность внутреннего пространства автоклава, что требует других конструктивных решений и, в свою очередь, затрудняет измерения температуры и давления внутри автоклава в ходе процесса. По этим причинам мы рассматриваем данную работу в качестве первого — качественного — этапа изучения химизма взаимодействия изопропанола с оксидами.

В работе использовано два режима обработки оксидов в среде изопропанола. Отличие между ними состояло в том, что в первом случае в автоклав загружали образец оксида (навеска 0,1–1 г), заливали 10 мл изопропанола, герметизировали, нагревали до 350°C и выдерживали при этой температуре, а во втором случае обрабатываемые образцы помещали в автоклав, затем его герметизировали и откачивали из него воздух форвакуумным насосом (остаточное давление не контролировали). После этого через игольчатый кран при помощи шприца в автоклав вводили 10 мл изопропанола и подавали азот до избыточного давления 3,0 МПа. В этом случае процесс вели в отсутствие окислителя (кислорода), и объем отбираемой из автоклава пробы газовой фазы был достаточен для надежного проведения ее анализа.

После охлаждения автоклава часть газовой фазы под давлением азота перепускали в заранее откаченный баллон емкостью 200 мл и анализировали методом газовой хроматографии (ГХ).

Система анализа подробно описана в наших предыдущих работах [16–21]. Она позволяет измерять величины концентраций постоянных газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , метан,  $CO$ ),  $CO_2$  и углеводов  $C_2$ – $C_3$ .

Анализ жидких продуктов проводили методом ГХ с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) на газовом хроматографе «Хроматэк—Кристалл 5000» с масс-селективным детектором. Ввод пробы осуществляли

автоматическим жидкостным дозатором ДАЖ-2М; объем пробы 0,5 мкл. В качестве газа носителя использовали гелий марки «6.0» (производства МГПЗ, Россия). Разделение компонентов пробы вели на колонке CR-5ms длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и с толщиной пленки фазы 5% — фенил, 95% — метилполисилоксана 0,25 мкм. Температура источника ионов 200 °С. Диапазон регистрируемых массовых чисел  $m/z$  — 5—600 а.е.м. Температурная программа термостата колонок: начальная температура 40 °С с изотермической выдержкой в течение 5 мин и последующим нагревом со скоростью 10 °С/мин до 200 °С. Пробу вводили в режиме с делением потока 1/200. Температура испарителя хроматографа — 160 °С. Шприц ввода проб перед проведением анализа и после него промывали водой по 5 раз. Продукты идентифицировали с использованием встроенной библиотеки масс-спектров NIST<sup>20</sup>.

Для сравнения были также проведены эксперименты по обработке тех же оксидов в среде водного флюида (ВФ). Эти эксперименты проводили в первом из описанных выше режимов, т.е. с заливкой в автоклав 10 мл воды без предварительного вакуумирования и создания избыточного давления азота.

Примеры зависимости температуры и давления внутри автоклава от времени в экспериментах с водой и изопропанолом (первый режим — без предварительного вакуумирования) без загрузки оксида представлены на рис. 2а и б, соответственно. Различие в достигаемых (стационарных) величинах температуры определяется, по-видимому, разницей теплоемкости двух флюидов. Что касается изменения давления от времени, то оно отражает зависимость давления насыщенного пара до исчезновения жидкой фазы в автоклаве, а далее — зависимость давления от температуры на соответствующей изохоре для каждого вещества. Отметим, что давление изопропанола при максимальной температуре (ок. 350 °С) более чем вдвое превышало критическое (4,76 МПа [5]), что дало формальное основание считать, что данный флюид находится в сверхкритическом состоянии. При этом плотность флюидов при конечной температуре составляла 0,20 и 0,157 г/см<sup>3</sup>, или 0,621 и 0,575 от критической для воды и изопропанола (без учета химических превращений), соответственно.

Как показывает анализ данных рис. 2, наблюдается несоответствие полученных зависимостей давления от температуры с ранее надежно установленными и имеющимися в литературе данными. Так, особенность на кривой нагрева изопропанола (которую можно было бы отнести к переходу флюида в СК-состояние) без загрузки оксидов на рис. 2а и б наблюдается при измеряемой температуре около 255 °С, что на 20 °С выше стандартной критической температуры, и при давлении около 4,8 МПа — на 0,5—0,6 МПа ниже критического. Для воды измеренное давление в точке максимального нагрева (378 °С) составляет 18,8 МПа — на 3,4 МПа ниже, чем по данным базы данных NIST [22] для плотности 0,2 г/см<sup>3</sup>. Это давление должно соответствовать температуре около 362 °С. Такое несоответствие, а также наличие некоторых из особенностей на кривых нагрева объясняется, по-видимому, наличием градиентов температуры в автоклаве, о чем сказано выше, и неконтролируемыми эффектами испарения—конденсации изопропанола и воды в холодной линии подвода/отвода газа и ввода жидкости (4, рис. 1). Возникновение подобного рода артефактов при проведении экспериментов в автоклавах с неравномерно нагреваемым внутренним пространством рассмотрено ранее в работах [23, 24]. Необходимо отметить также, что в экспериментах с изопропанолом состав флюида меняется неконтролируемым образом ввиду протекания химических

превращений (см. далее), что не может не сказываться на параметрах переходов и зависимости  $P$  от  $T$ . Однако, поскольку положение особенностей на кривых нагрева практически не меняется при переходе от одного оксида к другому, несмотря на существенное изменение состава флюида, основным фактором, определяющим обсуждаемые эффекты, является, по-видимому, неоднородность температурного поля внутри автоклава.

При загрузке оксидов зависимости температуры и давления от времени менялись от опыта к опыту, хотя режим нагрева печи во всех опытах был одинаковым. Подробно эти зависимости рассмотрены в разделе «Результаты и их обсуждение».

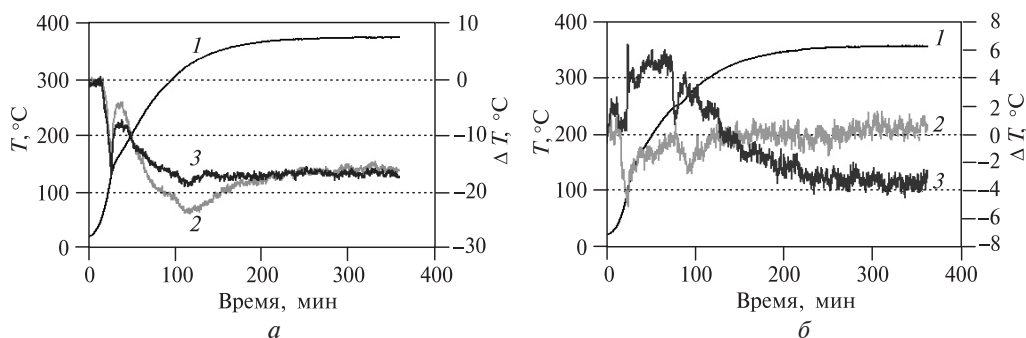
После обработки оксидов в автоклаве образцы сушили при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч и изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Smartlab SE (Япония) и измеряли величины удельной поверхности одноточечным методом по адсорбции аргона. Подробно методики этих исследований описаны в работах [16–21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие внутри автоклава различных оксидов приводит к изменению хода зависимостей температуры и давления от времени, а также — давления от температуры. Одновременно происходят существенные изменения в составе среды, присутствующей в автоклаве, и в оксидах под ее воздействием. Эти эффекты далее рассматриваются последовательно.

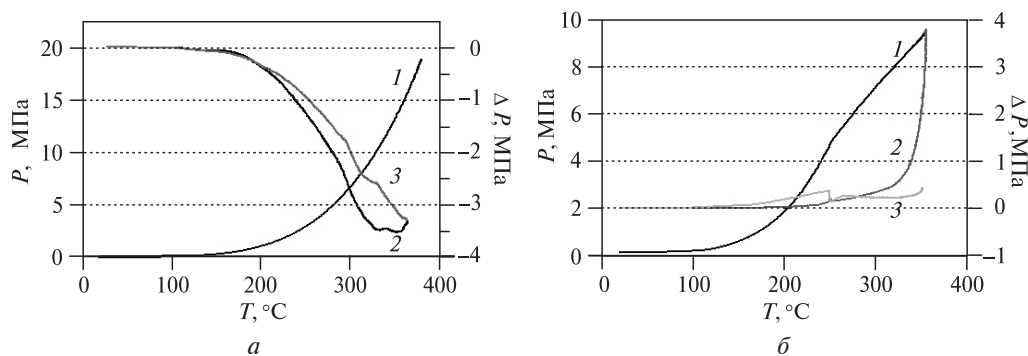
### Изменение параметров флюидной фазы

На рис. 3 приведены зависимости от времени температуры, измеренной в центре автоклава в отсутствие загруженного оксида, и разности температур, достигаемых в данный момент времени в автоклаве без оксидов и в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  для воды (а) и изопропанола (б). Хотя конкретные величины и их изменение во времени достаточно трудно интерпретировать ввиду наложения эффектов от различия теплоемкостей и тепловых эффектов процессов, протекающих при взаимодействии вещества флюидов с оксидами, эти данные показывают существенное различие хода температуры в присутствии оксидов в автоклаве и в их отсутствие.



**Рис. 3.** Изменение во времени температуры внутри автоклава (в центральной части) в отсутствие загруженного оксида (1) и разница между ходом температуры во времени в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{SiO}_2$  (3) и в отсутствие загруженных оксидов:

а — в среде ВФ; б — в среде изопропанола



**Рис. 4.** Зависимость давления внутри автоклава от измеряемой температуры в отсутствие загруженного оксида (1) и разница между величинами давления при данной температуре в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{SiO}_2$  (3) и в отсутствие загруженных оксидов:

*a* — в среде ВФ; *б* — в среде изопропанола

Еще более явно о наличии химических процессов в присутствии оксидов свидетельствуют зависимости давления в автоклаве от измеряемой температуры, представленные на рис. 4. Также как на рис. 3, здесь приводятся зависимости давления от температуры в автоклаве без загрузки оксидов и разности давлений, достигаемых при равной температуре при загрузке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и в отсутствие оксидов для двух флюидов — воды и изопропанола.

В данном случае налицо качественное различие между зависимостями, получаемыми в среде ВФ и в изопропаноле. В первом случае присутствие оксидов приводит к заметному снижению давления уже при температурах выше 100 °С; к 300–350 °С снижение давления в присутствии оксидов достигает 3,0–3,5 МПа, что однозначно свидетельствует о снижении количества вещества во флюидной фазе. Единственным процессом, который может приводить к этому, является поглощение воды оксидом, приводящее к его гидратации. Доказательством ее протекания служат данные об изменениях, происходящих в оксидах, приведенные ниже.

В случае изопропанола (рис. 4б) в присутствии оксидов наблюдается обратный эффект — повышение давления, также весьма существенное, которое выражено в гораздо большей степени в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 5 представлены данные об избыточном давлении в автоклаве, наблюдаемом после обработки различных оксидов в среде изопропанола без предварительного вакуумирования и охлаждения до комнатной температуры. Они дают представление о газовыделении при превращениях изопропанола, поскольку значения давления, наблюдаемые в условиях нагрева (данные рис. 4б), отражают как зависимость от температуры давления изопропанола и жидких (при комнатной температуре) продуктов его превращения, так и изменение суммарного давления, определяемое газовыделением в результате химических процессов.

Данные рис. 5 подтверждают протекание различных процессов, например, реакций (3) и (4), которые сопровождаются выделением газообразных продуктов. Поскольку в реакциях (3) и (4) образуется одинаковое число молей газообразных продуктов (1 моль на 1 моль изопропанола), эти данные также дают качественное представление об активности различных оксидов в отношении стимулирования превращений *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Следует учитывать, что прямое сравнение величин прироста давления мало что говорит о существовании протекающих процессов по нескольким причинам. Одна из них связана с тем,

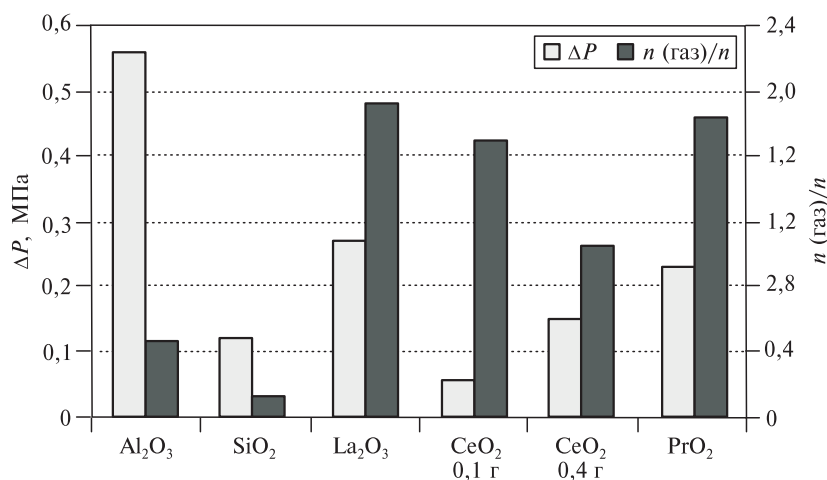


Рис. 5. Остаточное давление внутри автоклава после обработки различных оксидов изопропанолом

что даже при равных (или близких) величинах навески разных оксидов, они сильно различаются как по величине удельной поверхности, так и по молекулярной массе, что не позволяет каким-либо образом нормировать полученную величину прироста давления. Кроме того, при взаимодействии изопропанола и продуктов его первичных превращений в присутствии различных оксидов образуются вторичные продукты, поэтому и зависимость суммарного давления такой сложной смеси от ее состава неизвестна.

При этом на основании величин свободного объема автоклава и прироста давления после охлаждения системы можно определить число молей газообразных продуктов, выделяющихся на 1 моль оксида в автоклаве. Эта величина показывает, являются ли превращения изопропанола каталитическими процессами или стехиометрическими реакциями между ним и оксидами. Такие данные, полученные в допущении неизменного объема жидкой и твердой фаз в автоклаве, также приведены на рис. 5. Они показывают, что, несмотря на более высокие значения прироста давления в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в присутствии оксидов РЗЭ количество молей газообразных продуктов превосходит мольное количество оксида, что указывает на каталитический характер превращения изопропанола. Дополнительно на это указывает то, что увеличение количества  $\text{CeO}_2$  в автоклаве приводит к непропорциональному изменению числа молей газа. Более определенные заключения позволяют сделать данные о составе продуктов превращения изопропанола и о превращениях оксидов, приведенные в следующих разделах.

### Продукты превращения изопропанола в присутствии различных оксидов

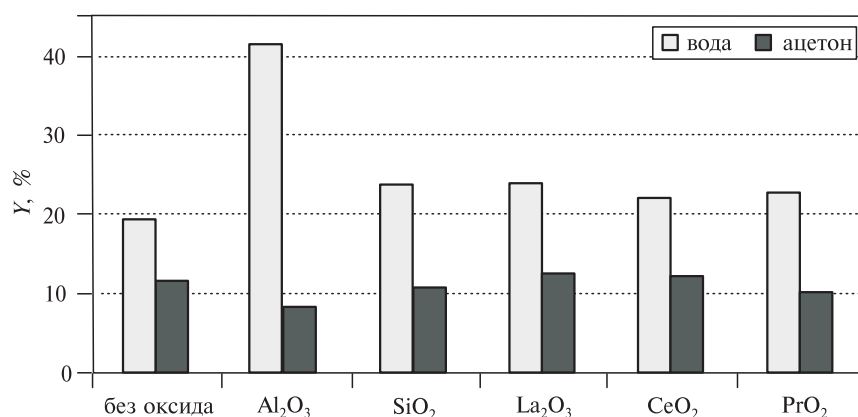
Все приводимые ниже данные по количеству образующихся продуктов получены в экспериментах с предварительным вакуумированием автоклава и созданием давления буферного газа — азота (см. Экспериментальную часть). Следует оговориться, что состав жидкой фазы в этой серии экспериментов не во всех случаях совпадал с составом, определяемым без предварительного вакуумирования и подачи азота. Влияние условий эксперимента на состав продуктов заслуживает отдельного внимания и дополнительных исследований.

Здесь же обсуждаются данные только тех экспериментов, в которых была возможность анализа как жидких, так и газообразных продуктов.

Выше были приведены данные о количестве газообразных продуктов, образующихся в ходе взаимодействия изопропанола с твердыми оксидами. К сожалению, получить количественную информацию об образовании жидких продуктов затруднительно ввиду того, что часть жидкости неизбежно теряется вследствие испарения, причем различные ее компоненты имеют весьма разную летучесть, что существенно влияет на достоверность количественных определений на основе анализа жидкой фазы. Кроме того, часть жидких продуктов сорбируется оксидом или вступает с ним в химические взаимодействия различного рода. Количественное извлечение оксида и отделение его от жидкой фазы также весьма осложняется тем, что зачастую после завершения процесса оксид представляет собой пастообразную массу, впитавшую значительное количество жидкости. По этим причинам приводимые ниже данные дают в основном качественное представление о протекающих химических процессах.

По данным анализа методом ГХ-МС жидкой фазы после проведения обработки оксидов в среде изопропанола основными жидкими продуктами его превращения являются вода и ацетон, что подтверждает протекание реакций (3) и (4)). На рис. 6 приведены величины выхода этих продуктов, полученные на основании соотношения между их концентрациями и концентрацией изопропанола в жидкой фазе и стехиометрии реакций (3) и (4). Эти величины следует считать оценочными по описанным выше причинам, а также ввиду необходимости учета для количественного определения вклада реакции окислительного дегидрирования, в которой образуются оба этих продукта. Так или иначе, количественный расчет величин выхода требует сведения материального баланса по жидкой и газовой (паровой) фазам с учетом поглощения части продуктов (в первую очередь — воды) твердой фазой.

Тем не менее, можно утверждать, что состав как жидкой, так и газовой фазы, в присутствии всех исследованных оксидов отличается от определенного в их отсутствие. Еще раз подчеркнем, что при оценке выхода воды следует учитывать то, что часть ее во всех случаях (за исключением  $\text{CeO}_2$ ) пошла на гидратацию оксидов.



**Рис. 6.** Выходы воды и ацетона по результатам анализа жидкой фазы после обработки изопропанолом различных оксидов

Помимо воды и ацетона, в присутствии оксида алюминия образуется значительное количество диизопропилового эфира (его выход по грубой оценке составляет около 5 %), который не наблюдается даже в следовых количествах в присутствии других оксидов. Это может быть связано с относительно высокой кислотностью  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая способствует протеканию дегидратации в направлении образования простого эфира, либо присоединения пропилена по связи  $\text{O}-\text{H}$  в изопропанол.

Кроме того, по данным ГХ-МС в жидких пробах обнаруживаются циклобутан (также только на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выход — порядка десятых долей процента), уксусная кислота (только на  $\text{CeO}_2$ , выход — порядка процента) и в значительно меньших количествах — полиненасыщенные углеводороды, циклические соединения (2,5-диметил-2,5-дигидрофуран — на  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 3,3,5-триметилциклогексен — на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В целом, наибольшее количество таких продуктов образуется в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ , имеющих выраженные кислотные и основные свойства, соответственно. По-видимому, в их присутствии протекают многомаршрутные процессы конденсации и изомеризации с участием изопропанола и первичных продуктов его превращения по реакциям (3) и (4). Образование сложной смеси продуктов, в т.ч. продуктов конденсации изопропанола и продуктов его превращения — ацетона и пропилена — как при обработке оксидов и сульфида железа, так и в пустом реакторе из нержавеющей стали отмечалось в работах [8, 25, 26]. Все это однозначно указывает на каталитический характер многих из протекающих в системе процессов.

Картина превращений сильно усложняется процессами, протекающими в отсутствие загружаемых в автоклав оксидов и обусловленными, по-видимому, каталитической активностью материала стенок автоклава (нержавеющей стали) в разложении изопропанола по обоим маршрутам — как дегидрирования, так и дегидратации. После охлаждения автоклава в экспериментах без загрузки оксидов в газовой фазе обнаруживаются значительные количества водорода (около 1 об. %), близкое к этому количество пропана и значительно меньшие (порядка тысячных долей объемного процента)  $\text{C}_2$ -углеводородов — этана и этилена. Также в газовой фазе обнаруживаются оксиды углерода, о происхождении которых в проведенных экспериментах судить сложно. По-видимому, присутствие в составе стали 12Х18Н10Т таких металлов, как железо, никель и хром приводит к возникновению высокой активности в реакциях разрыва и образования  $\text{C}-\text{H}$ -,  $\text{C}-\text{O}$ - и  $\text{C}-\text{C}$ -связей и главное — в гидрировании водородом, образующимся в реакции (4), различных связей и групп, включая кратные  $\text{C}-\text{C}$ - и  $\text{C}-\text{O}$ -связи. В качестве гидрирующего агента может выступать и сам изопропанол [5]. Так или иначе, без предположения о протекании реакций гидрирования и/или крекинга трудно объяснить образование насыщенных углеводородов, таких как этан и пропан, которые надежно обнаруживаются в экспериментах с различными вариантами загрузки автоклава. Отметим, что образование водорода и алканов  $\text{C}_1-\text{C}_3$ , а также значительного числа непредельных углеводородов  $\text{C}_{3+}$ , ранее зафиксировано при превращении пропилена в реакторе из нержавеющей стали как в присутствии, так и в отсутствие воды [26].

Наиболее существенно состав газообразных продуктов отличается от того, который наблюдается без загрузки в автоклав оксидов, в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В первом случае концентрация водорода составляет около 1,5 об. % и наблюдается высокая концентрация пропилена — свыше 10 об. % при

отсутствии пропана. В случае  $\text{La}_2\text{O}_3$  в газовой фазе обнаружено около 6 об. % водорода; при этом отсутствует пропилен, а концентрации пропана и  $\text{C}_2$ -углеводородов близки к тем, что наблюдаются без загрузки оксидов в автоклав. Полученные данные указывают на высокую каталитическую активность оксида лантана в реакции дегидрирования изопропанола и бифункциональный характер каталитических свойств оксида алюминия в отношении разложения изопропанола.

К сожалению, для целей данного исследования невозможно использовать методику запаивания ампул, успешно применявшуюся авторами работ [3, 5–9] при исследовании процессов обработки различных оксидов в сверхкритическом изопропанолe. Она не позволяет измерять давление в ходе взаимодействия оксидов с флюидными системами и сильно затрудняет организацию сбора проб газообразных продуктов. По крайней мере, авторы данной работы не встречали примеров подобных исследований в известной им литературе.

### **Продукты превращения оксидов в среде изопропанола и водного флюида**

Основная цель значительной части исследований взаимодействия различных оксидов с изопропанолом — модифицирование свойств именно оксидных систем — восстановление, получение смешанных оксидов и композитов различного состава. При этом необходимой частью исследования является выявление направлений превращения именно оксидного компонента реагирующей системы.

В данной работе использованы оксиды: как способные к восстановлению ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ), так и не вступающие в реакции окислительно-восстановительного типа ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). В условиях проведенных в данной работе экспериментов наблюдались различного типа превращения исходных оксидов.

Выше уже отмечалось, что одним из основных продуктов превращения изопропанола является вода. Ранее в наших работах [18, 27] было показано, что структурирование оксидов (в частности, аморфного  $\text{SiO}_2$ ) протекает даже при весьма низких плотностях водного флюида при температурах как выше, так и ниже критической точки. При этом могут меняться различные характеристики оксидной системы — величина удельной поверхности, морфология частиц, фазовый состав. Аналогичные данные были получены в настоящей работе. Прежде всего, было отмечено, что исследованные оксиды ведут себя по-разному в отношении изменения величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ). На рис. 7 представлены величины  $S_{\text{уд}}$  для исходных оксидов и материалов, прошедших обработку в среде ВФ и в изопропанолe. Обращает на себя внимание тот факт, что у оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  величина  $S_{\text{уд}}$  резко снижается при обработке в изопропанолe и в еще большей степени — в водном флюиде. При этом, как уже указывалось, в жидкой фазе после проведения эксперимента в среде изопропанола присутствует вода; именно она может играть роль структурирующего агента даже при относительно невысокой концентрации (плотности) при температурах эксперимента, что в отношении  $\text{SiO}_2$  было показано ранее [27]. В данном случае резкое снижение величины  $S_{\text{уд}}$  у  $\text{SiO}_2$  происходит без изменения фазового состава — образец остается рентгеноаморфным; при этом сам по себе  $\text{SiO}_2$ , несмотря на высокую исходную удельную поверхность, является наиболее инертным катализатором в отношении превращений изопропанола.

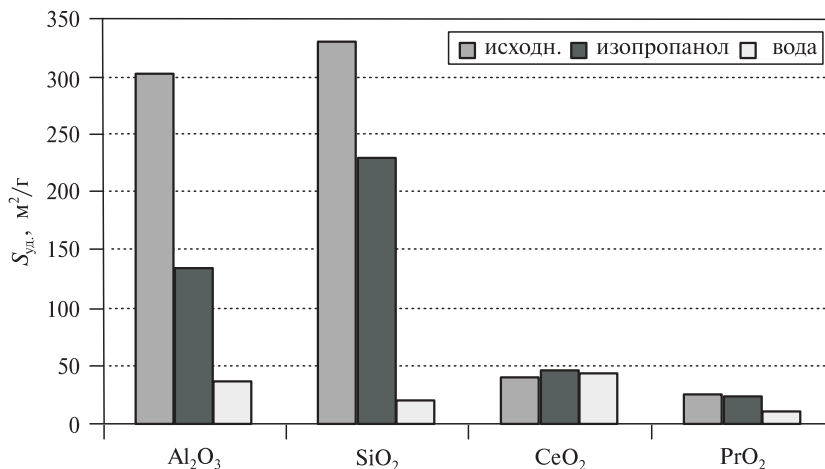


Рис. 7. Величины удельной поверхности различных оксидов после обработки в среде водного флюида и изопропанола

Как показывают данные РФА, в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже в среде изопропанола наблюдается частичная гидратация с образованием бёмита (AlOOH); эта фаза становится основной после обработки в водном флюиде (см. рис. 8). Как уже отмечалось выше, в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется значительное количество воды и продуктов дегидратации изопропанола (пропилен, диизопропиловый эфир). Поэтому образование AlOOH и снижение величины удельной поверхности можно считать результатом воздействия воды, образующейся при разложении изопропанола, катализируемом как оксидом алюминия, так и материалом стенок автоклава.

В более ранних работах [3, 5] отмечалось, что CeO<sub>2</sub> не восстанавливается в среде сверхкритического изопропанола. В данной работе этот факт подтвержден. Более того, показано, что в оксиде церия не происходит и других изменений, которые сопровождалась бы снижением величины удельной поверхности

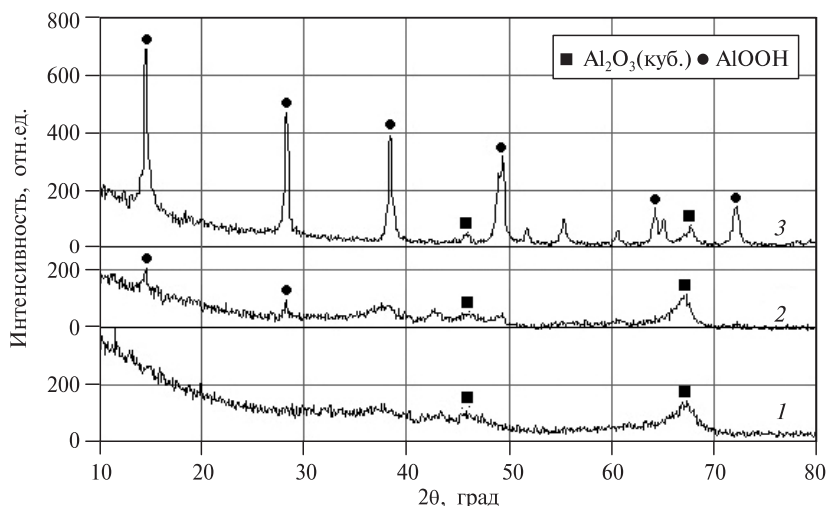
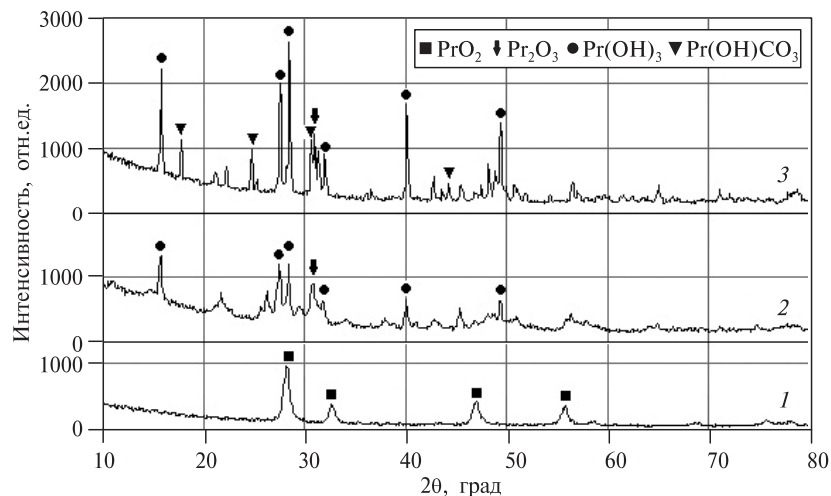


Рис. 8. Дифрактограммы образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

1 — исходный; 2 — после обработки в среде изопропанола; 3 — после обработки в водном флюиде



**Рис. 9.** Дифрактограммы образца  $\text{PrO}_2$ : 1 — исходный; 2 — после обработки в среде изопропанола; 3 — после обработки в водном флюиде

или изменением размеров областей когерентного рассеяния по данным РФА. Таким образом, все изменения в составе жидкой фазы и образование газообразных продуктов в присутствии  $\text{CeO}_2$  можно считать полностью результатом его каталитического действия, а не стехиометрических химических реакций.

В отличие от  $\text{CeO}_2$ , изоструктурный ему  $\text{PrO}_2$  претерпевает ряд превращений как в водном флюиде, так и в среде изопропанола (см. рис. 9). Уже в водной среде происходит восстановление празеодима из степени окисления (4+) до (3+) с образованием гидроксида  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  и, возможно, следов оксида  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Фаза основного карбоната празеодима (3+) определяется методом РФА только в образце, обработанном в среде водного флюида. Ее происхождение не вполне понятно. Наиболее вероятно, что она образуется за счет окисления аморфного углерода, присутствующего в исходном образце и являющегося продуктом неполного превращения крахмального предшественника.

Наблюдаемое различие в поведении  $\text{CeO}_2$  и  $\text{PrO}_2$ , очевидно, объясняется различиями в устойчивости РЗЭ в степени окисления (4+), которая, в свою очередь, определяется величиной 4-го потенциала ионизации. Для La, Ce и Pr эта величина равняется, соответственно, 49,9, 36,7 и 39,0 эВ. В результате, в случае La соединения со степенью окисления (4+) неизвестны, а для Ce эта степень окисления является значительно более устойчивой, чем для Pr. Примечательно, что в смешанном Ce—Pr-оксиде при соотношении этих РЗЭ близком к 1, при обратимых процессах потери и присоединения кислорода происходит изменение степени окисления (4+)  $\leftrightarrow$  (3+) только празеодима [29, 30] с тепловым эффектом 40–60 кДж/моль.

Фазовые составы образцов  $\text{PrO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  после обработки в обоих флюидах очень близки, что еще раз указывает на полное восстановление празеодима до состояния (3+) из  $\text{PrO}_2$  уже в водной среде.

Необходимо отметить, что дифрактограммы образцов, полученных обработкой при различных условиях оксидов Al, La и Pr, содержат рефлексы, не идентифицированные программным обеспечением дифрактометра Rigaku Smartlab SE. Это означает, что представленное описание превращений исследуемых

оксидов нельзя считать полным. Однако весь комплекс полученных данных указывает на то, что в системах изопропанол—оксиды протекают превращения, обусловленные каталитическим разложением изопропанола по механизмам (маршрутам) дегидрирования и дегидратации. Только в одном из рассмотренных случаев — оксида празеодима  $\text{PrO}_2$  — можно говорить о протекании окислительного дегидрирования по реакции (1) с последующей гидратацией до гидроксида водой, выделяющейся как в результате реакции (1), так и реакции (3). В остальных случаях можно считать надежно установленным, что гидроксиды образуются в результате гидратации оксидов без изменения степени окисления элемента, входящего в их состав, а не гидрирования по реакции (2).

Исключать возможность прямого восстановления оксидов до гидроксидов с пониженной степенью окисления металла нельзя. При этом, однако, сложно поставить эксперимент, в котором такой прямой процесс можно было бы надежно отличить от последовательного, идущего через восстановление до низшего оксида и последующую гидратацию.

Следует еще раз подчеркнуть, что во всех экспериментах с изопропанолом в системе присутствовала вода, образующаяся в результате каталитического превращения на материале стенок автоклава. В связи с этим не было возможности получить данные о поведении исследуемых оксидов в среде изопропанола в абсолютно безводных условиях. По-видимому, в силу высокой реакционной способности изопропанола при температурах, приближающихся к критической, и выше нее, любые металлические и многие оксидные поверхности будут вести каталитические реакции его разложения. Требуется, таким образом, разработка специальных реакционных систем, которые позволяли бы проводить более «чистые» эксперименты по исследованию направлений превращения этого реагента с возможностью одновременной регистрации изменения параметров — температуры и давления.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38 P. 242.
2. *Cansell F., Aymonier C.* // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 508.
3. *Губин С.П., Буслаева Е.Ю.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 73.
4. *Slostowski C., Marre S., Babet O., Toupance T., Aymonier C.* // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 16656.
5. *Буслаева Е.Ю.* // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2012. Т. 4. С. 38.
6. *Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Каргин Ю.Ф., Губин С.П.* // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 706.
7. *Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П.* // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 111.
8. *Губин С.П., Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г.* // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 5. С. 810.
9. *Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Егорышева А.В., Кравчук К.Г., Губин С.П.* // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1765.

10. Marre S., Erriguible A., Perdomo A., Cansell F., Marias F., Aymonier C. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. No 13. P. 5096.
11. Смирнова М.Ю., Павлова С.Н., Кригер Т.А., Беспалко Ю.Н., Аникеев В.И., Чесалов Ю.А., Каичев В.В., Мезенцева Н.В., Садыков В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. № 1. С. 15.
12. Bepalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. // Energies. 2020. Vol. 13. P. 3365.
13. Беспалко Ю.Н., Федорова В.Е., Смаль Е.А., Аранова М.В., Валеев К.Р., Кригер Т.А., Иценко А.В., Садыков В.А., Симонов М.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 2. С. 75.
14. Ararova M., Smal E., Bepalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. // Energies. 2023. Vol. 16. P. 4729.
15. Каталитические свойства веществ. Справочник / Под ред. В.А. Ройтера. ТТ. 1—4. Киев: Наукова думка, 1968. 1464 с.
16. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. // Catal. Today. 2019. V. 333 P. 36.
17. Гордиенко Ю.А., Ломоносов В.И., Пономарева Е.А., Синев М.Ю., Бухтияров А.В., Винокуров З.С. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 347.
18. Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Пономарева Е.А., Гордиенко Ю.А., Бычков В.Ю. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2019. № 3. С. 45.
19. Васютин П.Р., Лагунова Е.А., Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Гордиенко Ю.А., Шашкин Д.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 3. С. 73.
20. Васютин П.Р., Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Гордиенко Ю.А., Лагунова Е.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 2. С. 61.
21. Васютин П.Р., Синёв М.Ю., Лагунова Е.А., Гордиенко Ю.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 3. С. 51.
22. NIST Chemistry WebBook, SRD 69, веб-адрес: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
23. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 23.
24. Синёв М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 116.
25. Буслаева Е.Ю., Каргин Ю.Ф., Кравчук К.Г., Сигачёв С.А., Губин С.П. // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46. № 3. С. 380.
26. Федяева О.Н., Востриков А.А., Антипенко В.Р., Шишкин А.В., Колобов В.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 3. С. 17.
27. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синёв М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.
28. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник / Ред. В.Н. Кондратьев. М.: Наука, 1974. 354 с.
29. Sinev M.Yu., Graham G.W., Haack L.P., Shelef M. // J. Mat. Res. 1996. Vol. 11. No 8. P. 1.
30. Синёв М.Ю., Фаттахова З.Т., Бычков В.Ю., Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А. // Журн. Физ. Химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 379.

## TRANSFORMATIONS OF SIMPLE OXIDES AND REACTIONS OF ISOPROPANOL DURING THEIR INTERACTION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

**Yu.A. Gordienko** — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia ORCID: 0000-0002-5345-9208. E-mail: [yurik-gordienko@yandex.ru](mailto:yurik-gordienko@yandex.ru)

**M.Yu. Sinev** — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: [mysinev@yandex.ru](mailto:mysinev@yandex.ru) (for correspondence).

**P.R. Vasyutin**— N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia ORCID: 0000-0002-8898-3317. E-mail: vasytinpavel@yandex.ru

Transformations of a series of simple oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ) during their treatment in an autoclave with isopropanol ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) under supercritical (SC) conditions and subcritical water vapor were studied. It has been shown that at 350 °C in the presence of water vapor, a more intense decrease of specific surface areas and the transition of some of them (oxides of aluminum, lanthanum and praseodymium) into hydroxides occur. Under the influence of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  for 6 hours at 350 °C almost complete conversion of  $\text{PrO}_2$  occurs, accompanied by its reduction and partial transition to hydroxide. In the case of  $\text{CeO}_2$ , no transformations in both media ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , water vapor), including a decrease in specific surface area, hydration and reduction, were observed. The differences in the behavior of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{PrO}_2$  are explained by the difference in the values of the 4th ionization potential of the Ce and Pr atoms and, as a consequence, in the binding energies of oxygen in higher oxides. The formation of products of various reactions of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  was detected, the composition of which depends on the type of oxide being processed. The most intense transformation of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  occurs in the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; in this case, dehydration products (propylene, diisopropyl ether) are formed predominantly. In the presence of La, Ce and Pr oxides, the dehydrogenation process is more intense with the formation of acetone and hydrogen (maximum in the presence of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). The catalytic nature of the isopropanol decomposition in the presence of the studied simple oxides has been established.  $\text{SiO}_2$ , which does not have pronounced acid-base and redox properties, exhibits the least activity in the decomposition of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . It has been suggested that when oxides are treated with SC isopropanol, their structuring occurs under the action of water vapor, which is a product of the transformation of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . The catalytic activity of the autoclave material (stainless steel) in the decomposition of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  along both routes — dehydration and dehydrogenation — was noted.

**Key words:** isopropanol, water, oxides, dehydration, dehydrogenation, reduction.

## ACKNOWLEDGEMENT

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

## REFERENCES

1. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 242.
2. Cansell F., Aymonier C. // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 508.
3. Gubin S.P., Buslaeva E.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. No 8. P. 1172.
4. Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 16656.
5. Buslaeva E.Yu. // RENSIT 2012. Vol. 4. P. 38. (in Russ.).
6. Buslaeva E.Yu., K.G. Kravchuk, Yu.F. Kargin, S.P. Gubin // Inorganic Materials. 2002. Vol. 38. No 6. P. 582 (in Russ.).
7. Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Gubin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 48. No. 1. P. 103 (in Russ.).

8. Gubin S.P., Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 48. No 5. P. 810 (in Russ.).
9. Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Egorysheva A.V., Kravchuk K.G., Gubin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 48. No 11. P. 1615 (in Russ.).
10. Marre S., Erriguible A., Perdomo A., Cansell F., Marias F., Aymonier C. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. No 13. P. 5096S.
11. Smirnova M.Yu., Pavlova S.N., Krieger T.A., Bepalko Yu.N., Anikeev V.I., Chesalov Yu.A., Kaichev V.V. Mezentseva., N.V., Sadykov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. No 11. P. 1312.
12. Bepalko Y., Smal E., M. Simonov, Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. // Energies. 2020. Vol. 13. P. 3365.
13. Bepalko Yu.N., Fedorova V.E., Smal E.A., Arapova M.V., Valeev K.R., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Sadykov V.A., Simonov M.H. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. No 8. P. 1384.
14. Arapova M., Smal E., Bepalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. // Energies. 2023. Vol. 16. P. 4729.
15. Catalytic Properties of Substances (in Russian), ed. by V.A. Roiter. VV. 1-4. Kiev, Naukova Dumka, 1968. 1464 P. Kataliticheskie svoystva veshhestv. Spravochnik / Pod red. V.A. Rojtera. TT. 1—4. Kiev: Naukova Dumka, 1968. 1464 s.
16. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. // Catal. Today. 2019. Vol. 333 P. 36.
17. Gordienko Yu.A., Lomonosov V.I., Ponomareva E.A., Sinev M.Yu., Bukhtiyarov A.V., Vinokurov Z.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. No 3. P. 421.
18. Sinev M.Yu., Ivakin Yu.D., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Ponomareva E.A., Gordienko, Bychkov V.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. No 7. P. 1090.
19. Vasyutin P.R., Lagunova E.A., Sinev M.Yu., Ivakin Yu.D., Gordienko V.Yu., Shashkin D.P. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. No 7. P. 123 1.
20. Vasyutin P.R., Sinev M.Yu., Ivakin Yu.D., Gordienko V.Yu., Lagunova E.A. // Sverkhkritischeskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2023. Vol. 18. No 2. P. 61 (in Russ.).
21. Vasyutin P.R., Sinev M.Yu., Lagunova E.A., Gordienko V.Yu., Ivakin Yu.D. // Sverkhkritischeskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2023. Vol. 18. No 3. P. 51 (in Russ.).
22. NIST Chemistry WebBook, SRD 69, web-address: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
23. Vostrikov A.A., Fedyeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. // Sverkhkritischeskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2019. Vol. 14, No 2. P. 23 (in Russ.).
24. Sinev M.Yu., Gordienko Yu.A., Ponomareva E.A., Ivakin Yu.D. // Sverkhkritischeskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2019. Vol. 14. No 2. P. 116 (in Russ.).
25. Buslaeva E.Yu., Kargin Yu.F., Kravchuk K.G., Sigachev S.A., Gubin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 46. No 3. P. 323 (in Russ.).
26. Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Antipenko V.R., Shishkin A.V., Kolobov V.I., Sokol M.Ya. // Sverkhkritischeskie Fluidy: Teoria i Praktika. 2016. Vol. 11. No 3. P. 17 (in Russ.).
27. Lagunova E.A., Ivakin Yu.D., Sinev M.Yu., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Gordienko Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 16. No 7. P. 1231 (in Russ.).
28. Energii razryva himicheskikh svyazey. Potencialy ionizacii i srodstvo k elektronu. Spravochnik / Red. V.N. Kondrat'ev. M.: Nauka, 1974. 354 s. (in Russ.).
29. Sinev M.Yu., Graham G.W., Haack L.P., Shelef M. // J. Mat. Res. 1996. Vol. 11. No 8. P. 1.
30. Sinev M.Yu., Fattakhova Z.T., Bychkov V.Yu., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 92. No 3. P. 424.