

OBTENÇÃO E USO CATALÍTICO DO NITRETO DE URÂNIO

Soraya Maria Rizzo da Rocha, Afonso Rodrigues de Aquino e Alcídio Abrão

IPEN-DOC-

5648

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049-Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

O objetivo deste trabalho é apresentar o resultado dos estudos sobre o comportamento do Nitreto de Urânio(U_2N_3) como catalisador, assim como sua obtenção, vida útil e rendimento da reação fazendo o uso das técnicas de Difração de Raios-X, Porosimetria e Área Específica .

Utilizou-se Urânio Metálico como material de partida para a fabricação do U_2N_3 e observou-se que ocorrem duas etapas de transformação do Urânio, a primeira na faixa de temperatura entre (250-300°C) com a formação do Hidreto de Urânio(UH_3) e a segunda entre (500-600°C) com a formação do U_2N_3 .

O Nitreto de Urânio mostrou-se adequado para ser usado como catalisador da reação de craqueamento da amônia.

Do ponto de vista econômico o emprego desse catalisador propiciou a redução da temperatura da reação, de 1000°C para aproximadamente 500°C representando uma diminuição no consumo de energia.

OBTENÇÃO E USO CATALÍTICO DO NITRETO DE URÂNIO

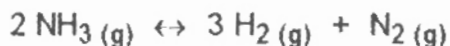
Soraya Maria Rizzo da Rocha, Afonso Rodrigues de Aquino e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049- Pinheiros
05499- São Paulo- Brasil

I. Introdução

Neste trabalho estudou-se o comportamento e a obtenção do Nitreto de Urânio como catalisador da reação de craqueamento de amônia.

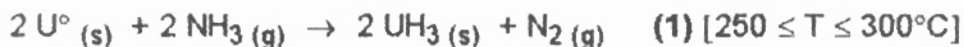
A decomposição^(1, 2) da amônia inicia-se ao redor de 450 -500 °C, segundo a seguinte reação:



devendo completar-se em torno de 1000 °C.

Do ponto de vista econômico a diminuição das temperaturas de reação representa uma vantagem pela redução no consumo de energia; uma vez que na presença de catalisadores, essa decomposição processa-se inicialmente abaixo de 300°C, sendo praticamente completa em torno de (500 - 600°C).

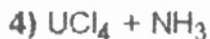
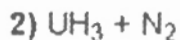
Utiliza-se como material de partida para o craqueamento da amônia o urânio metálico⁽⁶⁾ e observa-se que ocorrem duas fases de transformação do urânio, como demonstra-se a seguir através das reações:



Desta forma, estudaram-se as fases de transformação do urânio com a finalidade de caracterizar o verdadeiro catalisador da reação, o U_2N_3 , assim como suas propriedades catalíticas e a eficiência de seu emprego no rendimento da reação.

II. Métodos de preparação do catalisador

O nitreto de urânio pode ser preparado pelos seguintes métodos^(3, 4):



Os autores ^(3, 4) dizem que os métodos: **1)**, **2)**, **3)** e **4)** são comumente utilizados para a preparação do material puro, sem a contaminação com outros sólidos os quais são difíceis de se remover; mas o processo da reação não é bem conhecido em detalhes.

O método **5)** é utilizado para a produção de nitreto sobre escala industrial. Todas as reações produzem o sesquinitreto de urânio (U_2N_3) exceto a **5)** que se realiza em temperaturas mais elevadas e conduzem a formação do mononitreto de urânio (UN). Com a finalidade de evitar a contaminação por óxidos, o oxigênio deve ser cuidadosamente excluído de todas as reações.

II.1. Propriedades do catalisador

Com a finalidade de se caracterizar as fases do sistema U-N, Rundle e colaboradores⁽⁵⁾ classificaram da seguinte forma:

a) Tipo NaCl - cúbica face centrada para o UN.

b) Tipo Mn_2O_3 - cúbica face centrada para o U_2N_3 .

c) Tipo CaF_2 - cúbica face centrada para o UN_2 .

Suas densidades medidas usando-se a técnica de Difração de Raios-X, cujos resultados como sendo:

14,31g/cm³ para o UN.

11,24 g/cm³ para o U_2N_3 .

11,73 g/cm³ para o UN_2 .

Dependendo do método escolhido para a preparação do catalisador, os compostos podem ter as seguintes colorações: *marron-escuro, cinza metálico, cinza escuro ou preto*.

O nitreto de urânio é facilmente oxidado, não é normalmente pirofórico, mas o produto obtido pelo UH_3 , tem sido ocasionalmente descrito como pirofórico, queima ao ar em (150 - 200 °C) formando-se UO_2 e N_2 .

Para a execução deste trabalho adotou-se a preparação do catalisador pelo método 3) citado acima, o qual apresentou boas condições de uso e são demonstradas a seguir na parte experimental. As fases do sistema U-N obtidas por este trabalho foram analisadas por Difração de Raios-X e todos confirmam a fase tipo cúbica corpo centrado (U_2N_3).

III. Parte Experimental

III.1. Unidade de decomposição catalítica da amônia (Vide anexo I, Figura I)

- Forno tubular com controlador-indicador de temperatura, faixa de (0 - 1350 °C).
- Reator de aço inoxidável (ver anexo II - Figura II)
- Cilindro de gás amônia
- Controlador regulador de pressão para amônia.
- Rotâmetro para medir a vazão de amônia (0 - 100 mL/min.)
- Frasco borbulhador para coleta de gases

g) Controlador-indicador de temperatura (0 - 1000°C) acoplado a um termopar para indicar a temperatura da reação.

III.2. Preparação e Obtenção do Catalisador

O catalisador, nitreto de urânio foi preparado da seguinte forma:

- Pesa-se cerca de 100g de aparas de urânio metálico e lava-se com HNO₃ diluído a fim de retirar o óxido acumulado, água e acetona para secar mais rapidamente.

A obtenção do catalisador foi efetuada da seguinte forma:

- Coloca-se cuidadosamente as aparas de urânio metálico dentro do reator misturadas com 50g de aparas de aço inoxidável previamente lavadas com acetona, para a remoção do óleo devido a usinagem; esta mistura faz-se necessária a fim de que o produto obtido fique suportado neste material evitando-se possível entupimento do sistema.

- Liga-se o gás amônia, ajusta-se a pressão e vazão do gás e com o auxílio de um algodão umedecido com indicador de fenolftaleína certifica-se que não ocorra nenhum vazamento de amônia no sistema.

- Na saída do reator é conectada uma mangueira de plástico ao frasco borbulhador (coletor de gases) e nele adiciona-se 30 mL de uma solução padronizada de ácido sulfúrico 0,5M. Desta forma é possível quantificar a massa inicial de amônia e a porcentagem de hidrogênio obtida ao iniciar o craqueamento da amônia.

- Verifica-se que a amônia inicia seu craqueamento posterior a formação do hidreto de urânio (UH₃), ou seja, acima de 300°C, onde a porcentagem de hidrogênio começa a aumentar em torno de 20%.

- Mediu-se a porcentagem de hidrogênio (H₂) até 550°C e obteve-se um rendimento em torno de 99%.

- Desta forma deixa-se o catalisador reagir por vários (dias - meses), a fim de se obter o tempo útil de vida. Terminada sua atividade, descarrega-se o reator cuidadosamente e guarda-se o catalisador em frasco de polietileno para análises posteriores.

III.3. Métodos de caracterização do catalisador

Os métodos utilizados para a caracterização do catalisador envolvem as seguintes técnicas:

- a) Porosimetria
- b) Área Específica
- c) Difração de Raios-X.

IV. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados obtidos através de 6 experimentos, efetuados utilizando-se os seguintes parâmetros fixos:

Pressão de $\text{NH}_3 = 1 \text{ kg/cm}^2$,

Vazão $\text{NH}_3 = 200 \text{ mL/min.}$,

Massa de urânio = 100g,

Volume da solução padronizada de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 30 \text{ mL}$,

Temperatura de formação do catalisador = 550°C .

Desta forma conclui-se que o urânio metálico é o precursor da reação de craqueamento da amônia, obtendo-se um intermediário da reação aos 300°C (UH_3) e finalmente a temperatura de 550°C obtem-se o verdadeiro catalisador da reação (U_2N_3); apresentando uma boa eficiência no rendimento da reação conforme demonstrados nos gráficos e tabelas apresentadas a seguir.

Rendimento Global dos Experimentos

Identificação da Amostra	Rendimento da Reação η (%)
1	99,53
2	99,65
3	98,87
4	98,91
5	97,06
6	99,02

Tipos de Análises

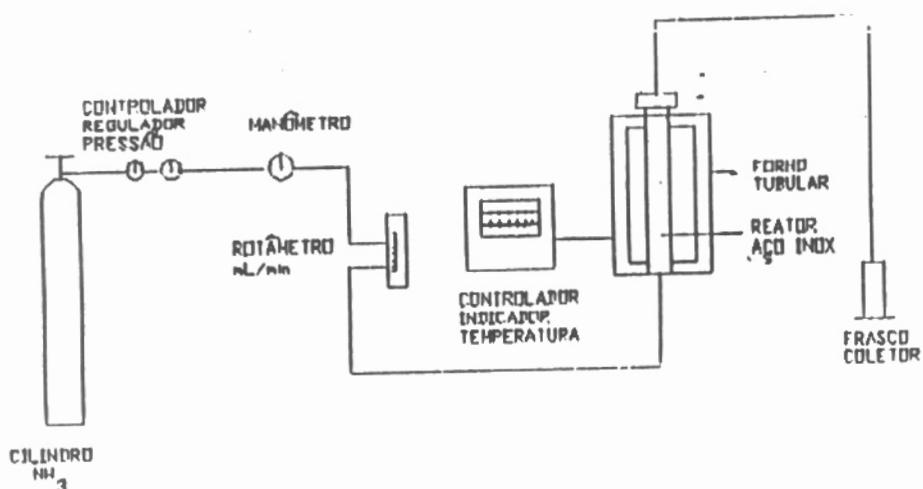
Identificação da Amostra	Área Específica (m ² /g)	Volume de Poros Total (cm ³ /g)	Difração de Raios-X (fase cristalina)
1	0,93	0,152	U ₂ N ₃
2	0,77	0,143	U ₂ N ₃
3	0,61	0,153	U ₂ N ₃
4	0,47	0,155	U ₂ N ₃
5	1,30	0,149	U ₂ N ₃
6	0,90	0,151	U ₂ N ₃

Referências Bibliográficas

1. Bond, G.C. *Catalysis by Metals*. Academic Press, N.Y. (1962).
2. Othmer, K. *Enciclopedia of Chemical Technology*. Vol. 2, N.Y. John Willey and Sons, Inc. (1963).
3. Tagawa, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Vol. 46, 1158-1161 (1973).
4. Katz, J.J. *The Chemistry of Uranium*. Part I, 232-243 (1951).
5. Rundle, R.E.; Baenziger, A.S.; Wilson, A.S. and Mc Donald, R.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948).
6. Segal, N.; Sebba, F. *Journal of Catalysis*, 8, 105-119 (1967).

Anexo I - Figura 1

Unidade de Decomposição Catalítica da Amônia



Anexo II - Figura II

Configuração do Reator e Dimensões

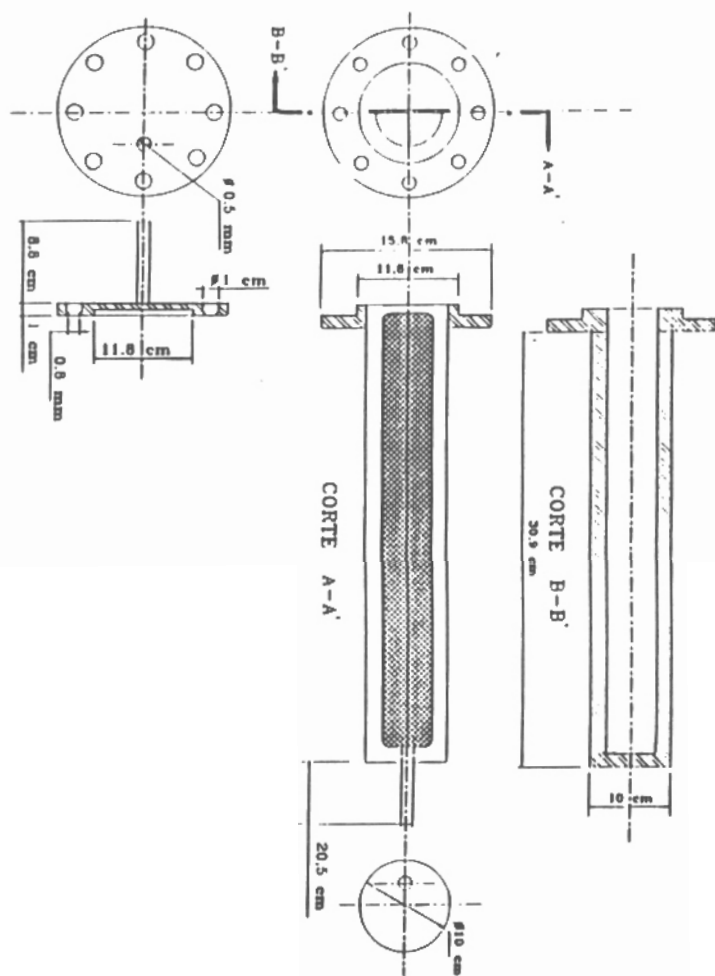


TABELA 1

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min)	RENDIMENTO (%)
28	7,42	0
100	7,40	0
200	7,42	0
250	7,40	0
300	7,43	0
350	8,16	9,05
400	8,92	16,79
450	10,92	32,04
500	300	87,64
650	432	98,28
550	40	81,46
550	340	97,82
550	210	96,31
550	660	98,87
550	65	88,58

FIGURA 1

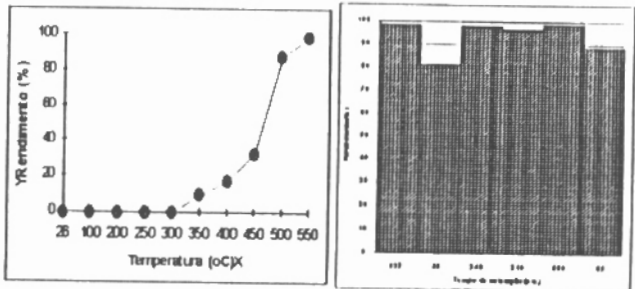


TABELA.2

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min)	RENDIMENTO (%)
25	7,36	0
100	7,34	0
200	7,35	0
250	7,37	0
300	7,38	0
350	9,16	19,66
400	12,27	40,02
450	15,20	51,58
500	105	92,99
550	75	90,18

GRAFICO2a)2b)

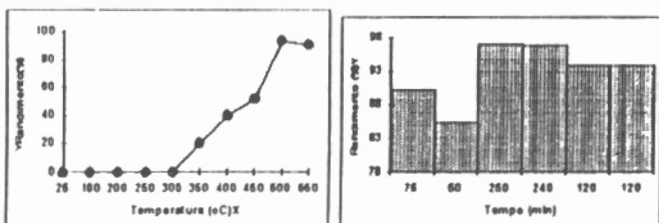


TABELA 3

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min.)	RENDIMENTO (%)
24	6,69	0
100	6,62	0
250	6,66	0
300	6,66	0
350	7,33	8,74
400	7,92	15,54
450	11,46	41,63
500	1685	99,60
550	1420	99,53

GRÁFICOS 3A|3B

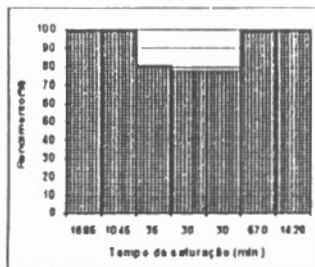
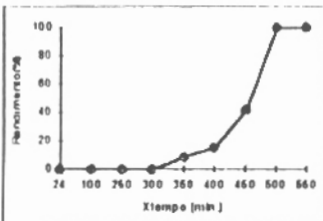


TABELA 4

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min.)	RENDIMENTO (%)
24	7,33	0
100	7,33	0
200	7,32	0
250	7,33	0
300	7,36	0
350	7,8	8,75
400	8,25	11,15
450	10,08	27,28
500	480	98,47
550	2120	99,65

GRÁFICOS 4A|4B

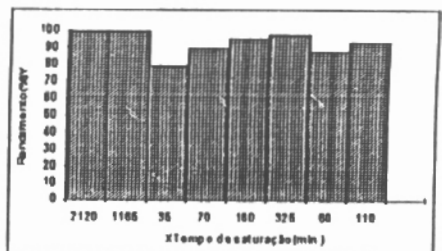
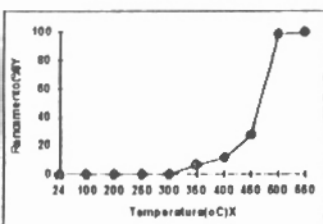


TABELA 5

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min.)	RENDIMENTO (%)
27	7,32	0
100	7,32	0
200	7,33	0
250	7,33	0
300	8,00	8,5
350	9,18	20,27
400	12,00	39,00
450	12,72	42,46
500	180	95,93
550	780	99,06

GRÁFICOS 5A|5B

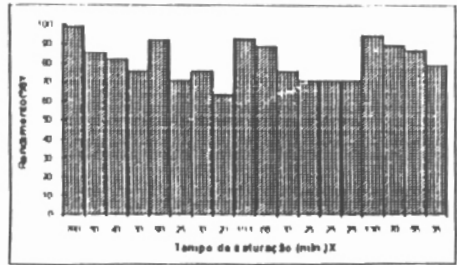
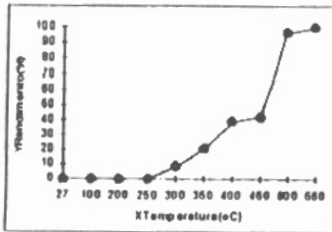


TABELA 6

TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE SATURAÇÃO (min.)	RENDIMENTO (%)
28	13,13	0
100	13,12	0
200	13,13	0
250	13,12	0
300	13,15	0
350	13,75	4,50
400	15,50	11,29
450	25,08	47,64
500	560,0	97,65
550	1205	98,91

GRÁFICOS 6A|6B

