

1- Introdução

No início do século XX, uma deficiência de fertilizantes ricos em nitrogênio, tal como o salitre do Chile, levou o químico alemão Fritz Haber e outros a procurar meios de combinar o nitrogênio do ar e o hidrogênio para formar amônia, que é uma matéria prima para a fabricação de fertilizantes. Este processo também foi de interesse da indústria química alemã, pois a Alemanha estava se preparando para a 1º guerra mundial e os compostos de nitrogênio eram necessários para a fabricação de explosivos [1].

Em 1909 Fritz Haber estabeleceu as condições nas quais o nitrogênio, N_2 (g) e o hidrogênio, H_2 (g), poderiam combinar-se utilizando temperatura média ($500^\circ C$), pressões muito elevadas ($\cong 250 atm$) e um catalisador de ferro oriundo da redução da magnetita (Fe_3O_4). Este processo produzia amônia, $NH_3(g)$, com rendimento de aproximadamente 10-20%. O hidrogênio utilizado na síntese de Haber era obtido a partir do processo industrial “gás-água” desenvolvido por Carl Bosch e o nitrogênio pela destilação do ar líquido, seguido de resfriamento e compressão do ar. Nos dias de hoje, o hidrogênio é produzido pela reforma de frações leves de petróleo ou de gás natural (metano) [1].

A amônia anidra (NH_3) é obtida a partir da fusão do nitrogênio atmosférico e de hidrogênio de processo, em alta temperatura e pressão na presença de um catalisador. A amônia anidra é estável quando armazenada e utilizada sob condições normais de estocagem e manuseio. Ela subsiste no estado líquido, sob baixas temperaturas ou pressões relativamente altas. Acima de $450^\circ C$, pode se decompor liberando o nitrogênio e o hidrogênio, não ocorrendo polimerização [2]. A tabela 1 mostra a utilização da amônia nos mais diversos segmentos industriais.

Tabela 1: Utilização da Amônia [2].

Indústria	Uso
Fertilizantes	<p>Produção de: Sulfato de amônia, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Fosfato de amônia, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Nitrato de amônia, NH_4NO_3 Uréia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, também usada na produção de barbitúricos (sedativos), é feita pela reação da amônia com dióxido de carbono.</p> $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NCOONH}_4 \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ <p>dióxido de carbono amônia carbonato de uréia amônia</p>
Química	<p>Síntese de: Ácido nítrico, HNO_3, utilizado na fabricação de explosivos, tais como TNT (2,4,6-trinitrotolueno) e nitroglicerina que também é utilizada como vaso dilatador (substância que dilata vasos sanguíneos) e PETN (nitrato de pentaeritritol). Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 Carbonato de sódio, Na_2CO_3 Ácido cianídrico, HCN. Hidrazina, N_2H_4 (usado em sistema de propulsão de foguetes).</p>
Explosivos	Nitrato de amônia, NH_4NO_3
Fibras e Plásticos	Nylon, $-\text{[(CH}_2)_4\text{-CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-CO]-}$, e outras poliamidas
Refrigeração	Usada para fazer gelo, plantas de refrigeração de larga escala, unidades de ar condicionado em prédios e plantas.
Farmacêutica	Manufatura de drogas tais como sulfonamida que inibe o desenvolvimento de bactérias que requerem o ácido p-aminobenzóico (PABA) para a biosíntese do ácido fólico e vitaminas tais como B, nicotinamida e tiamina.
Polpa e Papel	Bissulfeto de amônia, NH_4HSO_3 , capacita algumas madeiras mais duras a serem usadas.
Mineração e Metalurgia	Tratamento do aço, extração de níquel e zinco.
Limpeza	Solução de amônia é usada como agente de limpeza.

A amônia é utilizada na fabricação de ácido nítrico, hidrato de hidrazina, cianeto de hidrogênio, acetona, na nitretação de aço, em fibras sintéticas, em corantes, como gás de refrigeração e agente neutralizador na indústria de petróleo. Também é usado como preservativo do látex, no cozimento do licor de sulfito e como componente básico na fabricação de fertilizantes e na revelação de filmes coloridos [3].

Ao nível de incompatibilidade química, a amônia anidra é um gás alcalino que emite calor quando em contato com ácido. Em contato com halogênios, boro, 1,2 dicloroetano, óxido de etileno, platina, triclorato de nitrogênio e outros fortes oxidantes, podem causar reações potencialmente violentas ou explosivas. Em contato com metais pesados e seus compostos pode formar produtos explosivos. Em contato com cloro e seus compostos pode resultar na liberação de gás cloroamina. A amônia produz significativa mistura explosiva quando em contato com hidrocarbonetos. A mesma, também, é incompatível com aldeído acético, acroleína, hidrazina e ferrocianeto de potássio [3].

A decomposição térmica da amônia pode produzir gases nitrosos tóxicos. O gás amônia pode ser sufocante e provocar extrema irritação aos olhos, garganta e trato respiratório dependendo do tempo e nível de exposição. O limite de tolerância para 8 horas diárias é de 20ppm, $14\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ANSI: LT) [2]. A expansão da amônia anidra no ar, a 0°C , é de aproximadamente 900vezes, ou seja, 1 litro de amônia líquida derramado equivale a 900 litros de amônia na forma de gás [2]. As especificações técnicas da amônia (NH_3) são mostradas na tabela 2.

Tabela 2: Especificação técnica da amônia anidra [2]:

Especificação Técnica	
Cor	Gás incolor
Pureza (% em massa)	99,97
Água	100ppm
Peso Específico – Vapor (-33,33°C)	0,89g/cm ³
Peso Específico–Líquido (-33,33°C)	0,68g/cm ³
Densidade Relativa Vapor /Ar	0,60g/cm ³
Densidade Relativa Líquida /Água	0,68g/cm ³
Peso Molecular	17,032 g/mol
Ponto de Ebulição	-33,33°C
Ponto de Fusão	-77,72°C
Temperatura Crítica	133°C
Pressão Crítica	111,5 atm
Pressão de Vapor	10atm a 25,7°C

O principal processo industrial para síntese de amônia utiliza um catalisador de ferro triplamente promovido, operando a temperaturas entre 400 e 700°C e a uma pressão bastante elevada (\cong 300 atm) [4,5]. Estas condições severas de reação requerem emprego muito elevado de energia. Os avanços da engenharia ao longo dos anos têm mostrado considerável diminuição no consumo de energia por tonelada de amônia produzida. Na busca de catalisadores cada vez melhores, o catalisador de rutênio vem se mostrando uma alternativa, sendo considerado a segunda geração de catalisadores para síntese de amônia [1].

A principal vantagem dos catalisadores à base de rutênio é sua maior resistência à contaminação pela amônia que os catalisadores à base de ferro. Mas eles são inibidos pelo hidrogênio [4,6], o que não acontece com os catalisadores a base de ferro [7]. Por este motivo os catalisadores de rutênio possuem alta atividade quando utilizados com baixa razão H_2/N_2 em relação à estequiométrica. Deste modo a razão H_2/N_2 e a pressão ótima para uma reação com catalisador de rutênio devem obedecer a um balanço entre a atividade e o equilíbrio termodinâmico [6].

Ozaki e colaboradores [8,9], por volta de 1970, introduziram um catalisador de rutênio promovido que exibiu, segundo os autores, sob temperatura de 250°C e pressão de 80atm, um aumento de 10 vezes na atividade quando comparado com o catalisador de ferro convencional em condições de reação similares. Nos anos recentes, catalisadores modificados voltados para uma maior economia de energia tem sido o foco de várias pesquisas industriais, que, além de uma melhoria considerável na atividade do catalisador, pode permitir operações a baixas temperaturas e, conseqüentemente, baixas pressões.

O objetivo deste trabalho foi avaliar catalisadores de rutênio promovidos por cátions básicos para a síntese de amônia. Foi verificada a influência do tipo de suporte nos catalisadores de rutênio, do tipo e forma de introdução dos precursores de rutênio, o papel da adição de cátions promotores (Ba e Cs) sobre a interação metal-suporte e na atividade dos catalisadores de rutênio na reação de síntese de amônia.