

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $N_2O$ В ВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2020 г. С. А. Кулюхин\*, И. А. Румер, М. П. Горбачева, А. А. Бессонов

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4  
\*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Получена 05.03.2019, после доработки 28.06.2019, принята к публикации 29.06.2019

Исследовано каталитическое разложение  $N_2O$  в воздушном потоке при температуре от  $\sim 420$  К до  $\sim 755$  К в присутствии катализаторов на основе  $\gamma-Al_2O_3$ . Установлено, что степень разложения  $N_2O$  в присутствии катализаторов, содержащих Mg, Ni, Co и Fe, не превышает  $\sim 25\%$  при температуре композита  $\sim 735$  К и времени контакта газового потока с ним 5–6 с. Показано, что композит  $Al_2O_3-2RuO_2-400$  позволяет осуществить практически полное разложение  $N_2O$  в воздушном потоке при температуре 738–753 К и времени контакта 7–15 с.

**Ключевые слова:** закись азота, каталитическое разложение, система газоочистки радиохимических производств

**DOI:** 10.31857/S0033831120020057

Проблема обезвреживания  $N_2O$  актуальна и важна для радиохимических операций, таких как гидрометаллургическая переработка нитридного топлива [1, 2], денитрация кубовых остатков и кубового раствора, образующихся при упаривании высокоактивных отходов от переработки ОЯТ различных реакторов [3, 4]. В данных процессах образуются различные оксиды азота ( $N_2O$ , NO и  $NO_2$ ), от которых необходимо очистить газовую фазу [1, 4]. При этом установлено, что в процессах денитрации оксиды азота преимущественно находятся в виде  $N_2O$ , который не подлежит регенерации. Действительно, использование различных жидких ловушек позволяет практически количественно очистить газовый поток от NO и  $NO_2$  [5, 6]. В то же время  $N_2O$  (парниковый газ), который является несолеобразующим оксидом и практически не взаимодействует ни со щелочами, ни с кислотами, представляет главную проблему при локализации окислов азота [4].

При очистке газовых потоков от  $N_2O$  в радиохимических производствах преимуществом обла-

дают методы, основанные либо на высокотемпературном каталитическом разложении  $N_2O$ , либо на сорбции с использованием различных сорбционных материалов [7–10].

Использование адсорбционных методов не всегда эффективно, поскольку требует дальнейшей регенерации отработанных сорбентов.

Несмотря на то, что каталитические методы очистки газовых выбросов от  $N_2O$  являются предпочтительными, практически все катализаторы, независимо от состава, начинают эффективно разлагать  $N_2O$  только при температурах выше 773 К, в основном, в инертной среде с низким содержанием кислорода и паров воды [7–9].

Одним из неорганических материалов, часто используемым в качестве носителя для катализаторов, является  $\gamma-Al_2O_3$ . Возможность направленного регулирования пористой структуры при синтезе позволяет считать, что в настоящее время  $\gamma-Al_2O_3$  является наиболее подходящим материалом для создания эффективных катализаторов разложения  $N_2O$ . При этом наиболее активными

**Таблица 1.** Условия синтеза и обозначения композитов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих Cu, Ni и Fe

Металл	Условия синтеза	Обозначение
Cu(II)	2 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2Амк
	24 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-24Амк
Ni(II)	2 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-2Амк
	24 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-24Амк
Fe(III)	2 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-2Амк
	24 моль/л NH <sub>4</sub> OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-24Амк

в процессах каталитического разложения N<sub>2</sub>O являются благородные металлы (Pt, Rh, Ru, Au). Учитывая широкое использование в составе катализаторов *d*-элементов (Cu, Co, Ni, Fe, Mn и др.), представляло интерес исследовать эффективность различных композиционных материалов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для низкотемпературного разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке. Это и составило цель работы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов в качестве матриц был использован гранулированный  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами гранул 3.0–8.0 мм (ТУ-2163-004-81279372-11).

Водные нитраты Cu, Ni, Co и Fe, трихлорид рутения, а также все кислоты, щелочи и гидразин гидрат, используемые в работе, были марки х.ч.

Синтез прекурсоров композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M-nАмк (M = Cu, Ni, Fe; n = 2 или 24) проводили путем пропитки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7%-ными водными растворами нитратов соответствующих металлов с последующим высушиванием при 423 К на воздухе. Синтез композитов осуществляли путем обработки прекурсоров водными растворами 2 и 24 моль/л аммиака, выдерживанием в течение 2.5 и 24 ч соответственно и кондиционированием на воздухе в течение 5 или 10 ч в зависимости от температуры. Использование растворов 2 и 24 моль/л аммиака позволяло получать в составе прекурсоров различные по составу аммиачные комплексы *d*-элементов.

В табл. 1 приведены условия синтеза и обозначения композитов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих Cu, Ni и Fe.

В работе также исследовали другие материалы на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Fe-2Амк-ГГ, полученный в результате обработки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Fe-2Амк гидразингидратом с последующей высушиванием на воздухе при температуре 563 К.

(2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Cu-2Амк-1050, полученный в результате прокаливании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7Cu-2Амк на воздухе при температуре 1323 К в течение 5 ч.

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nNi<sup>0</sup> (n = 7 или 10), содержащий 7 или 10 мас% Ni<sup>0</sup>, полученный восстановлением Ni<sup>2+</sup> до металла в токе водорода при температуре 873 К. В качестве прекурсора использовали материал на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий рассчитанное количество Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

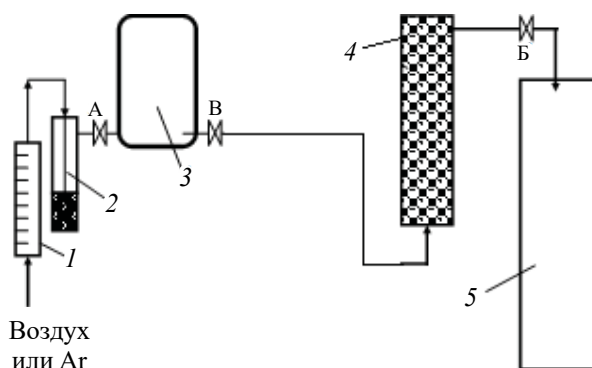
(4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-700 (M = Mg, Ni, Co, Fe), содержащий 10 мас% оксидов металлов, полученный путем прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий нитраты соответствующего металла.

(5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-1050 (M = Mg, Ni, Cu, Co), содержащий 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 1323 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий нитраты соответствующего металла.

(6) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-700 (M = Ni, Fe), содержащий по 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий нитраты соответствующих металлов.

(7) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10MgO-700 (M = Ni, Fe), содержащий по 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий нитраты соответствующих металлов.

(8) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nRuO<sub>2</sub> (n = 1 или 4), полученные в результате сорбции газообразного RuO<sub>4</sub> на матрице  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе отгонки Ru из азотнокисло-



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки для изучения разложения  $N_2O$  в воздушном потоке (1 – ротаметр, 2 – гидрозатвор с глицерином, 3 – реакционная камера с  $N_2O$ , 4 – реактор с исследуемым композитом, помещенный в шахтную печь, 5 – накопительная емкость для сбора газообразных продуктов реакций с участием  $N_2O$ ).

го раствора. Композиты содержали 1 или 4 мас%  $RuO_2$  и представляли собой круглые гранулы черного цвета.

(9)  $Al_2O_3-2RuO_2-400$  – композит на основе  $\gamma-Al_2O_3$ , содержащий 2 мас%  $RuO_2$ , полученный путем пропитки и термостатирования по следующей методике. В термостойкий стеклянный стакан емкостью 2.0 л помещали рассчитанное количество  $RuCl_3$  и добавляли определенное количество 1 моль/л  $HCl$  ( $V/m = 20$ ). Проводили растворение при постепенном подъеме температуры от комнатной (298–303 К) до 343–353 К. В первый момент при комнатной температуре раствор имел темно-зеленый-болотный цвет, и взятая навеска  $RuCl_3$  полностью не растворялась. При повышении температуры раствор начинал приобретать красно-коричневый цвет («иодный»), и вся навеска  $RuCl_3$  полностью растворялась с образованием раствора  $H_3RuCl_6$ . Конденсат, образующийся в верхней части стакана и на закрывающем его часовом стекле, имел рН 5–6, т.е. конденсат не содержал паров кислоты. После полного растворения  $RuCl_3$  в стакан добавляли при перемешивании рассчитанную навеску  $\gamma-Al_2O_3$ . Количество раствора  $H_3RuCl_6$ , необходимого для пропитки  $\gamma-Al_2O_3$ , составляло 25% от объема, занимаемого требуемой навеской чистого  $\gamma-Al_2O_3$ . Объем, занимаемый тре-

буемой навеской исходного  $\gamma-Al_2O_3$ , рассчитывали на основании данных о его насыпной массе. В паспорте на коммерческий  $\gamma-Al_2O_3$  указано, что насыпная масса  $\gamma-Al_2O_3$  составляет 0.78 г/см<sup>3</sup>. Количество  $RuCl_3$  рассчитывали на основании данных о требуемой концентрации импрегната ( $RuO_2$ ) в катализаторе. В результате весь раствор практически полностью впитывался в гранулы  $\gamma-Al_2O_3$ . Гранулы приобретали коричневый цвет. Со временем цвет гранул изменялся с коричневого на черный. Гранулы на 24 ч оставляли в контакте с небольшим количеством раствора, которое не впиталось в них, при периодическом перемешивании. Гранулы были окрашены более или менее равномерно. Через 24 ч гранулы с остатком раствора перегружали в кристаллизатор, который помещали в сушильный шкаф. Высушивание катализатора проводили в две стадии. Сначала прекурсор катализатора  $\gamma-Al_2O_3-H_3RuCl_6$  сушили при температуре 383 К на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем гранулы прокаливали на воздухе при температуре 673 К в течение 5 ч.

Все композиты на основе  $\gamma-Al_2O_3$  представляют собой сферические частицы правильной формы. Физические адсорбционные исследования синтезированных композитов и исходного  $\gamma-Al_2O_3$  проводили на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США) по методике, представленной в работе [11].

Для изучения процессов разложения  $N_2O$  с использованием синтезированных композитов была использована лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 1.

Установка состоит из ротаметра (1), гидрозатвора с глицерином (2), реакционной камеры с  $N_2O$  (3), реактора с исследуемым композитом, помещенным в шахтную печь (4), накопительной емкости для сбора газообразных продуктов реакций с участием  $N_2O$  (5).

Эксперимент проводили следующим образом. В предварительно вакуумированную реакционную камеру (3) объемом 125 см<sup>3</sup> вводили определенное количество  $N_2O$  и доводили воздухом давление внутри камеры до атмосферного. В реактор

**Таблица 2.** Некоторые физические адсорбционные характеристики исследованных композитных материалов и исходного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ эксп.	Материал	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм <sup>a</sup>
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	278.2	0.35	5.1
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	230.3	0.44	7.2
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК-1050	42.0	0.16	6.5
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-24АМК	263.2	0.33	3.6
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-2АМК	254.9	0.45	6.6
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-24АМК	204.4	0.27	4.0
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-2АМК	236.4	0.41	5.0
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-24АМК	199.8	0.27	3.6
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Ni <sup>0</sup>	238.3	0.44	3.3
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-700	176.6	0.37	3.3
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-1050	49.1	0.15	6.5
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	183.5	0.37	3.3
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CoO-1050	28.3	0.11	6.5
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4CuO-700	205.8	0.42	3.9
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Cu <sub>2</sub> O-1050	4.9	0.01	2.0
16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3NiO-700	177.7	0.38	3.3
17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3NiO-1050	62.2	0.21	5.6
18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10NiO-700	228.0	0.44	2.9
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -700	195.4	0.40	3.3
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10NiO-10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	195.0	0.38	3.3
21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10NiO-10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -10MgO-700	195.3	0.38	3.3
22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	198.3	0.40	3.2
23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -10MgO-700	200.0	0.39	3.3
22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2RuO <sub>x</sub> -400	204.5	0.27	2.0

<sup>a</sup> Приведено среднее значение размера пор.

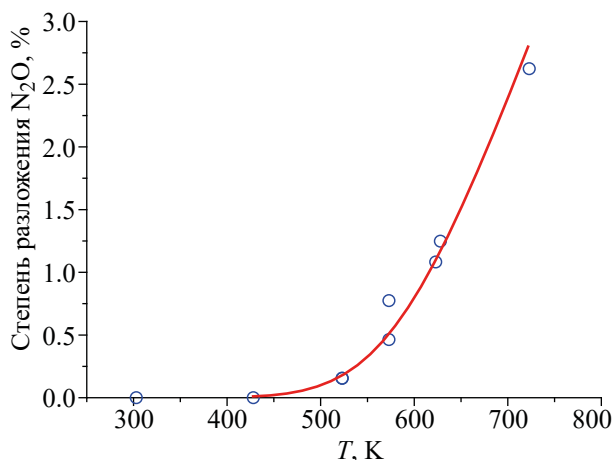
(4) помещали исследуемый материал и устанавливали его в шахтную печь. Подсоединяли реакционную камеру к гидрозатвору с глицерином (2) и к реактору с исследуемым материалом (4), а затем к накопительной емкости для сбора газообразных продуктов с участием N<sub>2</sub>O объемом 1400 см<sup>3</sup> (5). Накопительную емкость предварительно вакуумировали с помощью форвакуумного насоса. Включали нагрев шахтной печи и устанавливали требуемую температуру композита.

После монтажа всей лабораторной установки и нагрева композита на установке открывали все краны и начинали отбор N<sub>2</sub>O из реакционной камеры в накопительную емкость для сбора газообразных продуктов с участием N<sub>2</sub>O. Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК спектров. Газовые кюветы для ИК спектроскопии с окнами из KBr имели объем 125 см<sup>3</sup> и длину поглощающего слоя 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной

емкости после окончания эксперимента также проводили отбор проб газовой фазы в кюветы для ИК спектроскопии из газового пространства системы [реакционная камера с N<sub>2</sub>O (3), реактор с исследуемым композитом (4), соединительные шланги]. Перед измерением ИК спектров газовой фазы из накопительной емкости и системы проводили измерение фоновых ИК спектров используемых кювет.

Измерение ИК спектров проводили на спектрометре Spесord M80. Перед измерением ИК спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота. Количественную оценку содержания N<sub>2</sub>O проводили по градуировочным кривым для полос  $\nu = 2240$  и  $1300$  см<sup>-1</sup> [12, 13]. Точность измерения  $\pm 10\%$ .

Исходное количество N<sub>2</sub>O находилось в интервале от  $\sim 0.8$  до  $\sim 3.4$  ммоль/л. Скорость воздуха ( $\nu$ ) составляла 0.1–0.2 л/мин, время контакта газовой



**Рис. 2.** Температурная зависимость степени разложения  $N_2O$ .

фазы с материалом внутри реактора ( $\tau$ ) находилось в диапазоне от  $\sim 1.5$  до  $\sim 13.5$  с. Температура материала внутри реактора изменялась от  $\sim 423$  до  $\sim 743$  К. Точность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

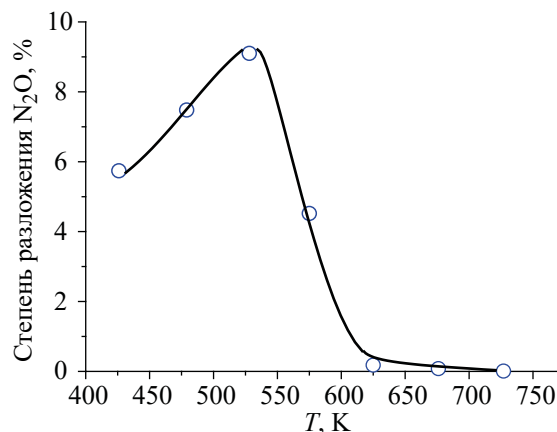
Термогравиметрический анализ композитов проводили с использованием дериватографа марки Q-1500 системы Paulik–Paulik–Erdey (МОМ, Будапешт, Венгрия). Образцы нагревали в Рт-тиглях в атмосфере воздуха со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены физические адсорбционные характеристики некоторых исследованных композитных материалов и исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как видно из табл. 2, синтезированные композиты, за исключением материалов, прокаленных при 1323 К, имеют хорошо развитую поверхность ( $170\text{--}260\text{ м}^2/\text{г}$ ) и относительно большой размер пор ( $2\text{--}7\text{ нм}$ ). В результате термической обработки материалов при 1323 К удельная поверхность композитных материалов снижается более чем в 5 раз. Исходя из данных табл. 2, можно предположить, что химическая обработка исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  незначительно влияет на физические адсорбционные свойства материалов. Основное изменение данных характеристик композитов происходит в процессе их высокотемпературной обработки.

Прежде, чем приступить к исследованиям каталитического разложения  $N_2O$ , мы провели предварительные исследования по его термическому раз-



**Рис. 3.** Зависимость степени разложения  $N_2O$  на композите  $Al_2O_3\text{--}7Cu\text{--}2\text{Амк}$  от температуры.

ложению в отсутствие композитов. В работе [14] отмечено, что в отсутствие катализатора термическое разложение при  $673\text{--}803$  К незначительно ( $0.22\text{--}0.23\%$ ). С другой стороны, в работе [15] отмечено, что при температуре выше  $773$  К происходит полное разложение  $N_2O$  на  $N_2$  и  $O_2$ . Поскольку цель нашей работы заключалась в создании материалов для разложения  $N_2O$  в газовых потоках при температурах не выше  $773$  К, нами предварительно было изучено термическое разложение  $N_2O$  в диапазоне температур от  $298$  до  $723$  К в динамических условиях.

На рис. 2 приведена зависимость степени разложения  $2.9\text{ ммоль/л } N_2O$  от температуры. Воздушный поток, содержащий  $N_2O$ , находился в зоне нагрева в течение  $5\text{--}6$  с.

Как видно из рис. 2, степень разложения  $N_2O$  при  $723$  К составляет  $\sim 2.75\%$ , что заметно отличается от данных, приведенных в работе [14]. При температуре  $523$ ,  $623$  и  $723$  К степень разложения  $N_2O$  составляет  $\sim 0.2$ ,  $\sim 1.3$  и  $\sim 2.75\%$  соответственно, т.е. при изменении температуры от  $523$  К до  $723$  К разлагается от  $0.004$  до  $0.054\text{ ммоль/л } N_2O$ . При  $423$  К термического разложения  $N_2O$  не происходит.

В табл. 3 приведены данные по разложению  $N_2O$  в процессе пропускания воздушного потока через слой различных композитов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нагретых до температуры от  $\sim 423$  до  $\sim 743$  К.

**Таблица 3.** Данные по разложению N<sub>2</sub>O в воздушном потоке в присутствии композитов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $v_{\text{газа}} = 0.1-0.2$  л/мин, содержание влаги в воздухе = 3–4 об.%,  $S_{\text{реактора}} = 2.85$  см<sup>2</sup>)<sup>а</sup>

№ эксп.	Композит	$T_{\text{комп}}, \text{K}$	$h, \text{cm}$	$\tau, \text{c}$	$m(\text{N}_2\text{O}), \text{mM}$		$\alpha, \%$
					исходная	конечная	
1 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	526	4.6	4.9	0.85	0.79	~7.1
2 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	426	4.9	6.7	3.04	2.86	~5.9
3 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	527	2.7	1.7	3.04	2.90	~4.6
4 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	528	4.8	8.0	3.21	2.92	~9.0
5 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	525	9.0	19.8	3.30	2.97	~10.0
6 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	625	4.8	6.2	3.21	3.20	~0.3
7 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК	727	4.9	7.2	3.08	3.08	< 0.01
8 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК-1050	527	7.4	6.4	3.13	3.07	~1.9
9 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-2АМК-1050	731	7.4	6.3	3.35	3.06	~8.7
10 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-24АМК	525	4.1	4.5	0.80	0.72	~10.0
11 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-24АМК	528	4.3	6.5	2.95	2.68	~9.2
12 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Cu-24АМК	726	4.5	5.8	3.35	3.17	~5.4
13 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-2АМК	526	4.8	7.2	3.21	3.16	~1.6
14 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-2АМК	733	4.8	6.5	2.99	2.98	~0.3
15 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-24АМК	526	4.4	6.2	3.04	2.86	~5.9
16 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni-24АМК	726	4.2	6.0	3.21	3.08	~4.0
17 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-2АМК	525	4.8	7.9	3.04	2.95	~3.0
18 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-2АМК	727	4.5	9.3	3.13	3.13	< 0.01
19 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-2АМК-ГГ	524	4.6	2.6	1.07	1.05	~1.9
20 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-24АМК	523	4.0	4.2	0.76	0.70	~7.9
21 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-24АМК	526	4.4	6.3	3.04	2.76	~9.2
22 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Fe-24АМК	728	4.5	6.9	3.17	2.83	~10.7
23 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni <sup>0</sup>	426	4.5	6.0	3.13	2.99	~4.5
24 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7Ni <sup>0</sup>	527	4.5	6.1	2.95	2.76	~6.4
25 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Ni <sup>0</sup>	527	4.5	4.6	0.89	0.84	~5.6
26 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Ni <sup>0</sup>	426	7.2	5.6	3.35	2.98	~11.0
27 <sup>б</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Ni <sup>0</sup>	526	7.2	7.2	3.26	2.73	~16.3
28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-700	528	5.8	3.4	1.61	1.61	~0.2
29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-700	628	5.7	4.4	1.61	1.61	~0.2
30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-700	723	5.3	3.5	1.38	1.15	~16.5
31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-1050	526	5.6	3.0	1.70	1.67	~1.5
32	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-1050	625	5.7	4.2	1.70	1.69	~0.3
33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10MgO-1050	723	5.0	3.7	1.33	1.24	~6.7
34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	526	5.4	3.4	1.88	1.88	~0.2
35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	625	5.4	3.5	1.52	1.51	~0.4
36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -700	733	5.0	4.1	1.43	1.34	~6.4
37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CoO-1050	530	5.5	4.4	1.70	1.69	~0.3
38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CoO-1050	626	5.3	4.2	1.65	1.62	~1.7
39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CoO-1050	723	5.0	3.7	1.33	1.24	~6.7
40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4CuO-700	525	5.6	3.5	1.61	1.59	~1.1
41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4CuO-700	624	5.5	3.4	1.21	1.12	~7.4
42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Cu <sub>2</sub> O-1050	525	5.6	3.0	1.52	1.45	~4.6
43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Cu <sub>2</sub> O-1050	626	5.4	3.4	1.83	1.79	~2.0
44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3NiO-700	529	5.7	3.2	1.79	1.75	~2.5
45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3NiO-700	625	5.8	3.4	1.61	1.58	~1.7

Таблица 3. (продолжение)

№ эксп.	Композит	$T_{\text{комп}}$ , К	$h$ , см	$\tau$ , с	$m(\text{N}_2\text{O})$ , мм		$\alpha$ , %
					исходная	конечная	
46	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-700}$	527	6.0	4.0	1.34	1.28	~4.7
47	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-700}$	729	5.5	4.4	1.34	1.20	~10.5
48	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3NiO-1050}$	528	5.8	3.7	1.70	1.68	~1.1
49	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3NiO-1050}$	626	5.8	3.3	1.43	1.37	~4.1
50	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-700}$	523	6.0	4.6	1.47	1.45	~1.5
51	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-700}$	729	5.8	4.4	1.43	1.27	~11.4
52	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-10Co}_3\text{O}_4\text{-700}$	527	6.0	3.7	1.29	1.29	< 0.001
53	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-10Co}_3\text{O}_4\text{-700}$	740	5.4	4.4	1.29	1.08	~16.9
54	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-10Co}_3\text{O}_4\text{-10MgO-700}$	525	5.8	3.6	1.52	1.49	~2.1
55	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10NiO-10Co}_3\text{O}_4\text{-10MgO-700}$	742	5.4	4.2	1.47	1.41	~4.1
56	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-10Co}_3\text{O}_4\text{-700}$	524	5.9	3.9	1.47	1.47	< 0.001
57	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-10Co}_3\text{O}_4\text{-700}$	735	5.7	5.3	1.43	1.07	~24.8
58	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-10Co}_3\text{O}_4\text{-10MgO-700}$	524	5.8	3.3	1.56	1.54	~1.4
59	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3\text{-10Co}_3\text{O}_4\text{-10MgO-700}$	737	5.5	4.3	1.43	1.40	~2.2
60 <sup>б</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$	423	6.8	6.4	0.31	0.29	~6.5
61 <sup>б</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$	424	6.5	6.0	0.98	0.80	~18.4
62 <sup>б</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$	384	5.5	8.5	3.04	2.85	~6.3
63 <sup>б</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$	525	3.9	5.1	3.26	2.95	~9.5
64 <sup>б</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$	425	6.8	6.4	3.13	2.58	~17.6
65 <sup>в</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}n\text{RuO}_2$	626	21.7	13.1	0.98	0.57	~42.3
66	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2RuO}_2\text{-400}$	525	5.9	3.4	1.12	1.12	< 0.001
67	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2RuO}_2\text{-400}$	625	5.7	3.9	1.21	1.20	~1.9
68	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2RuO}_2\text{-400}$	726	5.9	3.3	1.43	0.85	~40.3

<sup>а</sup> Примечание:  $h$  – высота слоя композита в реакторе;  $\tau$  – время контакта газовой фазы с композитом в реакторе;  $\alpha$  – степень разложения  $\text{N}_2\text{O}$

<sup>б</sup> Результаты получены в ходе выполнения договора № 60–13 от 15 октября 2013 г. на тему: «Физико-химические исследования фазового состава газовых сред, образующихся в технологических операциях растворения нитридного топлива и газоочистки» в рамках проекта «Прорыв»

<sup>в</sup> Опыт проводили на двух последовательно соединенных колонках, содержащих по два слоя материалов. 1-я колонка –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$  ( $m = 15.5$  г,  $h = 6.0$  см) (нижний слой) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$ , использованный в эксп. 7 данной таблицы ( $m = 15.1$  г,  $h = 7.0$  см) (верхний слой). 2-я колонка –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4RuO}_2$  с диаметром частиц менее 1 мм ( $m = 4.1$  г,  $h = 2.7$  см) (нижний слой) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$  ( $m = 10.9$  г,  $h = 6.0$  см) (верхний слой). Газ поступал в колонки снизу вверх.

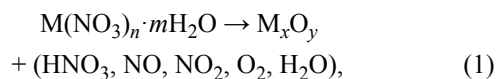
Как видно из табл. 3, в процессе пропускания газового потока, содержащего различные количества  $\text{N}_2\text{O}$ , через слой композита на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющего различную температуру, разлагается от 0.02 до 0.55 ммоль/л  $\text{N}_2\text{O}$ . При этом степень разложения во всех случаях не превышает 20%.

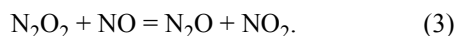
Исследование зависимости степени разложения  $\text{N}_2\text{O}$  от температуры композита типа  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7M}^{\text{II}}\text{-2Амк}$  показало, что в первый момент при увеличении температуры до 523 К степень разложения  $\text{N}_2\text{O}$  возрастает, однако при дальнейшем увеличении температуры до 723 К степень разложения резко уменьшается (эксп. 2, 4, 6 и 7 в табл. 3).

На рис. 3 приведена зависимость изменения степени разложения  $\text{N}_2\text{O}$  (2.9–3.2 ммоль/л) от температуры для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Cu-2Амк}$ .

Аналогичное падение эффективности разложения также наблюдается для композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Ni-2Амк}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Fe-2Амк}$  (эксп. 13, 14, 17 и 18 в табл. 3).

Наблюдаемое явление можно объяснить тем фактом, что в системе с композитами  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7M-2Амк}$  ( $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$ ) при температуре выше 573 К одновременно протекает 2 независимых процесса – каталитическое разложение  $\text{N}_2\text{O}$  и образование  $\text{N}_2\text{O}$  в результате деструкции композита. Согласно работе [16] образование  $\text{N}_2\text{O}$  при термическом разложении нитратов  $d$ -элементов может быть представлено следующими реакциями:





Именно из-за протекания реакций образования N<sub>2</sub>O при термическом разложении нитратов *d*-элементов, входящих в состав композитов, нами не обнаружено снижения количества N<sub>2</sub>O в воздухе.

Как видно из табл. 3, кондиционирование композитов типа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7M<sup>II</sup>–24Амк (M = Cu, Ni) при 873 К в течение 5 ч также, по-видимому, не приводит к заметному разложению нитратов *d*-элементов в составе композитов. В результате нами наблюдалось некоторое снижение степени разложения N<sub>2</sub>O в газовом потоке при росте температуры композита в реакторе (эксп. 11, 12, 15 и 16 в табл. 3).

В случае композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7Fe–24Амк кондиционирование способствовало повышению его каталитической эффективности в процессе разложения N<sub>2</sub>O (эксп. 21 и 22 в табл. 3).

Дальнейшее кондиционирование композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7Cu–2Амк при температуре 1323 К приводит к полному разложению нитрата меди в составе материала. Для полученных материалов увеличение их температуры в процессе разложения N<sub>2</sub>O приводит к заметному повышению их каталитической активности, направленной на разложение N<sub>2</sub>O (эксп. 8 и 9 в табл. 3). Однако эффективность разложения N<sub>2</sub>O остается относительно низкой и не превышает ~10%.

Модифицирование композита путем обработки гидразингидратом также не оказывает положительного эффекта на разложение N<sub>2</sub>O (эксп. 19 в табл. 3).

Помимо условий приготовления композитов на степень разложения N<sub>2</sub>O заметно влияет время контакта газового потока и твердой фазы. Чем больше время контакта, тем выше степень разложения N<sub>2</sub>O. На примере Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7Cu–2Амк нами исследована зависимость степени разложения N<sub>2</sub>O от времени контакта газовой фазы и композита. Как видно из эксп. 3–5 в табл. 3, при одинаковой скорости газового потока с ростом высоты слоя композита в реакторе и, следовательно, увеличением времени контакта возрастает степень разложения N<sub>2</sub>O. Однако, если для слоев толщиной 2.7 и 4.8 см степень разложения изменяется в 2 раза, то дальнейшее увеличение высоты слоя до 9.0 см приводит лишь к незначительному росту степени разложения N<sub>2</sub>O.

Важно отметить, что снижение концентрации N<sub>2</sub>O в воздушном потоке не приводит к уменьшению степени разложения N<sub>2</sub>O, которая сохраняется на уровне 7–10% (эксп. 1 и 5 в табл. 3).

В работе [17] для разложения N<sub>2</sub>O в инертной атмосфере использован катализатор Ni<sup>0</sup>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что при разложении N<sub>2</sub>O на Ni-катализаторе вся поверхность металлического никеля покрывается адсорбированными атомами кислорода, образующимися при разложении N<sub>2</sub>O. Именно по этой причине на поверхности катализатора не происходит сорбции N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. В процессе контакта каждая молекула N<sub>2</sub>O, сорбированная на катализаторе, подвергается разложению с образованием газообразного N<sub>2</sub> и хемосорбированной молекулы кислорода. При температуре до 338 К N<sub>2</sub>O не разлагается на катализаторе. Учитывая результаты данной работы, мы провели эксперименты по каталитическому разложению N<sub>2</sub>O в воздушном потоке в присутствии композитов на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих 7 и 10 мас% Ni<sup>0</sup>.

Как видно из табл. 3, исследованные композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–*n*Ni<sup>0</sup> (*n* = 7, 10) обладают достаточно высокой эффективностью разложения N<sub>2</sub>O. Уже при 426 К использование данных композитов позволяет обезвреживать от ~0.15 до ~0.4 ммоль/л N<sub>2</sub>O при его исходном количестве около ~3.1 ммоль/л (эксп. 23 и 26 в табл. 3). Увеличение температуры композита приводит к росту степени разложения N<sub>2</sub>O. Так, например, для обоих композитов увеличение температуры до 526–527 К приводит к повышению степени разложения N<sub>2</sub>O в ~1.5 раза (эксп. 23, 24, 26 и 27 в табл. 3). Снижение концентрации N<sub>2</sub>O в воздушном потоке приводит к уменьшению не только количества разложенного N<sub>2</sub>O, но и степени разложения с ~16 до ~5% (эксп. 25 и 27 в табл. 3). Это связано, по-видимому, с возрастанием конкурирующего действия кислорода воздуха при уменьшении концентрации N<sub>2</sub>O в газовом потоке.

В работах [18–21] приведены данные по поведению оксидов металлов (NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, CuO, MgO), смешанных оксидов металлов (твердые растворы и шпинели), а также благородных металлов (Pt, Au, Ru, Rh) в процессах разложения N<sub>2</sub>O. Установлено, что каталитическая активность в процессе разложения N<sub>2</sub>O в присутствии кислорода изменяется в ряду: NiO > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CuO > MnO<sub>2</sub> ~ MgO > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследование ката-



литической активности MgO, CaO, и SrO показало, что полная конверсия N<sub>2</sub>O достигается при  $T > 673$  К [22]. В работе [23] приведены температуры 50%-ного разложения N<sub>2</sub>O, которые равны 573 К для NiO, 655 К для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 638 К для CuO, 773 К для MgO, 773 К для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $>773$  К для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом в технологических процессах исследованы в основном катализаторы на инертных носителях, в том числе на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BASF), CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Asahi Chemical) [24],  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25]).

В связи с этим представляло интерес исследовать возможность разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке в присутствии катализаторов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего оксиды Mg, Cu, Ni, Co и Fe. Причем, как показано в работе [26], прокаливание  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего оксиды Ni, Co и Cu, приводит к образованию шпинели MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на поверхности гранул  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В результате исследований установлено, что все композиты состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub> (M = Mg, Ni, Co, Fe), независимо от температуры кондиционирования прекурсоров, обладают низкой эффективностью разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке при температуре  $\sim(523-723)$  К (эксп. 28-51 в табл. 3). Степень разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке не превышает  $\sim 17.0\%$ .

Известно, что одним из катализаторов, имеющим высокую каталитическую активность в исследованных условиях, является шпинель кобальта [27]. Ее модифицирование путем замещения кобальта другими переходными металлами (Zn, Ni, Cu, Mn, Al) или ионами ЩЗЭ (Mg, Ca, Sr) приводит к увеличению каталитической активности Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В работах [28, 29] установлено, что частичная замена Co<sup>2+</sup> в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> или Mg<sup>2+</sup> заметно улучшает каталитические свойства шпинели кобальта. В связи с этим представляло интерес исследовать эффективность разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке в присутствии композитов, содержащих одновременно различные оксиды металлов. С целью проверки данного явления нами исследованы композиты состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-700 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10MgO-700 (M = Ni, Fe).

Установлено, что все исследованные композиты состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-700 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10MO<sub>x</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10MgO-700 (M = Ni, Fe)

обладают относительно низкой эффективностью разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке при температуре  $\sim(523-743)$  К (эксп. 52-59 в табл. 3). Степень разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке не превышает  $\sim 25.0\%$ . Следует отметить, что максимальное значение, равное  $\sim 24.8\%$ , получено при использовании композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10MgO-700, имеющего температуру  $\sim 733$  К.

Таким образом, использование композитов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих оксиды Mg, Ni, Co и Fe, не позволяет достигнуть максимальных степеней разложения N<sub>2</sub>O в диапазоне температур до  $\sim 743$  К.

Как показано в работах [30, 31], эффективными катализаторами разложения N<sub>2</sub>O являются материалы, содержащие Ru. В работе [31] описан синтез катализатора на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего 0.4-1.0 мас% Ru в виде нанометровых частиц Ru<sup>0</sup>. Металлические частицы были синтезированы путем восстановления Ru этиленгликолем (ЭГ). Восстановление ЭГ позволяет получать практически сферические частицы металлического Ru с размером 1-3 нм и дисперсией 70-35%. Для данного катализатора 100%-ная конверсия N<sub>2</sub>O достигается при 748 К. Отмечено, что увеличение количества Ru с 0.38 мас% до 0.98 мас% незначительно увеличивает каталитическую активность материала. В составе катализатора на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ru может находиться в других химических формах, например RuO<sub>2</sub>. Данные о каталитических свойствах композитов состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nRuO<sub>2</sub> в процессах разложения N<sub>2</sub>O крайне ограничены. В связи с этим представляло интерес исследовать каталитические свойства композитов состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nRuO<sub>2</sub> в процессах обезвреживания N<sub>2</sub>O.

Как видно из табл. 3, композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nRuO<sub>2</sub> (n = 1, 4) способны участвовать в процессе локализации N<sub>2</sub>O из воздушного потока. Так, при пропускании газового потока, содержащего 3.1-3.3 ммоль/л N<sub>2</sub>O, через слой композита, имеющего температуру 383-423 К, степень разложения N<sub>2</sub>O составляет  $\sim(6-17)\%$ , т.е. в условиях эксперимента происходит разложение от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.6$  ммоль/л N<sub>2</sub>O (эксп. 60-62, 64 в табл. 3). При увеличении температуры композита до  $\sim 523$  К количество разложившегося N<sub>2</sub>O возрастает в  $\sim 1.5$  раза (эксп. 63 в табл. 3), однако в этих условиях наблюдается заметный унос Ru с катализатора. Это связано с пре-

вращением малолетучего RuO<sub>2</sub> в хорошо летучий RuO<sub>4</sub> под действием кислорода воздуха. В связи с этим оптимальная температура для применения данного композита составляет 423 К.

На рис. 4 представлены данные термогравиметрического анализа композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub>.

Как видно из рис. 4, на кривой DTA отсутствуют как эндо-, так и экзотермические эффекты. При нагревании образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub> до температуры 1073 К происходит постепенная потеря массы, связанная с протеканием различных процессов, плавно переходящих друг в друга. Общая потеря массы составляет 24 мас%. Можно предположить, что в интервале температур 343–423 К уменьшение массы связано с потерей адсорбированной воды. В интервале температур 423–593 К происходит как потеря адсорбированной воды, так и частичная возгонка Ru в виде RuO<sub>4</sub>. Выше температуры 593 К, по-видимому, потеря массы связана только с возгонкой Ru в виде RuO<sub>4</sub>. Основная потеря массы композита (около 22 мас%) наблюдается при нагревании образца до 813 К.

Следует отметить, что снижение концентрации N<sub>2</sub>O в воздушном потоке с ~3.1 до ~1.0 ммоль/л при одинаковых экспериментальных условиях практически не вызывает снижения степени разложения N<sub>2</sub>O (~17–19%), хотя абсолютное количество разложившегося N<sub>2</sub>O уменьшается с ~0.6 до ~0.2 ммоль/л (эксп. 61 и 64 в табл. 3). Дальнейшее снижение количества N<sub>2</sub>O в воздушном потоке приводит к уменьшению не только абсолютного количества разложившегося N<sub>2</sub>O с ~0.2 до ~0.02 ммоль/л, но и степени разложения N<sub>2</sub>O с ~18 до ~6% (эксп. 60 и 61 в табл. 3).

Учитывая относительно высокие каталитические свойства Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*n*RuO<sub>2</sub> (*n* = 1, 4), мы провели эксперимент при повышенной температуре и увеличенном времени контакта газовой фазы с катализатором (эксп. 65 в табл. 3). Для этой цели были использованы две последовательно соединенные колонки, содержащие по 2 слоя композита. В первой колонке нижний слой состоял из свежего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub> (*m* = 15.5 г, *h* = 6.0 см), а в верхнем слое применяли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub>, который ранее использовали в экспериментах по разложению N<sub>2</sub>O (*m* = 15.1 г, *h* = 7.0 см). Во второй колонке использовали свежие сорбенты. При этом нижний слой состоял из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub> с диаметром частиц ме-

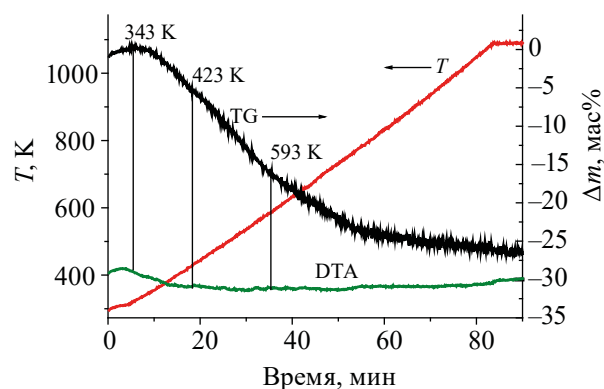


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4RuO<sub>2</sub> (навеска 269.0 мг).

нее 1 мм (*m* = 4.1 г, *h* = 2.7 см), а верхний — из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub> (*m* = 10.9 г, *h* = 6.0 см) (верхний слой). В результате общая высота композита в двух колонках составила 21.7 см. Газ в колонки поступал снизу вверх со скоростью 0.24 л/мин. Время контакта газовой фазы с композитом в пересчете на две колонки составило ~13.1 с. Температура композита равнялась 629±7 К.

Одновременное повышение температуры композита и времени контакта с ним газовой фазы позволяет увеличить степень разложения N<sub>2</sub>O. Так, в экспериментах с одинаковым количеством N<sub>2</sub>O увеличение температуры с ~423 до ~628 К и времени контакта с ~6.0 до ~13.1 с приводит к увеличению степени разложения N<sub>2</sub>O с ~18 до ~42% (эксп. 61 и 65 в табл. 3).

Как следует из эксп. 65 в табл. 3, одним из факторов, влияющих на степень разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке, является температура композита. Действительно, как следует из эксп. 66–68 в табл. 3, даже при времени контакта газовой фазы с композитом 3–4 с увеличение температуры композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2RuO<sub>2</sub>-400 с ~523 до ~728 К приводит к возрастанию степени разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке с <0.001 до ~40.3%.

Анализируя данные табл. 3, можно сделать вывод о том, что для разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке наиболее подходящими являются композитные материалы на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие RuO<sub>2</sub>.

Учитывая результаты эксп. 65 в табл. 3, с целью достижения более высокой степени разложения N<sub>2</sub>O в воздушном потоке были проведены эксперименты с увеличенным количеством компо-

**Таблица 4.** Данные по разложению  $N_2O$  в воздушном потоке в присутствии композита  $Al_2O_3-2RuO_2-400$  ( $v_{газа} = 0.4-0.6$  л/мин, содержание влаги в воздухе = 3–4 об.%,  $h_{слоя}$  композита = 15.0 см,  $S_{реактора} = 5.00$  см<sup>2</sup>)

№ эксп.	Общее время эксперимента, сут	$T_{комп}$ , К	$\tau$ , с	$m(N_2O)$ , мм		$\alpha$ , %
				исходная	конечная	
1	0	698	11.5	1.21	0.65	~45.9
2	4	700	8.8	1.29	0.53	~59.0
3	6	716	14.7	1.07	0.28	~73.8
4	12	710	7.2	1.12	0.44	~60.4
5	17	715	9.6	1.16	0.23	~80.0
6	19	733	12.6	1.21	0.11	~91.3
7	24	720	10.7	1.25	0.14	~88.8
8	26	710	11.8	0.54	0.08	~85.9
9	28	722	12.3	0.49	0.05	~89.5
10	32	741	12.6	2.68	0.20	~92.6
11	34	722	13.1	2.63	0.46	~82.5
12	68	744	11.5	1.21	0.10	~92.0
13	73	743	11.8	1.21	0.15	~87.7
14	76	739	12.9	2.41	0.15	~93.9
15	80	738	14.5	2.46	0.17	~92.9
16	82	740	13.7	0.71	< 0.001	~99.9
17	89	731	14.2	0.71	0.06	~90.9
18	95	536	14.2	1.25	1.24	~1.1
19	97	628	13.9	1.43	1.33	~7.0
20	102	753	13.4	1.29	0.01	~99.0

зита  $Al_2O_3-2RuO_2-400$ . В экспериментах навеска композита составляла 60 г, высота слоя композита в реакторе с площадью поперечного сечения 5.0 см<sup>2</sup> равнялась 15.0 см. Скорость газового потока составляла 0.4–0.6 л/мин, время контакта газовая фаза–композит изменялось в диапазоне от 7 до 15 с. Все эксперименты проводили на одной и той же загрузке, т.е. композит между экспериментами не меняли, а только продували воздухом для удаления следов  $N_2O$ , оставшихся в системе от предыдущего эксперимента. Таким образом, в процессе эксперимента композит подвергался периодическому циклу нагревание–остывание. Весь эксперимент продолжался в течение 102 сут. При этом в процессе эксперимента меняли как количество  $N_2O$  в воздушном потоке, так и температуру композита.

В табл. 4 представлены данные по разложению  $N_2O$  в воздушном потоке в присутствии композита  $Al_2O_3-2RuO_2-400$ .

Как видно из табл. 4, при температуре композита выше 708 К степень разложения  $N_2O$  превышает ~60%. При этом с уменьшением количества  $N_2O$  в газовом потоке степень его разложения

при одинаковой температуре возрастает. Так, при температуре композита ~710 К при уменьшении количества  $N_2O$  в воздушном потоке с ~1.12 до ~0.54 ммоль/л степень разложения  $N_2O$  возрастает с ~60 до ~86% (эксп. 4 и 8 в табл. 4). Следует отметить, что в диапазоне температур композита от ~713 до ~753 К степень разложения ~(0.5–2.7) ммоль/л  $N_2O$  превышает ~80% (эксп. 5–17 и 20 в табл. 4). При этом, несмотря на то, что композит постоянно испытывает чередующиеся процессы нагревания до заданной температуры и остывания до комнатной температуры, он сохраняет свои каталитические свойства в отношении  $N_2O$ .

Как следует из эксп. 18 в табл. 4, при температуре композита ~433 К разложения  $N_2O$  практически не происходит. Как отмечалось ранее, увеличение температуры композита приводит к повышению степени разложения  $N_2O$ . Действительно, при температуре композита ~628 К степень разложения  $N_2O$  увеличивается, но незначительно (всего до ~7%) (эксп. 19 в табл. 4). Однако дальнейшее повышение температуры композита до ~753 К приводит к резкому возрастанию его каталитической активности. Степень разложения  $N_2O$  в этих условиях увеличивается до ~99% (эксп. 20 в табл. 4).

В заключение можно отметить, что в отличие от коммерчески доступных катализаторов, которые, независимо от состава, начинают эффективно разлагать N<sub>2</sub>O только в основном в инертной среде с низким содержанием кислорода и паров воды при температурах выше 773 К, композит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2RuO<sub>2</sub>-400 при практически одинаковой температуре (738–753 К) позволяет осуществить практически полное разложение N<sub>2</sub>O в воздушном потоке. При этом время контакта воздушного потока составляет всего 7–15 с. Данный композит может найти применение в системах газоочистки установок денитрации высокоактивного рафината и кубового раствора, образовавшихся при упаривании САО переработки высоковыгоревшего нитридного ОЯТ реактора на быстрых нейтронах.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118021990023-6)».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов О.А., Кулюхин С.А., Воскресенская Ю.А. и др. // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 6. С. 329.
2. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Yu., Voskresenskaya Yu.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 1. P. 425.
3. Kosonen H., Heinonen M., Mikola A. et al. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, N 11. P. 5547.
4. Зильберман Б.Я., Рябков Д.В., Мишина Н.Е. и др. Способ концентрирования радиоактивных отходов // Патент РФ № 2596816. Заяв. 30.06.2015. Опубл. 10.09.2016. Бюлл. № 25.
5. Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Баташов М.В. и др. // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 2. С. 86.
6. Устинов О.А., Якунин С.А. // Атом. энергия. 2016. Т. 120, № 2. С. 112.
7. Konsolakis M. // ACS Catalysis. 2015. Vol. 5, N 11. P. 6397.
8. Cornelissen G., Rutherford D.W., Arp H.P.H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47, N 14. P. 7704.
9. Kaczmarczyk J., Zasada F., Janas J. et al. // ACS Catalysis. 2016. Vol. 6, N 2. P. 1235.
10. Ivanova Yu.A., Sutormina E.F., Isupova I.A., Vovk E.I. // Kinet. Catal. 2017. Vol. 58, N. 6. P. 793.
11. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г. // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 3. С. 332.
12. База данных ИК спектров. IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH // <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 10.02.2019 г.
13. База данных NIST Standard Reference Database Number 69 // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 10.02.2019.
14. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурнина М.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 107.
15. Энциклопедия знаний Pandia.ru. Азота окислы // <http://www.pandia.ru/135128>. Дата посещения: 10.02.2019 г.
16. Mateski A., Mateski B. // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 446. P. 113.
17. Tada S., Yokoyama M., Kikuchi R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 28. P. 14652.
18. Yan L., Ren T., Wang X. et al. // Appl. Catal. B. 2003. Vol. 45. P. 85.
19. Yan L., Zhang X., Ren T. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 860.
20. Dacquin J.P., Lancelot C., Dujardin C. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. Vol. 91, N 3–4. P. 596.
21. Wu Y., Dujardin C., Granger P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 27. P. 13989.
22. Piskorz W., Zasada F., Stelmachowski P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 36. P. 18488.
23. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S. et al. // Catal. Today. 2007. Vol. 120. P. 145.
24. Shimizu A., Tanaka K., Fujimori M. // Chemosphere. 2000. Vol. 2. P. 425.
25. Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J. // Catal. Today. 2008. Vol. 137. P. 403.
26. Goncalves A.A.S., Costa M.J.F., Zhang L. et al. // Chem. Mater. 2018. Vol. 30, N 2. P. 436.
27. Zasada F., Stelmachowski P., Maniak G. et al. // Catal. Lett. 2009. Vol. 127, N 1–2. P. 126.
28. Chellam U., Xu Z.P., Zeng H.C. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 650.
29. Yan L., Ren T., Wang X. et al. // Catal. Comm. 2003. Vol. 4. P. 505.
30. Снецов Е.А. // ЖПХ. 2015. Т. 88, № 9. С. 1233.
31. Komvokisa V.G., Martic M., Delimitis A. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2011. Vol. 103, N 1–2. P. 62.