

SÍNTESE DOS NITRETOS DE URÂNIO, FERRO E MANGANÊS PARA USO COMO CATALISADORES.

Soraya Maria Rizzo da Rocha* e Alcídio Abrão*

* Comissão Nacional de Energia Nuclear / SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
055422-970- São Paulo - SP- Brasil

RESUMO

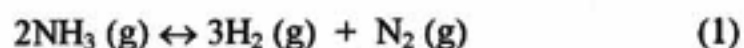
Descreve-se a síntese dos nitretos de urânio, ferro, manganês e seu uso como geradores de hidrogênio na decomposição da amônia. Os estudos permitiram concluir que, sob o ponto de vista prático e econômico, o nitreto de urânio é mais eficiente do que os nitretos de ferro e manganês. O sesquinitreto permite craquear a amônia com um rendimento químico de 99% à temperatura de 550°C, portanto inferior às temperaturas de trabalho dos catalisadores comerciais.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho descreve-se a síntese dos nitretos de urânio, ferro, manganês e seu emprego como catalisadores da reação de decomposição térmica da amônia, visando a obtenção de hidrogênio para aplicação em vários processos de redução (1).

Incluem-se aqui a obtenção de UO_2 por redução dos óxidos superiores de urânio (UO_3 e U_3O_8).

A decomposição da amônia por aquecimento, na ausência de catalisador, tem seu início ao redor de 450 - 500°C, segundo a reação :



Devendo completar - se em torno de 1000°C, em presença de catalisadores, esta decomposição processa-se inicialmente abaixo de 300°C, sendo praticamente completa em torno de 500 - 600°C (2).

DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo de síntese dos nitretos de urânio, ferro e manganês foi realizado em um sistema dinâmico (figura 1) pela passagem de amônia gasosa à pressão e temperatura controladas.

Realizando-se a síntese direta a partir dos metais (U, Fe e Mn) pela reação com amônia gasosa , têm-se a vantagem da formação dos hidretos desses metais em primeiro passo, os quais após reagirem com o nitrogênio atômico se transformam nos nitretos correspondentes (3-5).

Uma vez efetuada a síntese do material verificou-se, experimentalmente, que estes nitretos respondem com eficiência quando empregados como catalisadores da reação de decomposição térmica da amônia (5).

O rendimento da reação de decomposição da amônia é 99% para os três nitretos, sendo que para o nitreto de urânio a decomposição ocorre em temperatura mais baixa (550°C) quando comparadas com o nitreto de ferro (650°C) e nitreto de manganês (700°C).

PARTE EXPERIMENTAL.

EQUIPAMENTOS

Unidade de Decomposição Catalítica da Amônia (FIGURA 1).

- Cilindro de amônia
- Controlador - regulador de pressão para amônia
- Rotâmetro para amônia
- Controlador - indicador de temperatura
- Reator de aço inoxidável (FIGURA 2)
- Forno tubular
- Frasco lavador de gases

REAGENTES

- Acetona P. A.
- Ácido Nítrico P. A.
- Ácido Sulfúrico P. A.
- Aparas de aço inoxidável
- Aparas de urânio metálico
- Carbonato de Sódio anidro P. A.
- Ferro reduzido eletroliticamente P. A.
- Indicador Fenolftaleína P. A.
- Indicador Vermelho de Metila P. A.
- Manganês metálico P. A.
- Tetracloroeto de carbono P. A.

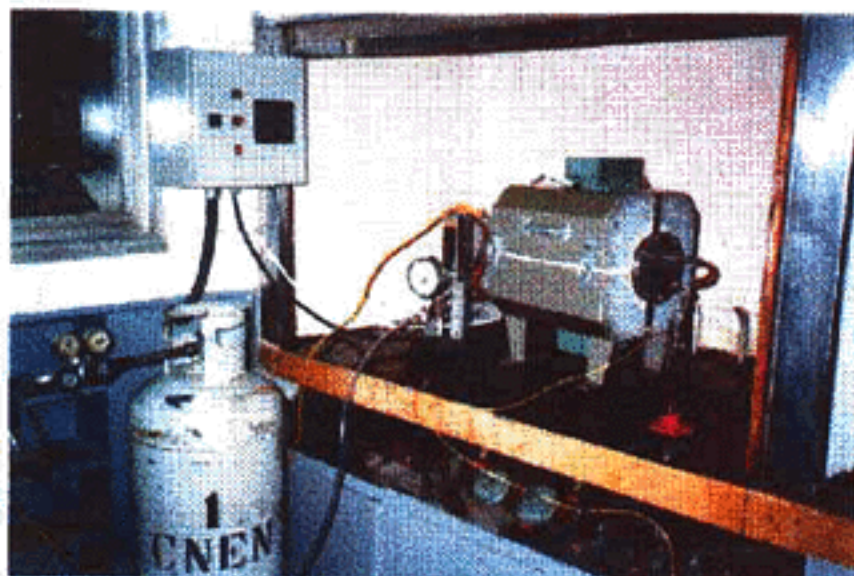


FIGURA 1. Visão Geral da Unidade de Decomposição Catalítica da Amônia.

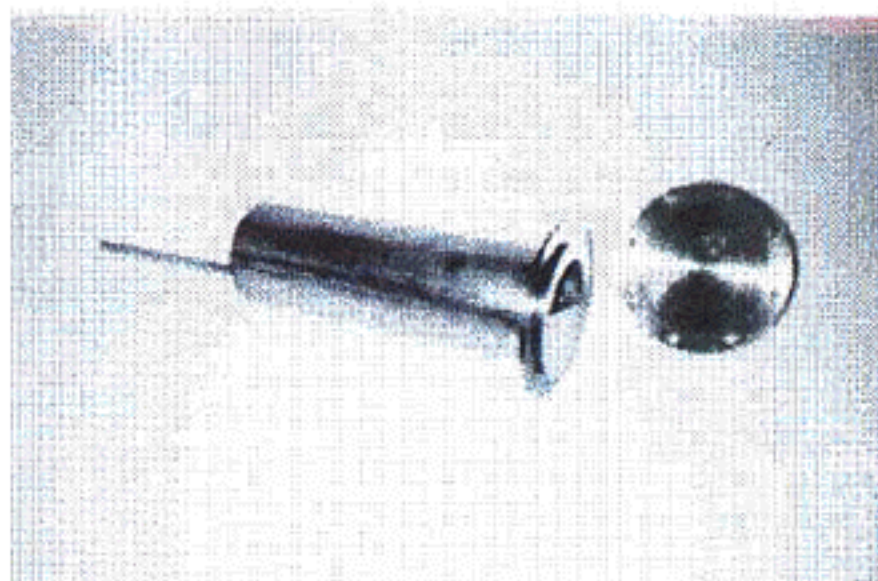


FIGURA 2. Visão do Reator em Aço inoxidável.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

- Pressão e vazão NH_3 : 1kgf.cm^{-2} e 200mL. min^{-1}
- Absorvedor de NH_3 : H_2SO_4 $0,5\text{ mol. L}^{-1}$ e 50 mL
- Massa dos metais : 100 gramas .

Obtenção dos Nitretos Metálicos.

Em cada experimento de síntese do catalisador colocaram-se 100g do metal na câmara do reator misturadas com 50g de aparas de aço inoxidável.

Em seguida abriu-se a válvula do cilindro de amônia e regulou-se a pressão e vazão.

Com o auxílio de algodão umedecido com fenolftaleína certificou-se que não ocorria vazamento de amônia no sistema.

Na saída do reator conectou-se uma mangueira de polietileno ao frasco borbulhador contendo 50 mL de solução padronizada de H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ e quatro gotas de indicador vermelho de metila.

Efetuuou-se inicialmente uma prova em branco à temperatura ambiente onde foi possível quantificar a massa inicial da amônia usada em cada experimento.

Com o auxílio de um cronômetro anotou-se o tempo de neutralização da solução padronizada de H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ com a finalidade de calcular o volume de amônia não craqueada.

Por fim calculou-se a taxa de conversão da reação, ou seja, o rendimento da reação descontando-se a massa inicial de NH_3 em cada experimento.

Uma vez estabelecido o equilíbrio químico, pode-se prosseguir a operação de decomposição da amônia por longos períodos.

RESULTADOS

Os resultados das análises realizadas nas amostras dos nitretos de urânio (amostras 1 e 2), ferro (amostras 3 e 4) e manganês (amostras 5 e 6) encontram-se sumarizadas na tabela 1.

TABELA 1. Resultados e Caracterização Físico-Química dos Catalisadores Sintetizados.

RENDIMENTO (%)						
AMOSTRA						
Temp. (°C)	1	2	3	4	5	6
22-25	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0
300	4,25	4,67	5,10	5,32	0	0
350	8,16	8,10	10,57	10,10	0	0
400	15,88	15,70	18,42	19,09	0	0
450	41,56	35,03	34,51	35,04	0	0
500	80,26	80,93	46,24	46,38	13,04	13,79
550	99,60	99,65	60,42	61,64	31,03	30,07
600	-	-	95,18	94,62	42,19	44,13
650	-	-	99,68	99,66	74,09	74,16
700	-	-	-	-	99,20	99,24
Área Esp. (m ² g ⁻¹)	0,90	0,93	0,65	0,68	0,13	0,12
Vol. Poros (cm ³ g ⁻¹)	0,14	0,15	0,28	0,29	0,04	0,04
Fases Cristal. (D.R.X.)	U ₂ N ₃ UN ₂ UO ₂	U ₂ N ₃ UN ₂ UO ₂	Fe ₄ N Fe ₃ N Fe ₂ O ₄	Fe ₄ N Fe ₃ N Fe ₂ O ₄	* ** ***	* ** ***
Tempo Oper. (horas)	28	35	35	32	15	16
Observação : * = Mn ₆ N _{2,58} ** = Mn ₃ N ₂ *** = MnO						

Inicialmente apresentam-se os dados experimentais da síntese dos nitretos desde a temperatura ambiente até a faixa de temperatura na qual o rendimento da reação é da ordem de 99% (tabela 1).

A seguir têm-se os valores obtidos pelas análises de caracterização físico-química dos catalisadores, tais como: área específica, volume total de poros, identificação das fases por difração de raios X e o tempo operacional dos experimentos.

Os resultados mostraram-se bastante reprodutíveis, e tanto a síntese para obtenção do catalisador como a decomposição da amônia são duas operações muito simples e realizadas em seqüência.

Chama-se a atenção para o importante fato de se empregar o nitreto de urânio como catalisador, permitindo o craqueamento da amônia com ótimo desempenho e eficiência em temperaturas mais baixas, quando comparado com nitretos de outros metais usados industrialmente (6).

CONCLUSÃO E DISCUSSÃO :

Pela observação dos dados experimentais e resultados das análises físico-químicas efetuadas nas 6 amostras dos catalisadores sintetizados, pode-se concluir que a decomposição térmica da amônia é facilmente atingida logo que se formam os nitretos de urânio, ferro e manganês (tabela 1).

Observou-se a transformação dos metais (U , Fe e Mn) em duas faixas de temperatura : a primeira , de 250 a 300°C, com a formação dos hidretos (urânio e ferro) e 450 a 500 °C para o hidreto de manganês ; a segunda entre 500 - 550°C para o nitreto de urânio, 600 - 650°C para o nitreto de ferro e 650 - 700°C para o nitreto de manganês.

Estes nitretos mostraram-se adequados e convenientes para a reação de decomposição térmica da amônia, salientando-se a vantagem do emprego do nitreto de urânio, uma vez que operou em temperaturas mais baixas (550°C) do que os outros nitretos (ferro = 650°C e manganês = 700°C), acarretando numa diminuição no consumo de energia.

Por outro lado , a facilidade com que o sesquinitreto de urânio (U₂N₃) pode decompor a amônia em seus elementos, atingindo rendimento da ordem de 99% a 550°C permite que a unidade de decomposição catalítica da amônia seja facilmente adaptada a outros processos que empregam o hidrogênio como agente redutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Rocha, S. M.R. , Aquino, A. R. e Abrão A.- **Obtenção e uso catalítico do nitreto de urânio** , Anais Assoc. Bras. Quím. , 44 (2) , 33 - 40 , 1995.

2) Othmer, K. - **Enciclopédia of Chemical Technology** , vol.2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963

3) Lotz, R.C. and Sebba F. - **Transaction of the Faraday Society**, 53, 1246, 1957

4) Logan, S.R. and Kemball C. - **Transaction of the Faraday Society** , 54, 922, 1958

5) Segal, N. & Sebba, F. - **Ammonia Synthesis Catalyzed by uranium nitride I. Reaction mechanism**, - *Journal of Catalysis* 8, 105, 1967

6) Bond, G. C. - **Catalysis by Metals** , Academic Press London, N.Y., chapter 16 , p. 371-395 , 1962.

ABSTRACT.

The synthesis of uranium, iron and manganese nitrides and their use for the hydrogen generation from the cracking of ammonia is described.

From the practical and economic point of view it is allowed to conclude that the uranium nitride as a catalyst is highly efficient and operates at lower temperature than the iron and manganese nitrides.

With the uranium nitride an yield > 99% for the thermal decomposition of ammonia was reached at 550°C. This operation temperature is lower than the correspondent from the iron and manganese nitrides, used as commercial catalysts.