

CNEA 400

Irradiación Gamma de  
Mezclas Etileno-Hidrógeno  
en Fase Heterogenea

AR7600006

Marcelo A. Molinari  
Gerardo J. Videla

Oswaldo A. Lires

Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1975

CNEA 400

# Irradiación Gamma de Mezclas Etileno-Hidrógeno en Fase Heterogenea

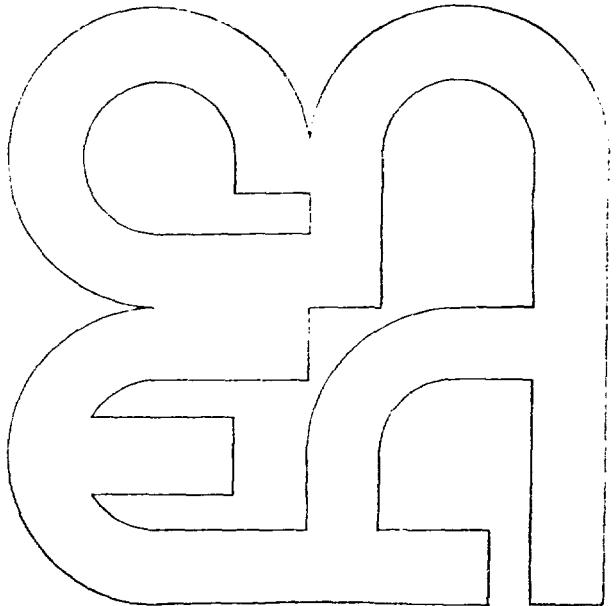
M. A. Molinari  
G. J. Videla

Oswaldo A. Lires

Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1975



**INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS**

**B14**

**GAMMA RADIATION  
RADIOLYSIS  
HYDROGENATION  
ETHYLENE  
CHEMICAL REACTIONS  
POLYMERIZATION  
SILICA GEL  
G VALUE  
RADIATION CHEMISTRY  
RADIATION DOSES  
MOLECULAR SIEVES**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

## IRRADIACION GAMMA DE MEZCLAS ETILENO-HIDROGENO EN FASE HETEROGENEA

Marcelo A. Molinari, Osvaldo A. Lires y Gerardo J. Videla.

Aceptado el 13.9.74

### RESUMEN

Se realizaron experiencias de hidrogenación radioinducida de etileno.

El rendimiento G de hidrocarburos saturados volátiles fue de 0,49 para sílica-gel con irradiación simultánea y de 0,09-0,05 para los otros sólidos ensayados (sílica-alúmina y tamiz molecular 5A). El mayor rendimiento corresponde a 4,5% de productos saturados, respecto del etileno inicial, en las condiciones experimentales usadas (sílica-gel).

La reacción más importante fue de polimerización alcanzándose rendimientos de hasta 63%.

Se observó además variaciones en el color y apariencia de la sílica-alúmina al estar en contacto con humedad, luego de ser sometida a este proceso.

## SUMMARY

### *Heterogeneous phase gamma irradiation of ethylene-hydrogen mixtures*

Experiments of radioinduced ethylene hydrogenation were performed.

The G yield of volatile saturated hydrocarbons was 0,49 for silica-gel with simultaneous irradiation and 0,09-0,05 for the other solids (silica-alumina and molecular sieve 5A).

The highest yield corresponds to 4,5% of saturated products in relation to initial amount of ethylene (silica-gel).

Polymerization was the most important reaction, with yields as high as 95%.

Changes in color and appearance of silica-alumina in contact with moisture was observed, after the irradiation process.

## INTRODUCCION

Existen en la bibliografía algunos datos sobre el efecto de las radiaciones sobre reacciones de hidrogenación en presencia de distintos sólidos no-metálicos (1), y en particular un trabajo (1 d) indica hidrogenación completa de etileno en presencia de sílica-gel irradiada.

Sobre esta base y como complemento de reacciones similares en fase homogénea (2) se decidió confirmar estos datos y completarlos con los correspondientes a distintos sólidos, suponiéndose que se encontrarían diferencias importantes entre los mismos.

## PARTE EXPERIMENTAL

$C_2H_2$  : Matheson, research grade, 99,9%.

$H_2$  : Preparado en generador electrolítico Elhygen.

$SiO_2 \cdot Al_2O_3$  : Microporosa, 10%  $Al_2O_3$ , esferas 3-5 mm de diámetro, área 400 m<sup>2</sup>/g. Sólido (A) en ref. (3).

$SiO_2$  : Davison, grado 08, lote 111670, malla 30 '60.

Tamiz molecular. 5A batch 823040 Wilkens Inst.  
Irrad.  $^{60}\text{Co}$   $1,25 \times 10^{19}$  ev/gh. (irradiador Noratom).

**PREPARACION DE MUESTRAS Y ANALISIS:**

Se cargó 1 g de sólido en ampollas de aproximadamente 20 ml de capacidad con 2 válvulas de rotura y estrechamiento para cerrar a la llama. Se las calentó al aire a aproximadamente 500 C durante 6 hs. y luego en vacío ( $10^{-5}$  torr) a 500 C durante 10 hs. y se las cerró a la llama. En las experiencias con irradiación previa del sólido, luego de efectuada ésta se soldaron las ampollas a otra, (A), quedando un dispositivo como se muestra en la Fig. 1. Se transfirió en la línea de vacío un volumen medido de etileno a la ampolla A condensado con nitrógeno líquido y luego, se conectó un balón con hidrógeno hasta tener la presión calculada para cada experiencia.

La cantidad exacta de hidrógeno agregado se calculó sobre la base de la diferencia de presión del balón. Se cerró a la llama y se dejó llegar a temperatura ambiente, dejando homogeneizar la mezcla.

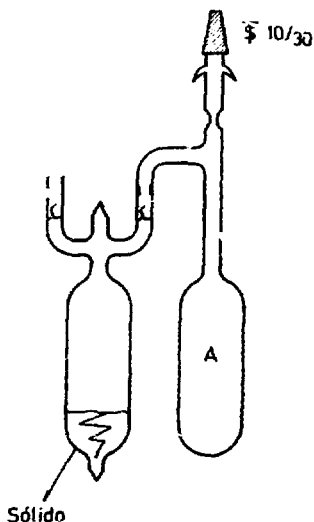


FIGURA 1

Se rompió la válvula que comunicaba ambas ampollas y se dejó en contacto el tiempo necesario. En las experiencias con irradiación en presencia de reactivos, se procedió a irradiar.

Se conectó luego a la línea de vacío por la válvula de rotura restante y se abrió en un volumen conocido, determinándose la presión total y presión remanente después de evacuar lentamente el no-condensable a  $-196^{\circ}\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ), calculándose el volumen de  $\text{H}_2$  remanente sobre la base de esas 2 mediciones. Por último se calentó el sólido hasta  $90^{\circ}\text{C}$  en contacto con trampas a  $-196^{\circ}\text{C}$ . El total de materiales condensables a  $-196^{\circ}\text{C}$ , se separó para análisis por c.g. y/o espectrometría de masa.

En el caso de sílica-alúmina, el sólido fue fraccionado en ausencia de humedad y luego distintas porciones fueron puestas en contacto con la atmósfera del laboratorio, con oxígeno seco, nitrógeno seco, y con nitrógeno saturado de  $\text{H}_2\text{O}$ . Fueron luego analizadas por espectrometría IR (pastilla de  $\text{BrK}$  y reflectancia total atenuada (ATR)) y extraídas con solventes.

Simultáneamente se efectuó otro ensayo paralelo omitiendo solamente la irradiación y repitiendo todas las demás condiciones y operaciones ("ensayo en blanco"), salvo en la exp. 3, en la que no se observó reacción con el material irradiado.

En la experiencias 4 y 5 se irradió el sistema completo sólido-reactivos.

Las condiciones experimentales y cantidad de productos se indican en la Tabla I.

TABLA I

Exp.	Sólidos	Vol $\text{C}_2\text{H}_4$ ml (PTN)	Vol $\text{H}_2$ ml (PTN)	Energía absorbida (Dosis) $\text{eV} \times 10^{19}$	Vol. prod. condensables ml (PTN)	Vol. $\text{H}_2$ remanente (PTN)
1	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	11	0,0	1,5	0,2	0
1 b	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	11	0,0	0,0	0,1	0
2	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	47	47	1,5	2,9	47
2 b	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	47	47	0,0	0,4	31
3	$\text{SiO}_2$	10,5	21,5	1,5	10,5	21
4	$\text{SiO}_2$	9	41	1,25*	0,6	40
5	Tamiz Molec. 5A	58,5	0,0	1,21*	16,5	0
6	Tamiz Molec. 5A	12,8	5,8	2,7	8,8	0

\* Se irradia sólido + reactivos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados numéricos se resumen en las Tablas I y II.

### EXPERIENCIAS CON SILICA-ALUMINA:

En todos los casos la coloración parduzca del sólido irradiado desapareció al entrar en contacto con los reactivos.

Se observó una intensa reacción del etileno puro en presencia de la sílica-alúmina (tanto *sin irradiar* como irradiada) la que, teniendo en cuenta la pequeña cantidad de productos volátiles, consistió esencialmente en polimerización. Esto coincide con el aspecto opaco del sólido después de la reacción. De todas maneras, se realizó la reacción en presencia de  $H_2$ , esperando que ésta compitiera en parte con el proceso de polimerización. Se observó en efecto la aparición de mayor cantidad de productos volátiles condensables tanto para el sólido irradiado como para el sólido *sin irradiar*, siendo en la experiencia 2, el rendimiento de productos volátiles respecto del etileno inicial de aproximadamente 6%.

El análisis de los productos de las reacciones 2 y 2b se muestra en la Tabla II. Se advierte que para el sólido irradiado se obtuvo mayor cantidad de productos saturados, aún cuando el porcentaje de los mismos sea mayor para el no-irradiado debido a la menor cantidad de etileno remanente.

TABLA II  
Análisis de productos condensables

Exp.	Etano			Sat. C <sub>2</sub>			no-sat. C <sub>2</sub>			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
	%	ml PTN	G	%	ml PTN	G	%	ml PTN	G	%	ml PTN
2	2,9	0,08	0,05*	3,1	0,09	0,04	14,3	0,41	0,32	79,7	2,3
2b	7,0	0,03	--	10,0	0,04	--	12,1	0,05	--	70,9	0,28
3	0,4	0,04	0,03	0,2	0,02	0,017	0,2	0,02	0,017	99,1	10,0
4	61,2	0,37	0,4	7,6	0,04	0,09	0,2	0,001	0,001	28,8	0,17
5	(*)	--	--	--	--	--	--	--	--	100	16,5
6	0,21	0,02	0,02	0,7	0,05	0,07	0,3	0,03	0,04	98,8	8,69

\* Corregido por blanco (2b).  
(\*) Trazos.



El rendimiento, respecto del etileno inicial, de etano + productos saturados de más de 2 átomos de C en la experiencia 2 fue de 0,36%, siendo de 0,15% en la experiencia 2b (sin irradiar).

El rendimiento de polímero no-volátil (calculado en función del etileno no recuperado) fue de 95% en la (exp. 2) lo que se compara con un máximo de 99,5% en la (exp. 4), y un mínimo, en la experiencia 3, donde no se observó polimerización.

A pesar de que estos valores descartan el valor preparativo de esta reacción, respecto de productos volátiles saturados, se observó sin embargo una pequeña acción del hidrógeno en el sentido de reducir el proceso de polimerización y aumentar la formación de productos saturados de bajo peso molecular, lo que justificó el estudio de otros sólidos.

En experiencias preliminares se observó que el sólido remanente después de la reacción se coloreaba notablemente al quedar al aire. Se programó entonces en las experiencias 2 y 3 varios ensayos, encontrándose que una coloración rojiza aparecía en 1-2 horas, pasaba luego a violácea y se intensificaba hasta las 24 horas en las muestras de sólido en contacto con  $N_2$  húmedo y con aire ambiente, pero sólo se producía un ligero amarilleo en las muestras en oxígeno o nitrógeno seco. Este color se intensificaba al tratar la muestra con agua líquida y se extendía a toda la masa, aunque era algo más intensa en la superficie. La coloración violácea aparecía antes en el sólido que había estado en contacto con etileno sólo. Por último se decoloraban después de algunas semanas. Esta coloración no se observó en el caso del sólido, sin agregado de reactivos.

Se hicieron varios ensayos de identificación por espectrometría IR, de algún posible producto coloreado absorbido en el sólido, observándose sólo bandas de OH y  $SiO_2$ . También se intentó extraer con  $Cl_4C$ , benceno, tolueno y acetato de amilo. El análisis por cromatografía gaseosa (c.g.) de estos solventes antes y después de estar en contacto con el sólido no mostró diferencias significativas. Se observó en cambio decoloración del sólido al ponerse en contacto con acetato de amilo y con tolueno.

Aparentemente este color se debería a alguna modificación que se produce al hidratarse el sólido y que afecta al material orgánico depositado. Otros autores han observado diversas coloraciones en el caso de sólidos, irradiados o no, en contacto con diversos compuestos orgánicos (4) lo que se consideró originado por la formación de iones carbonio o radicales libres superficiales. En nuestro caso sin embargo el fenómeno es distinto ya que el color se forma después de hidratarse la sílica-alúmina.

#### EXPERIENCIAS CON SILICA-GEL:

La mezcla de etileno e  $H_2$  en contacto con sílica gel preirradiada (exp. 4) no sufrió prácticamente reacción. Por lo tanto no se realizó ensayo en blanco (sin irradiar) y en cambio se irradió el sistema completo (reactivos + sólido) (exp. 4), observándose un rendimiento de productos volátiles respecto del etileno inicial de aproximadamente 6%, con un alto contenido en productos saturados, cuyo rendimiento fue de 4,5%, respecto del etileno inicial. No se observó coloración del sólido.

#### EXPERIENCIAS CON TAMIZ MOLECULAR:

Se observó la formación de etano y otros productos saturados (aproximadamente 1% de los productos condensables, o sea aproximadamente 0,7% del etileno inicial) y una menor proporción de productos no-saturados de más de 2 carbonos. En contraste, la irradiación en ausencia de hidrógeno no produjo productos condensables, el etileno reaccionó en alta proporción (12%) dando productos no volátiles (polímero). En ausencia de irradiación no se observó actividad catalítica.

En el caso de este sólido no se observaron fenómenos de coloración, ni cambios en la apariencia del sólido.

### CONCLUSIONES

Se observó sólo una escasa hidrogenación de etileno con hidrógeno en presencia de los 3 sólidos de alta superficie ensayados (sílica-alúmina, sílica-gel y tamiz molecular).

El mayor rendimiento de etano y otros hidrocarburos saturados volátiles se observó en el caso de sílica-gel con irradiación simultánea (4,5%) siendo menos activo el "tamiz molecular" (0,7%) y la sílica-alúmina (0,3%), en ese orden. Esta última presenta además alguna actividad catalítica para la reacción de hidrogenación aún en ausencia de irradiación.

En todos los casos la reacción más importante fue de polimerización, la que alcanzó rendimientos superiores a 90%, salvo en el caso de sílica-gel preirradiada donde no hubo reacción.

Se observó además modificaciones en el color y apariencia del sólido, sólo en el caso de sílica-alúmina, siendo el fenómeno distinto al informado previamente respecto de la irradiación de ciertas sustancias orgánicas absorbidas.

Aun cuando no se hayan confirmado altos rendimientos para estos sólidos en particular, la relativa variedad de comportamiento observada entre ellos justifica suponer que pueda disponerse de algún sólido con actividad radiolítica para catalizar reacciones de hidrogenación.

#### 7. RADICIAIENTOS

Los análisis fueron realizados en el espectrómetro de masas de la C.N.E.A. por el Dr. R. Cretella y el Lic. O.A. Gonzalez.

BIBLIOGRAFIA

- 1 a) TANAKA, BLYHOLDER, J. Phys. Chem. 75 (10) 1394 (1972).
  - b) E.H. TAYLOR, J.A. WETHINGTON, J.A.C.S., 76, 971 (1954).
  - c) MARKEVICH, S.V., TROKHIMETZ, A., 20th. Int. Congr. Pure Appl. Chem. Moscow, 1965, B-118, TID-22360.
  - d) H.W. KOHN, E.H. TAYLOR, Actes 2eme. Congress Int. de Catalyse, Paris, 1960, Vol. 2, p. 1461 (Ed. Technip, Paris, 1961).
- 2) M.A. MOLINARI, N.R. STREHAR y G.J. VIDELA, Informe C.N.E. A. en publicación.
  - 3) R.R. HENTZ, J. Phys. Chem. 68, 2889 (1964).
  - 4) H.W. KOHN, J. Phys. Chem. 1186 (66), 1962.



