

УДК 544.47, 546.791

DOI: 10.15372/ChUR2021307

Соединения обедненного урана и перспективы их использования в катализе

З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, Н. В. ШИКИНА¹¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

(Поступила 22.02.21)

Аннотация

В обзоре рассмотрены основные направления утилизации соединений обедненного урана, современные тенденции использования оксидов урана и комплексных соединений на их основе в каталитических процессах, методы получения оксидов урана. Показано, что кислородные соединения урана перспективны во всех областях катализа, включая процессы охраны окружающей среды, органический синтез, фотокатализ, электрокатализ, получение водорода и ценных химических соединений. Подробно освещены достижения Института катализа СО РАН в разработке методов получения оксидов урана с различным соотношением U/O и урансодержащих катализаторов для охраны окружающей среды и получения водорода в рамках выполнения международной программы “Разработка технологии производства новых эффективных катализаторов на основе сырья из оксидов обедненного урана”. В обзор вошли зарубежные и отечественные публикации с 1955 до 2021 г.

Ключевые слова: соединения обедненного урана, оксиды урана, физико-химические свойства оксидов урана, урансодержащие катализаторы

ВВЕДЕНИЕ

Природный уран состоит, главным образом, из изотопов уран-238 (~99.3 %) и уран-235 (~0.7 %) [1]. На урановом топливе, обогащенном по урану-235 на несколько процентов, сегодня работает подавляющее большинство реакторов атомных электростанций в мире. В результате обогащения урана по урану-235 образуются обогащенный урановый продукт (поступающий на производство ядерного топлива) и обедненный гексафторид урана (ОГФУ). Россия сегодня обладает наиболее совершенными обогатительными технологиями, которые позволяют снизить содержание U-235 в ОГФУ до 0.1 % и менее (зарубежные – до 0.2–0.3 %) [2]. Основной вопрос, обсуждаемый в информационном поле: является

ли ОГФУ сырьем или радиоактивным отходом? В основном ОГФУ рассматривается в качестве полезного ресурса. В неатомных отраслях промышленности фторсодержащие соединения применяются в производстве озонобезопасных хладонов и для травления печатных плат и микросхем. Обедненный уран – перспективный материал для легирования полупроводников и магнитный материал, который может использоваться в качестве катализатора в нефтяной промышленности, в сферах, где требуются материалы с высокой плотностью, в качестве балласта, а также “аккумулятора” водорода для его хранения. Обедненный уран применяется также в качестве легирующих добавок при создании высокопрочных сталей, изготовления контейнеров для перевозки радиоактивных материалов, ма-

териалов оболочки реакторов на быстрых нейтронах. В этой связи переработка ОГФУ представляет научный и коммерческий интерес [2–6].

Об интенсификации работ в области утилизации гексафторида урана (UF_6) и других соединений с получением веществ, эффективных для практического применения, свидетельствуют результаты анализа патентной и научной литературы [7–31]. Предметом патентования являются, главным образом, методы получения стабильных оксидов урана из UF_6 , отходов или природных источников, содержащих обедненный уран.

Среди возможных областей применения оксидов урана или комплексных соединений на их основе особый интерес представляет использование их в каталитических процессах, которые могут быть весьма разнообразными. Уникальность ураноксидных систем обусловлена наличием множества полиморфных модификаций, нескольких степеней окисления и существованием целого ряда соединений переменного состава и метастабильных фаз [32, 33]. Это послужило стимулом изучения оксидов урана в качестве потенциальных катализаторов для различных процессов и активного патентования в 80-х и в 90-х годах предыдущего столетия [34–51]. Уран относится к семейству актиноидов, изучение которых в последнее десятилетие выявило значительную роль $5f$ -орбиталей в их реакционной способности, превосходящей лантаноиды и переходные металлы [52–55]. Химические превращения с участием урана, такие как шестиэлектронное восстановление N_2 в две реакционноспособные молекулы аммиака или четырехэлектронное окисление воды в кислород в мягких условиях, определяют перспективу для создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе обедненного урана. Благодаря сравнительно большому ионному радиусу, кинетической лабильности координационных и окислительных состояний уран способствует активации маленьких молекул, таких как CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CH_4 , HCl и NH_3 [53]. Одним из наиболее важных промышленных процессов, использующих соединения урана в качестве катализатора, является процесс Габера–Боша. Габер [56] отмечает, что уран и нитриды урана служат эффективными катализаторами получения аммиака из N_2 . Множество работ посвящены исследованию гетеробиметаллических комплексов урана, способных связывать азот [57–62], изучено участие $5f$ -орбиталей урана в образовании интерметаллических связей между переходными металлами и ураном.

Способность урана активировать маленькие молекулы предопределила использование комплексов урана в реакциях гидроаминации, гидроксильации и полимеризации алкенов и алкинов [55, 63–66], аммоксидирования алканов и алкенов [67–72], окисления хлористого водорода до хлора (процесс Дикона) [73–76]. Каталитические реакции с превращениями окисленных соединений на урановых катализаторах могут быть затруднены из-за прочной связи $U-O$. Однако в группе Eisen были проведены исследования, показавшие эффективность соединений $U(IV)$ в реакции димеризации альдегидов (реакция Тищенко) [77] и ставшие ключевыми подходами в применении урановых катализаторов для реакций гидроалкоксильации [78], присоединения спиртов к гетерокумулену [79], полимеризации с раскрытием цикла эпокси-дов [80] и эфиров [81], дегидратации амидов [82].

Одним из интересных направлений использования ураносодержащих катализаторов является фотокаталитическое окисление органических примесей в видимой области света. В [83, 84] пористые носители (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), модифицированные нитратом уранила, показали высокую активность в реакции окисления ацетона. С использованием метода РФЭС авторы выявили, что на поверхности Al_2O_3 и SiO_2 происходит медленное восстановление U^{6+} до U^{5+} , а на TiO_2 – быстрый переход U^{6+} до U^{4+} , и с этим связывают более высокую активность катализаторов $U-TiO_2$. Допирование анатаза ураном [85] обуславливает синергетический эффект окислительного состояния урана и ширины запрещенной зоны носителя в фотокаталитической реакции окисления родамина В под видимым светом. Чем уже ширина запрещенной зоны и чем меньше количество U^{6+} , тем более активен катализатор. Широко описаны фотокаталитические свойства органометаллических комплексов урана в реакциях деградации родамина В [86, 87], органических красителей [88, 89], антибиотика тетрациклина [90, 91]. Авторы работы [92] синтезировали двухядерный селеновый комплекс урана для фотокаталитического восстановления CO_2 до метанола. Сборка двух U -центров в одну координационную группу позволила сформировать U -центры с искаженной пентагональной бипирамидной геометрией. Такая конструкция соединений обеспечила высокую скорость образования $MeOH$ (1.29 ммоль/(г · ч)) с количественным выходом 18 %.

Урановые катализаторы успешно используются для получения легких углеводородов и

синтез-газа, а также в органическом синтезе. Так, в [93] была показана возможность использования биметаллических катализаторов Ca-U и Ca-Th для окислительной димеризации метана с N_2O в качестве окислителя. Основными продуктами реакции были C_2 -углеводороды (C_2H_4 и C_2H_6). В случае биметаллических систем Ni-U-O, Ni-Th-O и Cu-Th-O [94] поведение урановых и ториевых катализаторов в окислении метана было различным. Селективность урановых катализаторов в отношении C_2 -углеводородов была выше, чем на ториевых системах, которые, в свою очередь, оказались более эффективны в отношении выхода CO и H_2 (селективность примерно 90 %). Оксиды урана U_3O_8 , синтезированные из четырех различных комплексов [95], исследовали в реакциях окисления бензилового спирта до бензальдегида. Активность катализаторов зависела от морфологии оксидов урана и была выше на более дисперсных образцах. В реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола, который широко используется в качестве промежуточного продукта в фармацевтике, агрохимии, красителях и пигментах, хорошо зарекомендовал себя гибридный катализатор U-Pd/графен [96]. Введение урана позволило значительно повысить активность Pd/графеновой системы за счет переноса заряда между Pd и U и более высокой дисперсности Pd, поскольку уран препятствовал агрегации палладия. Комплексные соединения урана применяются для синтеза анилина [97], в реакции Дильса-Альдера для получения замещенного производного циклогексена [98]. Известны катализаторы в форме комплексов уранила для галогенобменной реакции алкилгалогенидов с элементарным йодом и бромом, обеспечивающие высокий выход соответствующих алкилбромидов и йодидов [99], а также для реакций фторирования алканов [100].

Следует отметить такую важную область применения обедненного урана, как электрокатализ. Восстановление кислорода и пероксида водорода являются технологически важными реакциями в области производства энергии. Гибриды графена с соединениями урана и тория показали отличные электрокаталитические свойства в отношении восстановления кислорода и пероксида водорода [101, 102], что может указывать на огромный потенциал этих материалов для использования в преобразовании энергии и в сенсорных устройствах. В урановых системах в качестве активного компонента выступала пара оксидов $UO_3-U_3O_8$ [101], а в [102]

индивидуальный U_3O_8 на оксиде графена, который демонстрировал также высокую активность в реакции восстановления пероксида водорода и значительно большую стабильность, чем промышленный катализатор Pt/C. Результаты другой работы [103] являются скорее дискуссионными. В работе систематически исследована электрохимия окислительно-восстановительной пары $[U^{VI}O_2(CO_3)_3]^{4-}/[U^{VO}_2(CO_3)_3]^{5-}$ на электрохимически восстановленном оксидно-графеновом (ERGNO) стеклоуглеродном электроде (GC) в насыщенном растворе Na_2CO_3 (pH \approx 12.3). Обнаружено, что ERGNO может катализировать окислительно-восстановительную реакцию $[U^{VI}O_2(CO_3)_3]^{4-}/[U^{VO}_2(CO_3)_3]^{5-}$. Однако никакого усиления тока на электроде ERGNO по сравнению с немодифицированным GC-электродом для той же реакции не наблюдалось, поэтому настоящее исследование призвано обосновать необходимость систематического изучения электрохимии актиноидов в графеновых материалах для ускорения их применения в ядерной технологии.

Имеются данные об исследовании оксидов урана или комплексных соединений урана и в других областях. Оксид урана UO_2 , синтезированный особым методом через заключение в гелевую сетку с последующей обработкой микроволнами, проявляет свойства полупроводника и обладает высокой чувствительностью к различным газам (NO_2 , NH_3 , CO), этанолу [104] и может быть использован для газовых сенсоров. Металлоценовые комплексы урана при комнатной температуре способны дегидрировать диметиламинобораны, используемые как системы хранения водорода. Авторы сделали смелое заключение о том, что активность урановых комплексов превосходит все известные в литературе катализаторы дегидрирования [105].

Соединения урана применяют в каталитических процессах и в качестве носителей катализаторов. Так, в [106, 107] показана возможность использования U_3O_8 с удельной поверхностью 10–15 m^2/g в качестве носителя для Ni- и Ru-катализаторов в процессе паровой конверсии метана и нового процесса ИКАР, заключающегося в прямом преобразовании ядерной энергии в химическую. Способ основан на сочетании как ядерных, так и каталитических реакторов в одном технологическом объеме, путем загрузки катализатора непосредственно в активную (энерговывделяющую) зону ядерного реактора. Идея этого подхода основана на использовании диссипации энергии ионизирующей частицы в теплоту непосредственно внутри гранулы катали-

затора, что обеспечивает очень эффективное протекание необходимой энергозапасующей “термохимической” реакции. Катализаторы на основе оксидов урана, комбинирующие функции ядерного топлива и катализатора для запаса химической энергии, используемые в методе ИКАР, способны обеспечить значительную интенсификацию энергоаккумулирующей химической реакции и увеличить удельную энергетическую нагрузку преобразования энергии до 100–150 кВт/дм³. В [108] оксиды урана UO_3 и U_3O_8 , синтезированные из нитрата уранила, выполняли роль носителя для Au-катализаторов процесса паровой конверсии CO для получения водорода. Конверсия CO на катализаторе Au/ UO_3 была выше, чем на Au/ U_3O_8 , из-за способности UO_3 к восстановлению и высокой концентрации атомов золота на поверхности. Структура и каталитические свойства наноразмерных частиц золота, нанесенных на U_3O_8 методом гомогенного осаждения, были исследованы в работе [109]. При эпоксирировании стирола безводным *трет*-бутилгидропероксидом этот катализатор был менее активен по сравнению с катализаторами, содержащими золото и оксиды других переходных металлов. Тем не менее дальнейшие исследования этих систем показали, что катализатор Au/ U_3O_8 достаточно эффективен при окислении бензилового спирта [110].

Трудно перечислить все области катализа, в которых используют соединения обедненного урана. Существует огромный массив патентной и научной литературы об использовании урана в реакциях органического синтеза, получения синтез-газа, в процессе Фишера–Тропша, частичного окисления, гидрокрекинга, гидроочистки, окисления CO, углеводородов и селективного восстановления оксидов азота. Эти химические процессы проанализированы и систематизированы в наших ранних обзорах [111, 112].

В литературе описаны различные способы получения оксидов урана, включающих золь-гель метод [104, 113, 114], методы осаждения, термического разложения, гидротермального синтеза, электролитического осаждения. Приготовление оксидов урана золь-гель методом в [104] проводили постадийно. Сначала был приготовлен раствор нитрата уранила растворением порошка оксида урана в азотной кислоте. Ураниловый гель образовывался в этиленгликоле без включения какого-либо органического гелеобразователя и легко превращался в наночастицы диоксида урана однородного раз-

мера (~4 нм) с помощью микроволновой обработки. В [113] также сначала получали нитрат уранила растворением порошка оксида урана в концентрированной азотной кислоте. Полученные частицы геля промывали тетрахлоридом углерода, затем 5 % раствором NH_4OH и высушивали на воздухе 8 ч при 100 °С. Золи в форме уранилнитрат-аскорбата [114] получали добавлением аскорбиновой кислоты к раствору гексагидрата уранилнитрата и подщелачиванием водным гидроксидом аммония, а затем эмульгировали в 2-этилгексанол-1, содержащем 1 об. % SPAN-80. Капли эмульсии желировали экстракцией воды растворителем. Заключительной стадией было прокалывание на воздухе полученных микросфер гелей до октаоксида триурана (U_3O_8). Авторы работы [106] описывают метод синтеза пористых оксидов урана U_3O_8 и UO_2 с удельной поверхностью 10–15 м²/г. Катализаторы получали путем осаждения полиураната аммония с последующим прокалыванием на воздухе при 800 и 1000 °С для получения U_3O_8 и в среде водорода при 600, 800 °С для получения UO_2 . Гидротермальный метод с использованием органических аминов в качестве восстановителей описан в [115]. Авторы отмечают зависимость морфологии образцов UO_2 и U_3O_8 в виде прутков от типа реагента, восстановителя и концентрации растворов. Новый тип урансодержащих пористых микросфер с иерархической нано/микроструктурой был успешно синтезирован гидротермальным методом без использования темплатных агентов из гексагидрата нитрата уранила, мочевины, глицерина [116]. Исследование механизма формирования микросфер показало, что сначала образуется промежуточное соединение $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$, а затем гидротермальный продукт, который после прокалывания трансформируется в оксиды урана (UO_{2+x} , U_3O_8 и UO_3). Гидротермальный синтез без использования темплата провели авторы [117] и получили сферические наночастицы UO_2 со средним диаметром от 30 до 250 нм и нанокубоиды U_3O_8 шириной 400 нм и длиной 1 мкм. Для селективного получения фазовых наночастиц U_3O_8 и UO_2 были оптимизированы условия эксперимента, такие как pH и температура раствора, а также концентрация восстановителя – гидразина. Темплатным синтезом с использованием Плуороник-123, *n*-бутанола и 2-пропанола в качестве поверхностно-активного вещества и сосурфактанта получали наночастицы U_3O_8 , которые образовывались путем нуклеации, роста и последующей агрегации в

фазе раствора [118]. Наночастицы были покрыты *in situ* водным раствором тетраэтилортосилана. Исследования показали, что частицы U_3O_8 в диапазоне от 4 до 10 нм распределены исключительно внутри кремнеземной матрицы. Метод термического разложения используют для получения оксидов урана с заданными свойствами, для этого синтезируют комплексные соединения урана с различными лигандами, влияющими на морфологию и размер частиц оксидов [95, 119]. Известны также такие методы получения оксидов урана, как радиолитическое восстановление уранил трикарбонат аммония [120], метод электроспиннинга для получения нановолокон оксидов урана U_3O_8 и UO_2 с необычайно тонким диаметром из ацетилацетоната уранила в смешанных органических растворителях и полимерного носителя поливинилпирролидона [121].

В Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН) в лаборатории экологического катализа проведена серия работ по использованию обедненного оксида урана в приготовлении катализаторов для защиты окружающей среды и получения водорода. Проведены исследования по получению массивных оксидов урана различными методами, синтезу нанесенных на оксид алюминия индивидуальных оксидов урана и их смеси с оксидами переходных металлов; изучены физико-химические и каталитические свойства полученных материалов в зависимости от условий синтеза.

Цель данного обзора – обобщение полученного обширного массива данных.

МАССИВНЫЕ ОКСИДЫ УРАНА. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

В настоящее время большинство технологических схем синтеза оксидов урана предусматривают операцию осаждения полиуранатов аммония и последующее прокаливание осадков до U_3O_8 . Образцы диураната аммония (ДУА) получают добавлением водного раствора аммония к раствору нитрата уранила до достижения pH 11, плотный желтый осадок фильтруют, промывают и высушивают до постоянной массы. При осаждении урана гидроксидом аммония из растворов нитрата уранила образующийся осадок, обычно принимаемый за $(NH_4)_2U_2O_7$, имеет нестехиометрический состав. Рентгенофазовый анализ показывает, что этот образец соответствует по картотеке $(NH_4)_2 \cdot O \cdot 4UO_3 \cdot 7H_2O$ [122]. По термобалансу было определено, что данное соединение разлагается в несколько стадий. На термограмме диураната аммония наблюдаются эффекты: два эндотермических (при 206 и

656 °С) и несколько экзотермических. Эффект при 206 °С соответствует удалению воды, экзотермические – разложению диураната (удаление аммиака и воды, а также кристаллизации образующегося триоксида урана). Дальнейшее нагревание приводит к окончательному переходу UO_3 в U_3O_8 (638 °С).

Для получения оксидов урана большое значение имеет гексагидрат нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – основной предшественник ураноксидных катализаторов. Процесс разложения этого соединения до триоксида урана многостадийный. Считается, что разложение нитрата идет, главным образом, по следующим реакциям:



Для каждой стадии определены константы равновесных давлений и теплота перехода [123]. Нитрат уранила образует три хорошо известных гидрата, содержащих шесть, три и две молекулы воды. Для приготовления катализаторов традиционно используют гексагидрат нитрата уранила.

Мы синтезировали порошки массивных оксидов урана различными методами. Разработаны методики приготовления массивных оксидов урана UO_2 , U_4O_9 и U_3O_8 методом электролиза расплава солей [124], которые позволяют целенаправленно синтезировать образцы оксидов урана с заданными кислородными коэффициентами (O/U). Для получения оксидов урана с требуемым содержанием кислорода были подобраны оптимальные условия электролиза (состав электролита, температура и потенциал осаждения). Для получения UO_2 электролиз проводили при температуре 900 °С (электролит: 48.33 K_2WO_4 – 36.24 K_2WO_7 – 15.43 UO_2WO_4 (мол. %)) в потенциостатическом режиме при потенциале осаждения (–1.0 В) на воздухе. U_4O_9 был получен при температуре 800 °С (электролит: эвтектическая смесь $(Li, Na, K)_2SO_4$ – 30 мол. % UO_2SO_4 ; состав эвтектической смеси: 78.0 Li_2SO_4 – 8.5 Na_2SO_4 – 13.5 K_2SO_4 (мол. %)) в потенциостатическом режиме при потенциале осаждения (–1.0 В) на воздухе, а U_3O_8 при температуре 900 °С (электролит: 48.33 Na_2MoO_4 – 36.24 $Na_2Mo_2O_7$ – 15.43 UO_2MoO_4 (мол. %)) в потенциостатическом режиме при потенциале осаждения (–0.8 В) на воздухе. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ТПВ, ТПО, ЭПР. Установлено, что осадки UO_2 и U_4O_9 со-

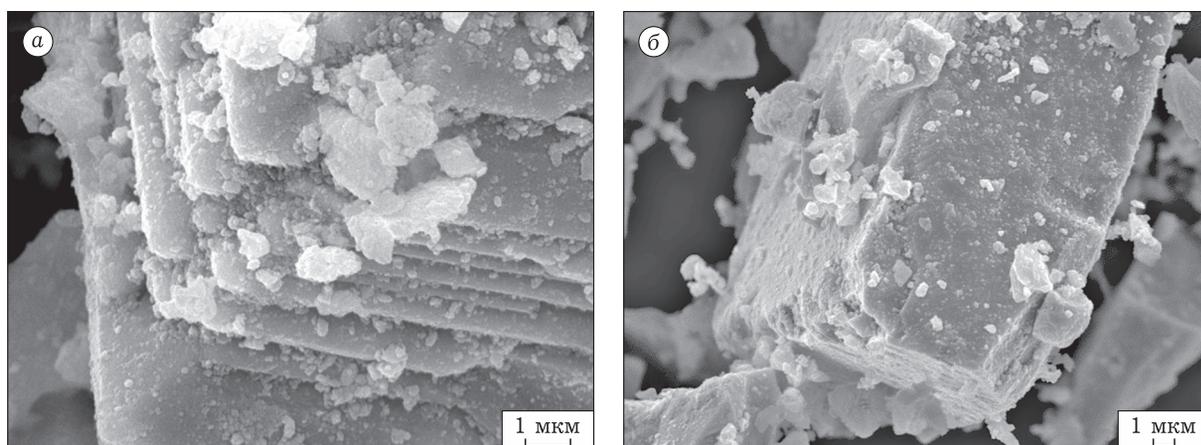


Рис. 1. СЭМ-снимки оксидов урана U_3O_8 (а) и U_4O_9 (б), полученных методом электролиза расплавов солей.

держат кислорода больше стехиометрического количества за счет поверхностных форм оксидов урана с большим соотношением О/У. Оксиды урана, полученные методом электролиза, представляют собой пластинчатые кристаллы прямоугольной формы (рис. 1).

Образцы оксидов урана испытывали в реакции глубокого окисления C_4H_{10} (1 об. % C_4H_{10} в воздухе, 1000 ч^{-1}). Образец UO_2 неактивен в реакции, оксиды U_4O_9 и U_3O_8 показали одинаковую активность. Температура 50 %-й конверсии бутана на этих образцах составляла $480\text{ }^\circ\text{C}$.

В другой нашей работе оксиды урана были получены методом осаждения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 25 %-м водным раствором аммиака и термическим разложением вышеозначенной соли [125]. В зависимости от условий приготовления при различных температурах прокаливания были получены образцы с различным фазовым составом (табл. 1).

Рентгенографические исследования показали, что после сушки осажденной соли азотно-

кислого уранила получается высокодисперсное комплексное соединение $NH_3U_2O_6 \cdot 3H_2O$. Это соединение разлагается при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на высокодисперсные продукты, неидентифицируемые по рентгенографической базе данных JCPDS. При дальнейшем нагревании происходит кристаллизация продуктов, и после термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$ появляется фаза $\beta-UO_3$. Термообработка при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выше приводит к образованию $\alpha-U_3O_8$. Полученные материалы являются монофазными. Фазовый состав образцов, полученных термическим разложением, изменяется от $\gamma-UO_3$, образующегося при $300\text{ }^\circ\text{C}$, до $\alpha-U_3O_8$, образующегося при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и более высоких температурах прокаливания. В отличие от метода осаждения, термическое разложение нитрата уранила приводит к получению неоднородных по фазовому составу образцов, состоящих из смеси различных полиморфных модификаций оксидов урана.

Спектроскопические исследования в [125] дополняют рентгенографические данные и позво-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость свойств оксидов урана от способа приготовления и термообработки

$T_{пр}, ^\circ\text{C}$	Осаждение		Термическое разложение	
	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фазовый состав	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фазовый состав
300	8.7	Высокодисперсная (не более 60 \AA) фаза, вероятно, смесь продуктов термического разложения $NH_3U_2O_6 \cdot 3H_2O$	3	$\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$, вероятно, следы фазы $\alpha-UO_{2.92}$
500	12.5	$\beta-UO_3$	7	$\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$, вероятно, следы фазы $\beta-UO_3$
600	11	$\alpha-U_3O_8$	1.7	$\alpha-U_3O_8$, фаза $\gamma-UO_3$ или $\gamma'-UO_3$
800	3.4	$\alpha-U_3O_8$	1.1	$\alpha-U_3O_8$
1000	1.2	$\alpha-U_3O_8$	0.18	$\alpha-U_3O_8$, вероятно, следы фазы $\gamma-U_3O_8$

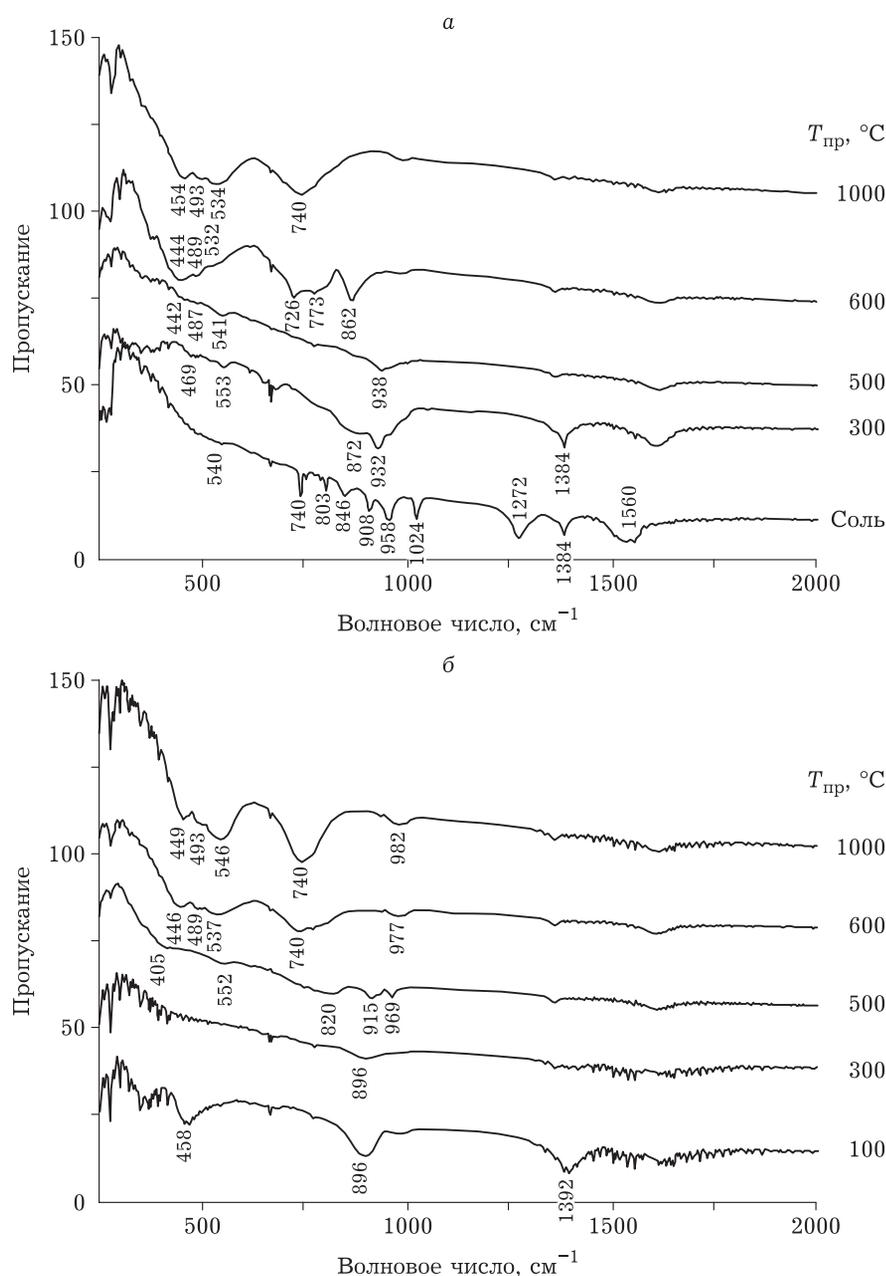


Рис. 2. ИК-спектры образцов массивных оксидов урана, полученных термическим разложением (а) и осаждением (б) нитрата уранила (соль) при разных температурах.

ляют идентифицировать фазы оксидов урана на основании ИК-спектров. В спектре соли нитрата уранила (рис. 2, а) наблюдаются полосы 740, 908 и 1384 см⁻¹, соответствующие колебаниям цепочки $-U-O-$ [126], валентным колебаниям связей $U=O$ в группах уранила [127] и нитратных групп [128]. После термического разложения соли при 300 и 500 °С спектры образцов характеризуются набором полос поглощения 469, 553, 872, 932 и 1384 см⁻¹. Первые две слабоинтенсивные полосы могут относиться к колебаниям фазы U_3O_8 , присутствующей в образце

в следовых количествах. Полосы 872 и 932 см⁻¹ соответствуют колебаниям фазы UO_3 , полоса 1384 см⁻¹ – к колебаниям нитратов. Спектр образца при 600 °С состоит из полос, характерных для фазы U_3O_8 (446, 489, 532 и 726 см⁻¹). Однако в спектре присутствуют высокочастотные полосы 773 и 862 см⁻¹, которые могут относиться к колебаниям фазы UO_3 . После термического разложения при 1000 °С в спектре присутствуют только полосы, характерные для колебаний фазы U_3O_8 . Данные ИК-спектроскопии подтверждают данные метода РФА о неоднород-

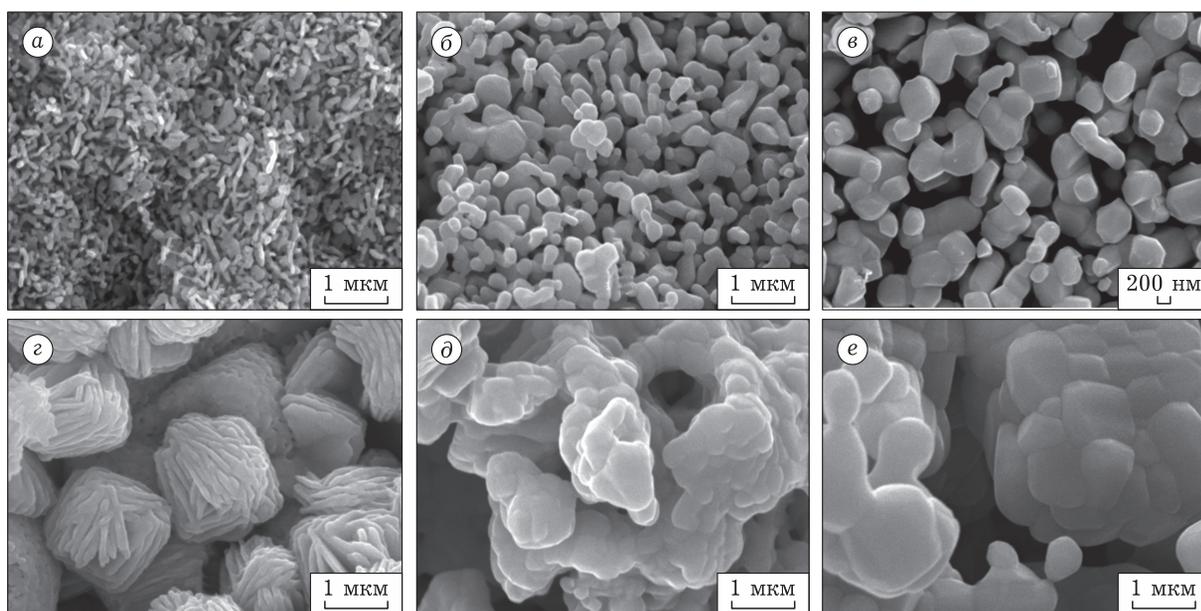


Рис. 3. Микрофотографии массивных оксидов урана, полученных осаждением (прокаленных при 600 (а), 800 (б) и 1000 °С (в)) и прямым термическим разложением нитрата уранила (прокаленных при 600 (г), 800 (д) и 1000 °С (е)).

ности фазового состава образцов, полученных термическим разложением нитрата уранила. ИК-спектры осажденных образцов (см. рис. 2, б) содержат полосы, относящиеся к одной определенной фазе оксидов урана: при 500 °С 915, 969 и 820 см^{-1} – UO_3 ; при 600–1000 °С полоса 740 см^{-1} , которая соответствует колебаниям цепочки $-\text{U}-\text{O}-$, набор из трех полос в области 540, 500, 460 см^{-1} , соответствующих U_3O_8 .

Восстановление оксидов урана водородом протекает в две стадии с образованием одного и того же промежуточного соединения. На основании исследований образцов методом ТПВ H_2 и расчетов количества поглощенного водорода был сделан вывод, что триоксид урана UO_3 и октаоксид триурана U_3O_8 восстанавливаются до диоксида урана через промежуточное соединение U_4O_9 . Повышение температуры прокаливания оксида U_3O_8 не приводит к изменению фазового состава, как было показано методом РФА, однако кривые ТПВ сдвигаются в область более высоких температур, что связано с увеличением размера частиц оксида урана в результате спекания.

Образцы, приготовленные различными методами, различаются размерами частиц и морфологией (рис. 3) [129]. Образец, полученный осаждением и прокаленный при температуре 500–600 °С (см. рис. 3, а), состоит из мелкодисперсных кристаллитов в виде пластинок толщиной 0.1–0.2 мкм и длиной до 1 мкм. С увеличением температуры прокаливания в процессе спекания

размер частиц возрастает, а при 1000 °С образуются более крупные кристаллы размером от 1 до 5 мкм (см. рис. 3, в). Пористая структура также изменяется, размер пор между частицами увеличивается от 100 нм при 500 °С до десятка микрометров при 1000 °С. При термическом разложении образуются более крупные кристаллы оксидов по сравнению с методом осаждения. На снимке образца оксида урана, полученного термическим разложением соли, уже при 600 °С наблюдаются крупные агрегаты размером до 2 мкм, состоящие из набора пластинок, ориентированных в различных направлениях (см. рис. 3, г). При повышении температуры прокаливания до 800 °С наблюдается расплавление пластинок в агрегатах, срастание агрегатов между собой и образование вторичных пор размером 1 мкм. Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С приводит к спеканию пор и укрупнению кристаллов оксида урана до 5–7 мкм (см. рис. 3, е). Спекание пор сопровождается снижением текстурных параметров оксидов урана в обеих сериях, но удельная поверхность образцов, полученных методом осаждения, выше по сравнению с методом термического разложения.

Проведенные исследования свойств массивных оксидов урана позволяют применять полученные результаты для регулирования фазового состава, удельной поверхности и морфологии образцов условиями синтеза.

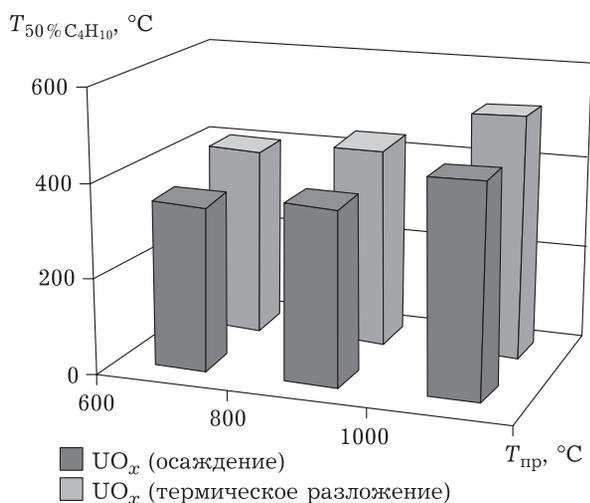


Рис. 4. Диаграмма температур 50 %-й конверсии бутана на UO_x -катализаторах, полученных методами осаждения и термического разложения и прокаленных при 600, 800, 1000 °C.

Оксиды урана, полученные методом осаждения и термического разложения, были исследованы в реакции глубокого окисления бутана [125, 130]. Сравнение температур 50 %-й конверсии бутана на двух сериях образцов показывает, что оксиды урана, полученные методом осаждения, более активны, чем оксиды урана, полученные термическим разложением нитрата уранила (рис. 4). Степень превращения бутана на катализаторах обеих серий снижается с увеличением температуры прокаливания образцов. Эти данные, как и в случае реакции ТПВ водородом, демонстрируют прямую зависимость активности от удельной поверхности полученных оксидов.

НАНЕСЕННЫЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ УРАНОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Оксиды урана, нанесенные на различные носители, характеризуются, как правило, более развитыми текстурными параметрами по сравнению с массивными оксидами и представляют большой интерес для катализа. Уникальность таких материалов заключается во взаимном влиянии оксидов урана и носителя, что проявляется в изменении свойств каждого компонента нанесенной системы. Так, в работах Leduox с соавторами было показано, что соединения урана при правильной пропитке могут значительно улучшать дисперсность носителя из оксида алюминия [131] и более чем вдвое увеличивать удельную поверхность SiC [132]. Kumar и др. использовали в своих работах гидротермальный метод синтеза 1–6 мас. % U на MCM-48 [113].

Внедрение групп уранила из растворов уксусно-кислой соли в структуру MCM-48 привело к увеличению параметра решетки, степени структурирования и размера пор носителя.

Свойства катализаторов часто зависят от условий синтеза. В работах [133, 134] мы исследовали 5 мас. % U/Al_2O_3 катализаторы, приготовленные тремя способами: 1) методом пропитки сферического $\gamma-Al_2O_3$ по влагоемкости; 2) методом твердофазного синтеза из порошков $\gamma-Al_2O_3$ (тот же, что и в способе 1) и UO_3 , полученного методом осаждения из водных растворов нитрата уранила [125, 130] с последующим прокаливанием твердофазных образцов при 500–1000 °C в течении 4 ч; 3) методом смешения предварительно прокаленных при тех же температурах порошков носителя и оксидов урана.

В работе показано, что свойства катализаторов зависят от способа приготовления и обусловлены различной степенью взаимодействия активного компонента и носителя. В пропиточном катализаторе взаимное влияние соединений урана и оксида алюминия значительно и выражено тем, что на дифракционной картине образцов, прокаленных до 1000 °C, не проявляются фазы оксидов урана (табл. 2), в то время как в сериях твердофазных и смешанных катализаторов фазы оксидов урана наблюдаются при всех температурах прокаливания образцов – от 500 до 1000 °C. В пропиточной серии образцов, прокаленных при 1000 °C, фаза взаимодействия разрушается с образованием высокодисперсных оксидов урана. При увеличении температуры и длительности прокаливания размер частиц оксидов урана и степень кристалличности повышаются.

Количество наблюдаемой фазы U_3O_8 , рассчитанной методом РФА по калибровочным графикам механических смесей, в образцах разных катализаторов, прокаленных при 1000 °C, различно и составляет в пропиточном, твердофазном и смешанном образцах 20, 30 и 100 % от фактически введенного количества соответственно. Этот факт объясняется тем, что в твердофазном катализаторе взаимное влияние оксидов урана и алюминия выражено в значительно меньшей степени, чем в пропиточном, а в смешанном образце взаимодействия оксидов урана и оксидов алюминия не происходит. Фазовое состояние носителя в образцах твердофазного и смешанного катализатора (1000 °C) характеризуется смесью низкотемпературных форм ($\gamma + \delta$)- Al_2O_3 , в то время как в пропиточном катализаторе определяется высокотемпературная форма $\theta-Al_2O_3$.

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства катализаторов 5 % U-Al₂O₃, приготовленных методами пропитки, твердофазного синтеза и смешением

Катализаторы	$T_{пр}$, °C	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Фазовый состав	Цвет
Пропиточный	500	160	Дифракционная картина чистой фазы γ -Al ₂ O ₃ с параметром решетки $a = 7.920 \text{ \AA}$	Желто-оранжевый
	600	167	Дифракционная картина чистой фазы γ -Al ₂ O ₃ с параметром решетки $a = 7.920 \text{ \AA}$	Желто-оранжевый
	900	78	Смесь δ -Al ₂ O ₃ и γ -Al ₂ O ₃	Желто-коричневый
	1000	40	θ -Al ₂ O ₃ ; наиболее вероятно, α -U ₃ O ₈ , но не исключено присутствие α -UO _{3.01} или α -UO _{2.92}	Серо-бежевый
	1000, 18 ч	32	θ -Al ₂ O ₃ ; следы α -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 400 \AA	Серо-зеленый
Твердофазный	1100	33	θ -Al ₂ O ₃ ; следы α -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 400 \AA , возможно присутствие α -UO _{3.01} или α -UO _{2.92}	Серо-зеленый
	500	156	γ -Al ₂ O ₃ ; β -UO ₃ с частицами более 400 \AA	Желтый
	600	140	γ -Al ₂ O ₃ ; следы β -UO ₃ с частицами более 400 \AA ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 400 \AA	Зеленый
	900	95	$(\delta + \gamma)$ -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 400 \AA	Серый
Смешанный	1000	70	$(\delta + \gamma)$ -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 400 \AA	Светло-серый
	500	156	γ -Al ₂ O ₃ ; β -UO ₃ с частицами более 400 \AA	Желтый
	600	163	γ -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 500 \AA	Зеленый
	900	104	$(\delta + \gamma)$ -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 500 \AA	Темно-серый
1000	75	$(\delta + \gamma)$ -Al ₂ O ₃ ; α -U ₃ O ₈ с частицами более 500 \AA	Светло-серый	

Это означает, что взаимодействие оксида урана с носителем способствует полиморфным превращениям низкотемпературной формы оксида алюминия в высокотемпературную θ -модификацию.

Фаза взаимодействия оксидов урана и алюминия образуется, вероятно, по типу твердых растворов с ограничением по количеству растворенной фазы. Так, при увеличении концентрации оксидов урана до 15 % в пропиточных катализаторах оксиды урана, не вошедшие в кристаллическую решетку оксида алюминия, формируются в виде отдельной фазы уже при 800 °C.

Генезис фазового состава катализатора при термической обработке зависит и от предшественников – солей урана. В качестве предшественников были использованы нитрат UO₂(NO₃)₂, ацетат UO₂(OOCCH₃)₂ и оксалат UO₂C₂O₄ уранила [135]. Установлено, что катализаторы, полученные с использованием нитратных и ацетат-

ных солей, характеризуются аналогичным фазовым составом при одинаковых температурах прокаливания (табл. 3).

На дифракционных картинах этих катализаторов рефлексы, относящиеся к фазам оксидов урана, проявляются только после прокаливания образцов при 1000 °C. В отличие от них в катализаторах, полученных из оксалата уранила, фаза UO₃ проявляется уже при 500 °C.

Влияние оксидов урана на состояние носителя – оксида алюминия – обнаружено при исследовании пропиточных образцов методом ПЭМВР [133]. Исследования показали, что на поверхности 5 % U/Al₂O₃, прокаленного при 600 °C, образуется сверхдисперсное состояние ионов урана с агломерированием на поверхности кристаллитов γ -Al₂O₃ (рис. 5, а), после повышения температуры прокаливания до 1000 °C наблюдается упорядочение сверди-

ТАБЛИЦА 3

Зависимость фазового состава нанесенных катализаторов 5 % U/Al₂O₃ от природы предшественников оксидов урана при различных температурах прокаливания

T _{пр} , °C	Фазовый состав		
	Предшественники		
	Нитрат уранила	Оксалат уранила	Ацетат уранила
100	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; (C ₂ O ₂) ₃ U · 3H ₂ O	γ-Al ₂ O ₃
300	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; высокодисперсная фаза, в виде галло в области углов 29–33°	γ-Al ₂ O ₃
500	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; α-UO _{3.01}	γ-Al ₂ O ₃
600	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; α-U ₃ O ₈	γ-Al ₂ O ₃
800	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; δ-Al ₂ O ₃ (следы); α-U ₃ O ₈	δ-Al ₂ O ₃ (следы); γ-Al ₂ O ₃
900	δ-Al ₂ O ₃ ; γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; δ-Al ₂ O ₃ ; α-U ₃ O ₈	δ-Al ₂ O ₃ ; γ-Al ₂ O ₃
1000	θ-Al ₂ O ₃ ; α-U ₃ O ₈ , α-UO _{3.01} или α-UO _{2.92}	θ-Al ₂ O ₃ ; α-Al ₂ O ₃ (следы); α-U ₃ O ₈	θ-Al ₂ O ₃ ; α-Al ₂ O ₃ (следы); α-U ₃ O ₈

сперсных ионов урана на поверхности носителя (см. рис. 5, б). Наличие частиц урана на поверхности кристаллитов носителя подтверждено методом EDX-анализа (спектры не приводятся). Исследование ПЭМВ выявило также необычное поведение носителей γ- и θ-Al₂O₃, содержащих поверхностные ионы урана. Радиационно-термическое воздействие пучка электронов высокой интенсивности изменяет морфологию частиц носителя, вызывая диффузный массоперенос материала. В частицах оксида алюминия образуются полые области (показаны белыми стрелками на рис. 5, а, б). При этом в приповерхностных слоях носителя появляются сферические образования оксида алюминия размером до 5 нм (показаны белыми овалами на рис. 5, а).

На рис. 6 представлены снимки ПЭМ, полученные при съемке камерой процесса перераспределения материала носителя под воздействием электронного пучка на образце 5 % U/Al₂O₃ (а – снимок в начале съемки, б – че-

рез 8 с съемки), и показано образование сферических образований в приповерхностных слоях носителя (отмечено белыми стрелками). Высокая энергия электронного пучка также вызывает фазовое превращение оксида алюминия в означенных сферических образованиях, поскольку исследование показывает наличие в них δ-Al₂O₃ или θ-Al₂O₃, в отличие от остальной поверхности частицы, представленной γ-Al₂O₃ (см. рис. 6).

Аналогичное явление было обнаружено и для образца, прокаленного при 1000 °C (см. рис. 5, б), за исключением того, что одна и та же высокотемпературная модификация θ-Al₂O₃ наблюдалась на исходной поверхности частиц и на образовавшихся выпуклостях. Такие изменения не выявлены при исследовании чистого Al₂O₃ без урана, хотя электронный пучок имел такую же интенсивность. В данной работе не исследовано подробно наблюдаемое явление; однако очевидно, что усиленная перегруппировка материала носителя, инициируемая электронным пучком, обусловлена в первую очередь присут-

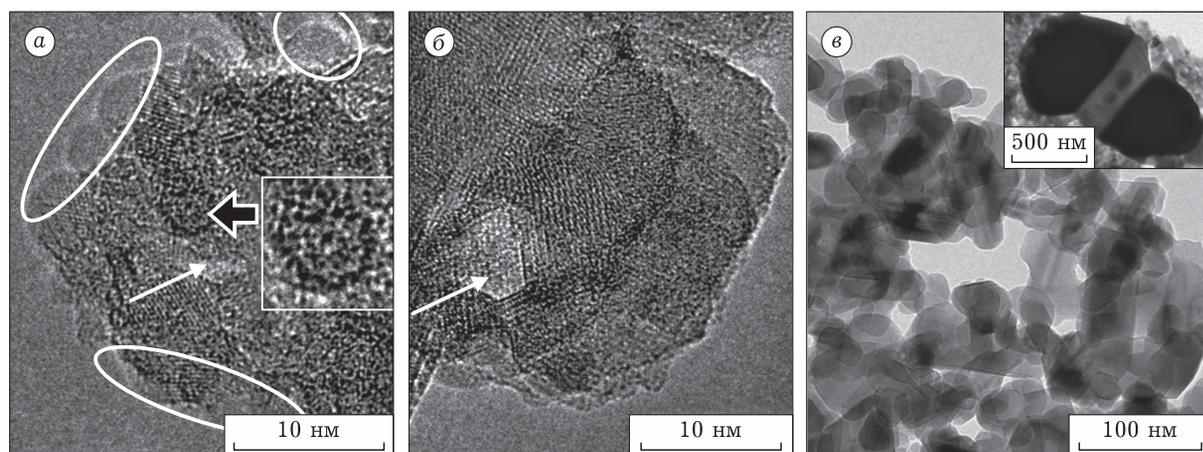


Рис. 5. ПЭМ-снимки 5 % U/Al₂O₃ катализатора, прокаленного при 600 (а), 1000 (б) и 1100 °C (в).

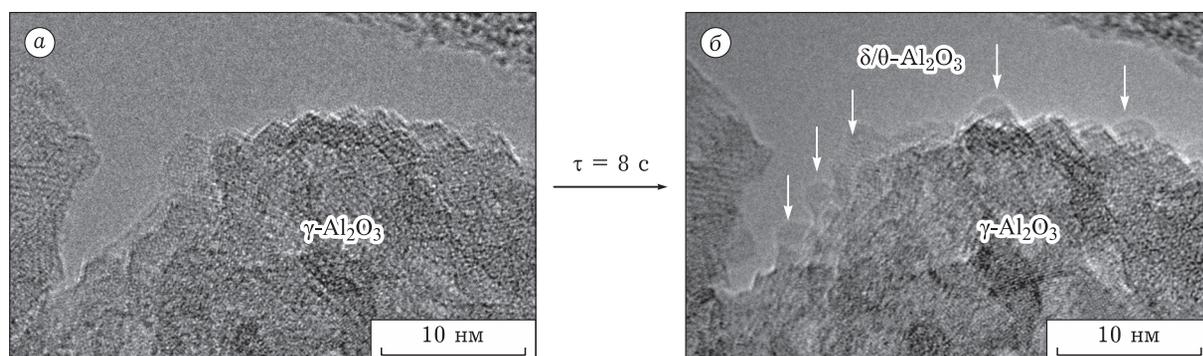


Рис. 6. ПЭМ-снимки 5 % U/Al_2O_3 катализатора, прокаленного при 600 °С. Перегруппировка материала носителя под воздействием электронного пучка: а – в начале съемки, б – через 8 с съемки.

ствием ионов U в кристаллической решетке оксида алюминия. Не исключено, что ионы U проникают в решетку, заполняя вакантные катионные позиции в $\gamma-Al_2O_3$ или замещая ионы алюминия в $\theta-Al_2O_3$, что дестабилизирует кристаллическую решетку оксида алюминия и увеличивает диффузионный массоперенос. Следует отметить, что такие изменения в морфологии носителя могут лежать в основе наблюдаемого методом РФА эффекта снижения температуры полиморфных фазовых переходов оксида алюминия в пропиточных катализаторах. При следующей температуре прокаливания образцов – 1100 °С, по данным ПЭМ, носитель содержит не только частицы $\theta-Al_2O_3$, но и сферические частицы $\alpha-Al_2O_3$ размером 50–100 нм (не показаны на рисунке). Полые области также образуются в кристаллитах $\theta-Al_2O_3$, подвергнутых воздействию электронного пучка. Оксид урана присутствует в этом образце в виде частиц $\alpha-U_3O_8$ размером от 100 нм (см. рис. 5, в) до сращенных агрегатов размером 2–3 мкм (см. рис. 5, в на врезке). Таким образом, прокаливание при 1100 °С приводит к резкому переходу U из ионного состояния на $\theta-Al_2O_3$ в состояние макрокристаллических оксидных фаз с преобладанием вида $\alpha-U_3O_8$ (см. табл. 2).

Представляет интерес поведение катализаторов U/Al_2O_3 в реакции ТПВ H_2 . Катализаторы, приготовленные методами твердофазного синтеза и смешения, восстанавливаются водородом предсказуемо. С повышением температуры прокаливания пики восстановления сдвигаются в область высоких температур. Для пропиточных катализаторов наблюдается аномальное поведение. Чем выше температура прокаливания образцов, тем легче они восстанавливаются, т. е. появляются более реакционноспособные формы состояния активного компонента. РФЭС-иссле-

дования свидетельствуют о резком росте поверхностной концентрации урана, происходящем при повышении температуры прокаливания до 1000 °С, что в основном связано с диспергированием оксида урана.

Эффект термоактивации 5 % U/Al_2O_3 катализаторов, синтезированных методом пропитки, в экспериментах ТПВ H_2 проявился и в их активности в реакциях глубокого окисления углеводородов. Активность нанесенных оксидов урана на Al_2O_3 в реакциях окисления бутана и метана определяется совокупностью параметров, включая удельную поверхность, состояние активного компонента и носителя, дисперсность оксидов урана. В серии пропиточных образцов наблюдается повышение активности с ростом температуры прокаливания. Среди исследованных образцов наиболее активен катализатор, прокаленный при 1000 °С, вследствие образования высокоактивного высокодисперсного состояния оксидов урана на поверхности носителя, установленного методами РФА, ПЭМ и РФЭС. Дальнейшее повышение температуры и увеличение длительности прокаливания, способствующие укрупнению частиц активного компонента и снижению удельной поверхности катализаторов, закономерно приводят и к снижению их активности. Химическая природа предшественников также оказывает влияние на активность UO_x , нанесенных на оксид алюминия. При испытании катализаторов, полученных из нитрата, ацетата и оксалата уранила и прокаленных при 1000 °С, наиболее активным в реакции глубокого окисления бутана был нитратный, а наименее активным – оксалатный образец [135]. В основе этой зависимости также лежат особенности фазообразования нанесенных катализаторов (см. табл. 3) и дисперсность образующейся фазы $\alpha-U_3O_8$.

НАНЕСЕННЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ
 UO_x-MeO_x/Al_2O_3 (Me: Ni, Co, Mn, Cr)
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ.
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Работы британских ученых G. J. Hutchings и S. Taylor в середине и конце 1990-х годов стали прорывными и показали перспективность оксидов урана в реакции низкотемпературного каталитического окисления легколетучих органических соединений (ЛОС), в том числе и хлорорганических соединений [136–148]. Катализаторы характеризуются не только высокими показателями активности, но и термической стабильностью, устойчивостью к отравляющему воздействию галогенов, сернистых соединений и паров воды. Введение модифицирующих добавок оксидов переходных металлов (Co, Cu, Cr и др.) повышало активность нанесенных урановых катализаторов, при этом селективность по CO_2 увеличивалась практически до 100 %.

Нами была проведена серия работ по разработке двухкомпонентных катализаторов, содержащих в качестве одного компонента оксид переходного металла и в качестве второго – оксид урана, для различных каталитических процессов. В [149, 150] было проведено модифицирование нанесенных на оксид алюминия оксидов урана оксидом никеля методом последовательной пропитки оксида алюминия водным раствором нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и после прокаливании при 500 и 1000 °С – раствором нитрата никеля. Катализаторы прокаливали при 850 °С на воздухе. Содержание урана в готовых катализаторах варьировалось от 0 до 30 мас. %, содержание никеля – 10 мас. %. Фазовый состав катализаторов Ni-U/ Al_2O_3 не отличался от образцов индивидуальных оксидов урана, нанесенных на оксид алюминия (см. табл. 2, пропиточные катализаторы). В образцах, содержащих малое количество оксидов урана (<5 мас. %), фаза $\alpha-U_3O_8$ не наблюдалась. Фазу $\alpha-U_3O_8$ удалось обнаружить только при увеличении содержания урана в образце более 15 мас. %. Несмотря на достаточно большое содержание Ni в катализаторах (10 мас. %), фазы оксида NiO и металлического Ni не были обнаружены, поскольку высокая температура прокаливании катализатора (850 °С) способствует вхождению Ni в состав твердых растворов на основе структуры $\gamma-Al_2O_3$. Удельная поверхность катализаторов зависела от количества введенных компонентов в носитель и условий приготовления. С повышением температуры прокаливании про-

межуточных образцов U/ Al_2O_3 и увеличением концентрации оксидов урана удельная поверхность предсказуемо снижалась.

Катализаторы Ni-U/ Al_2O_3 были исследованы в реакциях парового и углекислотного риформинга метана, в реакции парциального окисления метана. При исследовании активности образцов не было выявлено зависимости каталитических параметров (конверсии метана, выхода продуктов реакции) от удельной поверхности. В реакции парового риформинга метана наличие урана в Ni-катализаторе способствовало увеличению каталитической активности, причем активность тем выше, чем больше урана содержал катализатор. На образце, содержащем 30 мас. % U, активность увеличивалась с ростом температуры реакции, достигая максимального значения при 850 °С (степень превращения CH_4 – 77 %). Катализаторы, прокаленные при 1000 °С после стадии нанесения урана, до нанесения никеля, имели более высокую активность по сравнению с катализаторами, полученными из образцов U/ Al_2O_3 , прокаленных при 500 °С (степень превращения CH_4 – 47 % при 850 °С). Эффект термической активации катализаторов в реакции парового риформинга метана, как и в реакциях глубокого окисления углеводородов, связан с высокой дисперсностью оксидов урана в образцах U/ Al_2O_3 , прокаленных при 1000 °С.

Основной проблемой при разработке катализаторов процесса углекислотной конверсии метана является дезактивация катализаторов в результате коксообразования. Исследования катализаторов Ni-U/ Al_2O_3 в реакции углекислотного риформинга метана при условиях: $C_{CH_4} = 20$ об. %, $C_{CO_2} = 20$ об. %, объемная скорость – 45 000 ч⁻¹, показали, что добавление урана в состав Ni-содержащего катализатора существенно уменьшает количество кокса, образующегося в результате реакции, при примерно одинаковом выходе водорода (табл. 4). Выход углерода, наблюдаемый при 850 °С, уменьшается от 14 % для катализатора, не содержащего добавок урана, до 0 % для катализатора, в состав которого входит 30 мас. % урана. Таким образом, модифицирование катализатора Ni/ Al_2O_3 добавками урана подавляет побочный процесс образования кокса и тем самым может существенно увеличить срок службы катализатора.

В реакции парциального окисления метана также установлено промотирующее действие добавок оксидов урана. Введение урана в состав традиционных катализаторов парциально-

ТАБЛИЦА 4

Показатели активности образцов катализаторов (выход H_2 , CO и углерода) в реакции углекислотного риформинга метана

Катализатор	Выход, %	Температура проведения реакции, °C	
		800	850
Ni/Al ₂ O ₃	H ₂	18	22
	CO	18	17
	углерода	14	14
Ni-5 % U(1000)/Al ₂ O ₃	H ₂	11	17
	CO	12	16
	углерода	5	7
Ni-15 % U(1000)/Al ₂ O ₃	H ₂	5	17
	CO	10	23
	углерода	0	1.5
Ni-30 % U(1000)/Al ₂ O ₃	H ₂	8	22
	CO	13	26
	углерода	0	0.4

го окисления на основе никеля позволяет увеличить выход водорода (рис. 7), который на урансодержащих катализаторах достигает 68 % по сравнению с 40 % для аналога промышленного катализатора Ni/Al₂O₃, при одних и тех же условиях испытаний (800 °C, объемная скорость 50 000 ч⁻¹, состав реакционной смеси 20 об. % CH₄ + 10 об. % O₂ + Ar). Активность катализаторов Ni-U/Al₂O₃ в реакции парциального окисления метана увеличивается с ростом температуры от 550 до 800 °C независимо от содержания урана (0–30 мас. %). Выше 800 °C наблюдается небольшое снижение активности катализаторов. Длительные испытания катализаторов Ni-U/Al₂O₃ при 800 °C показали их стабильность, обусловленную устойчивостью катализаторов к коксованию [135].

Промышленные выбросы углеводородов и хлорсодержащих органических молекул в окружающую среду всегда были в центре внимания. Как известно, хлорсодержащие загрязнители устойчивы и разрушаются при температуре выше 1000 °C, этот процесс ведет к образованию высокотоксичных побочных продуктов – диоксинов и дибензофуранов. Каталитическое сжигание при низких температурах более эффективно окисляет загрязнители без образования побочных продуктов. Известно, что промышленные катализаторы на основе благородных металлов быстро дезактивируются в таких процессах [151]. Hutchings в своих работах [139–141] показал, что ураноксидные катализаторы не дезактивируются при окислении углеводородов, в том числе хлорсодержащих.

Процесс окисления хлорбензола (см. уравнение реакции) на урансодержащих катализаторах был исследован нами в работах [152–155].



Вначале мы исследовали окисление хлорбензола и трихлорэтилена воздухом на однокомпонентных катализаторах 5 % U/Al₂O₃ и 15 % U/Al₂O₃ [152]. Реакцию проводили при температуре 200–550 °C, объемных скоростях 10 000–70 000 ч⁻¹ и концентрации хлорбензола до 11 г/м³ на лабораторной установке (рис. 8). Показано, что катализаторы 5 % U/Al₂O₃ и 15 % U/Al₂O₃ могут эффективно окислять хлорированные летучие органические соединения при температуре 450–500 °C. Селективность по от-

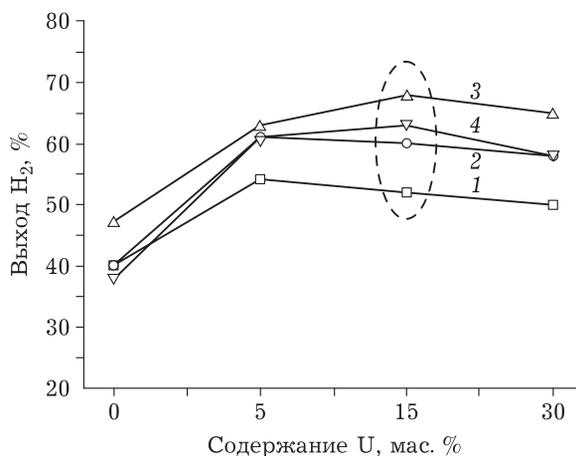


Рис. 7. Зависимость выхода водорода в реакции парциального окисления метана от содержания урана в катализаторе 10Ni-U/Al₂O₃ при температурах, °C: 700 (1), 750 (2), 800 (3) и 850 (4).

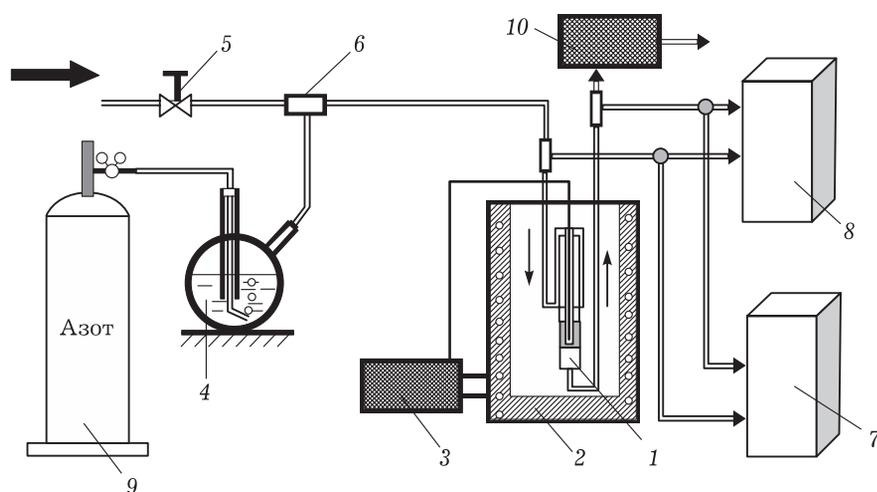


Рис. 8. Схема лабораторной установки окисления хлорорганических соединений: 1 - каталитический реактор; 2 - шахтная печь; 3 - блок управления температурой; 4 - сатуратор; 5 - регулируемый кран; 6 - смеситель; 7, 8 - хроматографы; 9 - баллон азотом; 10 - аэрозольный фильтр.

ношению к CO_2 составляла 98–100 %. Образование молекулярного хлора, фосгена и других токсичных хлорсодержащих соединений в продуктах реакции не наблюдалось.

Затем был исследован процесс окисления хлорбензола на двухкомпонентных каталитических системах [152–155]. Катализаторы 7 мол. % U–7 мол. % Me (где Me - Cu, Cr, Mn, Co) на гранулах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали методом последовательной пропитки носителя растворами гексагидрата нитрата уранила и после сушки при 100 °C растворами азотнокислых солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Катализаторы сравнения: 7 мол. % Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7 мол. % Cr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7 мол. % Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7 мол. % Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не содержащие оксиды урана, синтезировали также методом пропитки гранул оксида алюминия растворами азотнокислых солей соответствующих металлов. Все катализаторы были прокалены при 600 °C.

Добавление оксидов урана к оксидам переходных металлов привело к значительному повышению активности в окислении хлорбензола по сравнению с однокомпонентными катализаторами на основе только оксидов переходных металлов. Промотирующий эффект от введения оксидов урана к оксидам переходных металлов был обусловлен формированием фазы взаимодействия в форме уранатов соответствующих металлов, которые оказались намного активнее простых оксидов. Двухкомпонентные катализаторы Cr-U и Mn-U, содержащие фазы урана-

тов $\text{Cr}_2\text{U}_2\text{O}_9/\text{UCrO}_4$ и $\alpha\text{-MnU}_3\text{O}_{10}/\beta\text{-MnU}_3\text{O}_{10}$, оказались даже активнее промышленного катализатора на основе шпинели $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ИК-12-72) с разницей на 100 °C по $T_{50\%}$. Селективность урановых катализаторов по CO_2 была 100 % при 450–500 °C.

Данные ИК-спектроскопии по адсорбции хлорбензола (рис. 9) на катализаторах показывают, что окисление хлорбензола на урансодержащих катализаторах (см. рис. 9, а) начинается при температуре 200 °C (полоса 1638 см^{-1} , которая отнесена к колебаниям молекулярной воды, и широкие полосы при 1400 и 1520 см^{-1} , соответствующие колебаниям поверхностных карбонатных групп, образующихся при окислении хлорбензола), что на 100 °C ниже, чем на катализаторах, не содержащих урановый компонент (см. рис. 9, б).

Исследованные двухкомпонентные урансодержащие катализаторы можно расположить в ряд в порядке возрастания активности: $\text{Cu-U}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co-U}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Mn-U}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr-U}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Очень незначительное снижение конверсии хлорбензола (на 4–5 %) наблюдалось при работе катализаторов при 500 °C в течение 40 ч. После длительных испытаний поглощение хлора катализаторами составило менее 0.2 % от общего количества хлора, поступающего в реакцию [152].

Таким образом, можно утверждать, что двухкомпонентные катализаторы 7 мол. % U–7 мол. % Me, показавшие высокую активность и стабильность в реакции окисления хлорбензола, могут

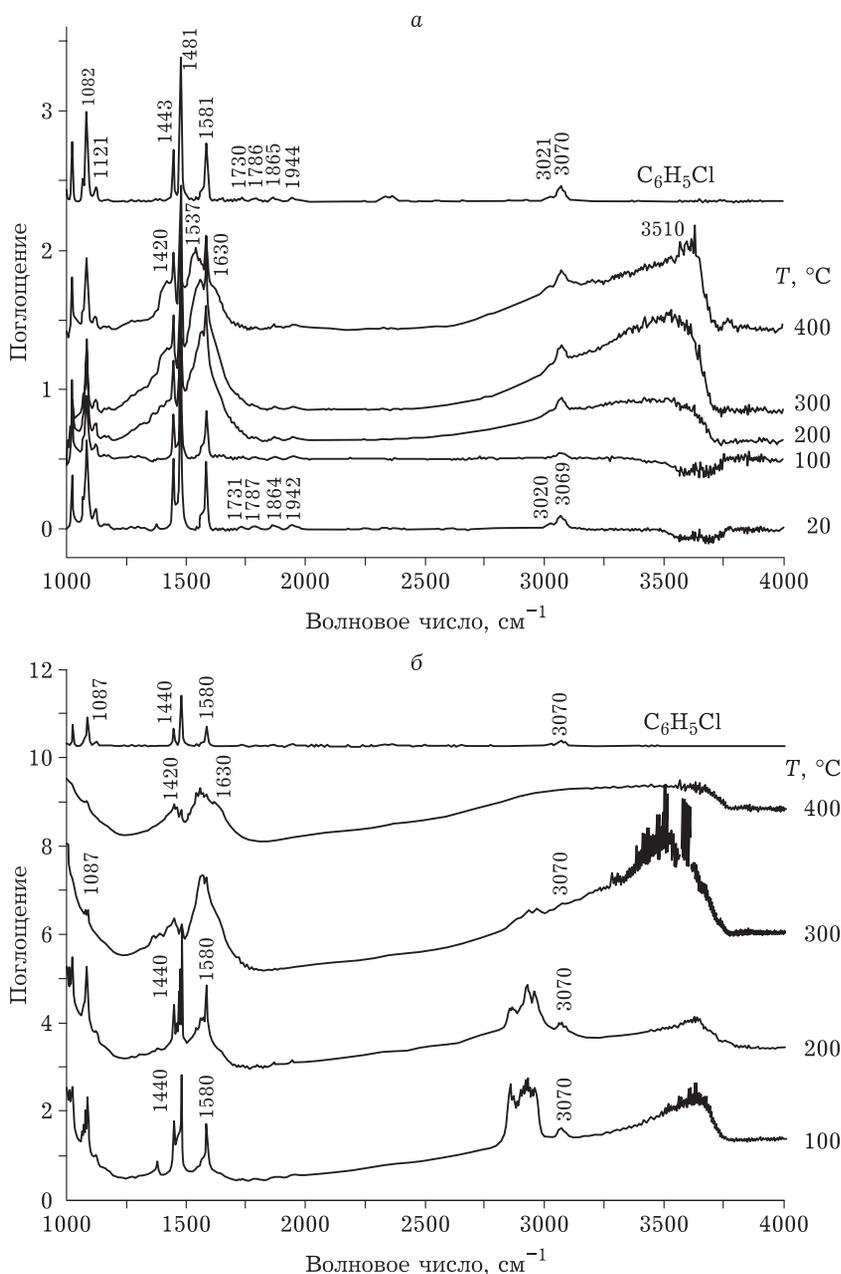


Рис. 9. ИК-спектры поглощения хлорбензола на катализаторах 7 мол. % U–7 мол. % Mn/ $\gamma-Al_2O_3$ (а) и 7 мол. % Mn/ $\gamma-Al_2O_3$ (б).

быть перспективными системами для очистки газовых выбросов от хлорированных летучих органических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре рассмотрены публикации, касающиеся исследований кислородных соединений урана в качестве катализаторов. Анализ литературы показал, что урансодержащие катализаторы перспективны во всех областях ка-

тализа, включая процессы охраны окружающей среды, органический синтез, фотокатализ, электрокатализ, процессы получения водорода и ценных химических соединений. Урановые катализаторы характеризуются высокой стабильностью и устойчивостью к отравляющему воздействию каталитических ядов, что позволяет их использовать в процессах, сопровождающихся выделением хлора, серы, паров воды и т. д. Уникальность ураноксидных систем обусловлена наличием в системе U–O множества полиморфных модификаций, нескольких степеней окисле-

ния и существованием целого ряда соединений переменного состава, стабильных и метастабильных фаз. Благодаря сравнительно большому ионному радиусу, кинетической лабильности координационных и окислительных состояний уран способствует активации маленьких молекул (например, CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CH_4 , HCl и NH_3), что обусловило использование урансодержащих катализаторов во многих промышленных процессах, таких как процесс Габера–Боша для получения аммиака из азота, процесс Дикона для получения хлора, аммоксидирование пропилена и др. Тенденцией исследований последних лет стало использование металлоорганических комплексов урана, в которых органические лиганды обеспечивают высокую дисперсность активных центров и превосходные показатели в различных каталитических реакциях.

В обзоре подробно рассмотрены работы по использованию обедненного оксида урана для приготовления катализаторов, проведенные в ИК СО РАН в лаборатории экологического катализа при сотрудничестве с Сибирским химическим комбинатом (Северск), НГПИИ “ВНИПИЭТ” (Новосибирск), Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Екатеринбург). В работах систематично исследованы методы получения массивных и нанесенных оксидов урана, показаны перспективы по использованию урановых соединений в качестве катализаторов в процессах глубокого окисления углеводородов, парциального окисления метана, парового и углекислотного риформинга метана, окисления хлорированных летучих органических соединений.

Следует отметить, что вся работа, проводимая в ИК СО РАН, была организована в соответствии с требованиями “Основных санитарных правил обеспечения радиационной безопасности” (ОСПОРБ-99/2010) с учетом всех вопросов токсичности [156], радиационной безопасности [157, 158] и правил учета и контроля ядерных материалов [159]. При этом предельно допустимые концентрации (ПДК) U-238 определяются только его химической токсичностью и составляют 0.075 мг/м^3 в воздухе рабочей зоны и 15 мг/л в виде растворимых соединений [156]. Согласно нормам ПДК, соединения таких металлов, как Ni, Cu, Zn, более токсичны, чем U, и ПДК этих металлов в 1.5 раза ниже. Распространенное предубеждение об опасности соединений обедненного урана сильно преувеличено, а с учетом безукоснительного выполнения правил ОСПОРБ работа с соединениями обеднен-

ного урана ничем не отличается от работы с другими химическими реагентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта МНТЦ № 2799 “Разработка технологии производства новых эффективных катализаторов на основе сырья из оксидов обедненного урана”, интеграционного проекта между СО РАН и УрО РАН № 7.

Авторы выражают искреннюю благодарность за поиск патентной и научной литературы сотруднику ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово) Н. Н. Налимовой; за совместные исследования сотрудникам ИК СО РАН (Новосибирск) С. В. Лазаревой, В. В. Кузнецову, А. А. Гавриловой, М. А. Керженцеву; сотрудникам НГПИИ “ВНИПИЭТ” (Новосибирск) Ю. В. Островскому, Г. М. Заборцеву; сотруднику ИВЭ УрО РАН (Екатеринбург) В. К. Афоничкину; сотрудникам СХК (Северск) В. А. Матюхе, В. Г. Балахонову, В. В. Лазарчуку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Актиноиды / под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
- 2 А. Никитин, О. Муратов, К. Вахрушева. Обедненный гексафторид урана. Современная ситуация, вопросы безопасного обращения и перспективы / под ред. Е. Веревкиной. Изд. ЭПЦ “Беллона”, АНО содействия охране окружающей среды “Экспертно-правовой центр “Экоправо”, 2020. 53 с.
- 3 Муратов О. Э. Проблемы обращения с обедненным гексафторидом урана (обзор) // Теор. и приклад. экология. 2020. № 4. С. 13–21.
- 4 Bleise A., Danesi P. R., Burkart W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview // J. Env. Rad. 2003. Vol. 64, No. 2–3. P. 93–112.
- 5 Бекман И. Н. Уран: Уч. пособие. М.: МГУ, 2009. 300 с.
- 6 Betti M. Civil use of depleted uranium // J. Env. Rad. 2003. Vol. 64, No. 2–3. P. 113–119.
- 7 US Pat. No. 5723100, 1998.
- 8 US Pat. No. 5901338, 1999.
- 9 US Pat. No. 5918106, 1999.
- 10 US Pat. No. 4963294, 1989.
- 11 US Pat. No. 4830841, 1989.
- 12 US Pat. No. 4397824, 1983.
- 13 US Pat. No. 3765844, 1973.
- 14 Eur Pat. No. 0148707, 1985.
- 15 US Pat. No. 3978194, 1976.
- 16 РФ Пат. № 2603359, 2016.
- 17 РФ Пат. № 2599528, 2016.
- 18 РФ Пат. № 2626854, 2017.
- 19 РФ Пат. № 2625979, 2017.
- 20 РФ Пат. № 2614712, 2017.
- 21 Afonichkin V. K., Khrustova L. G., Komarov V. E. Consecutive recovery of uranium oxides from uranyl-containing molten alkali metal sulfate electrolytes // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58, No. 4. P. 456–462.
- 22 Afonichkin V. K., Khrustova L. G., Komarov V. E. Continuous recovery of uranium oxides by electrolysis of M_2MoO_4 - $\text{M}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - UO_2MoO_4 melts (M = Li, Na, K, Cs) // Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86, No. 2. P. 133–140.
- 23 Магомедбеков Э. П., Чижевская С. В., Жуков А. В., Поленов Г. Д., Клименко О. М. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью

- механоактивированного кварца // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 1 (211). С. 49–50.
- 24 Magomedbekov E. P., Chizhevskaya S. V., Klimenko O. M., Davydov A. V., Zhukov A. V., Chekmarev A. M., Sarychev G. A. Depleted uranium hexafluoride – technogenic raw material for obtaining high-purity inorganic fluorides // *At. Energy*. 2012. Vol. 111, No. 4. P. 282–287.
- 25 Polenov G. D., Chizhevskaya S. V., Zhukov A. V., Magomedbekov E. P. Solid-phase conversion of depleted uranium tetrafluoride into oxides using mechanoactivated quartz with the addition of sodium fluoride // *At. Energy*. 2017. Vol. 122, No. 5. P. 346–352.
- 26 Collier N., Harrison M., Brogden M., Hanson B. Release of uranium from candidate wasteforms // *Miner. Mag.* 2012. Vol. 76, No. 8. P. 2939–2948.
- 27 Baranska J. A., Sadowski Z. Bioleaching of uranium minerals and biosynthesis of UO_2 nanoparticles // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49. P. 71–79.
- 28 Asta M. P., Beller H. R., O'Day P. A. Anaerobic dissolution rates of U(IV)-oxide by abiotic and nitrate-dependent bacterial pathways // *Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 54, No. 13. P. 8010–8021.
- 29 Atia B. M., Gado M. A., Cheira M. F. Kinetics of uranium and iron dissolution by sulfuric acid from Abu Zeneima ferruginous siltstone, Southwestern Sinai, Egypt // *Euro-Mediterr J. Environ. Integr.* 2018. Vol. 3. Article No. 39.
- 30 Kenzhaliev B. K., Surkova T. Y., Berkinbayeva A. N., Dossymbayeva Z. D., Chukmanova M. T. To the question of recovery of uranium from raw materials // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan – Series of Geology and Technical Sciences*. 2019. Vol. 1, No. 433. P. 112–119.
- 31 Kenzhaliyev B. K., Rkova T. Y. S., Berkinbayeva A. N. To the question of the intensification of the processes of uranium extraction from refractory raw materials // *Metalurgija*. 2019. Vol. 58, No. 1–2. P. 75–78.
- 32 Майоров А. А., Браверман И. Б. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 57.
- 33 Химия актиноидов / Под. ред. Катц Дж., Сиборг Г., Морсс Л. М.: Мир, 1999. Т. 1. 525 с.
- 34 US Pat. No. 4581344, 1986.
- 35 US Pat. No. 4227993, 1980.
- 36 US Pat. No. 4487851, 1984.
- 37 US Pat. No. 4663305, 1987.
- 38 US Pat. No. 4755536, 1988.
- 39 US Pat. No. 5756419, 1998.
- 40 US Pat. No. 5130114, 1992.
- 41 US Pat. No. 3929624, 1975.
- 42 US Pat. No. 4402868, 1983.
- 43 US Pat. No. 4487850, 1984.
- 44 US Pat. No. 5808143, 1998.
- 45 US Pat. No. 4375425, 1983.
- 46 US Pat. No. 4018712, 1977.
- 47 GB Pat. No. 1240633, 1971.
- 48 DE Pat. No. 19807079, 1999.
- 49 DE Pat. No. 19746210, 1999.
- 50 DE Pat. No. 19753817, 1999.
- 51 DE Pat. No. 19751046, 1999.
- 52 Kaltsoyannis N. Recent developments in computational actinide chemistry // *Chem. Soc. Rev.* 2003. Vol. 32, No. 1. P. 9–16.
- 53 Leduc J., Frank M., Jürgensen L., Graf D., Raauf A., Mathur S. Chemistry of Actinide Centers in Heterogeneous Catalytic Transformations of Small Molecules // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, No. 6. P. 4719–4741.
- 54 Lu J. B., Ma X. L., Wang J. Q., Jiang Y. F., Li Y., Hu H. S., Xiao H., Li J. The *df-d* dative bonding in a uranium–cobalt heterobimetallic complex for efficient nitrogen fixation // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, No. 11. P. 7433–7439.
- 55 Fox A., Bart S., Meyer K., Cummins C. C. Towards uranium catalysts // *Nature*. 2008. Vol. 455. P. 341–349.
- 56 DE Pat. No. 229126, 1909.
- 57 Cloke G. F. N., Hitchcock P. B. Reversible binding and reduction of dinitrogen by a uranium(III) pentalene complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, No. 32. P. 9352–9353.
- 58 Odom A. L., Arnold P. L., Cummins C. C. Heterodinuclear uranium/molybdenum dinitrogen complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, No. 23. P. 5836–5837.
- 59 Mansell S. M., Kaltsoyannis N., Arnold P. L. Small molecule activation by uranium tris(aryloxides): Experimental and computational studies of binding of N_2 , coupling of CO, and deoxygenation insertion of CO_2 under ambient conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, No. 23. P. 9036–9051.
- 60 Evans W. J., Kozimor S. A., Ziller J. W. A monometallic f element complex of dinitrogen: $(C_5Me_5)_3U(\eta^1-N_2)$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 47. P. 14264–14265.
- 61 Roussel P., Scott P. Complex of dinitrogen with trivalent uranium // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, No. 5. P. 1070–1071.
- 62 Falcone M., Chatelain L., Scopelliti R., Živković I., Mazzanti M. Nitrogen reduction and functionalization by a multi-metallic uranium nitride complex // *Nature*. 2017. Vol. 547. P. 332–335.
- 63 Liu H., Ghatak T., Eisen M. S. Organoactinides in catalytic transformations: Scope, mechanisms and Quo Vadis // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 11278–11297.
- 64 Monsigny L., Thuery P., Berthet J. C., Cantat T. Breaking C–O bonds with uranium: Uranyl complexes as selective catalysts in the hydrosilylation of aldehydes // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, No. 10. P. 9025–9033.
- 65 Mansell S. M., Bonnet F., Visseaux M., Arnold P. L. Uranium(IV) amido-borohydrides as highly active diene polymerisation catalysts // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, No. 25. P. 9033–9039.
- 66 Fang J., Walshe A., Maron L., Baker R. J. Ring-opening polymerization of epoxides catalyzed by uranyl complexes: An experimental and theoretical study of the reaction mechanism // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, No. 16. P. 9132–9140.
- 67 US Pat. No. 3983054, 1976.
- 68 US Pat. No. 4487850, 1984.
- 69 Eur Pat. No. 0121032, 1984.
- 70 US Pat. No. 5808143, 1998.
- 71 Eur Pat. No. 0072962, 2000.
- 72 US Pat. No. 6916763, 2004.
- 73 US Pat. No. 20100202959, 2010.
- 74 US Pat. No. 20110180419, 2011.
- 75 Amrute A. P., Krumeich F., Mondelli C., Perez-Ramirez J. Depleted uranium catalysts for chlorine production // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4, No. 5. P. 2209–2217.
- 76 Krumeich F., Amrute A. P., Mondelli C., Perez-Ramirez J. Structural Changes of a U_3O_8/ZrO_2 catalyst during HCl oxidation a HAADF-STEM study // *ZAAC*. 2014. Vol. 640, No. 5. P. 768–773.
- 77 Andrea T., Barnea E., Eisen M. S. Organoactinides promote the Tishchenko reaction: The myth of inactive actinide-alkoxo complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, No. 8. P. 2454–2455.
- 78 Wobser S. D., Marks T. J. Organothorium-catalyzed hydroalkoxylation/cyclization of alkynyl alcohols. Scope, mechanism, and ancillary ligand effects // *Organometallics*. 2012. Vol. 32, No. 9. P. 2517–2528.
- 79 Batrice R. J., Kefalidis C. E., Maron L., Eisen M. S. Actinide-catalyzed intermolecular addition of alcohols to carbodiimides // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, No. 7. P. 2114–2117.

- 80 Baker R. J., Walshe A. New reactivity of the uranyl ion: Ring opening polymerisation of epoxides // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, No. 7. P. 985–987.
- 81 Walshe A., Fang J., Maron L., Baker R. J. New mechanism for the ring-opening polymerization of lactones? Uranyl aryloxide-induced intermolecular catalysis // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, No. 15. P. 9077–9086.
- 82 Enthaler S. Straightforward uranium-catalyzed dehydration of primary amides to nitriles // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17, No. 34. P. 9316–9319.
- 83 Filippov T. N., Kovalevskiy N. S., Solovyeva M. I., Chetyrin I. A., Prosvirin I. P., Lyulyukin M. N., Selishchev D. S., Kozlov D. V. In situ XPS data for the uranyl-modified oxides under visible light // *Data in Brief.* 2018. Vol. 19. P. 2053–2060.
- 84 Filippov T. N., Svintsitskiy D. A., Chetyrin I. A., Prosvirin I. P., Selishchev D. S., Kozlov D. V. Photocatalytic and photochemical processes on the surface of uranyl-modified oxides: An in situ XPS study // *Appl. Catal. A. General.* 2018. Vol. 558. P. 81–90.
- 85 Liu Y., Becker B., Burdine B., Sigmon G. E., Burns P. C. Photocatalytic decomposition of Rhodamine B on uranium-doped mesoporous titanium dioxide // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, No. 34. P. 21273–21280.
- 86 Liang L.-L., Hu Y.-Q., Zhao J.-S. Two uranium coordination polymers constructed by a polycarboxylic acid: Structural variation, photoluminescent and photocatalysis properties // *J. Solid State Chem.* 2020. Vol. 282. P. 121085.
- 87 Tong X., Wang S., Zuo J., Ge Y., Gao Q., Liu S., Ding J., Liu F., Luo J., Xiong J. Two 2D uranyl coordination complexes showing effective photocatalytic degradation of Rhodamine B and mechanism study // *Chin. Chem. Lett.* 2021. Vol. 32, No. 2. P. 604–608.
- 88 Jennifer S. J., Jana A. K. Influence of pyrazine/piperazine based guest molecules in the crystal structures of uranyl thiophene dicarboxylate coordination polymers: structural diversities and photocatalytic activities for the degradation of organic dye // *Cryst. Growth. Des.* 2017. Vol. 17, No. 10. P. 5318–5329.
- 89 Yue Z., Lin J., Silver M. A., Han L., Li X., Zhou J., Guo X., Bao H., Huang Y.-Y., Wang J.-Q. Anionic uranyl oxyfluorides as a bifunctional platform for highly selective ion-exchange and photocatalytic degradation of organic dyes // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, No. 42. P. 14908–14916.
- 90 Ren Y.-N., Xu W., Si Z.-X., Zhou L.-X., Zheng Y.-Q. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics under visible light using uranyl isophthalate coordination polymers // *Polyhedron.* 2018. Vol. 152. P. 195–201.
- 91 Ren Y.-N., Xu W., Zhou L.-X., Zheng Y.-Q. Two new uranyl complexes as visible light driven photocatalysts for degradation of tetracycline // *Polyhedron.* 2018. Vol. 139. P. 63–72.
- 92 Azam M., Kumar U., Olowoyo J. O., Al-Resayes S. I., Trzesowska-Kruszynska A., Kruszynski R., Islam M. S., Khan M. R., Adil S. F., Siddiqui M. R., Al-Harhi F. A., Alinzi A. K., Wabaidur S. M., Siddiqui M. R., Shaik M. R., Jain S. L., Farkhondehaldand M. A., Hernandez S. Dinuclear uranium(VI) salen coordination compound: An efficient visible-light-active catalyst for selective reduction of CO₂ to methanol // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 17243–17251.
- 93 Branco J. B., Ferreira A. C., Leal J. P. Light hydrocarbons production over bimetallic calcium-actinide oxide catalysts using N₂O as oxidant // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. Vol. 390. P. 45–51.
- 94 Branco J. B., Ferreira A. C., do Rego A. M. B., Ferraria A. M., Almeida-Gaschet T. Conversion of methane over bimetallic copper and nickel actinide oxides (Th, U) using nitrous oxide as oxidant // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, No. 12. P. 2482–2489.
- 95 Majumder I., Chatterjee S., Fischer R. C., Neogi S. K., Mautner F. A., Chattopadhyay T. Syntheses of U₃O₈ nanoparticles form four different uranyl complexes: Their catalytic performance for various alcohol oxidations // *Inorganica Chim. Acta.* 2017. Vol. 462. P. 112–122.
- 96 Ding L., Zhang Z. Y., Li Y. Synthesis and catalytic property of urania-palladium-graphene nanohybrids // *Sci. China Mater.* 2017. Vol. 60, No. 5. P. 399–406.
- 97 Ritter S. Uranium doubles up as a catalyst // *Chem. Eng. News.* 2017. Vol. 95, No. 49. P. 11–11.
- 98 Robinson J. R., Carroll P. J., Walsh P. J., Schelter E. J. Uranium(IV) BINOLate heterobimetallics: Synthesis and reactivity in an asymmetric diels-alder reaction // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, No. 5. P. 1493–1499.
- 99 Naeimi H., Nazifi Z. S. Uranyl Schiff base complexes as new heterogeneous catalysts for halogen exchange reactions between alkyl halides and elemental halogens // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64, No. 8. P. 1814–1818.
- 100 Zhan X., Li P., Krzyaniak M., Knapp J., Wasielewski M. R., Farha O. K. Stabilization of photocatalytically active uranyl species in a uranyl-organic framework for heterogeneous alkane fluorination driven by visible light // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, No. 23. P. 16795–16798.
- 101 Sofer Z., Jankovský O., Simek P., Klimová K., Machová A., Pumera M. Uranium- and thorium-doped graphene for efficient oxygen and hydrogen peroxide reduction // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8. P. 7106–7114.
- 102 Gao D. L., Zhang Z. Y., Ding L., Yang J., Li Y. Preparation and electrocatalytic properties of triuranium octoxide supported on reduced graphene oxide // *Nano Res.* 2015. Vol. 8, No. 7. P. 546–553.
- 103 Guin S. K., Ambollikar A. S., Kamat J. V. Reduced graphene oxide: Is it a promising catalyst for the electrochemistry of [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻/[UO₂(CO₃)₃]⁵⁻? // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 174. P. 1002–1008.
- 104 Ding L., Leduc J., Fischer T., Mathur S., Li Y. Gelation of uranyl ions and gel-derived uranium oxide nanoparticles for gas sensing // *Nanoscale Adv.* 2020. Vol. 2, No. 6. P. 2478–2484.
- 105 Erickson K. A., Kiplinger J. L. Catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane by highly active thorium and uranium metallocene complexes // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, No. 7. P. 4276–4280.
- 106 Gordeeva L. G., Aristov Yu. I., Moroz E. M., Rudina N. A., Zaikovskii V. I., Tanashev Yu. Yu., Parmon V. N. Preparation and study of porous uranium oxides as supports for new catalysts of stream reforming of methane // *J. Nucl. Mater.* 1995. Vol. 218, No. 2. P. 202–209.
- 107 Aristov Yu. I., Tanashev Yu. Yu., Prokopiev S. I., Gordeeva L. G., Parmon V. N. ICAR Process (immediate catalytic accumulation of ionizing radiation energy) as a new promising approach to the development of cheminuclear power plants // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1993. Vol. 18, No. 1. P. 45–62.
- 108 Dong Y. Y., Liao W. P., Suo Z. H. Uranium oxide-supported gold catalyst for water-gas shift reaction // *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 137. P. 164–169.
- 109 Patil N. S., Uphade B. S., McCulloh D. G., Bhargava S. K., Choudhary V. R. Styrene epoxidation over gold supported on different transition metal oxides prepared by homogeneous deposition-precipitation // *Catal. Commun.* 2004. Vol. 5, No. 11. P. 681–685.
- 110 Choudhary V., Jha R., Jana P. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen over uranium oxide supported nano-gold catalyst for the production of chlorine-free benzaldehyde // *Green Chem.* 2007. Vol. 9, No. 3. P. 267–272.

- 111 Исмагилов З. Р., Кунцевич С. В. Катализаторы, содержащие соединения обедненного урана // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009. Т. 17, № 5. С. 445–469.
- 112 Ismagilov Z. R., Lazareva S. V. Synthesis and characterization of uranium-containing catalysts // *Catal. Rev.* 2013. Vol. 55, No. 2. P. 135–209.
- 113 Kumar N., Vamankar Y. R., Pillai K. T., Mukerje S. K., Vaidya V. N., Venugopal V. Effect of feed solution composition and heat treatment conditions on the morphology of uranium oxide microspheres prepared by sol-gel process // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 359, No. 1–2. P. 80–92.
- 114 Brykala M., Deptula A., Rogowski M., Lada W., Olczak T., Wawszczak D., Smolinski T., Wojtowicz P., Modolo G. Synthesis of microspheres of triuranium octaoxide by simultaneous water and nitrate extraction from ascorbate-uranium sols // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. Vol. 299. P. 651–655.
- 115 Wang Q., Li G.-D., Xu S., Li J.-X., Chen J.-S. Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18, No. 10. P. 1146–1152.
- 116 Wang L., Zhao R., Wang C.-Z., Yuan L.-Y., Gu Z.-J., Xiao C.-L., Wang S.-A., Wang X.-W., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Template-free synthesis and mechanistic study of porous three-dimensional hierarchical uranium-containing and uranium oxide microspheres // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, No. 39. P. 12655–12662.
- 117 Zhao R., Wang L., Gu Z.-J., Yuan L.-Y., Xiao C.-L., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. A facile additive-free method for tunable fabrication of UO_2 and U_3O_8 nanoparticles in aqueous solution // *CrystrEngComm*. 2014. Vol. 16, No. 13. P. 2645–2651.
- 118 Hasan S., Ghosh T. K. Synthesis of silica-coated uranium oxide nanoparticles by surfactant-templated sol-gel process for use as catalysts // *Nuclear Technology*. 2013. Vol. 181, No. 2. P. 371–379.
- 119 Beirakhov A. G., Rotov A. V., Efimov N. N., Il'in E. G., Gekhman A. E. Thermal stability and products of decomposition of hydroxylamine uranyl complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. P. 185–189.
- 120 Wang Y. M., Chen Q. D., Shen X. H. One-step synthesis of hollow UO_2 nanospheres via radiolytic reduction of ammonium uranyl tricarbonate // *Chin. Chem. Lett.* 2017. Vol. 28, No. 2. P. 197–200.
- 121 Kundrat V., Patak A., Pinkas J. Preparation of ultrafine fibrous uranium dioxide by electrospinning // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 528. P. 151877.
- 122 Ball M. C., Birkett C. R. G., Brown D. S., Jaycock M. J. The thermal decomposition of ammonium diuranate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36, No. 7. P. 1527–1529.
- 123 Громов Б. В. Введение в химическую технологию урана. Учеб. для вузов. М.: Атомиздат, 1978. С. 115–118.
- 124 Afonichkin V. K., Khrustova L. G., Komarov V. E., Ismagilov Z. R., Kuznetsov V. V., Shikina N. V., Kuntsevich S. V., Rogov V. A. Synthesis of monophasic 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 // International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (Proceedings), Novosibirsk, Russia, July 4–8, 2007. P. 162–163.
- 125 Ismagilov Z. R., Lazareva S. V., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Ostrovsky Y. V., Rudina N. A., Rogov V. A., Ushakov V. A. Preparation and characterization of bulk uranium oxides for catalysis // *Mendeleev Commun.* 2011. Vol. 21. P. 209–211.
- 126 Allen G. C., Crofts J. A. Infrared spectroscopy of the uranium/oxygen system // *J. Nucl. Mater.* 1976. Vol. 62, No. 2–3. P. 273–281.
- 127 Kumar D., Bera S., Tripathi A. K., Dey G. K., Gupta N. M. Uranium oxide nanoparticles dispersed inside the mesopores of MCM-48: Synthesis and characterization // *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. Vol. 66, No. 2–3. P. 157–167.
- 128 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель. 7-е изд., испр. Л.: Химия, 1974. 200 с.
- 129 Shikina N. V., Kuntsevich S. V., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R. New uranium oxide catalysts for VOC control // Abstracts of the Tenth International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, Bulgaria, 2008. P. 28.
- 130 Kuntsevich S. V., Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Ushakov V. A., Rudina N. A., Rogov V. A., Kuznetsov V. V., Lazarchuk V. V., Balakhonov V. G., Matyukha V. A., Drobyaz A. I., Khlytin A. L. Preparation and studies of bulk uranium oxide catalysts // Abstracts of the III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (Proceedings), Vol. 2, Novosibirsk, Russia, July 4–8, 2007. P. 270–271.
- 131 Agastini G., Leoux M. J., Hilaire L., Maire G. / Preparation of Catalysts IV. Vol. 31. G. Poncelet, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 569.
- 132 Leoux M. J., Hantzer S., Pham Huu C., Guille J., Desaneaux M.-P. New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance // *J. Catal.* 1988. Vol. 114, No. 1. P. 176–185.
- 133 Ismagilov Z. R., Kuntsevich S. V., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Ushakov V. A., Rogov V. A., Boronin A. I., Zaikovskiy V. I. Characterization of alumina-supported uranium oxide catalysts in methane oxidation // *Catal. Today*. 2010. Vol. 157, No. 1–4. P. 217–222.
- 134 Shikina N. V., Ismagilov Z. R., Kuntsevich S. V., Rogov V. A., Ushakov V. A., Boronin A. I., Zaikovskii V. I., Rudina N. A., Kuznetsov V. V., Lazarchuk V. V., Balakhonov V. G., Matyukha V. A., Drobyaz A. I., Khlytin A. L. Study of an influence of preparation conditions of alumina supported uranium oxide catalysts on their catalytic and physico-chemical properties // Abstracts of the III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (Proceedings), Vol. 2, Novosibirsk, Russia, July 4–8, 2007. P. 89–90.
- 135 Лазарева С. В. Синтез и исследование ураноксидных катализаторов: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Томск, 2011. 22 с.
- 136 Hutchings G. J., Taylor S. H., Hudson I. D. A new class of uranium oxide based catalysts for the oxidative destruction of benzene and butane volatile organic compounds // Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation. Prepr. ACS Div. Petr. Chem. 1996. Vol. 41. P. 106–109.
- 137 Hutchings G. J., Heneghan C. S., Hudson I. D., Taylor S. H. A new class of uranium oxide based catalysts for the oxidative destruction of benzene and butane volatile organic compounds / Heterogeneous hydrocarbon oxidation. B. K. Warren, S. T. Oyama (Eds.) // ACS Symp. Ser. 1996. Vol. 638. P. 58–75.
- 138 Hutchings G. J., Heneghan C. S., Hudson I. D., Taylor S. H. Uranium-oxide-based catalysts for the destruction of chloro-organic compounds // *Nature*. 1996. Vol. 384. P. 341–343.
- 139 Hutchings G. J., Heneghan C. S., Taylor S. H., Hudson I. D. The catalytic combustion of volatile chloro-organic compounds using uranium oxide catalysts // Prepr. ACS. Symposium on Catalytic Combustion. Div. Petr. Chem. 1997. Vol. 42, No. 1. P. 142–145.
- 140 Hudson I. D., Heneghan C. S., Hutchings G. J., Taylor S. H. A new class of uranium oxide based catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds in the

- vapour phase // 90th Ann. Meeting Air Waste Management Assoc. (Proceedings), Toronto, Canada, June, 1997. P. 1–12.
- 141 Hutchings G. J., Taylor S. H., Hudson I. D. Designing heterogeneous oxidation catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. Vol. 121. P. 85–92.
- 142 Hutchings G. J., Taylor S. H. Designing oxidation catalysts // *Catal. Today.* 1999. Vol. 49, No. 1–3. P. 105–113.
- 143 Heneghan C. S., Hutchings G. J., O'Leary S. R., Taylor S. H., Boyd V. J., Hudson I. D. A temporal analysis of products study of the mechanism of VOC catalytic oxidation using uranium oxide catalysts // *Catal. Today.* 1999. Vol. 54, No. 1. P. 3–12.
- 144 Taylor S. H., Heneghan C. S., Hutchings G. J., Hudson I. D. The activity and mechanism of uranium oxide catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds // *Catal. Today.* 2000. Vol. 59, No. 3–4. P. 249–259.
- 145 Taylor S. H., O'Leary S. R. A study of uranium oxide based catalysts for the oxidative destruction of short chain alkanes // *Appl. Catal. B. Environmental.* 2000. Vol. 25, No. 2–3. P. 137–149.
- 146 Taylor S. H., Harris R. H., Hutchings G. J., Hudson I. The activity, mechanism and water as a promoter of uranium oxide catalysts for destruction of volatile organic compounds / *Interfacial Applications of Environmental Engineering*, Marcel Dekker, New York. Vol. 108. 2002. P. 215–230.
- 147 Harris R. H., Boyd V. J., Hutchings G. J., Taylor S. H. Water as a promoter of the complete oxidation of volatile organic compounds over uranium oxide catalysts // *Catal. Lett.* 2002. Vol. 78, No. 1–4. P. 369–372.
- 148 Taylor S. H., Hutchings G. J., Palacio M.-L., Lee D. F. The partial oxidation of propane to formaldehyde using uranium mixed oxide catalysts // *Catal. Today.* 2003. Vol. 81, No. 2. P. 171–178.
- 149 Ismagilov Z. R., Kuntsevich S. V., Kuznetsov V. V., Shikina N. V., Kerzhentsev M. A., Rogov V. A., Ushakov V. A. Characterization of new catalysts based on uranium oxides // *Kinet Catal.* 2007. Vol. 48, No. 4. P. 511–520.
- 150 РФ Пат. № 2350386, 2007.
- 151 Green M. L. H., Lago R. M. Total oxidation of chlorinated hydrocarbons by copper and chlorine based catalysts // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. No. 3. P. 365–366.
- 152 Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Kuntsevich S. V., Ostrovsky Yu. V., Zabortsev G. M., Lazarchuk V. V., Balakhonov V. G., Matyuha V. A., Drobnyaz A. I., Khlytin A. L. Uranium oxide catalysts for deep oxidation of chlorinated organic compounds // Abstracts of the III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application”. Vol. 2. Novosibirsk, Russia, 2007. P. 274–275.
- 153 Lazareva S., Ismagilov Z., Kuznetsov V., Shikina N., Kerzhentsev M. Uranium oxide catalysts: environmental applications for treatment of chlorinated organic waste from nuclear industry // *Environ. Technol.* 2019. Vol. 40, No. 14. P. 1881–1889.
- 154 Shikina N. V., Ismagilov Z. R., Kuntsevich S. V., Rogov V. A., Ushakov V. A., Boronin A. I., Zaikovskii V. I., Kuznetsov V. V. Preparation and catalytic activity of nanosized uranium oxides supported on alumina // *Proceedings of EuropaCat-VIII: “From Theory to Industrial Practice”*. Turku/Abo, Finland, 2007. P2-107.
- 155 Кунцевич С. В., Шикина Н. В., Кузнецов В. В., Исмагилов З. Р., Островский Ю. В., Заборцев Г. М. Новые ураноксидные катализаторы для очистки выбросов предприятий от летучих органических соединений, в том числе хлорсодержащих // *Тез. докл. Всерос. конф. с международным участием “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”*. Санкт-Петербург. 11–14 декабря 2007. С. 123.
- 156 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.687–98. Гигиенические нормативы. М.: Минздрав России, 1998. 254 с.
- 157 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) 2.6.1.2523–09. М.: Минздрав России, 2009.
- 158 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) СП 2.6.1.2612–10. М.: Минздрав России, 2010.
- 159 Основные правила учета и контроля ядерных материалов. Приказ Ростехнадзора, НП-030-12, от 17 апреля 2012, № 255.