

## OBTENÇÃO E USO CATALÍTICO DO NITRETO DE URÂNIO

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA, AFONSO RODRIGUES DE  
AQUINO E ALCÍDIO ABRÃO

Coordenadoria de Tecnologia Química  
Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros. 05422-970 - São Paulo - BRASIL

**SYNOPSIS** - Rocha, S.M. Rizzo da; Aquino, A. Rodrigues de; Abrão, A. 1995. **Synthesis and Catalytic Use of Uranium Sesquinitride**. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 44(2), 33-40.

The authors report the synthesis and uses of uranium sesquinitride for the catalytic cracking of ammonia gas. Yields greater than 99% for hydrogen is obtained at a temperature as low as 550°C. Composition, characteristics and life expectation for the sesquinitride are given.

Key Words: Uranium sesquinitride, Ammonia cracking, Catalysis, Uranium metal uses.

(Recebido em 17/05/95. Aceito para publicação em 24/05/95)

### RESUMO

A preocupação em se dar um destino seguro às aparas e outros rejeitos de urânio metálico, como também a busca de aplicações não-nucleares para a enorme massa de urânio empobrecido já acumulada pela indústria nuclear, estimulou os autores a estudarem a obtenção do sesquinitreto de urânio e seu uso como catalisador para a produção de hidrogênio pelo craqueamento da amônia.

### INTRODUÇÃO

É comum na indústria nuclear o uso de hidrogênio elementar como agente redutor, especialmente para a obtenção de dióxido de urânio a partir de óxidos superiores. Por outro lado, a indústria nuclear se preocupa com o destino de aparas e sobras de urânio metálico, procurando meios para sua deposição segura. Sabe-se também que crescem, ano após ano, os estoques de urânio empobrecido, preocupando-se a indústria em encontrar usos para este material.

No ciclo do combustível nuclear, importante parte do fluxograma é a obtenção de dióxido de urânio para a posterior

fluoretação a  $UF_4$ . A redução de óxidos superiores, como  $UO_3$  e  $U_3O_8$ , faz-se pela reação gás-sólido usando-se hidrogênio elementar. Por economia e segurança a indústria nuclear prefere obter, na própria instalação e no momento de uso, o hidrogênio necessário. Usa-se para isso a reação de decomposição térmica do  $NH_3$  (gás). No caso da reação com os óxidos de urânio, admite-se que estes compostos atuem como catalisadores na decomposição do  $NH_3$  a  $H_2$  e  $N_2$ .

A preocupação em se dar um destino seguro às aparas e outros rejeitos de urânio metálico, como também em se procurar aplicações para a enorme massa de urânio empobrecido já acumulada pela indústria nuclear, estimulou os autores a estudarem a obtenção do sesquinitreto de urânio,  $U_2N_3$  e seu uso como catalisador para a obtenção de hidrogênio via  $NH_3$ .

### Síntese e Decomposição Térmica da Amônia

Uma revisão da tecnologia da amônia mostra que, como é lógico, a preocupação primeira é a sua síntese elementar, pois é um produto de extrema importância industrial. Encontra-se, portanto, descrita a aplicação de vários

catalisadores para esta síntese. O problema inverso, i.e., sua decomposição para a produção de hidrogênio mereceu menos atenção. Mas, como já citado, este processo é muito importante para a indústria nuclear.

A síntese da amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio elementares representa hoje uma das mais importantes aplicações de catalisador. Tentativas para esta síntese, antes de 1900, foram sistematicamente infrutíferas, o que provocou uma concentração dos esforços para a realização da síntese elementar da amônia, principalmente na Alemanha.

Os trabalhos de Haber [1] e Nernst [2] estabeleceram que a síntese, de acordo com a equação  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ , é um processo exotérmico. Larson e Dodge [3], nos anos 20, encontraram para esta reação o valor de  $\Delta H = 10,675 \text{ Kcal mol}^{-1}$  (25°C). Como a síntese é acompanhada por uma diminuição do número de moléculas no sistema, um aumento de pressão desloca o equilíbrio para a direita, promovendo rendimentos mais altos de amônia. Portanto, é evidente que a síntese da amônia a partir dos elementos deve ser feita em temperatura a mais baixa possível e pressão a mais alta possível. Estas condições requerem o uso de um catalisador de alta atividade.

Sabe-se que vários metais, especialmente ferro, molibdênio, tungstênio, manganês, urânio, ósmio e rutênio mostraram uma atividade inicial promissora, mas todos são inadequados para uso em escala industrial, por causa de altos custos e vidas curtas do catalisador. Esta situação terminou em 1910, quando se encontrou que ferro preparado por redução de magnetita (Gallivare, Suécia) produziu 3% de amônia durante períodos longos operando a 500°C e 100 atm de pressão. A partir de então, esperava-se que o uso de ferro, rutênio e ósmio elementares pudesse mostrar a maior atividade para a síntese da amônia, com a vantagem de o elemento ferro ser abundante e economicamente atraente. Destes, o ferro foi o mais estudado como catalisador para a produção de amônia.

Durante 60 anos os catalisadores a base de ferro contendo alumina vêm sendo usados industrialmente para a síntese da amônia. Numerosas tentativas para substituir a alumina por outros "promotores", aumentando a estabilidade térmica e a atividade do catalisador, foram infrutíferas [4,5]. A literatura especializada indica que a adição de óxidos de urânio aos catalisadores de ferro aumentam a velocidade da síntese da amônia em comparação com a velocidade na presença de catalisadores de ferro sem urânio [6]. Badik, Lyubchenko, Sergeeva e Dmitrenko [7] estudaram a atividade e a estabilidade térmica de catalisadores obtidos por precipitação de ferro com óxidos de urânio sob condições semelhantes

àquelas usadas na indústria e os compararam com os catalisadores à base de alumina.

#### ***Síntese de Amônia Catalisada por Nitreto de Urânio***

Nitreto de urânio vem se mostrando um catalisador interessante para a síntese da amônia em pressões da ordem de 30 atm e temperaturas entre 375 e 550°C [8]. Seu uso como catalisador para a síntese da amônia já é conhecido há vários anos [9-12]. Este fato é surpreendente, segundo Segal e Sebba [8]. À luz das teorias correntes para a síntese da amônia não se esperava que um metal actínideo ou um seu nitreto poderiam servir como catalisador da síntese da amônia. Contudo, o catalisador é a fase não estequiométrica sesquinitreto de urânio [8].

O sesquinitreto de urânio,  $U_2N_3$ , tem estrutura cúbica de corpo centrado, pode ser pirofórico, dependendo do método de preparação e adsorve oxigênio em sua superfície quando exposto ao ar por algum tempo à temperatura ambiente [13].

Segal & Sebba [14] estudaram a síntese de amônia catalisada pelo sesquinitreto de urânio. Procuraram estes autores conhecer o aumento na atividade deste nitreto para a síntese da amônia. Acredita-se que a formação da amônia ocorre devido à adsorção intersticial de nitrogênio na rede do sesquinitreto. O nitrogênio difunde para a superfície do catalisador nas temperaturas de trabalho e passando ao estado atômico ele interage rapidamente com o hidrogênio na mistura de síntese para produzir amônia.

#### ***Preparação dos Nitretos de Urânio***

O sistema urânio-carbono-nitrogênio foi estudado por Rundle, Baenziger, Wilson e McDonald [15], que identificaram a estrutura cristalina dos nitretos e carbeto de urânio por meio de difração de raios-X. O mononitreto foi descoberto por meios químico e metalográfico e com a caracterização por meio de difração de raios-X. Não havia sido possível até então atribuir estequiometria correta para o nitreto de urânio antes da aplicação da difração de raios-X. Em resumo, são indicados na literatura três nitretos de urânio: o mononitreto UN, o dinitreto  $UN_2$ , os dois coexistindo em alta pressão de nitrogênio (126 atm), situação na qual se admite que o sesquinitreto  $U_2N_3$ , se desproporciona nos mono e dinitretos:  $U_2N_3 = UN + UN_2$ .

A estrutura cristalina do mononitreto de urânio é cúbica de face centrada, do tipo cloreto de sódio e o sesquinitreto tem estrutura cúbica de corpo centrado [15].

Kempler, McGuire e Nadler [16] fizeram a síntese do

UN obtendo primeiro o hidreto  $UH_3$ , por reação de urânio metálico com hidrogênio a 220°C. O hidreto de urânio foi depois decomposto em urânio elementar ativado, por aquecimento a vácuo a 600°C. O metal ativado reagiu depois com nitrogênio a 500°C, obtendo-se UN, fazendo-se adição gradual de nitrogênio para se evitar a formação de excessivas quantidades de  $U_2N_3$ . A mistura de UN e  $U_2N_3$  foi transformada em UN por tratamento em cadinho de tungstênio aquecido em atmosfera de hélio (1 atm) em 1350° - 1550°C.

Há grande interesse nos nitretos de urânio como fase dispersa numa matriz não fissionável para a fabricação de elemento combustível [17]. Desejável é um composto de alto teor em urânio e de alto ponto de fusão e que também seja inerte com relação ao material matriz. Evans e Davies [17] estudaram a preparação, a estrutura, e sinterização do mononitreto de urânio visando seu uso como elemento combustível. Os primeiros trabalhos sobre o sistema urânio-nitrogênio podem ser revistos no livro de Hansen [18].

A reação entre urânio metálico e nitrogênio em pressões da ordem de 1 atmosfera leva à formação dos nitretos superiores em temperaturas abaixo de 1050°C [19,15].

Vários fluxogramas foram colocados em uso para a síntese do mononitreto de urânio:

- 1) passagem de nitrogênio ou amônia sobre urânio metálico [15,20].
- 2) decomposição a vácuo e redução com hidrogênio dos nitretos superiores [15,21,22].
- 3) reação de nitretos superiores com urânio metálico, sob pressão de nitrogênio [15]
- 4) por nitrogenação de mistura estequiométrica de  $UO_3$  e carvão [23].
- 5) por reação e sinterização de mistura estequiométrica de  $U_2N_3$  e urânio a 1000° - 11000°C.

Chiotti [21] considera que a reação com amônia leva aos nitretos superiores numa forma mais fina do que em nitrogênio. A reação foi feita em dois passos: os nitretos superiores foram obtidos num reator de aço inoxidável e depois carregados em cadinho de grafita para a decomposição, sob vácuo, a 1650° -1700°C, formando o mononitreto.

O uso de amônia tem a vantagem de a elevada reatividade do nitrogênio monoatômico produzido pela dissociação da amônia permitir obter o produto numa temperatura mais baixa do que quando se usa nitrogênio gasoso. Por outro lado, obtém-se material finamente dividido pela hidretação do urânio e subsequente desidretação sob atmosfera protetora. A reação de hidrogênio com urânio na forma de fios atinge o máximo a 225°C [19]. Em temperaturas

mais altas a velocidade diminui. O hidreto formado a 225°C é do tipo beta.

O sesquinitreto pode ser formado pela reação de urânio ou hidreto de urânio com nitrogênio em temperaturas até 800°C [20]. É necessário manter tempo e pressão suficientes para que a reação se complete, uma vez que o sesquinitreto começa a perder nitrogênio acima de 800°C.

Evans e Davies [17] prepararam o mononitreto com os seguintes passos: a) hidretação de aparas de urânio a 225°C, b) decomposição do  $UH_3$  a 210-400°C em atmosfera de nitrogênio ou a vácuo, c) nitretação do hidreto decomposto em atmosfera de nitrogênio puro em 250-800°C e d) decomposição do sesquinitreto entre 800 e 1150°C sob vácuo.

Segal e Sebba [8] prepararam o sesquinitreto reagindo pequenos bastões de urânio metálico com hidrogênio puro a 225°C até que todo urânio tivesse reagido. Depois subia-se a temperatura até 850°C, trocando-se a corrente de gás por nitrogênio puro. O sesquinitreto assim obtido estava na forma de pó fino.

Gens, Helton e Clinton [24] prepararam nitreto de urânio na forma de microesferas pela técnica sol-gel. Duas técnicas foram consideradas: a) aquecimento de microesferas (gel) de carbeto de urânio em atmosfera de nitrogênio, produzindo-se o nitreto de urânio diretamente e b) aquecimento do gel urânio-carbono em argônio para a obtenção do carbeto de urânio e depois em atmosfera de nitrogênio para produzir o nitreto de urânio a partir do carbeto. Embora as duas técnicas fossem promissoras, a segunda sempre levava ao nitreto contaminado com carbono.

Uma técnica alternativa é a conversão de microesferas de  $UO_2$  em carbeto de urânio e depois aquecimento em corrente de argônio e finalmente em corrente de nitrogênio.

Tagawa [25] obteve o nitreto de urânio por tratamento do hidreto com nitrogênio e amônia. Estudou a hidrogenação do urânio metálico e a nitrogenação do urânio e seu hidreto em atmosfera de nitrogênio ou de amônia seguindo a evolução do processo por meio de análise térmica. A reação do urânio com hidrogênio se dá em 200°C e continua rapidamente acima de 210°C. A curva de conversão depende da pressão do hidrogênio. Na reação do hidreto de urânio com nitrogênio, o ganho de massa ocorre ao redor de 160°C e se torna rápido acima de 240°C. A reação prossegue em dois passos: formação do mononitreto e depois do sesquinitreto.

Já a reação do hidreto de urânio com amônia se inicia a 150°C e prossegue rapidamente acima de 900°C. O comportamento de nitrogenação do hidreto de urânio com amônia parece ser bem diferente da reação do hidreto com nitrogênio.

Vários métodos são indicados na literatura para a obtenção dos nitretos de urânio:

- 1) reação de U com  $N_2$  [26-30]
- 2) reação de  $UH_3$  com  $N_2$  [27,31]
- 3) reação de U com  $NH_3$  [27,32]
- 4) reação de  $UO_2 + C + N_2$  [31,33,34].
- 5) reação de  $UCl_4$  com  $NH_3$  [35]
- 6) reação de  $UX_4 + Me + N_2$  (X = F, Cl; Me = Si, Al). [36,37].

Os métodos 1 e 2 são comumente usados para se preparar nitreto puro e o método 4 é recomendado para a produção industrial do nitreto. Todas as reações, com exceção da 4, produzem o sesquinitreto.

Tagawa [25] estudou a reação entre o hidreto de urânio e amônia a 150 e 300 mmHg. A reação se inicia ao redor de 150°C e continua rapidamente acima de 250°C. A reação produz o sesquinitreto diretamente.

Muromura e Tagawa [38] estudaram a formação do mononitreto de urânio pela reação entre dióxido de urânio, carbono e amônia, e misturas de 75% hidrogênio com 25% nitrogênio e 8% hidrogênio com 92% nitrogênio, em temperatura no intervalo de 1400 a 1600°C. Estes autores concluíram que o tempo necessário para se completar a reação é menor em amônia do que em misturas de hidrogênio e nitrogênio.

Ainda Muromura e Tagawa [39] estudaram a síntese do mononitreto de urânio via  $UO_2$  e carvão, i.e., o processo óxido-carvão-nitreto, em atmosfera de amônia e misturas de hidrogênio e nitrogênio, num intervalo de temperatura de 1400 a 1750°C.

Algumas publicações tratam da formação do sesquinitreto  $U_2N_{3+x}$  ( $0 < x < 1$ ) pela reação de U ou  $UH_3$  [40,32,41]. Tagawa [40] constatou que a reação entre o hidreto de urânio e amônia, num regime estático, começa a 150°C, tornando-se rápida acima de 350°C, enquanto Alire e McCrary [32] prepararam o sesquinitreto pela reação entre urânio em pó e  $ND_3$ . Katsura e Serizawa [41] atribuíram a formação  $\alpha-U_2N_3$  pela reação entre U e  $NH_3$  estático a 250 e 300°C a uma enorme atividade de nitrogênio na fase gasosa, como resultado da supressão da dissociação da amônia em nitrogênio e hidrogênio bem abaixo do equilíbrio de dissociação. Contudo, uma pequena quantidade de  $UH_3$  estava presente no produto final, juntamente com sesquinitreto de urânio.

Miyake, Hirota, Matsuyama e Katsura [42] prepararam o sesquinitreto de urânio reagindo urânio maciço com amônia a 300 e 350°C num sistema estático. Katsura e colab. [43,44,41] também estudaram a preparação do sesquinitreto de urânio reagindo U e  $NH_3$  a 300 e 350°C, num sistema fechado.

### Decomposição Catalítica de Amônia para Obtenção de Hidrogênio

Como já mencionado, o maior interesse está na síntese da amônia, a partir dos elementos. Por esta razão, a grande maioria das publicações trata da síntese catalítica da amônia.

O objetivo imediato do presente trabalho é a obtenção catalítica de hidrogênio para uso nas instalações nucleares, especialmente como redutor para produção de dióxido de urânio, aproveitando aparas e outros rejeitos de urânio metálico. A ênfase deste trabalho aumenta quando se procura o aproveitamento do urânio empobrecido, altamente disponível na indústria nuclear.

Desejando-se o uso imediato do hidrogênio gerado cataliticamente a partir da amônia, fez-se o estudo da decomposição de modo dinâmico, a mistura de hidrogênio e nitrogênio podendo ser conduzida diretamente ao reator de redução de óxidos de urânio para a produção do dióxido.

### Parte Experimental

#### Equipamentos e Materiais

Unidade de Decomposição Catalítica da Amônia: Figura 1

- a) Forno tubular com controlador-indicador de temperatura (0 - 1350°C)
- b) Reator de aço inoxidável: Figura 2
- c) Cilindro de amônia
- d) Controlador-regulador de pressão para amônia
- e) Rotâmetro para amônia (0-1000 mLmin<sup>-1</sup>).
- f) Frasco borbulhador para lavagem dos gases de saída
- g) Controlador-indicador de temperatura (0 - 1000°C), acoplado a um termopar
- h) Urânio metálico na forma de aparas.

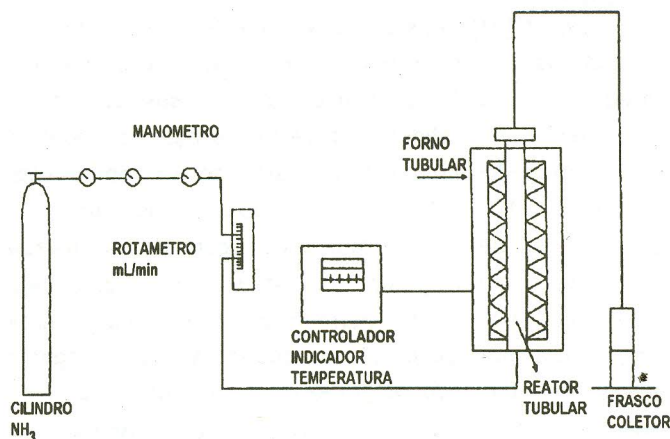


FIGURA 1

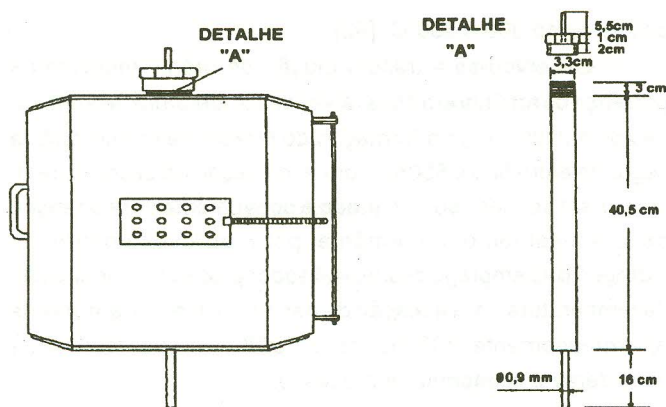


FIGURA 2

### Obtenção do Nitreto de Urânio

Aparas de urânio metálico foram lavadas com tetracloreto de carbono para remover óleo solúvel, depois com acetona e secadas. As aparas foram tratadas depois com ácido nítrico diluído para a dissolução de algum óxido acumulado, em seguida com água desmineralizada, acetona e secadas a seguir.

Colocaram-se 100 g de aparas de urânio no reator de aço inoxidável (Fig.1 e 2). Em seguida abriu-se a válvula do cilindro de amônia e regulou-se a pressão e a vazão. Com o auxílio de algodão umedecido com fenolftaleína certificou-se que não ocorria vazamento algum de amônia no sistema (Fig.1).

Na saída do reator conectou-se uma mangueira de polietileno ao frasco borbulhador e nela adicionaram-se 30 mL de solução padronizada de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  e algumas gotas de indicador vermelho de metila. Desta forma foi possível titular e quantificar a amônia na saída do reator e assim calcular a taxa de hidrogênio obtido na decomposição da amônia.

### Caracterização do Catalisador

O nitreto de urânio obtido para uso como catalisador foi caracterizado pela determinação do teor total de urânio e de nitrogênio, por porosimetria, determinação da área específica e por difração de raios-X.

### Experimentos de Síntese do Catalisador e Craqueio da Amônia

Fez-se a síntese do nitreto de urânio obedecendo aos seguintes parâmetros fixos: pressão e vazão de  $NH_3$ :  $1 \text{ kg. cm}^{-3}$  e  $200 \text{ mLmin}^{-1}$  e massa de urânio: 100 g. A programação da temperatura variou de aproximadamente  $28^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$ . Para a quantificação da amônia nos experimentos manteve-se no frasco lavador 30 mL de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ .

### RESULTADOS

A análise química e as medidas de difração de raios-X permitiram concluir que se obteve o sesquinitreto de urânio. Determinou-se o teor de urânio fazendo-se a calcinação cuidadosa e lentamente do nitreto ao ar, até atingir a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , na qual se manteve durante 1 hora, o produto final sendo removido, esfriado em dessecador e pesado como  $U_3O_8$ . Sabedores de que a determinação direta do conteúdo de nitrogênio leva a resultados erráticos pelos métodos de Kjeldahl e Lathouse e por método de fusão com gás inerte [45], apenas se calculou o teor de nitrogênio por diferença.

Identificaram-se as fases do catalisador obtido neste trabalho por meio de difração de raios-X, confirmando-se a formação do composto  $\alpha-U_2N_3$ .

A área específica medida em 5 amostras variou de  $0,47 \pm 0,1$  a  $0,93 \pm 0,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; o volume total de poros variou de  $0,130$  a  $0,153 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$  (Tabela1).

TABELA 1

Rendimento de craqueio de Amônia catalisado por Nitreto de Urânio

Rendimento (%)						
Amostra						
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	A	B	C	D	E	
26-28	0	0	0	0	0	
100	0	0	0	0	0	
200	0	0	0	0	0	
250	0	0	0	0	0	
300	4,96	4,24	5,55	4,44	4,31	
350	11,29	9,05	11,28	8,74	8,38	
400	20,36	16,79	20,27	15,54	15,36	
450	34,20	32,04	39,00	41,63	35,13	
500	73,73	74,61	75,60	80,88	80,90	
550	98,91	98,87	99,06	99,60	99,65	
Área Especif. ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	0,47	0,61	0,77	0,90	0,93	
Vol.Poros ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	0,130	0,153	0,143	0,146	0,152 *	
Tempo Oper. (horas)		20	11	35	28	13

## DISCUSSÃO

A decomposição térmica da amônia se inicia no intervalo 450-500°C, segundo a reação  $2 \text{NH}_{3(g)} \rightarrow (3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)})$ , devendo estar completa ao redor de 1000°C.

Na presença de catalisadores, a decomposição se inicia a 300°C e está praticamente completa entre 500 e 600°C [46]. Neste trabalho usou-se o sesquinitreto de urânio como catalisador para esta reação de craqueio da amônia gasosa, confirmando-se que a decomposição é incipiente em 300°C e a 550°C já está virtualmente completa (Tabela 1).

Em 5 experimentos de longa duração (11 a 35 horas, intermitentemente) recolheu-se o catalisador no final de cada um para a sua caracterização química e física, medindo-se o teor de urânio, o volume total de poros e a área específica. Com os dados concluiu-se que o catalisador é o sesquinitreto de urânio, cujas características estão na Tabela 1. Pode-se observar também que o rendimento de craqueamento da amônia aumenta com a área específica do catalisador.

Demonstrou-se que tanto a obtenção do catalisador como a decomposição da amônia são duas operações muito simples e realizadas em sequência. Estabelecido o equilíbrio, pode-se continuar a operação de craqueamento por longos períodos, sem qualquer problema. Uma série de cinco experimentos, partindo-se em cada um com o urânio metálico, permitiram concluir que os experimentos são bastante reproduzíveis. Confirmou-se também que é o sesquinitreto de urânio e não o urânio metálico o catalisador, conforme já anunciado por Haber e Greenwood no caso da síntese da amônia.[10].

Embora a literatura mencione que o sesquinitreto de urânio na forma de pó seja extremamente pirofórico em contacto com o ar, nesta série de experimentos este fato não foi constatado e não ocorreram problemas mesmo retirando-se o catalisador do reator no final de cada experimento, trabalhando-se em presença de ar.

Fazendo-se a síntese direta do sesquinitreto pela reação de amônia com o urânio metálico, tem-se a vantagem da formação do hidreto de urânio num primeiro passo, o qual depois reage com o nitrogênio atômico para a transformação no nitreto. Esta sequência de reações se passa em temperaturas mais baixas do que quando se obtém primeiro o nitreto de urânio por reação direta do urânio com nitrogênio [25,42]. Quando urânio metálico é exposto a  $\text{NH}_3$  gasoso resulta uma rápida reação de nitretação, mesmo em temperaturas tão

baixas como 300 e 350°C. [42].

Observou-se a transformação do urânio metálico na presença de amônia em duas faixas de temperatura: a primeira, de 250 a 300°C, com a formação do hidreto de urânio,  $\text{UH}_3$ ; a segunda entre 500 e 550°C, com a formação do sesquinitreto,  $\text{U}_2\text{N}_3$ . Este se mostrou adequado e conveniente para a reação de craqueamento da amônia para aproveitamento do hidrogênio. O emprego deste catalisador propiciou a diminuição da temperatura para a reação de decomposição da amônia de aproximadamente 1000°C para 550°C, o que representa considerável economia de processo.

O nitreto de urânio tem sido explorado por vários pesquisadores como um catalisador para a síntese da amônia. De fato, foi usando o nitreto de urânio e também ósmio metálico, que Haber & Greenwood primeiro foram bem sucedidos em conseguir elevados rendimentos de obtenção de amônia [10,47]. Neste trabalho confirmou-se, por outro lado, a facilidade com que o sesquinitreto de urânio pode decompor a amônia em seus elementos, atingindo rendimentos da ordem de 99% a 550°C, como pode ser visto pelos dados da Tabela 1.

## REFERÊNCIAS

1. HABER, F. 1914. Z. angew. Chem., 27, 473 .
2. NERNST, W.; JOST, W. & JELLINEK, G. 1907. Z. Elektrochem. 13, 521. ibid, 1908, 14, 373 .
3. LARSON, A.T. & DODGE, R.L. 1924. J.Amer.Chem.Soc., 45, 2918. ibid 46, 367.
4. NIELSEN, A. 1956. in: Catalysis Investigation of Heterogeneous Processes [Russian Translation], Izd. Inostr. Lit. Moscow, p.5.
5. Handbook for the Nitrogen Industry [in Russian], 1967, Vol.1, Izd."Khimiya", Moscow.
6. ZASORIN, A.P.; KHALABUZAR, V.G. & PIZIN, E.I. 1960 Isv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 4, 695 .
7. BADIK, V.S.; LYUBCHENKO, Yu. A.; SERGEEVA, A.N. & DMITRENKO, L.M. 1974. Activity and Thermal Stability of Precipitated Iron Catalysts for Ammonia Synthesis, Promoted With Uranium Oxides. 1974, Journal of Applied Chemistry and Technology, 2239-41.

8. SEGAL, N. & SEBBA, F. 1967. Ammonia Synthesis Catalyzed by Uranium Nitride. I. The Reaction mechanism., *Journal of Catalysis* 8, 105-112.
9. HABER, F. 1910. *Z. Elektrochem.*, 16, 244.
10. HABER, F. & GREENWOOD, F.C. 1915. *Z. Elektrochem.*, 21, 241.
11. KROGER, C. 1933. *Z. Elektrochem.*, 38, 670.
12. FRANKENBURGER, W. 1933. *Z. Elektrochem.*, 38, 818.
13. DELL, R.M. & ALLBUT, M. 1962, AERE-R 4253. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, U.K.
14. SEGAL, N. & SEBBA, F. 1967. Ammonia synthesis catalyzed by uranium nitride. II. The transient behavior. *Journal of Catalysis* 8, 113-119.
15. RUNDLE, R.E.; BAENZIGER, N.C.; WILSON, A.W. & McDONALD, R.A. 1948. *Journal of the American Chem. Soc.*, 70, 99-105.
16. KEMPTER, C.P.; McGUIRE, J.S. & NADLER, M.R. 1959. Uranium mononitride. *Anal. Chem.*, 31, 156-157.
17. EVANS, P.E. & DAVIES, T.J. 1963. Uranium nitrides. *Journal of Nuclear Materials*, 10(1), 43-55.
18. HANSEN, M. 1958. "Constitution of Binary Alloys", 2nd. Ed., McGraw Hill.
19. WABER, J.T. 1959. USAEC Euratom Conference on Aqueous Corrosion of Reactor Materials, Brussels, Belgium, Oct. 14, 17th, Microcard TID 7587, 307-389.
20. TAYLOR, K.M.; LENIE, C.A.; DOHERTY, P.E.; HARLEY, L.N. & KENTY, T.J. 1959. R & D Division of the Carborundum Co., Niagara Falls, Third Quarterly Report: Synthesis and fabrication of refractory uranium compounds. Sept. 1st to Nov. 30th, Microcard ORO 218.
21. CHIOTTI, P. 1952. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 123.
22. SAMBELL, S.A.J. & WILLIAMS, J. UKAEA (Harwell) Report AERE M/R 2851.
23. TAYLOR, K.M.; LENIE, C.A.; DOHERTY, P.E. & McMURTY, C.H. 1960. Fourth Quarterly Report, Synthesis and fabrication of refractory uranium compounds. March 1st to April 30th and July 1st to July 31st, Microcard TID 6591.
24. GENS, T.A.; HELTON, D.M. & CLINTON, S.D. Laboratory preparation of uranium nitride microspheres by a sol-gel technique. ORNL 3879.
25. TAGAWA, H. 1973. Formation of uranium nitride by the reaction of uranium hydride with nitrogen and ammonia. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46, 1158-61.
26. MALLET, M.W. & GERDS, A.F. 1955. *J. Electrochem. Soc.* 102, 292.
27. RUNDLE, R.E.; BAENZIGER, N.C.; NEWTON, A.S.; DAANE, A.H.; BUTLER, T.A.; JOHNS, I.B.; TUCKLER, W. & FIGARD, P. 1958. Report TID-3290, Book 1, p. 53.
28. MOREAU, C. & PHILIPPOT, J. 1961. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 253, 1100.
29. SASA, Y. & ATODA, T. 1970. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, 102.
30. BENZ, R. & HUTCHINSON, W.B. 1970. *J. Nucl. Mater.*, 36, 135.
31. TAYLOR, K.M.; LENIE, C.A.; SMUDSKI, P.A.; HAILEY, L.N. & KEATY, T.J. 1959. USAEC Report ORO- 248.
32. ALIRE, R.E. & McCRARY, J.H. 1966. *J. Chem. Phys.*, 45, 3958.
33. HYDE, K.R.; LANDSMAN, D.A.; MORRIS, J.B.; SEDDON, W.E. & TULLOCH, H.J.C. 1965. UKAEA Report AERE-R 4650.
34. McLAREN, J.R.; DICKER, R.J.; HARRISON, J.D.L. & RUSSEL, L.F. 1968. UKAEA Report AERE-R 5710.
35. KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. 1951. *The Chemistry of Uranium*, Dover Pub. Inc., New York.
36. MITAMURA, T.; KANNO, M. & MUKAIBO, T. 1968. *J. Nucl. Sci. Techn.*, 5, 60.

37. YOSHIHARA, K.; KANNO, M. & MUKAIBO, T. 1968, *ibid*, 5, 643.
38. MUROMURA, T. & TAGAWA, H. 1977. *J. Nucl. Mater.*, 71, 65-72.
39. MUROMURA, T. & TAGAWA, H. 1980. *J. Nucl. Sci. Techn.*, 17, 57-66.
40. TAGAWA, H. 1974. *J. Nucl. Mater.*, 51, 78.
41. KATSURA, M. & SERIZAWA, H. 1993. *J. Alloys Com.*, 196, 191.
42. MIYAKE, M.; HIROTA, M.; MATSUYAMA, S. & KATSURA, M. 1994. *J. Alloys Comp.*, 213/214, 444-446.
43. KATSURA, M.; MIYAKE, M. & SERIZAWA, H. 1993. *J. Alloys Comp.*, 193, 101.
44. URABE, T.; TAKAHASHI, K.; KATSURA, M. & MIYAKE, M. 1993, *J. Alloys Comp.*, 193, 122.
45. LATHOUSE, J.; HUBER, F. & CHASE, D.L. 1959. *Anal. Chem.*, 31, 1606.
46. OTHMER, K. 1963. *Enciclopedia of Chemical Tecnology*, Vol. 2, John Willey & Sons, Inc., N. York.
47. MALINA, I.K. 1973. *Development of Investigations in the Field of Ammonia Synthesis [in Russian]*, Nauka, Moscou, p. 77.