

На правах рукописи

ЛАЗАРЕВА Светлана Валерьевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН и в Новосибирском филиале ОАО «Государственный специализированный проектный институт» - Новосибирском «ВНИПИЭТ»

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор

Исмагилов Зинфер Ришатович

доктор технических наук,
профессор

Островский Юрий Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Курина Лариса Николаевна

доктор технических наук,
профессор

Буйновский Александр Сергеевич

Ведущая организация:

ОАО «Сибирский химический комбинат»

Защита диссертации состоится 27 апреля 2011г. в 14³⁰ часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 при Национальном Исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, корп. 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального Исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат диссертации разослан _____ марта 2011г.

Учёный секретарь совета по
защите докторских и кандидатских
диссертаций ДС 212.025.03, доктор
химических наук, профессор

_____ И.И. Жерин

Актуальность темы. Уникальные свойства системы уран - кислород являются весьма привлекательными для катализа. Урану свойственно несколько степеней окисления, в системе U-O существуют несколько стабильных фаз, представляющих интерес для катализа: UO_2 , U_3O_8 , UO_3 , а также большой ряд нестехиометрических фаз и полиморфных модификаций. К тому же фазовый переход от одной структуры к другой может протекать с очень низкой энергией активации, и в системе U-O существует ряд метастабильных оксидов. В различных источниках указывается на существование, по крайней мере, 10 оксидов урана и 14 их модификаций.

Основное потребление урана в виде диоксида, осуществляется предприятиями атомной энергетики, поэтому кислородсодержащие соединения урана изучены наиболее полно именно в целях изготовления ядерного топлива. В то же время, благодаря вышеотмеченному многообразию валентных состояний урана в его оксидах и особенностям их взаимных превращений, оксиды урана являются весьма перспективными катализаторами для широкого класса реакций. Каталитические свойства соединений урана исследовали, начиная с 40-х годов прошлого столетия. Оксиды и другие соединения урана могут быть использованы как в качестве индивидуальных катализаторов, так и в виде промоторов или носителей для других оксидов или металлов.

Анализ литературы, в том числе патентной, за последние 40 лет позволяет заключить, что существует большое число химических процессов, эффективно протекающих с участием катализаторов на основе оксидов урана. Показаны преимущества и перспективность использования ураноксидных катализаторов в реакциях получения водорода из метана, процессе Фишера-Тропша, процессах парциального окисления, крекинга, гидроочистки и очистки газовых выбросов, загрязняющих окружающую среду. Отмеченными достоинствами ураноксидных катализаторов являются возможность варьировать валентное состояние урана и стехиометрию оксидов в широких пределах и их устойчивость к действию каталитических ядов (сера, вода, хлор, кокс). Основным показателем в пользу использования ураноксидных катализаторов для окисления различных летучих органических соединений является отсутствие побочных токсичных продуктов разложения (например, продукты парциального окисления, диоксины, бензофураны и др.), которые неизбежны при термических способах обезвреживания органических выбросов.

В данной работе были поставлены следующие задачи: синтезировать ряд катализаторов на основе оксидов урана с использованием различных методик и исходных материалов, исследовать физико-химические свойства катализаторов в зависимости от условий синтеза и протестировать синтезированные катализаторы в общепринятых модельных реакциях (полное окисление метана, бутана и хлорбензола, а также конверсия метана с образованием синтез-газа) для выявления особенностей ураноксидных катализаторов и возможности их применения.

Так как на предприятиях атомной энергетики накапливается большое количество обеднённого урана, то актуальность данной работы заключается не только в исследованиях, направленных на разработку новых эффективных

катализаторов на основе оксидов урана, но и в возможности переработки обеднённого урана в полезные продукты.

Целью работы является: 1) разработка методов синтеза ураноксидных катализаторов; 2) исследование влияния способа приготовления и термообработки на физико-химические и каталитические свойства массивных и нанесённых ураноксидных катализаторов; 3) исследование свойств новых перспективных ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов для реакций окисления хлорорганических соединений и получения водорода из метана.

Основные задачи исследований:

1. Исследование влияния способа приготовления и термообработки на свойства массивных ураноксидных катализаторов, приготовленных осаждением из водного раствора нитрата уранила и термическим разложением данной соли:

- исследование фазового состава и текстурных свойств катализаторов комплексом физико-химических методов;

- изучение влияния физико-химических свойств на каталитическую активность в модельных реакциях полного окисления метана и бутана.

2. Исследование влияния способа приготовления и термообработки на физико-химические и каталитические свойства нанесённых ураноксидных катализаторов:

- определение влияния метода введения активного компонента (пропитка, твердофазное смешение, механическое смешение), содержания урана, природы носителя, предшественника на физико-химические свойства ураноксидных катализаторов;

- изучение каталитических свойств нанесённых ураноксидных катализаторов в модельных реакциях полного окисления метана и бутана.

3. Исследование физико-химических свойств ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов – хрома, марганца, кобальта и их каталитической активности в реакции окисления хлорбензола, выбранной в качестве модельной реакции окисления хлорсодержащих летучих органических соединений.

4. Исследование физико-химических свойств никель-урановых катализаторов и тестовые исследования их активности в реакциях паровой, углекислотной конверсии и парциального окисления метана.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Впервые проведены систематические исследования катализаторов на основе оксидов урана: от массивных ураноксидных катализаторов до ураноксидных катализаторов сложного состава, содержащих оксиды переходных металлов.

2) Проведены синтез и исследования массивных ураноксидных катализаторов. Установлена зависимость свойств массивных катализаторов от условий приготовления и термообработки. Показано, что при изменении условий синтеза можно получать катализаторы с заданными свойствами.

3) Исследовано влияние способа приготовления и термообработки на физико-химические свойства нанесённых ураноксидных катализаторов и их каталитическую активность в реакциях температурно-программируемого восстановления водородом и полного окисления метана. Показано, что свойства катализаторов, приготовленных различными способами, обусловлены различной степенью взаимодействия активного компонента и носителя. Впервые показан эффект

термоактивации пропиточного катализатора, содержащего 5% масс. U, нанесённого на оксид алюминия ($5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$), вследствие образования высокоактивного высокодисперсного состояния урана на поверхности носителя.

4) Разработана методика синтеза ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов – Cr, Mn и Co, и исследована их активность в реакции окисления хлорбензола. Наиболее высокую активность проявляют хром-урановый и марганец-урановый катализаторы, содержащие по 7% мол. урана и переходных металлов, приготовленные методом пропитки оксида алюминия ($7\text{Cr}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $7\text{Mn}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Окисление хлорорганических соединений на данных катализаторах протекает со 100% селективностью по CO_2 в диапазоне температур 150–500°C. Основным хлорсодержащим продуктом является хлористый водород. Разработанные катализаторы перспективны в процессах очистки газов и воздуха от паров хлорорганических соединений.

5) Введение урана в состав никелевого катализатора (от 0 до 30 % масс.) значительно увеличивает каталитическую активность в реакции паровой конверсии метана, что позволяет достигать более высоких степеней конверсии метана и более высокого выхода целевых продуктов (H_2 , CO), при этом эффективность катализаторов зависит от количества урана. Так, на катализаторе, содержащем 10% масс. никеля на оксиде алюминия ($10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - аналог промышленного катализатора) степень превращения метана составляет 40%, а выход водорода – 23% при температуре 850°C и объёмной скорости 45000 ч^{-1} . При тех же условиях степень превращения метана и выход водорода в реакции парового риформинга метана на пропиточном катализаторе, содержащем 10% масс. никеля и 30% масс. урана ($10\text{Ni}/30\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$) составляют 77% и 42%, соответственно.

В реакции углекислотной конверсии метана увеличение содержания урана в никель-урановом катализаторе приводит к уменьшению коксообразования. Выход углерода, наблюдаемый при температуре 850°C и объёмной скорости 45000 ч^{-1} уменьшается от 14% для катализатора, не содержащего добавок урана, до 0,4% для пропиточного катализатора, в состав которого входит 30% масс. урана. Таким образом, модифицирование нанесённого на оксид алюминия никелевого катализатора добавками урана существенно уменьшает количество кокса, образующегося в результате реакции, и тем самым может существенно увеличить срок службы катализатора.

Введение урана в состав традиционных катализаторов парциального окисления на основе никеля позволяет увеличить выход водорода по сравнению с традиционным никелевым катализатором. При температуре 850°C и объёмной скорости 50000 ч^{-1} конверсия метана и выход водорода на $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе составляют 57 и 38%, на пропиточном никель-урановом катализаторе, содержащем 15% масс. урана $10\text{Ni}/15\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 80 и 63%, соответственно.

Таким образом, модифицирование оксидами урана никелевых катализаторов приводит к увеличению их эффективности в реакциях получения водорода из метана.

Практическая значимость работы. Ураноксидные катализаторы, содержащие оксиды хрома и марганца являются эффективными в реакциях окисления органических отходов, в том числе хлорсодержащих. Разработанные

никель-урановые катализаторы обладают термостойкостью, высокой каталитической активностью и устойчивы к коксообразованию в реакциях паровой, углекислотной конверсии и парцильного окисления метана.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Выявление закономерностей формирования массивных и нанесённых ураноксидных катализаторов, приготовленных различными способами.

2. Увеличение каталитической активности $5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при увеличении температуры прокаливания (эффект термоактивации) вследствие образования высокодисперсного состояния активного компонента.

3. Способ синтеза хром-содержащего ураноксидного катализатора для реакций окисления хлорорганических соединений.

4. Увеличение каталитической активности, термической стабильности и устойчивости к отравлению углеродными отложениями никелевых катализаторов в реакциях получения водорода из метана за счёт добавления урана в состав активного компонента.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, выбора теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализа и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены на NHA Annual Hydrogen Conference (San Antonio, Texas, USA, 2007), на международной конференции «Catalysis: Fundamentals and Application» (Новосибирск, 2007), на International Symposium on Catalysis Engineering (Delft, the Netherlands, 2007), на EuropaCat-VIII (Turku/Abo, 2007), на Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Санкт-Петербург, 2007), на Tenth International Symposium on Heterogeneous Catalysis (Варна, Болгария, 2008), на научно-технической конференции «Сибирь атомная. XXI век» (Северск, 2009), на 6th World Congress on Oxidation Catalysis (Lille, France, 2009), на 2-й Всероссийской научно-технической конференции «Сибирь атомная. XXI век» (Железногорск, 2010), на ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа СО РАН.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 3 статьи и 1 патент.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 188 страницах, содержит 46 таблиц с результатами, 72 рисунка и библиографию из 217 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор темы и объекта исследований, показана её актуальность, сформулированы цели и задачи исследований.

В **первой главе**, являющейся литературным обзором, рассмотрены свойства соединений урана, нашедших применение в катализе, способы приготовления и физико-химические методы исследования катализаторов, а также применение катализаторов, содержащих соединения урана, в различных каталитических процессах: реакциях получения водорода из метана, процессе Фишера - Тропша,

процессах парциального окисления, крекинга, гидроочистки и очистки газовых выбросов, загрязняющих окружающую среду.

В отдельной главе обзора обсуждаются вопросы радиационной безопасности, связанной с разработкой и применением ураноксидных катализаторов.

Во **второй главе**, являющейся экспериментальной частью, описаны материалы и оборудование, использованные в работе, приведены методики синтеза массивных, нанесённых ураноксидных катализаторов и ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов. Образцы массивных катализаторов были приготовлены методом осаждения из водного раствора нитрата уранила ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) 25%-ным водным раствором аммиака с образованием полиураната аммония и последующей сушкой и прокаливанием при 300, 500, 600, 800, 1000°C. Другой способ приготовления образцов заключался в прокаливании на воздухе нитрата уранила при тех же температурных режимах (термическое разложение).

При приготовлении нанесённых однокомпонентных ураноксидных катализаторов использовали методы пропитки по влагеёмкости, твердофазного смешения порошков носителя и предшественника с последующим прокаливанием и метод механического смешения прокалённых носителей и оксидов.

Пропиточные катализаторы были приготовлены с различным содержанием урана (5 и 15% масс.), с использованием различных предшественников (нитрат, ацетат и оксалат уранила) и различных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , HZSM-5, ZrO_2 , TiO_2).

Ураноксидные катализаторы, содержащие оксиды переходных металлов Cr, Mn и Co, были приготовлены методом пропитки по влагеёмкости в две стадии и прокалены при температуре 600°C. Катализаторы содержат эквимольные количества урана и переходных металлов (по 7% мол.)

Никель-урановые катализаторы были приготовлены методом последовательной пропитки гранулированного оксида алюминия водным раствором нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, затем водным раствором нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Температура прокаливания готового катализатора - 850°C. Содержание никеля в готовом катализаторе составляло 10 масс. %. Содержание урана в готовом катализаторе варьировалось от 0 до 30 масс. %. Также для приготовления никель-урановых катализаторов были использованы способы твердофазного синтеза из предшественников – нитратов Al, U, Ni, твердофазного синтеза из оксидов Al, U, Ni и механического смешения оксидов Al, U, Ni.

Исследование модельных реакций полного окисления метана и бутана проводили на установке с проточным трубчатым кварцевым реактором при варьировании температуры реактора от 200 до 700°C. Загрузка катализатора – 1 см³. Исходную реакционную смесь, содержащую 1 об. % CH_4 в воздухе, подавали в реактор со скоростью 16,7 см³/мин, что соответствовало объемной скорости 1000 ч⁻¹. Анализ реакционной смеси до реактора и после реактора проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

Изучение процесса окисления паров хлорбензола проводили на установке с интегральным термостатированным стеклянным реактором в области температур 200-600°C. Концентрация паров хлорбензола в парогазовой смеси составляла до 100 г/м³, объёмная скорость – до 100000 ч⁻¹. Концентрация паров хлорбензола до и после

каталитического реактора определялась на хроматографе «ЛХМ-8МД» с пламенно-ионизационным детектором, а углекислый газ – на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Концентрацию СО анализировали с помощью газоанализатора ECOM-JN. Концентрацию хлора и хлористого водорода в газах определяли химическими методами.

Для исследований активности ураноксидных катализаторов в известных реакциях паровой и углекислотной конверсии метана в синтез-газ использовали универсальную автоматическую лабораторную установку с проточным трубчатым кварцевым реактором. Исследования проводили в области температур 400-900°C. Анализ реагентов и продуктов производится на газовом хроматографе «Кристалл-2000М». Концентрации исходных веществ в реакции паровой конверсии метана составляли: $C_{CH_4} = 15$ об.%, $C_{H_2O} = 45$ об.%. В реакции углекислотной конверсии метана – $C_{CH_4} = 20$ об.%, $C_{CO_2} = 20$ об.%. Реакцию парциального окисления метана в синтез-газ изучали на проточной установке для исследования реакций паровой и углекислотной конверсии метана, адаптированной для проведения реакции парциального окисления метана. Концентрации исходных веществ составляли: $C_{CH_4} = 20$ об.%, $CH_4/O_2 = 2/1$. При исследовании в реакциях получения синтез-газа из метана катализаторы характеризовали следующими показателями: конверсия метана (X_{CH_4} , %), и выход конечных продуктов реакции: СО (Y_{CO} , %) и H_2 (Y_{H_2} , %) при заданной температуре. Объёмные скорости варьировали в области 45000-63000 ч⁻¹.

Для исследования физико-химических свойств ураноксидных катализаторов применяли следующие методы: исследование фазового состава методами рентгено-фазового анализа (РФА) на дифрактометре HZG-4C с использованием монохроматизированного кобальтового излучения и ИК-спектроскопии (ИКС) на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием BOMEM MB102; определение текстурных свойств (удельной поверхности ($S_{уд}$), объёма пор и распределения пор по размерам) методами низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматической установке ASAP-2400 (Micrometrics) и тепловой десорбции аргона на приборе SORBI N.4.1; определение способности катализаторов к восстановлению, т.е. прочности связи кислорода и его реакционной способности, методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ); исследование морфологии поверхности ураноксидных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL); проведение локального анализа химического состава образца с использованием энерго-дисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ и диаметром электронного зонда до 100 Å; исследование изменения состояния поверхности ураноксидных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2010; исследование валентного состояния урана в составе катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов; исследование адсорбции хлорбензола на поверхности ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды хрома и марганца методом ИКС.

В третьей главе описано влияние способов синтеза на свойства массивных ураноксидных катализаторов: текстуру, морфологию и фазовый состав. Фазовые переходы оксидов урана, приготовленных осаждением и термическим разложением, происходят по-разному (табл.1). Фаза триоксида урана в образце, полученном термическим разложением, образуется уже при 300°C в отличие от образца, полученного осаждением. По данным РФА образцы, прокалённые при 500°C и приготовленные разными способами, состоят из различных модификаций триоксида урана. Также отличие оксидов, приготовленных разными способами, состоит в том, что осаждённые образцы, прокалённые при 600°C, состоят из одной фазы U_3O_8 , в то время как образцы с той же температурой прокаливания но полученные термическим разложением, представляют собой смесь фаз U_3O_8 и UO_3 . Данные РФА подтверждены исследованиями методом ИКС. Удельная поверхность обоих видов катализаторов уменьшается с увеличением температуры прокаливания (Рис. 1). Удельная поверхность образцов, полученных осаждением выше, чем у образцов, полученных термическим разложением.

Таблица 1. Зависимость фазового состава оксидов урана в зависимости от способа приготовления и термообработки

Тпр, °C	Осаждение	Термическое разложение
300	продукты разложения $NH_3 \times 2UO_3 \times 3H_2O$	- $\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$ - $\alpha-UO_{2,92}$
500	- $\beta-UO_3$	- $\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$ - $\beta-UO_3$
600	- $\alpha-U_3O_8$	- $\alpha-U_3O_8$ - $\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$
800	- $\alpha-U_3O_8$	- $\alpha-U_3O_8$
1000	- $\alpha-U_3O_8$	- $\alpha-U_3O_8$ - $\gamma-U_3O_8$

Рис. 1. Зависимость изменения удельной поверхности оксидов от температуры прокаливания.

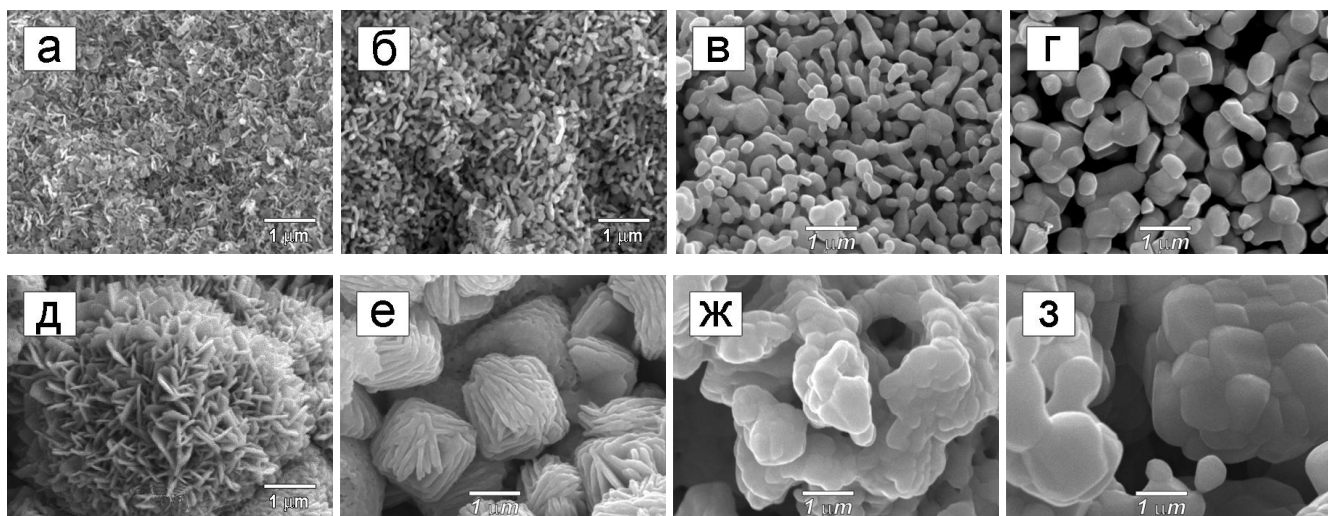
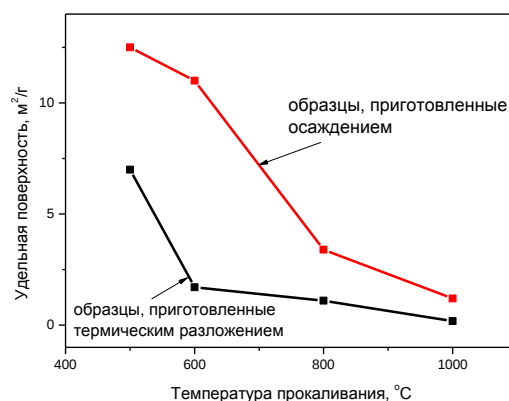


Рис.2. Микрофотографии массивных оксидов урана, полученных осаждением, прокалённых при 500 (а), 600 (б), 800 (в) и 1000°C (г) и прямым термическим разложением нитрата уранила, прокалённых при 500 (д), 600 (е), 800 (ж) и 1000°C (з).

Морфология и дисперсно-текстурные характеристики оксидов урана в зависимости от способа приготовления исследованы методом СЭМ и представлены на микрофотографиях (Рис.2). Образцы, приготовленные двумя методами, отличаются размерами частиц и их формой. В обоих случаях увеличение температуры прокаливания приводит к спеканию частиц образцов.

При повышении температуры прокаливания температура восстановления в реакции температурно-программируемого восстановления (ТПВ) водородом (1) образцов, характеризующихся одинаковым фазовым составом, повышается (рис. 3), что связано, скорее всего, со снижением дисперсности оксида урана; последнее было показано при изучении удельной поверхности и морфологии образцов.



Восстановление образцов, полученных термическим разложением, происходит в более высокотемпературной области по сравнению с осаждёнными образцами, прокалёнными при той же температуре. Это объясняется более низкой дисперсностью оксидов урана, полученных методом термического разложения по сравнению с методом осаждения.

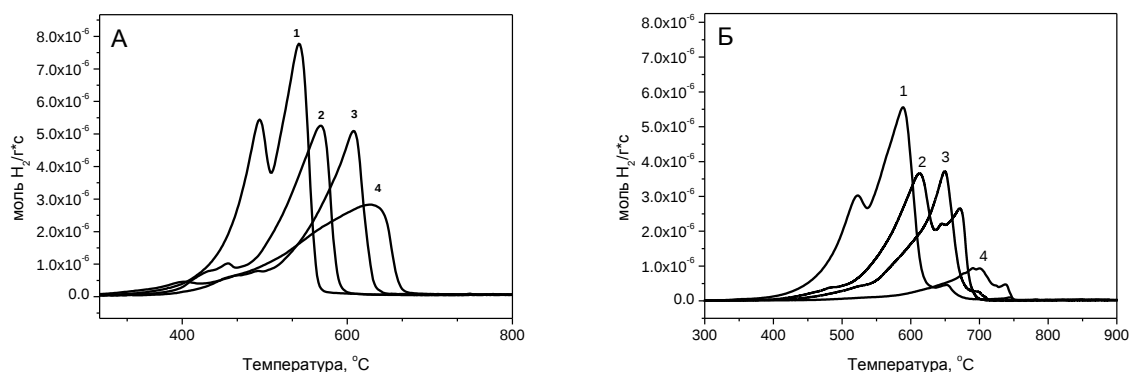


Рис. 3. Кривые ТПВ водородом образцов массивных оксидов урана, полученных осаждением (А) и термическим разложением (Б), прокалённых при температурах: 1- 500°C; 2- 600°C; 3-800°C; 4-1000°C.

Результаты исследования в реакции ТПВ согласуются с результатами тестирования катализаторов в модельной реакции полного окисления бутана (2):



$$W_o = k \times [\text{C}_4\text{H}_{10}]$$

Степень превращения бутана на катализаторах обоих типов снижается с увеличением температуры прокаливания образцов. Сравнение двух типов образцов показывает, что оксиды урана, полученные методом осаждения, более активны, чем оксиды урана, полученные термическим разложением нитрата уранила. Эти данные, как и в случае реакции ТПВ водородом, демонстрируют прямую зависимость активности от удельной поверхности полученных оксидов.

Результаты расчётов кинетических параметров реакции полного окисления бутана на оксидах урана, полученных разными методами, представлены в таблице 2. В таблице представлены энергия активации E_a , предэкспонента k_0 и величины начальных скоростей реакции при температурах 350 и 450°C.

Таблица 2. Результаты расчётов кинетических параметров реакции окисления бутана

Катализатор	E_a , кДж/моль	k_0 , л/моль×с	W_0 при 350°C, моль/г×с / $W_{0уд}$ при 350°C, моль/м ² ×с	W_0 при 450°C, моль/г×с / $W_{0уд}$ при 450°C, моль/м ² ×с
U ₃ O ₈ (600°C)* осажд.	107	$1,42 \times 10^{10}$	$7,39 \times 10^{-8}$ / $0,67 \times 10^{-8}$	$1,29 \times 10^{-6}$ / $0,1 \times 10^{-6}$
U ₃ O ₈ (800°C) осажд.	89	$2,45 \times 10^8$	$4,19 \times 10^{-8}$ / $1,2 \times 10^{-8}$	$4,51 \times 10^{-7}$ / $1,3 \times 10^{-7}$
U ₃ O ₈ (1000°C) осажд.	84	$2,05 \times 10^7$	$8,79 \times 10^{-9}$ / $7,3 \times 10^{-9}$	$8,34 \times 10^{-8}$ / $6,95 \times 10^{-8}$
U ₃ O ₈ (600°C) терм. разл.	105	$1,6 \times 10^8$	$1,4 \times 10^{-8}$ / $0,8 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$ / 9×10^{-8}
U ₃ O ₈ (800°C) терм. разл.	104	$9,3 \times 10^8$	$2,1 \times 10^{-8}$ / $1,9 \times 10^{-8}$	$7,8 \times 10^{-8}$ / $7,1 \times 10^{-8}$
U ₃ O ₈ (1000°C) терм. разл.	153	$1,6 \times 10^{12}$	$1,5 \times 10^{-10}$ / $8,3 \times 10^{-10}$	$9,3 \times 10^{-9}$ / $5,2 \times 10^{-8}$

* В скобках указана температура прокаливания образцов.

Четвёртая глава посвящена изучению особенностей формирования и каталитической активности нанесённых ураноксидных катализаторов.

Исследовано влияние носителя на физико-химические и каталитические свойства нанесённых ураноксидных катализаторов. Нанесённые на носители различной природы – Al₂O₃, SiO₂, HZSM-5, ZrO₂, TiO₂ и прокаленные при температурах 600 и 1000°C были исследованы в модельной реакции полного окисления бутана. По результатам исследований было показано, что наиболее оптимальным носителем для данных катализаторов является оксид алюминия.

Исследовано влияние способа приготовления (пропитка, твердофазное смешение, механическое смешение) и термообработки на физико-химические свойства образцов и их каталитическую активность в реакциях ТПВ водородом и полного окисления метана. Фазовый состав и удельная поверхность образцов, содержащих 5% масс. урана и приготовленных различными методами, представлены в таблице 3. Сравнительный анализ свойств катализаторов 5U-Al₂O₃, приготовленных различными способами, показал, что их свойства различаются в значительной степени. Фазовое состояние оксидов урана в твердофазном катализаторе при соответствующих температурах прокаливания аналогично механическим смесям. В низкотемпературных образцах (500°C) активный компонент представлен фазой β-UO₃, которая переходит в α- U₃O₈ при повышении температуры прокаливания до 600 - 1000°C. На дифракционной картине пропиточного катализатора фаза оксида урана U₃O₈ проявляется только после прокаливания при температуре 1000°C. Отсутствие фазы оксидов урана в составе пропиточных образцов, прокаленных ниже 1000°C, может быть связано либо с высокой дисперсностью оксидов урана (размер частиц меньше уровня чувствительности метода РФА), либо с образованием фазы взаимодействия, структура которой на данном этапе не установлена. В случае существования фазы взаимодействия, она может разрушаться при повышении температуры прокаливания с образованием оксидов. При повышении температуры прокаливания до 1100°C и

длительности прокаливания активный компонент постепенно спекается до грубодисперсных частиц с размером более 400 Å. Одним из факторов, подтверждающих взаимодействие активного компонента с носителем, может быть то, что количество наблюдаемой крупно-дисперсной фазы U_3O_8 , рассчитанной методом РФА по калибровочным графикам приготовленных смесей, в образцах разных катализаторов, прокаленных при температуре 1000°C, различно и составляет в пропиточном образце 20%, в твердофазном - 30% и в механических смесях - 100% от фактически введенного количества урана в состав катализатора.

Другим фактором, косвенно доказывающим существование фазы взаимодействия, являются ускоренное полиморфное превращение носителя в пропиточном катализаторе ($\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3$) и динамика снижения удельной поверхности по сравнению с твердофазными образцами и механическими смесями.

Таблица 3. Физико-химические свойства катализаторов 5U- Al_2O_3 , приготовленных методами пропитки, твердофазного синтеза и смешением

Катализаторы	Тпр, °C	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г
Пропиточные	500	- $\gamma-Al_2O_3$	160
	600	- $\gamma-Al_2O_3$	167
	900	смесь - δ - и $\gamma-Al_2O_3$	78
	1000	- $\theta-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ - $\alpha-UO_{3,01}$ или $\alpha-UO_{2,92}$	40
	1000 18 часов	- $\theta-Al_2O_3$; - $\alpha-Al_2O_3$ - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 400 Å	32
	1100	- $\theta-Al_2O_3$; - $\alpha-Al_2O_3$ - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 400 Å - $\alpha-UO_{3,01}$ или $\alpha-UO_{2,92}$	33
Твердофазные	500	- $\gamma-Al_2O_3$; - $\beta-UO_3$ с частицами более 400 Å	156
	600	- $\gamma-Al_2O_3$; - $\beta-UO_3$ с частицами более 400 Å; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 400 Å	140
	900	- $\delta + \gamma-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 400 Å	95
	1000	- $\delta + \gamma-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 400 Å	70
Механические смеси	500	- $\gamma-Al_2O_3$ - $\beta-UO_3$ с частицами более 400 Å	156
	600	- $\gamma-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 500 Å	163
	900	- $\delta + \gamma-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 500 Å	104
	1000	- $\delta + \gamma-Al_2O_3$; - $\alpha-U_3O_8$ с частицами более 500 Å	75

Таким образом, свойства катализаторов, приготовленных различными способами, зависят от способа приготовления и обусловлены различной степенью взаимодействия активного компонента и носителя. Активность нанесённых катализаторов, приготовленных разными способами, исследовали в реакциях ТПВ и модельной реакции полного окисления метана (3):



Впервые показан эффект термоактивации пропиточного катализатора $5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вследствие образования высокоактивного высокодисперсного состояния урана на поверхности носителя. В отличие от массивных ураноксидных катализаторов, при повышении температуры прокаливания до 1000°C активность пропиточного катализатора, содержащего 5% масс. U ($5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$), в реакции полного окисления метана увеличивается (рис.4, А), а температура восстановления водородом снижается (рис. 4, Б).

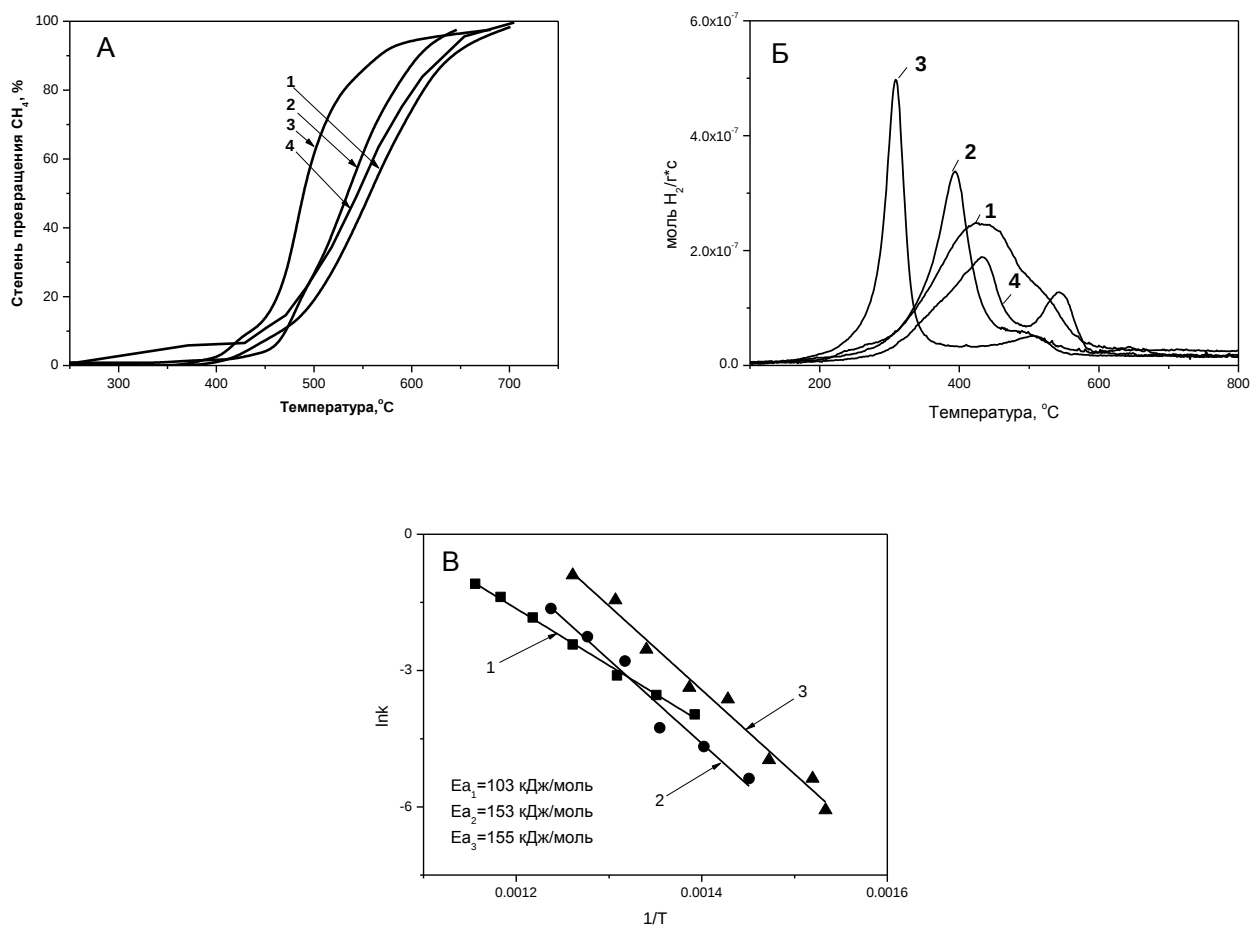


Рис. 4. Зависимость конверсии метана от температуры (А), график ТПВ (Б), и результаты расчёта кинетических параметров реакции полного окисления метана (В) пропиточного катализатора $5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокалённого при 1) 600°C ; 2) 900°C ; 3) 1000°C (3 часа); 4) 1000°C (18 часов).

Исследования методом ПЭМ показали, что на поверхности $5\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокалённого при температуре 600°C , образуется высокодисперсное состояние урана с агломерированием на поверхности кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5, а). При температуре прокаливания 1000°C сверхдисперсное состояние урана на поверхности

кристаллитов сохраняется (рис. 5, б) Увеличение температуры прокаливания до 1100°C приводит к спеканию и образованию крупно - дисперсных частиц с размером более 500 нм (рис. 5, в), активность катализатора при этом уменьшается.

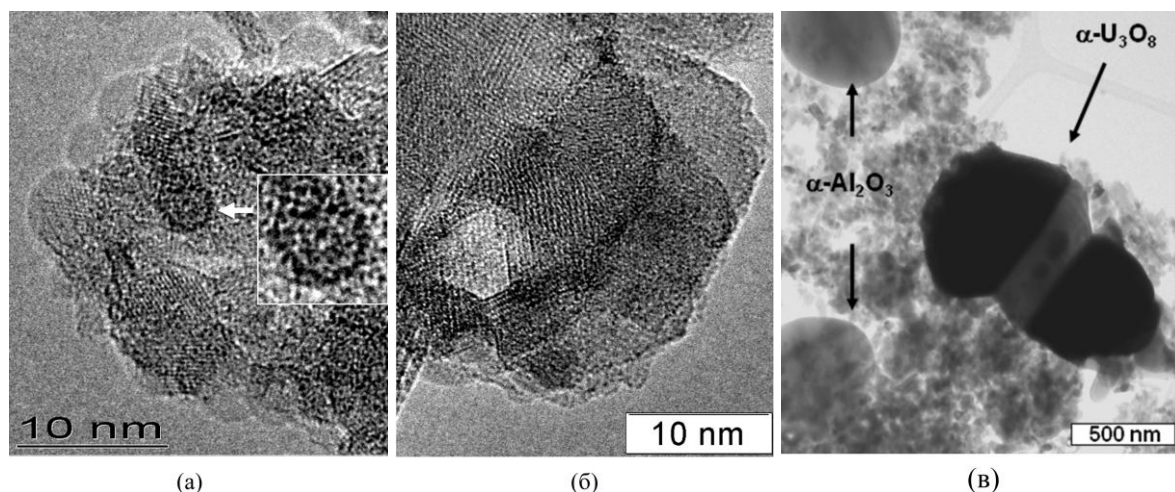


Рис. 5. Микрофотографии катализатора 5U/Al₂O₃, приготовленного методом пропитки и прокалённого при (а) 600; (б) 1000; (в) 1100°C.

Об изменении состояния поверхности 5U/Al₂O₃ катализатора при повышении температуры прокаливания до 1000°C свидетельствуют и результаты исследования методом РФЭС, представленные на рисунке 6 и в таблице 4.

Таблица 4. Результаты исследования образцов пропиточного катализатора 5U/Al₂O₃, прокаленного при различных температурах, методом РФЭС

Образец U/Al ₂ O ₃	Энергия связи U4f _{1/2} , эВ				Площадь дублета		U ⁶⁺ /U ⁴⁺	Отношение поверхностных концентраций U/Al
	U ⁴⁺	U ⁶⁺	U ⁴⁺	U ⁶⁺	S (U ⁴⁺)	S (U ⁶⁺)		
600°C	380.3	382.0	385.1	388.1	6462	2778	0.43	0.007
1000°C	380.9	382.6	385.0	388.5	35322	9272	0.26	0.040
1100°C	380.8	382.4	385.1	388.3	19350	7025	0.36	0.029

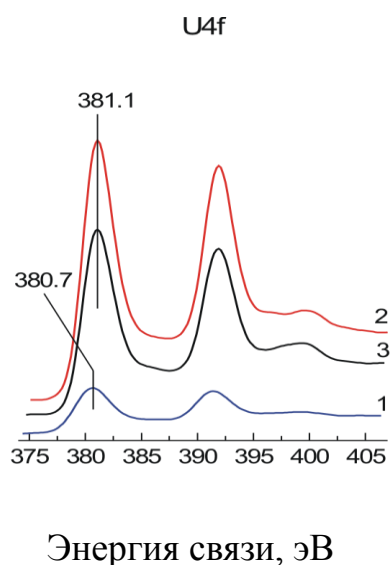


Рис. 6. РФЭС районов U4f в образце пропиточного катализатора 5U/Al₂O₃, прокаленного при разных температурах: 1 - 600°C, 2- 1000°C, 3-1100°C.

Из рис. 6 видно, что интенсивность линий U4f при повышении температуры прокаливания от 600 до 1000°C значительно увеличивается и при дальнейшей термообработке при 1100°C снижается. Это свидетельствует о резком увеличении концентрации урана на поверхности при повышении температуры прокаливания до 1000°C, что, по-существу, связано с диспергацией оксида урана. Дальнейшее повышение

температуры прокаливания до 1100°C приводит, напротив, к спеканию активного компонента.

Пятая глава посвящена исследованию физико-химических и каталитических свойств ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов: Cr, Mn, Co. Фазовый состав и удельная поверхность катализаторов, содержащих эквивалентные количества урана и переходных металлов (по 7%мол), представлены в таблице 5.

Таблица 5. Фазовый состав и удельная поверхность ураноксидных катализаторов, содержащих оксиды Cr, Mn и Co

Катализатор	Суд, м ² /г	Фазовый состав
7Cr/7U/Al ₂ O ₃ Тпр = 600°C	97	- γ- Al ₂ O ₃ - Cr ₂ U ₂ O ₉ или UCrO ₄
7Mn/7U/Al ₂ O ₃ Тпр = 600°C	103	- γ- Al ₂ O ₃ - U ₃ O ₈ или U ₂ O ₅ или UO ₃ - α-MnU ₃ O ₁₀ или β- MnU ₃ O ₁₀
7Co/7U/Al ₂ O ₃ Тпр = 600°C	98	- Co ₃ O ₄ - γ- Al ₂ O ₃

Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции полного окисления хлорбензола:



Хлорбензол относится к классу хлорсодержащих летучих органических соединений, поэтому процесс окисления хлорбензола был выбран как модельная реакция для тестирования катализаторов в реакции полного окисления веществ данного класса. Зависимости степени превращения хлорбензола от температуры для данных катализаторов представлены на рисунке 7. Для сравнения в тех же условиях наряду с синтезированными катализаторами был исследован промышленный MgCr₂O₄/Al₂O₃ катализатор.

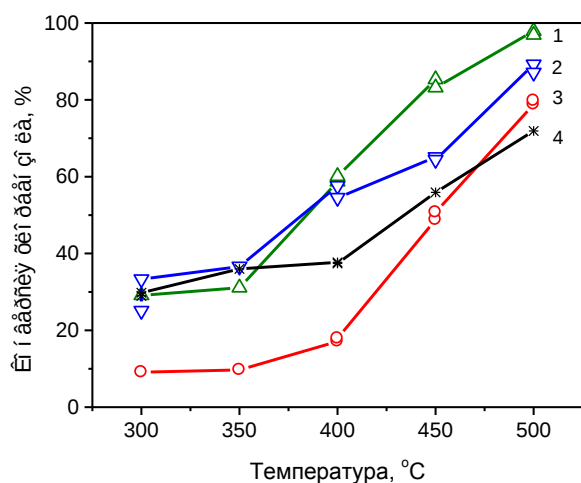


Рис. 7. Зависимости степени превращения хлорбензола от температуры на катализаторах 7Cr/7U/Al₂O₃ (1), 7Mn/7U/Al₂O₃ (2), 7Co/7U/Al₂O₃ (3), на промышленном катализаторе глубокого окисления MgCr₂O₄/Al₂O₃ (4). Концентрация хлорбензола – 2 г/м³, объемная скорость – 45000 ч⁻¹.

Активность ураноксидных катализаторов, содержащих добавки переходных металлов, увеличивается в ряду 7Co/7U/Al₂O₃ < MgCr₂O₄/Al₂O₃ < 7Mn/7U/Al₂O₃ < 7Cr/7U/Al₂O₃.

Наибольшая активность в реакции окисления хлорбензола наблюдается на катализаторе 7Cr/7U/Al₂O₃, где степень превращения хлорбензола составляет более 99% при температуре 500°C. Окисление хлорбензола протекает с образованием в

качестве продукта окисления только CO_2 во всем исследуемом диапазоне температур, образования CO не наблюдалось. По экспериментальным данным были произведены расчеты энергии активации реакции, значения которой составляют 69, 32 и 79 кДж/моль для хром-уранового, марганец-уранового и кобальт-уранового катализаторов соответственно, что говорит о протекании реакции в переходном режиме.

Исследована активность хром-урановых катализаторов в зависимости от способа приготовления. На рисунке 8 представлены температурная зависимость (рис.8, А) и результаты расчёта кинетических параметров реакции окисления хлорбензола (рис. 8, Б) на хром-урановых катализаторах, приготовленных двумя способами: методом пропитки (1) и твердофазного смешения (2). Таким образом, было показано, что пропиточный катализатор более активен.

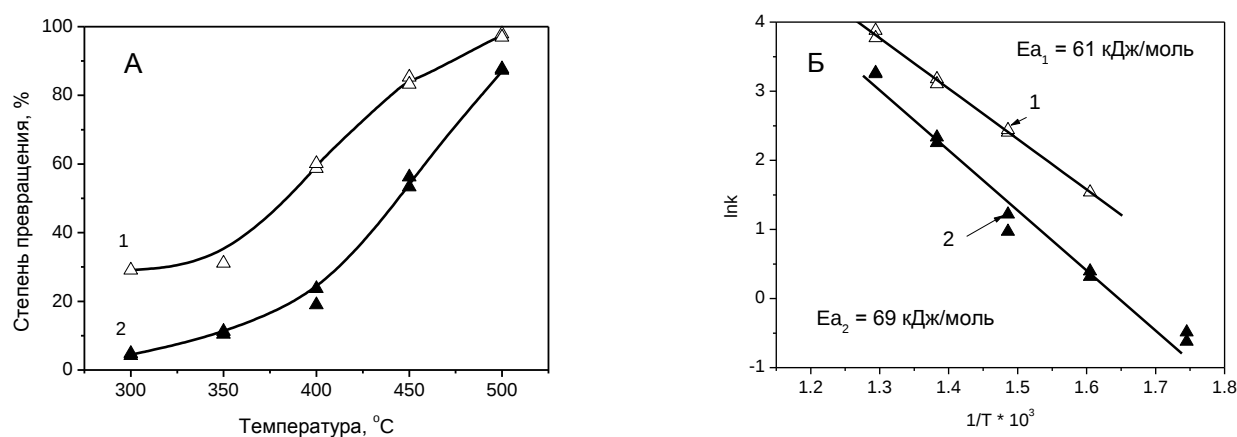


Рис. 8. Зависимости степени превращения хлорбензола в реакции окисления хлорбензола от температуры (А) и константы скорости реакции от обратной температуры (Б) на хром-урановых катализаторах $\text{Cr-U-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных методами пропитки (1) и твердофазного смешения (2). Концентрация хлорбензола – 2 г/м^3 , объемная скорость – 45000 ч^{-1} .

В **шестой главе** представлены и обсуждены результаты по исследованию физико-химических и каталитических свойств никель-урановых катализаторов.

Для исследования активности никель-урановых катализаторов были выбраны известные реакции получения синтез-газа из метана: паровая, углекислотная конверсии и парциальное окисление метана:



Результаты испытания пропиточных катализаторов, нанесённых на оксид алюминия, содержащих 10% масс. Ni и различное количество урана (0-30%) в реакции парового риформинга метана (табл. 6) показывают, что введение урана в состав никелевого катализатора повышает каталитическую активность, причем активность тем выше, чем больше урана содержит катализатор. Таким образом, введение оксидов урана в Ni -алюмооксидные катализаторы позволяет достигать более высоких степеней конверсии метана и более высокого выхода целевых продуктов (H_2 и CO), при этом эффективность катализаторов зависит от количества урана.

Таблица 6. Показатели активности катализаторов (конверсия метана, выход СО и Н₂) в реакции парового риформинга метана

Катализатор	Показатели	Температура проведения реакции, °С					
		600	700	750	800	850	870
10Ni/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	0	0	4,5	6	40	64
	Выход СО, %	0	0	4	5	30	47
	Выход Н ₂ , %	0		1	1	23	35
10Ni/5U(1000)*/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	0	0	8	30	50	57
	Выход СО, %	0	0	5	20	36	42
	Выход Н ₂ , %	0	0	5	17	30	33
10Ni/15U/(1000)-Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	35	67	80	70	55	48
	Выход СО, %	7	19	27	24	19	17
	Выход Н ₂ , %	29	39	42	38	31	29
10Ni/30U(1000)/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	20	40	53	66	77	80
	Выход СО, %	5	15	23	30	33	35
	Выход Н ₂ , %	24	34	38	40	42	43

* В скобках указана температура прокаливания катализатора, после стадии нанесения урана

Основной проблемой при разработке катализаторов процесса углекислотной конверсии метана является дезактивация катализаторов в результате коксообразования. Из таблицы 7 видно, что добавление урана в состав никелевого катализатора существенно уменьшает количество кокса, образующегося в результате реакции, при одинаковом выходе водорода. Выход углерода, наблюдаемый при 850°С, уменьшается от 14% для катализатора, не содержащего добавок урана, до 0,4% для катализатора, в состав которого входит 30% масс. урана. Таким образом, модифицирование Ni/Al₂O₃ катализатора добавками урана существенно уменьшает количество кокса, образующегося в результате реакции, и тем самым может существенно увеличить срок службы катализатора.

Таблица 7. Показатели активности катализаторов (выход Н₂, СО и углерода) в реакции углекислотной конверсии метана

Катализатор	Показатели	Температура проведения реакции, °С	
		800	850
10Ni/Al ₂ O ₃	Выход Н ₂ , %	18	22
	Выход СО, %	18	17
	Выход углерода, %	14	14
10Ni/5U/Al ₂ O ₃	Выход Н ₂ , %	11	17
	Выход СО, %	12	16
	Выход углерода, %	5	7
10Ni/15U/Al ₂ O ₃	Выход Н ₂ , %	5	17
	Выход СО, %	10	23
	Выход углерода, %	0	1,5
10Ni/30U/Al ₂ O ₃	Выход Н ₂ , %	8	22
	Выход СО, %	13	26
	Выход углерода, %	0	0,4

Активность никель-урановых катализаторов в реакции парциального окисления метана (табл. 8) увеличивается с ростом температуры процесса от 550 до 800°С независимо от содержания урана (0-30 масс.%). Выше температуры 800°С

наблюдается небольшое падение активности катализаторов. Введение урана в катализатор повышает показатели активности катализаторов во всем диапазоне температур проведения реакции.

Таблица 8. Показатели активности катализаторов (конверсия метана, выход CO и H₂) в реакции парциального окисления метана

Катализатор	Показатели	Температура проведения реакции, °C							
		550	600	700	750	800	850	870	900
10Ni/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	37	40	60	66	60	57	60	-
	Выход CO, %	30	32	48	54	50	47	50	-
	Выход H ₂ , %	20	25	40	47	40	38	40	-
10Ni/5U(1000)*/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	54	60	72	76	80	79	77	-
	Выход CO, %	46	51	65	70	73	73	72	-
	Выход H ₂ , %	46	50	58	61	63	61	58	-
10Ni/15U(1000)/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	17	35	64	73	85	80	71	57
	Выход CO, %	8	16	33	42	50	47	42	35
	Выход H ₂ , %	14	27	52	60	68	63	56	45
10Ni/30U(1000)/Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , %	20	40	61	71	79	70	67	63
	Выход CO, %	12	23	37	44	50	44	43	40
	Выход H ₂ , %	16	31	50	58	65	58	55	51

* В скобках указана температура прокаливания катализатора, после стадии нанесения урана

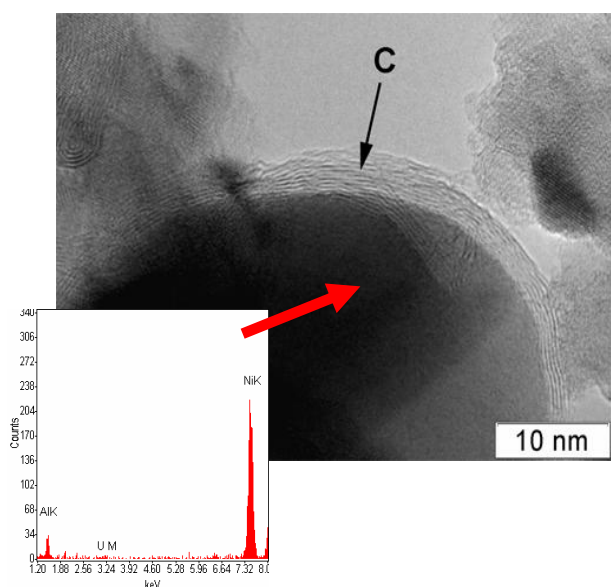


Рис. 9. Микрофотография образца 10Ni/15U/Al₂O₃ после реакции парциального окисления метана (стрелкой показана частица металлического никеля, покрытая углеродными слоями, для которой приведен EDX анализ с содержанием элементов в атомных процентах: Al-10,93; U-1,9; Ni-87,17).

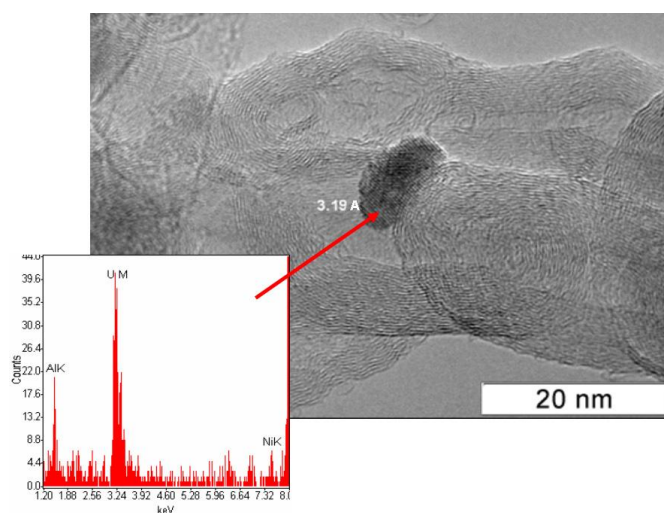


Рис.10. Микрофотография образца 10Ni/15U/Al₂O₃ после реакции парциального окисления метана (стрелкой показана частица урана, для которой приведен EDX анализ с содержанием элементов в атомных процентах: Al-14,28; U-82,15; Ni-3,58).

Длительные испытания пропиточного катализатора, содержащего 10% масс. Ni и 15% масс. U (10Ni/15U/Al₂O₃), в реакции парциального окисления метана показали стабильность работы катализатора в условиях реакции. Исследование методом ПЭМ показало, что в составе катализатора присутствуют два вида частиц: с большим содержанием никеля и большим содержанием урана (в атомных

процентах). Причиной стабильности никель-уранового катализатора является то, что частица с большим содержанием урана в отличие от частицы с большим содержанием никеля является более устойчивой к закоксовыванию. На рисунках 9 и 10 представлены фотографии катализатора после испытаний в течение 20 часов. Видно, что частица с большим содержанием никеля покрывается углеродом (рис. 9), а частица с большим содержанием урана – нет (рис. 10), в результате чего сохраняются активность и стабильность никель-уранового катализатора.

Выводы

1. Проведенные исследования физико-химических и каталитических свойств оксидов урана, полученных через осаждение полиураната аммония из раствора уранилнитрата и методом прямого термического разложения этой соли с последующим прокаливанием при температурах 300-1000°C, показали, что структурные, текстурные характеристики и каталитическая активность массивных оксидов урана в модельной реакции полного окисления бутана зависят от способа приготовления и температуры прокаливания. Фазовые переходы в системе уран-кислород, размер и форма частиц различаются в зависимости от способа приготовления. Удельная поверхность оксидов урана, приготовленных осаждением, выше, чем поверхность образцов, приготовленных термическим разложением, и уменьшается при повышении температуры прокаливания образцов в обоих случаях. Исследование свойств массивных оксидов урана позволяет применять нам полученные результаты для регулирования фазового состава, удельной поверхности и морфологии ураноксидных катализаторов условиями синтеза.
2. Синтезированы и исследованы нанесенные ураноксидные катализаторы. Установлено, что фазовый состав, удельная поверхность, способность к восстановлению водородом и каталитическая активность катализаторов в модельных реакциях полного окисления метана и бутана, приготовленных различными способами, зависят от способа приготовления и обусловлены различной степенью взаимодействия активного компонента и носителя.
3. Обнаружено, что с увеличением температуры прокаливания до 1000°C каталитическая активность пропиточного катализатора, содержащего 5% масс. урана, нанесённого на Al_2O_3 , в реакциях ТПВ водородом и полного окисления метана увеличивается. Показано, что эффект термоактивации связан с образованием высокодисперсного состояния урана на поверхности носителя.
4. Исследования каталитических свойств ураноксидных катализаторов, проводимые для выявления их особенностей и возможности применения, показали, что ураноксидные катализаторы, содержащие оксиды переходных металлов – Cr, Mn, Co, эффективны в реакции окисления хлорбензола – типичной реакции окисления хлорсодержащих летучих органических соединений. Никель-содержащие ураноксидные катализаторы активны и стабильны в общепринятых реакциях получения синтез-газа из метана. Активность катализаторов зависит от содержания активных компонентов и условий синтеза.
5. Ураноксидные катализаторы, содержащие оксиды переходных металлов – Cr, Mn, Co, показали высокую активность и стабильность в реакции окисления хлорбензола

Установлен оптимальный состав данных катализаторов: по 7% урана и переходных металлов, нанесённых на Al_2O_3 , и способ приготовления (пропитка по влагоемкости). Катализаторы устойчивы к отравляющему действию хлора и обеспечивают конверсию хлорсодержащих соединений более 98% при температуре 500°C. Разработанные катализаторы перспективны в процессах очистки газовых выбросов предприятий от паров хлорорганических соединений.

6. Для никель-урановых катализаторов, содержащих различное количество урана (от 0 до 30 % масс.), показано, что введение урана в состав катализатора значительно увеличивает степень превращения метана и выход водорода в реакции паровой конверсии метана. Оптимальное содержание урана в составе катализатора – 15 % массовых.

7. Введение урана в состав никелевого катализатора существенно уменьшает закоксовывание, увеличивая время эксплуатации катализатора в реакции углекислотной конверсии метана. Добавка 30 % масс. U в состав катализатора приводит практически к полному подавлению образования кокса.

8. Введение урана в состав никелевых катализаторов улучшает показатели процесса парциального окисления метана. Наиболее оптимальным является катализатор, приготовленный методом пропитки, содержащий 10% масс. никеля и 15% масс. урана, не содержащий стадию прокаливания после нанесения нитрата уранила. Выход водорода на таком катализаторе составил 85% при температуре 800°C. Выход водорода на катализаторе, содержащем 10% масс. никеля и не содержащем уран составляет 40%.

Перечень контрактов и международных проектов, в которых представлены результаты работы:

1. Проект МНТЦ №2799 «Разработка технологии производства новых эффективных катализаторов на основе сырья из оксидов обедненного урана».
2. Интеграционный проект СО РАН и УрО РАН № 4.7.
3. Работа по проекту НИОКР «Приоритетное направление V.39. Химические аспекты современной экологии и рационального природопользования, включая научные проблемы утилизации и безопасного хранения радиоактивных отходов».

Основные публикации по теме работы:

Журналы ВАК:

1. З.Р. Исмагилов, С.В. Кунцевич. Катализаторы, содержащие соединения обеднённого урана // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т.17. –С. 445-469
2. З.Р. Исмагилов, С.В. Кунцевич, В.В. Кузнецов, Н.В. Шикина, М.А. Керженцев, В.А. Рогов, В.А. Ушаков. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинетика и катализ. – 2007. - Т. 48.- № 4. - С. 544-553
3. Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, V.A. Rogov, A.I. Boronin, V.I. Zaikovskiy Characterization of alumina supported uranium oxide catalysts in methane oxidation // Catalysis Today. – 2010.- V.157. – P.217-222

Патент

1. З.Р. Исмагилов, В.В. Кузнецов, Н.В. Шикина, А.А. Гаврилова, С.В. Кунцевич, М.А. Керженцев. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из метана // Патент РФ № 2350386.- 2007.

Тезисы конференций:

1. С.В. Кунцевич, Н.В. Шикина, В.В. Кузнецов, З.Р. Исмагилов, Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев. Новые ураноксидные катализаторы для очистки выбросов предприятий от летучих органических соединений, в том числе хлорсодержащих // *Тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта»*. Санкт-Петербург. С.123
2. V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.V. Kuntsevich, Yu.V. Ostrovsky, G.M. Zabortsev, V.V. Lazarchuk, V.G. Balakhonov, V.A. Matyuha, A.I. Drobyaz, A.L. Khlytin. Uranium oxide catalysts for deep oxidation of chlorinated organic compounds // *In Abstracts of the III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application"*. Vol 2. Novosibirsk. Russia, 2007. P. 274
3. З.Р. Исмагилов, С.В. Кунцевич, В.В. Кузнецов, Н.В. Шикина, М.А. Керженцев. Высокие технологии для неядерного применения. Катализаторы на основе обедненного урана // *Сибирь атомная. XXI век: Сборник докладов 2-й Всероссийской научно-технической конференции*. Железногорск: Горно-химический комбинат. - 2010. – С. 288-290
4. Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, S.V. Kuntsevich, V.A. Rogov, V.A. Ushakov, N.A. Rudina, V.I. Zaikovskii. In *Abstracts of the 6th World Congress on Oxidation Catalysis*. Lille, France, 2009, P.144
5. С.В. Кунцевич, В.В. Кузнецов, Н.В. Шикина, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов. Новые эффективные катализаторы на основе оксидов обеднённого урана // *Сборник трудов научно-технической конференции «Сибирь атомная. XXI век»*. Издательство СГТА, Северск, 2009, С. 147
6. N.V. Shikina, S.V. Kuntsevich, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov. New uranium oxide catalysts for VOC control // *In Book of Abstracts of the Tenth International Symposium on Heterogeneous Catalysis*. Varna. Bulgaria, 2008. P. 28
7. S.V. Kuntsevich, Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov., N.A. Rudina, V.A. Rogov, V.V. Kuznetsov, V.V. Lazarchuk, V.G. Balakhonov, V.A. Matyuha., A.I. Drobyaz., A.L. Khlytin. Preparation and studies of bulk uranium oxide catalysts // *In Abstracts of the III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application"*. Novosibirsk. Russia, 2007 Vol 2, P. 270
8. V.K. Afonichkin, L.G. Khrustova, V.E. Komarov, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, N.V. Shikina, S.V. Kuntsevich, V.A. Rogov. Synthesis of monophase uranium oxides UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 of specified composition by electrolysis of oxide salt melts and investigation of their physico-chemical and catalytic properties // *In Abstracts of the III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application"*. Vol 2. Novosibirsk. Russia, 2007. P.162
9. N.V. Shikina, Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, V.A. Rogov, V.A. Ushakov, A.I. Boronin, V.I. Zaikovskii, N.A. Rudina, V.V. Kuznetsov, V.V. Lazarchuk, V.G.

Balakhonov, V.A. Matyuha, A.I. Drobyaz, A.L. Khlytin. Study of an influence of preparation conditions of alumina supported uranium oxide catalysts on their catalytic and physico-chemical properties. In *Abstracts of the III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application"*. Vol 2. Novosibirsk. Russia, 2007. P.89

10. N.V. Shikina, Z.R. Ismagilov, S.V. Kuntsevich, V.A. Rogov, V.A. Ushakov, A.I. Boronin, V.I. Zaikovskii, V.V. Kuznetsov. Preparation and catalytic activity of nanosized uranium oxides supported on alumina // *In Proceedings of EuropaCat-VIII: «From Theory to Industrial Practice»*. Turku/Abo, Finland, 2007. Poster P2-107

Условные сокращения

РФА – рентгено-фазовый анализ

ТПВ – температурно-программируемое восстановление

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

Тпр – температура прокаливания

Суд – удельная поверхность