



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

*Trabajo de monográfico de actualización*

**“El ferroceno como agente antidetonante  
en motores de combustión”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**JOSÉ MANUEL DELGADILLO CÁNDANO**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. AÑO 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

**VOCAL:** Dra. Elena Klimova

**SECRETARIO:** Dra. Minerva Monroy Barreto

**1er. SUPLENTE:** Dra. Jessica Jazmín García Sánchez

**2° SUPLENTE:** Dra. Carla Dinorah Aguilar Lugo

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO 207 DEL EDIFICIO F DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

**Dra. Elena Klimova**

\_\_\_\_\_

SUPERVISOR TÉCNICO:

**Q. Erick López Miranda**

\_\_\_\_\_

SUSTENTANTE (S):

**Delgadillo Cándano José Manuel**

\_\_\_\_\_

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a mis padres Delgadillo López José Manuel y Cándano Gorbea María Sandra por todo el cariño y apoyo que he recibido a lo largo de toda mi preparación tanto profesional como personal.

De igual manera quiero agradecer a la Dra. Elena Ivanovna Klimova, a la Dra. Jessica Jazmín Sánchez, y al Q. Erick López Miranda por la supervisión de este trabajo y a todos mis compañeros del laboratorio 201, Guadarrama Mendoza Andoni Adolfo, López Mata Diana Laura ya que sin ellos no hubiera sido posible este trabajo.

## Índice

Introducción .....	9
Objetivo General.....	10
Objetivos Particulares .....	10
Capítulo I .....	11
I. ¿Qué es la gasolina y cuál es la composición de la gasolina? .....	11
I.I ¿Qué son los octanos y número de octanos en las gasolinas? .....	14
Capítulo II .....	16
II. ¿Que son los aditivos a la gasolina? .....	16
II.I Tipos de aditivos .....	17
II.I.I Aditivos oxigenados .....	17
II.I.II Aditivos antioxidantes .....	22
II.I.III Aditivos detergentes .....	23
II.I.IV Aditivos antidetonantes.....	25
Capítulo III .....	29
III. Motores de diésel .....	29
III.I Aditivos en motores de diésel .....	31
III.II Influencia del hierro como aditivo en motores de diésel.....	32
Capitulo IV .....	34
IV. Ferroceno (propiedades químicas).....	34
IV.I Síntesis Comercial del ferroceno .....	37
Capítulo V .....	40
V. Ferroceno como aditivo en combustibles: .....	40
V.I Influencia del ferroceno en el motor y rendimiento del vehículo .....	41
V.II Efectos del ferroceno como aditivo de gasolina sobre emisiones de escape y consumo de combustible.....	41
V.II.I Condiciones de operación .....	42
V.II.II Vehículos de prueba.....	43
V.II.III Combustibles de prueba.....	44
V.II.IV Condiciones de conducción.....	45
V.III Ganancia del octano del ferroceno.....	45
V.IV Características de formación de depósito del ferroceno .....	47
V.IV.I Experimento de aumento de temperatura del óxido de hierro. ....	49
V.IV.II Influencia del ferroceno en la resistencia de aislamiento de la bujía.....	51

V.IV.III Medición de la resistencia de aislamiento de las bujías y tasa de descarga irregular. ....	52
V.IV.IV Influencia del ferroceno en la bujía .....	53
V.IV.V Influencia de la concentración del ferroceno en la resistencia del aislamiento	54
V.IV.VI Influencia en una condición de uso práctico.....	55
V.IV.VII Resistencia de aislamiento de la bujía realmente utilizada en la zona donde se utiliza el ferroceno. ....	56
V.V Análisis de depósitos en bujía .....	58
V.VI Influencia del ferroceno en el escape emisiones y consumo de combustible.....	59
V.VI.I Procedimiento para la prueba de emisiones de escape .....	59
V.VI.II Condición de prueba de vehículos .....	60
V.VI.III Resultado de emisiones de escape y consumo de combustible en pruebas de vehículos. ....	60
V.VII Efectos de las condiciones de emisión CO, NOx, CO2 y O2 .....	61
V.VII.I Ciclo de Trabajo de Investigación (CTI) .....	61
V.VII.II Modos de motor de estado estacionario.....	62
V.VII.III Emisiones de gases de escape.....	63
Capítulo VI.....	69
VI. Derivados de ferroceno.....	69
VI.I Ferroceno como catalizador de propulsores .....	72
VI.I.I Catalizadores energéticos bimetálicos.....	72
VI.I.II Catalizadores de velocidad de combustión soportados por polímeros.....	73
VI.II Mecanismos de mejora de la velocidad de combustión y migración de catalizadores de velocidad de combustión basados en ferroceno.....	74
VI.III Mecanismo de catalizadores para acelerar la velocidad de combustión de los propulsores. ....	75
Capítulo VII.....	78
VII. Usos Comerciales del ferroceno .....	78
Conclusiones .....	90

## Índice de Figuras

Figura 1. Principales fracciones del crudo y sus aplicaciones. ....	12
Figura 2. Pistón del motor. ....	17
Figura 3 Alcoholes que funcionan como aditivos. ....	18
Figura 4. Estructura de las polieteramina. ....	24
Figura 5. Aditivos antidetonantes a) aditivos organometálicos; b) aditivos no metálicos. ...	25
Figura 6. Ciclo de diésel. ....	30
Figura 7. Estructura del ferroceno (Conformación alternada y eclipsada respectivamente) ..... .....	35
Figura 8. Voltamperometría cíclica de ferroceno BAHFP/CH <sub>3</sub> CN ..... .....	35
Figura 9. Síntesis industrial del ferroceno: 1 preparación del ligante; 2 electro síntesis de Fe (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; Síntesis de (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe..... .....	39
Figura 10. Incremento de Octano. ....	43
Figura 11. Distribución de millaje/turno..... .....	45
Figura 12. Contenido de hierro y mejora del octanaje de gasolinas con ferroceno..... .....	46
Figura 13. Fotografía del óxido de hierro después de calentar en aire. .... .....	47
Figura 14. Fotografía del óxido de hierro después de calentar en atmósfera de nitrógeno. .... .....	48
Figura 15. Patrón de aumento de temperatura en el análisis de difracción de rayos X..... .....	49
Figura 16. Resultado del análisis de los rayos X de alta temperatura. (300°C, 500°C, 800°C) patrón de difracción de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .... .....	50
Figura 17. Resultado del análisis del patrón de difracción de rayos X de alta temperatura (300 °C, 500 °C, 800 °C) de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ..... .....	50
Figura 18 Forma de onda de descarga eléctrica normal ..... .....	52
Figura 19 Forma de onda de descarga eléctrica irregular ..... .....	52
Figura 20. Relación entre la temperatura de la punta de la bujía y la carga del motor a varias velocidades del motor. .... .....	53
Figura 21 Aumento del consumo de combustible por ferroceno ..... .....	54
Figura 22 Disminución de la producción debido al ferroceno ..... .....	54
Figura 23 Aumento de la temperatura de escape debido al ferroceno..... .....	54
Figura 24. Influencia de la concentración de ferroceno en la resistencia de aislamiento y la tasa de descarga irregular. .... .....	55
Figura 25. Resistencia de aislamiento en condiciones de carga equivalente a 100 km/h durante 10 horas. .... .....	56
Figura 26. Resistencia de aislamiento de la bujía realmente usada en el área donde se usa ferroceno..... .....	57
Figura 27. Fotografía de la bujía realmente usada en el área donde se usa ferroceno. .... .....	57
Figura 28. Fotografía de la bujía operada en el banco de pruebas. .... .....	57
Figura 30 Fotografía de la bujía después de la operación (35 mg/L de ferroceno, 2000 rpm, 137 Nm; tiempo de funcionamiento 10 horas)..... .....	58
Figura 29. Espectro Raman de la bujía realmente utilizada y la bujía de prueba en banco. .... .....	58

Figura 31. Análisis de difracción de rayos X del depósito en la bujía.....	59
Figura 32 Cambio del CO en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE .....	61
Figura 33 Cambio del THC en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE .....	61
Figura 34 Cambio en NO <sub>x</sub> en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE .....	61
Figura 35 Cambio en la economía de combustible en el modo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE .....	61
Figura 36. Efecto del acondicionamiento de ferroceno en los parámetros de escape para el ciclo de trabajo multimodo (HCFG=Hidrocarburos en fase gaseosa). .....	62
Figura 37. Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de CO.....	64
Figura 38. Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre las emisiones de NO <sub>x</sub> . .....	66
Figura 39. Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre las emisiones de CO <sub>2</sub> .....	66
Figura 40 Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de O <sub>2</sub> . .....	66
Figura 41 Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre el porcentaje de DPM.....	66
Figura 42 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en la concentración de DPM. ....	66
Figura 43 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de DPM sólido (SDPM). .....	66
Figura 44 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de DPM solido (VDPM). .....	67
Figura 45. Efecto del tiempo de acondicionamiento sobre la relación entre el coeficiente de extinción y la masa de DPM.....	67
Figura 46. Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa (HCFG) para cargas en estado estable a 2300 r/min. ....	67
Figura 47. Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa (HCFG) para cargas en estado estable a 1600 r/min. ....	67
Figura 48. Derivados de ferroceno utilizados. ....	71
Figura 49. Complejos bimetálicos de derivados imino, pirrol, pirazol y triazol ferrocenilico. ....	73
Figura 50. Oxidación y descomposición del ferroceno a Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	77
Figura 51 Funcionamiento de las pastillas Ferrox como catalizador en combustibles. ....	80
Figura 52 Disminución de emisiones de partículas, aumento de la producción de energía y mayor producción de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O gracias a las pastillas Ferrox.....	80
Figura 53 Mejoras en combustión utilizando Ferrox.....	81
Figura 54 Comparación de Ferrox con aditivos comerciales .....	82
Figura 56. Productos comerciales de FEROX.....	83

## Índice de Tablas

Tabla 1 Mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo.....	13
Tabla 2. Composición de la gasolina de acuerdo con su clase. ....	14
Tabla 3. Aditivos oxigenados.....	17
Tabla 4 Características de los cuatro tiempos del motor de diésel.....	30
Tabla 5. Ventajas y desventajas de los motores de diésel.....	31



Tabla 6. Especificaciones de Octanaje.....	43
Tabla 7. Información técnica de los vehículos.....	44
Tabla 8. Propiedades de la gasolina con ferroceno.....	46
Tabla 9. Parámetros del experimento.....	47
Tabla 10: Resultado del experimento de calentamiento del óxido de hierro.....	48
Tabla 11. Resultado del experimento de aumento de temperatura del óxido de hierro.....	51
Tabla 12. Condiciones de prueba de funcionamiento del motor.....	52
Tabla 13. Propiedades de la gasolina de prueba.....	53
Tabla 14. Especificaciones del motor probado.....	53
Tabla 15. Especificación del vehículo de prueba.....	60
Tabla 16. Condiciones de prueba.....	60
Tabla 17. Prueba de emisiones SAE J1003 modificada (el tiempo para cada modo fue de 20 min).....	64
Tabla 18. Diferencias de concentración de oxígeno entre motor acondicionado y no acondicionado por modo de prueba, partes por millón. (El cambio de concentración es igual a acondicionado menos no acondicionado).....	67

## Índice de esquemas

Esquema 1. Reacciones de la combustión completa del TEP.....	26
Esquema 2. Síntesis del pentacarbonilhierro (0).....	27
Esquema 3. Síntesis de ferroceno mediante técnicas convencionales de laboratorio.....	37
Esquema 4. Síntesis de ferroceno utilizando dietilamina como catalizador.....	38
Esquema 5. Síntesis de ferroceno.....	38
Esquema 6. Mecanismo de catálisis del poli metacrilato de metilo utilizando PA y óxidos.....	75
Esquema 7. Reacción de $Fe_2O_3$ como catalizado.....	75

# Introducción

El consumo global de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), han registrado una tendencia ascendente desde 1971 (IPCC, 2001). Los combustibles fósiles son la fuente dominante de energía en el planeta. Su uso intensivo representa el agotamiento de recursos naturales no renovables, además de alterar negativamente la calidad del aire con las emisiones provenientes de su combustión. La comunidad científica, investiga la búsqueda de opciones menos perjudiciales, mediante el desarrollo de nuevos combustibles, así como la infraestructura para poder utilizarlos o que permitan un mejor aprovechamiento de los recursos no renovables. Como consecuencia, en la actualidad se trabaja en la implementación de soluciones: mediante la modernización de la flota vehicular que mejore su eficiencia energética y realice una reducción en su emisión de gases contaminantes, por lo que se propone un consumo óptimo de combustibles fósiles, por medio de una mejora en las gasolinas mediante el uso de aditivos que permitan obtener una combustión completa con el objetivo de disminuir las emisiones gases de efecto invernadero a la atmosfera.

Los aditivos son productos químicos que se agregan al combustible (gasolinas o diésel) después de la refinación para mejorar el rendimiento del motor. Están relacionados de manera directa con la mejora de la combustión, la limpieza y la lubricación de los inyectores, con la inhibición de la corrosión o lubricantes dentro del motor.

En este trabajo de investigación bibliográfica, se recopila la información sobre los componentes de la gasolina y el diésel, como se mide la eficiencia de la gasolina mediante el octanaje, el uso de los diferentes aditivos, haciendo énfasis en el ferroceno y sus derivados; evaluando las ventajas y desventajas que genera con respecto al rendimiento del motor, la combustión, las emisiones de gases de efecto invernadero, debido a que en la actualidad hay un gran interés en la reducción de emisiones de contaminantes atmosféricos, en un mayor rendimiento de los combustibles en el motor, con la finalidad de disminuir la detonación en el motor.

También se analizan algunas marcas comerciales que se proponen como aditivos de gasolina que aumentan el octanaje en los combustibles, donde utilizan derivados ferrocenílicos como antidetonantes para mejorar el rendimiento y eficiencia del motor.

# Objetivo General

- Realizar una investigación profunda en la literatura científica sobre el uso del ferroceno como antidetonante en motores de combustión interna.

# Objetivos Particulares

- Investigar la naturaleza y composición de la gasolina y el diésel, como un producto derivado del petróleo.
- Obtener información sobre el origen, uso y beneficios que aportan los aditivos a la gasolina y el diésel.
- Estudiar la clasificación de los distintos tipos de aditivos utilizados en la gasolina y el diésel.
- Investigar las propiedades químicas del ferroceno, así como, su síntesis comercial, influencia en el motor y rendimiento del vehículo.
- Investigar el uso de los derivados de ferroceno, en la mejora de velocidad de combustión.
- Investigar la información sobre otros usos comerciales, y beneficios que aporta el ferroceno, para motores de combustión.

# Capítulo I

## I. ¿Qué es la gasolina y cuál es la composición de la gasolina?



*“Al igual que los combustibles fósiles a partir de fuentes convencionales son finitas y se están agotando, los provenientes de fuentes difíciles también se acabaran, Si ponemos toda nuestra energía y recursos en la continua extracción de combustibles fósiles, habremos perdido la oportunidad de haber invertido en energías limpias renovables.”*

*David Suzuki.*

La gasolina es un derivado del petróleo refinado que se utiliza como combustible en motores de combustión interna en sistemas de transporte principalmente.<sup>1</sup> Se puede obtener en una torre de destilación en la cual el crudo de petróleo se calienta hasta alcanzar los 400 °C, esto genera que los vapores suban a través de las diferentes secciones, donde las sustancias se van condensando en función de sus características (Figura 1).<sup>2</sup>

(1) Chow Pangtay S., *Petroquímica y Sociedad* (1998) 17-21.

(2) Anderson E. V., "Optimism returns to Mexico's petrochemical industry", *Chemical Engineering News* (1986) 14.

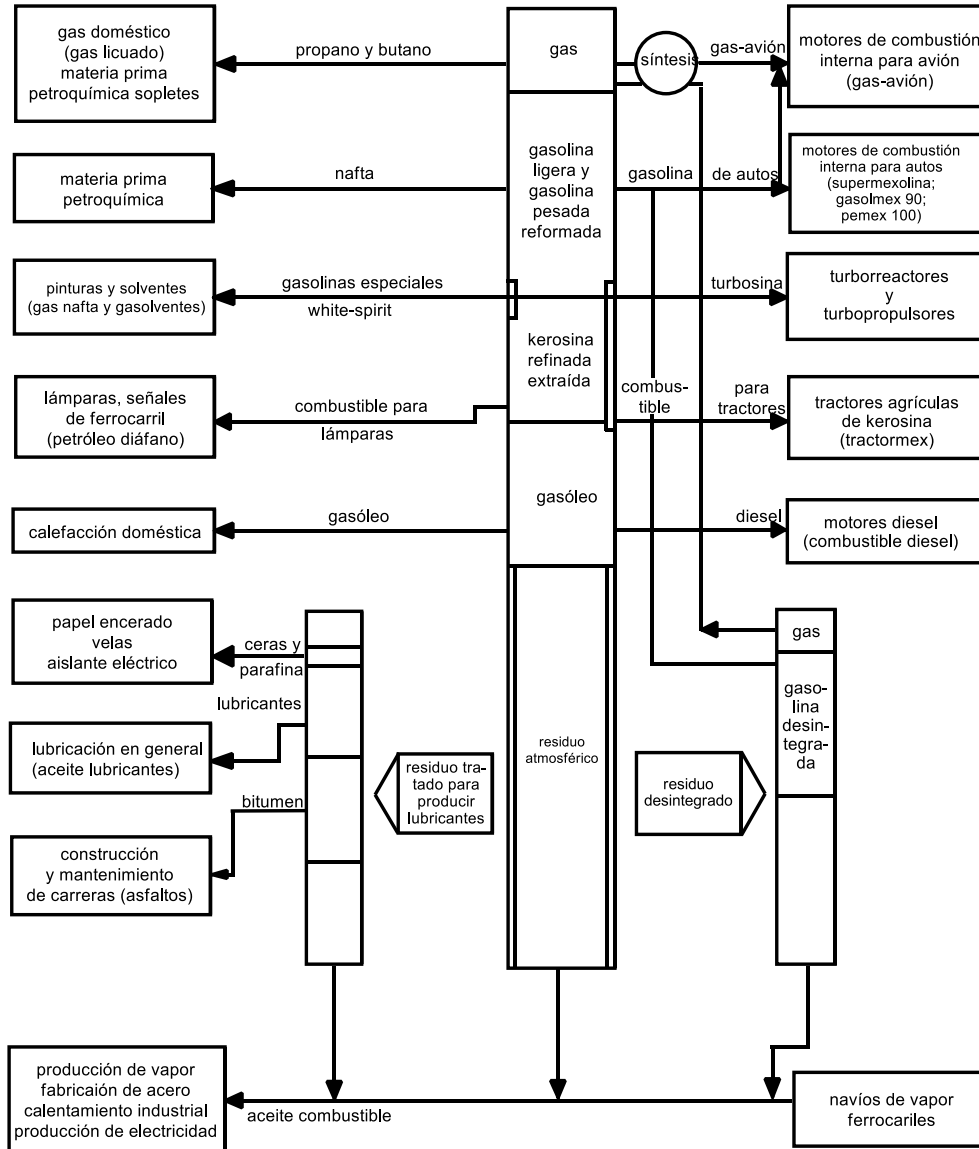


Figura 1. Principales fracciones del crudo y sus aplicaciones.

A medida que sube la temperatura, los compuestos con bajo peso molecular, que se encuentran en estado gaseoso, se desprenden fácilmente; seguido de los compuestos líquidos que se vaporizan y separan; así sucesivamente hasta obtener las diferentes secciones.<sup>3</sup>

Los primeros vapores licuados a 300 °C aproximadamente son los del gasóleo pesado; después a 200 °C los del gasóleo ligero, seguidos del queroseno a 175°C y la nafta. Por último, la fracción correspondiente a la gasolina y gases combustibles sale en forma de vapor a 100°C. Esta última fracción se envía a otra torre de destilación en donde, a presión atmosférica se separan los gases de la gasolina.<sup>4</sup>

(3) Chow Pangtay S., "El petróleo", *Naturaleza Imágenes de la ciencia* (1972) tomo 2; vol 3; 70-76.

(4) Hatch L. F., Matar S., "From hydrocarbons to petrochemicals", *Hydrocarbons Processing* (1978) 153.

Para poder recuperar más combustibles de los residuos de la destilación primaria es necesario pasarlos por otra torre de fraccionamiento que trabaje a alto vacío para evitar su descomposición térmica, ya que los hidrocarburos se destilarán a más baja temperatura. En la torre de vacío se obtienen sólo dos fracciones, una de destilados y otra de residuos.<sup>5</sup>

De acuerdo con el tipo de crudo que se esté procesando, la primera fracción es la que contiene los hidrocarburos que constituyen los aceites lubricantes y las parafinas, y los residuos son los que tienen los asfaltos y el combustóleo pesado. En la Tabla 1, se muestran el número de átomos de carbono que contienen las diferentes fracciones.<sup>6</sup>

Tabla 1 Mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo

Compuesto	Largo de la cadena
Gas incondensable	C1-C2
Gas licuado (LP)	C3-C4
Gasolina	C5-C9
Queroseno	C10-C14
Gasóleo	C15-C23
Lubricantes y parafinas	C20-C35
Combustóleo pesado	C25-C35
Asfaltos	Mayor a C39

En esta tabla se incluyen los gases incondensables y el gas licuado (LP) porque éstos se encuentran disueltos en el crudo que entra a la destilación primaria, a pesar de que se suele eliminarlos al máximo en las torres de despunte que se encuentran antes de precalentar el crudo de fraccionadores.<sup>7</sup>

De los gases incondensables, el metano (CH<sub>4</sub>), es el hidrocarburo más ligero.<sup>8</sup> El gas Licuado de Petróleo (LP) está constituido por propano y butano respectivamente.<sup>9</sup> La gasolina virgen (C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>) está constituida de compuestos parafínicos. Esta gasolina no sirve para ser usada en los automóviles, esto debido a que no imparte un buen octanaje.<sup>10</sup> La fracción (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) tiene una temperatura de ebullición de 174 a 288 °C, que corresponde a la fracción denominada queroseno, de la cual se extrae el combustible de los aviones de turbina llamado turbosina.<sup>11</sup>

La última fracción que se destila de la torre primaria es el gasóleo, que tiene un intervalo de ebullición de 250 a 310 °C y contiene de 15 a 18 átomos de carbono. De aquí se obtiene el combustible denominado diésel (Figura 1), que usan motores diésel (tractores, locomotoras, camiones, tráilers y barcos).<sup>12</sup>

(5) Osborne D., "The origins of petroleum", *The Atlantic* (1986) 39-549.

(6) Etienne G., Menchaca H., *El petróleo y la petroquímica*, ANUIES (1975)

(7) "De los vehículos de vapor a los de combustión interna", *Gaceta del Instituto Mexicano del Petróleo*, (1986) tomo 32.

(8) Mitre L. F., "Las olefinas y su importancia estratégica y comercial en la petroquímica básica en México", *LIX Reunión a nivel de expertos de la Arpel* (1986).

(9) Leprince P., Catry J. P. Y Chauvel A., *Les produits intermédiaires de la chimie de dérivés du pétrole*, Société des éditions Technip (1967).

(10) Dalemont E., *Le Pétrole*, Presses Universitaires de France (1966).

(11) SEMIP, Comisión Petroquímica Mexicana, Desarrollo histórico y análisis de la situación actual de la industria petroquímica en México, 1984.

(12) Snoeck M., *La industria petroquímica básica en México*, Colegio de México (1986).

La gasolina comercial es una mezcla compleja volátil que contiene compuestos olefínicos, parafínicos, hidrocarburos nafténicos, aromáticos (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) y otras sustancias en menor concentración. A estas mezclas se les determina su octanaje y se les agrega una serie de aditivos antes de ser comerciales.<sup>13</sup>

Las propiedades fisicoquímicas del combustible le dan rendimiento al motor.<sup>14</sup> Cuando se adquiere un vehículo, es necesario saber, entre otras cosas, qué tipo de gasolina debe usar. La decisión debe tomarse entre la Premium y la Magna, que más allá de que la primera es más cara que la segunda; cada una presenta un número que se expresa en octanos: 92 octanos para Premium y 87 octanos para la Magna. ¿Qué significan estos números? En la Tabla 2 se muestra la composición de la gasolina de acuerdo con su clase.<sup>15</sup>

Tabla 2. Composición de la gasolina de acuerdo con su clase.

Gasolina		Componentes de la gasolina de acuerdo con su clase (%)				
Octanaje	Nombre	Parafinas	Isoparafinas	C. Aromáticos	Naftalenos	Olefinas
87	Nova	9.59	38.34	38.61	6.10	7.36
89	Magna	9.06	38.13	43.36	3.84	5.60
92	Premium	7.48	39.68	43.36	3.26	6.22
JP-4 Jet	Combustible	29.34	31.02	23.90	13.16	2.58
P	Aviación	3.33	74.22	21.92	0.51	0.01

## I.I ¿Qué son los octanos y número de octanos en las gasolinas?

Hace 50 años se llegó a descubrir que, de todos los compuestos que forman la gasolina, el heptano provoca la peor detonación. Se le asignó un valor de cero en la escala correspondiente.<sup>16</sup> El compuesto que detonaba menos el iso-octano, se le dio un valor de 100 y así nacieron los índices de octano u octanajes de las gasolinas.<sup>17</sup> La gasolina tiene características detonantes parecidas a las de una mezcla en 90% de iso-octano y 10% de heptano normal, entonces se le asigna un índice de octano de 90. Mientras más octanos tengan la gasolina, se tendrá una combustión más suave, efectiva y los motores suelen responder con una reducción en el consumo de combustible.<sup>18</sup>

La gasolina se clasifica de acuerdo con su nivel de octanaje. El método más común para medir el octanaje en el mundo es el RON (Research Octane Number, por sus siglas en inglés), que se determina efectuando una prueba a una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 51.7 °C.<sup>19</sup>

(13) Pemex, *Memorias de Labores*, México, (1985).

(14) Strevia E. R. , Pasa V. M. , Sodré J. R., *Aging effects on gasoline-ethanol blend properties and composition*, *Fuel*, (2011) 90, 215-219.

(15) Koehl, W. J., Benson, J. D., Burns, V., Gorse, R. A., Hochhauser, A. M., and Reuter, R. M. Effects of gasoline composition and properties on vehicle emissions: a review of prior studies. SAE Paper No. 912321, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1991.

(16) Chow Pangtay S., *Petroquímica y Sociedad* (1998) 24-25.

(17) ASTM. Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM D 2699. ASTM International, PA 19428-2959, United States: ASTM, 2016.

(18) Ardenson J. E., Kramer U., Mueller S. A. y Wallington T. J., *Octane Numbers of Ethanol and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations*, *Energy Fuels* (2010) volumen 24, 6576-6585.

(19) Treese A. S., Pujado R. P., Jones S. D., *Handbook of Petroleum Processing* (1796) 681.

El MON o simplemente M, es el número de octano del motor (Motor Octane Number), se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 rpm y con una temperatura de entrada de aire de 149°C.<sup>20</sup>

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial (NOC), como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON) y se mide de acuerdo con la Ecuación 1.<sup>21</sup>

$$NOC = \frac{RON + MON}{2}$$

**Ecuación 1.**

---

(20) Dabelstein W., Reglitzky A., Schütze A. y Reders K., "Automotive Fuels", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2007).

(21) Cataéda R. D. M., Jorge S. I., Sedano P., "La gasolina", *Derivados del Petróleo* (2023).



# Capítulo II

## II. ¿Que son los aditivos a la gasolina?



*“Los precios que ahora pagamos por la gasolina quizás parezcan altos, pero todavía no están ajustados en lo más mínimo al nivel mundial del precio del petróleo”*

*Paul Samuelson.*

En 1920, la gasolina era el combustible automotriz favorito, sin embargo, a medida que los ratios de compresión de los motores de automóviles aumentaron, la detonación se volvió frecuente.<sup>22</sup> La relación de compresión de compresión es el desplazamiento del pistón más el volumen de espacio libre, dividido por el volumen de espacio libre. Una relación más alta impartirá mayor potencia al motor (Figura 2).<sup>23</sup>

Hoy en día, las proporciones pueden ser superiores a 11:1, mientras que en la década de 1920 las proporciones eran más cerca de 4:1. La detonación prematura del combustible en el pistón, se escucha como un ping o golpe, lo que provoca pérdida de potencia, sobrecalentamiento, bajo consumo de combustible y posible daño al motor.<sup>24</sup>

---

(22) Owen K. y Coley T., *Automotive Fuels Reference Book, Society of Automotive Engineers (1995)*.

(23) Larsen H. M., Knowlton E. H. y Popple C. S., *History of Standard Oil Company (New Jersey): New Horizons, NY: Harper & Row (1971) 1927-1959*

(24) *Story of Gasoline, NY: Ethyl Corporation, (1957)*.

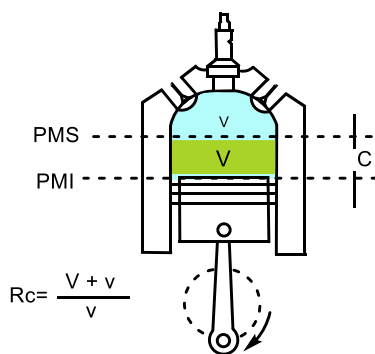


Figura 2. Pistón del motor.

Los aditivos en los combustibles permiten reducir la detonación en el motor. Su uso comenzó en 1923, y durante más de 70 años los compuestos organometálicos fueron los aditivos de elección, sin embargo, el desarrollo de nuevos aditivos para las gasolinas es un tema vigente y en la actualidad se han desarrollado muchas variedades de estos.<sup>25</sup>

Los aditivos de gasolina son compuestos introducidos en la gasolina después de la refinación para mejorar el rendimiento del automóvil, corregir deficiencias, aumentan el octanaje de la gasolina, actúan como inhibidores de la corrosión o lubricantes, lo que permite el uso de relaciones de compresión más altas para una mayor eficiencia y potencia.<sup>26</sup> A su vez, los aditivos funcionan como marcadores en regulaciones ambientales.<sup>27</sup>

## II.I Tipos de aditivos

Hay una gran variedad de sustancias que se usan como aditivos en la gasolina, sin embargo, es posible clasificar estas sustancias, entre las que destacan: desactivadores de metales, inhibidores de corrosión, aditivos oxigenados, aditivos detergentes y aditivos antidetonantes.<sup>28</sup>

### II.I.I Aditivos oxigenados

Se emplean generalmente como aditivos de la gasolina para reducir el monóxido de carbono y el hollín que se crea durante la combustión (hidrocarburos poliaromáticos (HAP) y los HAP nitrados). Los compuestos frecuentemente utilizados son alcoholes o éteres (Tabla 3).<sup>29</sup>

Tabla 3. Aditivos oxigenados

Alcoholes	Éteres
Metanol CH <sub>3</sub> OH	Metil terc- butil éter (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
Etanol CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Terc- amil metil éter ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) COCH <sub>3</sub> )
Alcohol isopropílico CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Etil terc- butil éter (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O)
n- Butanol CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Terc- amil etil éter (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O)
	Diisopropil éter (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O)

(25) Kaplan I. R., Galperin Y., Lu S. T. y Lee R. P., *Forensic environmental geochemistry: Differentiation of fuel types, their sources and release time*, *Organic Chemistry* (1997) 289-317.

(26) Gibbs L. M., *Gasoline additives, when and why* (1990).

(27) Oudijk G., *Finger print and age dating of Gasoline releases*, *Environmental Forensics* (2005) 2-10.

(28) *Aplicación de aditivos para combustibles*, Wayback Machine, (2006).

(29) Fikret I., Selim S. M., "Efectos de los aditivos oxigenados sobre los hidrocarburos aromáticos policíclicos (pahs) y la formación de hollín", *Ciencia y tecnología de la combustión* (2002) 1-19.

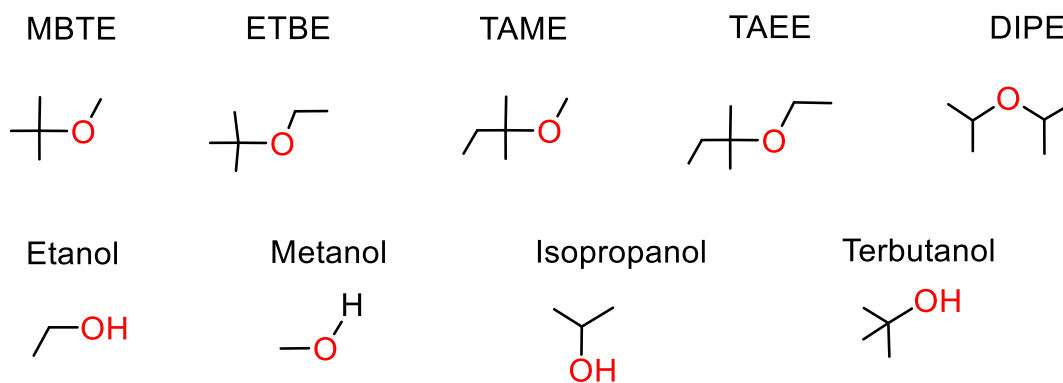


Figura 3 Alcoholes que funcionan como aditivos.

Alcoholes:

- Metanol (CH<sub>3</sub>OH)

El metanol o alcohol metílico permite una combustión eficiente, ya que aumenta el octanaje al mezclarse con la gasolina.<sup>30</sup> Tiene muchas propiedades de combustible que hacen que su combustión sea más limpia en los motores de gasolina.<sup>31</sup> Posee un alto octanaje de mezcla, una temperatura de ebullición más baja para tener una mejor vaporización del combustible en el funcionamiento del motor en frío, la relación más alta de hidrogeno a carbono para un combustible de menor intensidad de carbono y no presenta contaminación por azufre que puede envenenar el convertidor catalítico del vehículo.<sup>32</sup>

Para las economías en desarrollo de todo el mundo, la mezcla de metanol en gasolina es una de las más rápidas y de menor costo, ya que reduce las emisiones de ozono, monóxido de carbono (CO), gases tóxicos para el aire, materia particulada (PM) y a su vez desplaza la costosa energía del petróleo consumida en la flota de vehículos.<sup>33</sup>

- Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

El uso individual más grande del etanol es como combustible de motor y como aditivo de combustible. Brasil, en particular, depende en gran medida del uso de etanol como combustible de motor, ya que es uno de los principales productores de etanol del mundo. La gasolina vendida en Brasil contiene al menos un 25% de etanol anhidro.<sup>34</sup>

El etanol se ha utilizado como combustible para cohetes y actualmente se encuentra en aviones de carreras ligeros propulsados por cohetes (Etanol de grado USP para uso en laboratorio). Los EE. UU, así como otros países utilizan principalmente mezclas de

(30) Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. "La base de datos de salud y seguridad de respuesta a emergencias: metanol" (2008) Consultado el 17 de marzo de 2009.

(31) API Recommended Practice 1627 "Storage and Handling of Gasoline-Methanol/Co-solvent Blends at Distribution Terminal and Service Stations" (1986).

(32) SAE 890433, Chen Xiaofu, Shanghai Automobile and Tractor Research, Shanghai "A Review of the Study on Alcohol Fuels for Automotive Engines" (1989).

(33) SAE 831686, Holger Menrad, Volkswagen Research, Bernd Nierhauve, Aral AG, Germany, "Engine and Vehicle Concepts for Methanol-Gasoline Blends" (1983).

(34) Eyidogan M, Ozsezen AN, Canakci M, Turkcan A "Impacto de las mezclas de combustible de alcohol y gasolina en el rendimiento y las características de combustión de un motor SI." *Combustible*. (2010) 89 (10): 2713–2720

etanol/gasolina E10 (etanol al 10%, a veces conocido como gasohol) y E85 (etanol al 85%).<sup>35</sup>

El etanol reduce las emisiones dañinas del tubo de escape de monóxido de carbono, materia particulada, óxidos de nitrógeno y otros contaminantes que forman ozono. El Laboratorio Nacional Argonne analizó las emisiones de gases de efecto invernadero de muchas combinaciones diferentes de motores y combustibles, donde descubrió que la mezcla de biodiésel / petrodiesel (B20) mostraba una reducción del 8%, la mezcla de etanol E85 convencional una reducción del 17% y el etanol celulósico del 64%, en comparación con la gasolina pura.<sup>36</sup>

El etanol tiene un índice de octano de investigación (RON) mucho mayor que la gasolina, lo que significa que es menos propenso a la pre-ignición, lo que permite un mejor avance de encendido, lo que significa más torque y eficiencia en motores, además de menores emisiones de carbono.<sup>37</sup> La combustión de etanol en un motor de combustión interna produce formaldehído y especies relacionadas como el acetaldehído. Esto conduce a una reactividad fotoquímica significativamente mayor y más ozono a nivel del suelo.<sup>38</sup>

La Junta de Recursos del Aire de California formalizó esta cuestión en 2008 al reconocer las normas de control de formaldehídos como un grupo de control de emisiones, muy parecido a los NOx convencionales y los gases orgánicos reactivos (ROG).<sup>39</sup> En los Estados Unidos, los vehículos de combustible flexible pueden funcionar con 0% a 85% de etanol (15% de gasolina), ya que las mezclas de etanol más altas aún no están permitidas ni son eficientes.<sup>40</sup>

Aunque las mezclas de combustible con etanol se usan en motores diseñados exclusivamente para gasolina presentan un menor consumo de combustible, su principal desventaja es la gran cantidad de etanol que se tiene que usar (0% a 85% de etanol y 15% gasolina), lo que conlleva a un alto costo del combustible, además provoca la corrosión del metal, dado que el etanol es higroscópico, también contribuye al deterioro de los componentes de plástico o caucho del sistema de combustible.<sup>41</sup> La Administración Federal de Aviación y los principales fabricantes de motores de aviación han prohibido el uso de

---

(35) Kosaric N, Duvnjak Z, Farkas A, Sahm H, Bringer-Meyer S, Goebel O, Mayer D "Etanol". *Enciclopedia de química industrial de Ullmann*. Weinheim: Wiley-VCH. (2011) 1-72.

(36) Mills GA, Ecklund EE "Alcoholes como componentes de combustibles de transporte". *Revisión anual de energía*. (1987) 12, 47-80.

(37) Coalición del futuro de la energía. "Preguntas frecuentes sobre biocombustibles" Libro de consulta sobre biocombustibles. *Fundación de las Naciones Unidas*.

(38) Lowi A, Carter WP. "Un método para evaluar el impacto del ozono atmosférico de las emisiones reales de los vehículos". Documento técnico SAE. (1990)

(39) Asociación de Fabricantes de Puertas y Ventanas. "Adopción de la medida de control de sustancias tóxicas en el aire para reducir las emisiones de formaldehído de los productos de madera compuesta". EE. UU.

(40) Malaquias, Augusto César Teixeira; Netto, Nilton Antonio Diniz; Filho, Fernando Antonio Rodrigues; da Costa, Roberto Berlini Rodrigues; Langeani, Marcos; Baêta, José Guilherme Coelho "El engañoso reemplazo total de motores de combustión interna por motores eléctricos y un estudio de la importancia del etanol brasileño para el futuro sostenible de la movilidad: una revisión". *Revista de la Sociedad Brasileña de Ciencias e Ingeniería Mecánica*. (2019) 41 (12): 567.

(41) Conferencia y exhibición de ingeniería de conversión de energía. "Mejora de arranque en frío de vehículos de etanol cuando se utiliza un combustible E85 suplementado con hidrógeno". (IECEC) 35th Intersociety (2000) 303-308.

gasolinas automotrices mezcladas con etanol en aeronaves ligeras debido a problemas de seguridad por daños en el sistema de combustible y el motor.<sup>42</sup>

- Alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ )<sup>43</sup>

Se puede utilizar como aditivo de combustible de los "secadores de gas". En cantidades significativas, el agua es un problema en los tanques de combustible, ya que se separa de la gasolina y puede congelarse en las líneas de suministro a bajas temperaturas. Este alcohol no elimina el agua de la gasolina, pero solubiliza el agua en la gasolina. Una vez soluble, el agua no presenta el mismo riesgo que insoluble, ya que ya no se acumula en las líneas de suministro y se congela, sino que se consume con el propio combustible.<sup>44</sup>

- n- Butanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

Se considera un biocombustible potencial (combustible de butanol). El butanol al 85 % se puede usar en automóviles diseñados para gasolina sin ningún cambio en el motor (a diferencia del etanol al 85%), y proporciona más energía para un volumen dado que el etanol, debido al menor contenido de oxígeno del butanol y casi tanto como la gasolina. Por lo tanto, un vehículo que usa butanol generaría un consumo de combustible más comparable al de la gasolina que al del etanol. El butanol también se puede agregar al combustible diésel para reducir las emisiones de hollín.<sup>45</sup>

Éteres:

- Metil terc-butil éter [MTBE] ( $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ )

El metil terc-butil éter ( $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ ) es un líquido volátil, inflamable e incoloro que es escasamente soluble en agua. Utilizado principalmente como aditivo de combustible, el MTBE se mezcla con la gasolina para aumentar la resistencia a los golpes y reducir las emisiones no deseadas.<sup>46</sup>

En los EE. UU., El MTBE se ha utilizado en la gasolina en niveles bajos desde 1979, reemplazando el plomo de tetraetilo (TEL) como un aditivo antidetonante (índice de octanaje) para evitar que el motor golpee. Los compuestos oxigenados también ayudan a que la gasolina se queme más completamente, reduciendo las emisiones del tubo de escape y diluyendo o desplazando los componentes de la gasolina como los compuestos aromáticos (por ejemplo, benceno). Antes de la introducción de otros compuestos

---

(42) Horn M, Krupp F Tierra. "La secuela: La carrera para reinventar la energía y detener el calentamiento global". *Física hoy*. (2009). 62, 63–65.

(43) En Jacqueline I., Kroschwitz "Propil alcoholes". Ed. Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology (4ª Ed.) 1654–1656.

(44) Talamala, V., P. R. Kancharla, V. A. R. Basava, and A. Kolakoti. "Experimental investigation on combustion, emissions, performance and cylinder vibration analysis of an IDI engine with RBME along with isopropanol as an Additive". *Biofuels*. (2017) 8 (3):307–321.

(45) Antoni, D.; Zverlov, V. y Schwarz, WH. "Biocombustibles de microbios". *Microbiología y Biotecnología Aplicadas*. (2007) 77 (1): 23–35.

(46) Van Wezel A, Puijker L, Vink C, Versteegh A, de Voogt P. "Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas." *Chemosphere*. (2009) 76:672–6.

oxigenados y potenciadores de octanaje, los refinadores eligieron MTBE por sus características de mezcla y bajo costo.<sup>47</sup>

Cuando se comenzó a detectar MTBE en el agua subterránea, varios estados prohibieron su uso en la gasolina y, es por ello, que desde el 2005 ya no se añade a la gasolina en los Estados Unidos, como consecuencia, los niveles de MTBE en el medio ambiente se redujeron drásticamente. Sin embargo, el MTBE todavía se produce en los Estados Unidos y se exporta a otros.<sup>48</sup>

Si se respira la gasolina con MTBE puede ocasionar dolores de cabeza, náuseas o vómitos, mareos, desorientación y tos. Como la gasolina contiene muchas sustancias químicas, no es claro si sus efectos se deben solo al MTBE. En otros estudios, las personas expuestas a bajos niveles de MTBE por un breve tiempo no presentaron ninguno de estos efectos.<sup>49</sup>

- terc- amil metil éter [TAME] $((\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \text{COCH}_3)$

Es un compuesto utilizado como combustible oxigenado, que se obtiene de las fracciones de destilación de las cadenas de hidrocarburos C5 de nafta. A diferencia de la mayoría de los éteres, no requiere un estabilizador ya que no forma peróxidos durante almacenamiento, es por ello que se puede utilizar como aditivo en la gasolina. Se agrega por tres razones: para aumentar el octanaje, para reemplazar el tetraetilo de plomo y para aumentar el contenido de oxígeno en la gasolina. Se sabe que TAME en el combustible reduce las emisiones de escape de algunos compuestos orgánicos volátiles.<sup>50</sup>

- Etil terc- butil éter [ETBE] $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$

El etil terc- butil éter ofrece beneficios de calidad del aire iguales o mayores que el etanol, mientras que es técnica y logísticamente menos desafiante. No induce la evaporación de la gasolina, que es una de las causas del esmog, además, no absorbe la humedad de la atmósfera.<sup>51</sup> No se comercializa como un biocombustible, sino que se utiliza como un aditivo de la gasolina. Se agrega a la gasolina en proporciones del 10-15%. Sirve para aumentar el índice de octano de la gasolina, evitando la adición de sales de plomo.<sup>52</sup>

En los últimos años el etil-tercbutil éter (ETBE) se está imponiendo sobre los otros aditivos por ser sus emisiones de hidrocarburos menos tóxicas.<sup>53</sup>

Entre sus ventajas destacan una baja solubilidad en el agua, lo que disminuye la posibilidad de contaminar las aguas, menor contenido de oxígeno (15,7%) que el MTBE (18,2%), por

---

(47) Piel, W. J. "Technical Benefits of MTBE and Other Fuel Ethers". *National Conference on Octane & Oxygenates*. (1989) 21-23, 1-9.

(48) Bradley, Pm., Chapelle, Fh y Landmayer, J.E. "Effect of redox conditions on MBTE biodegradation in Surface water sediments." *Environmental Science & Technology*. (2001) 35, 23, 4643-4647.

(49) Lesser-Carrillo, L. E. "Situación actual del MTBE (metil terbutil éter) en sistemas acuíferos. *Tecnología Y Ciencias Del Agua*". (2015) 21(2), 115-121.

(50) Díaz, Arthur F.; Drogos, Donna L. "Oxigenados en Gasolina." Serie de simposios ACS. 799. Sociedad Química Americana. (2001), 138-152.

(51) Fayolle, F., Hernandez, G., Le Roux, F. and Vandecasteele, J.P. "Isolation of two aerobic bacterial strains that degrade efficiently ethyl t-butyl ether (ETBE)". *Biotechnology Letters*. (1998) 20(3), 283-286.

(52) Goldaniga A, Faravlli T, Ranzi E, Dagaut P, Cathonnet M. "Oxidation of oxygenated octane improvers: MTBE, ETBE, DIPE, and TAME." TwentySeventh Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute. (1998) 353-360.

(53) Gonzalez-Olmos R, Iglesias M. "Temperature influence on mixing properties of {ethyl tert-butyl ether (ETBE) } gasoline additives." *J Chem Thermodyn* (2007) 39:1557-1564.

lo que no se necesita modificar el carburador, menor RVP (Reid vapor pressure) (0,27 bar) que el MTBE (0,54 bar) y el etanol (1,22 bar), reducción en la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados, menor poder corrosivo que los alcoholes, mayor poder calorífico, mayor resistencia a la “separación de fase” que el MTBE y un mayor rendimiento de fabricación que el MTBE, a partir de isobuteno.<sup>54</sup>

- tercamiletil éter [TAE] ( $C_7H_{16}O$ )

Es obtenido como el ETBE del etanol. Actualmente no se produce a nivel industrial. Es un buen aditivo de gasolina gracias a que tiene un número de octano alto y una baja volatilidad. De igual manera es utilizado como un codisolvente para etanol, debido a que aumenta su solubilidad en diésel. Hoy en día existen diferentes procesos e instalaciones para producir TAE, todas basadas en la reacción química de etanol con 2-metil-2-buteno (isoamilina).<sup>55</sup>

No hay disponibles muchos estudios de aditivos de TAE, sin embargo, se encontraron resultados de pruebas en motores de ciclo Otto en varios compuestos oxigenados, incluyendo al TAE sin mezclar y mezclado con gasolina en proporciones del 10%, 20% y 30% v/v. Las pruebas del motor se realizaron con una rotación y cargas fijas en las regiones de combustión rica, combustión estequiometría y combustión pobre, para determinar el consumo específico de combustible.<sup>56</sup> Se puede emplear como co-solvente para etanol en diésel.<sup>57</sup>

- Éter diisopropílico [DIPE] ( $C_6H_{14}O$ )

Se utiliza como aditivo de gasolina oxigenada y agente antidetonante.<sup>58</sup> Tiene un número de octano bajo y un RVP mejor que el de los otros éteres utilizados como oxigenantes que aumentan el octanaje. Un aspecto interesante del DIPE radica en la posibilidad de mejorar la calidad del aire, ya que es menos peligroso para el medio ambiente en comparación de otros aditivos como lo es el MBTE.<sup>57</sup> Como aditivo en la gasolina hace que su emisión en la atmósfera sea un problema potencial, debido a que puede reaccionar con radicales OH, por lo que debe ser considerado al evaluar el impacto atmosférico de las emisiones de este compuesto.<sup>58</sup>

### II.I.II Aditivos antioxidantes

Son los estabilizadores más comunes en combustibles, en lubricantes para prevenir la oxidación y en gasolinas para prevenir la polimerización que produce la formación de residuos que ensucian el motor. Los fenoles sustituidos y los derivados de la fenilendiamina

---

(54) Yuan H. “*ETBE as an additive in gasoline: advantages and disadvantages.*” Master of Science thesis, Linköpings Universitet, Norrköping, Sweden (2006).

(55) Ancillotti, F., & Fattore, V. “*Oxygenate fuels: market expansion and catalytic aspect of synthesis.*” Fuel Process-ing Technology. (1998) 57, 163–194.

(56) Cataluña, R., da Silva, R., Weber de Menezes, E., & BoeiraIvanov, R. “*Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines.*” Fuel. (2008) 87, 3362–3368.

(57) Heese, F. P., Dry, M. E., & Moller, K. P. “*Single stage synthesis of diisopropyl ether—an alternative octane enhancer for lead-free petrol.*” Catalysis Today. (1999) 49, 327–335.

(58) Noorman, M. T. “*The effect of MTBE, TAME and DIPE on vehicle emission.*” SAE technical paper series. (1993) No. 932668.



son antioxidantes comunes que se utilizan para inhibir la formación de goma en la gasolina.<sup>59</sup>

- Hidroxitoluenobutilado [BHT] (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O)

El 1,6-tercbutil-4metil fenol o también conocido como dibutilhidroxitolueno [BHT], se usa ampliamente para prevenir la oxidación mediada por radicales libres en fluidos (por ejemplo, combustibles, aceites) y otros materiales, por ello las regulaciones supervisadas por la US-FDA, que consideran que el BHT es " generalmente reconocido como seguro ", permite que pequeñas cantidades se añadan a los alimentos.<sup>60</sup> Su uso como aditivo generó que el consumo de combustible específico del freno (BSFC) disminuya en un 4.22%.<sup>61</sup> También las emisiones de NOx, de hidrocarburos, y de CO con la adición de BHT se redujeron en un 23.81%.<sup>62</sup>

- 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O)

Es un aceite incoloro que se utiliza como antioxidante para prevenir el engomado en combustibles y como estabilizador ultravioleta. Se utiliza en combustibles para aviones, gasolinas.<sup>63</sup>

### II.I.III Aditivos detergentes

Los aditivos detergentes en los combustibles evitan las incrustaciones en los motores de combustión interna en concentraciones aproximadas de 300 ppm.<sup>64</sup> Esto debido a que un motor limpio funciona mejor. Los inyectores limpios dispersan un fino patrón de pulverización que aumenta la eficiencia de la combustión para una mejor economía de combustible, un funcionamiento en vacío más suave y un mejor rendimiento. Las válvulas y los puertos de entrada limpios permiten que la mezcla adecuada de aire y combustible entre en la cámara de combustión para que el motor responda de manera rápida y eficiente.<sup>65</sup> Entre los aditivos detergentes podemos encontrar:

- Polibutenamina

Se ha utilizado para eliminar el exceso de acumulación y depósitos en inyectores de combustible, carburador, válvulas de admisión, para restaurar el rendimiento del motor y

---

(59) Boozer CE, Hammond GS, Hamilton CE, Sen JN. "Oxidación atmosférica de hidrocarburos. La estequiometría y destino de los inhibidores en benceno y clorobenceno". *Revista de la Sociedad Química Estadounidense*. (1955) 77 (12): 3233–7.

(60) M. Augustin, S. Berry. "Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm olein during heating and frying". *J. Am. Oil Chemists' Soc.* (1983) 60, 1520-1523.

(61) E. Ileri, G. Kocar. "Effects of antioxidant additives on engine performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with canola oil methyl ester– diesel blend, *Energy Convers*". *Manage.* (2013) 76, 145–154.

(62) I.M. Rizwanul Fattah, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M.A. Wakil, A.M. Ashraful, S.A. Shahir, "Experimental investigation of performance and regulated emissions of a diesel engine with *Calophyllum inophyllum* biodiesel blends accompanied by oxidation inhibitors, *Energy Convers*". *Manage.* (2014) 83, 232–240.

(63) Fiege H. "Cresoles y xilenoles". *Enciclopedia de química industrial de Ullmann*. Weinheim: Wiley-VCH. (2000).

(64) Werner Dabelstein, Arno Reglitzky, Andrea Schütze, Klaus Reders. "Combustibles automotrices". *Enciclopedia de química industrial de Ullmann*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).

(65) Engine Operating Characteristics", American Chemical Society, Atlanta Meeting, April 1991 Valtadoros T.H., Wong V. W. and Heywood J.B., "Fuel Additive Effects on Deposit Build-up and Engine Operating Characteristics". *American Chemical Society*, Atlanta Meeting (1991).



reducir las emisiones del motor.<sup>66</sup> Los aditivos típicos basados en aminas son derivados de carbamato, N-(2-aminoetil) etanolamina, poliéter amina y polibuteno amina.<sup>67</sup>

Las aminas de polibuteno reducen el área superficial de los depósitos de la cámara de combustión en comparación con las aminas de poliéter, lo que afecta la formación de nanopartículas en las emisiones de escape.<sup>68</sup>

- Polieteramina [PEA]  $(\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{NH}_2)$

El PIB (poliisobutileno) es conocido como la primera familia de dispersantes (Figura 4). Tienen buena solubilidad y gracias al grupo imina tiene una buena actividad superficial que levanta los depósitos en la superficie del metal). Debido a que el PIB polimeriza, puede tener adherencia, por lo que se usa combinado con otro producto químico líquido (epóxido de poliolefina) para que pueda fluir a través de la región de combustión del motor y evitar la acumulación de residuos.<sup>99</sup> Estos se llaman polieteraminas o PEA, las cuales no requieren la adición de un fluidificante y el contenido de oxígeno proporciona actividad superficial mejorada. Las aminas de PIB siguen siendo ampliamente utilizados en la gasolina y un buen desempeño.<sup>99</sup>

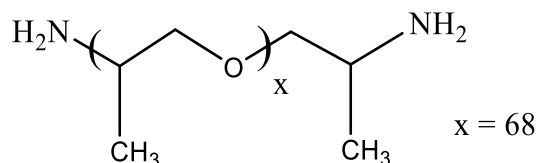


Figura 4. Estructura de las polieteramina.

Los PEA son los detergentes más potentes disponibles para limpiar los depósitos de carbón en los sistemas de combustible y el único agente de limpieza que se ha comprobado que limpia la cámara de combustión, las tapas de los pistones y las culatas. PEA también limpian puertos, válvulas y GDI e inyectores de puerto y los mantiene limpios hasta por 3000 millas.<sup>69</sup>

- Poliisobutilenammina (PIBA)

PIBA es un detergente eficiente que, en una concentración lo suficientemente elevada, ayuda a limpiar los orificios de admisión, los inyectores de combustible a babor y las válvulas de admisión. Controla la acumulación de depósitos, evitando que el carbón y el barniz se acumulen en partes críticas del motor.<sup>70</sup>

Actúa como un agente tensoactivo/dispersante. Una parte de la molécula se ve atraída por el depósito en la superficie del metal y las partes restantes son solubles en el combustible.

(66) Beck, Á. "Improving the compatibility of multifunctional detergent-dispersant additives improving the Compatibility of Multifunctional Detergent- Dispersant Additives". (2010) 1-5.

(67) Zerda T, Yuan X, Moore S. "Effects of fuel additives on the microstructure of combustion engine deposits". Carbon. (2001) 39, 1589-97.

(68) Turesky R.J. "Heterocyclic aromatic amine metabolism, DNA adduct formation, mutagenesis, and carcinogenesis". Drug Metab Rev (2002) 34, 625-50.

(69) Demirbas, A., M. Balubaid, A. Basahel, W. Ahmad y M. Sheikh. "Octane rating of gasoline and octane booster additives". Petroleum Science and Technology. (2015) 1190-1197.

(70) Reading K., Roberts D.D. and Evans T.M. "The Effects of Fuel Detergents on Nozzle Fouling & Emissions in IDI Diesel Engines". SAE Paper. (1991) 912328.

Esto le permite tirar del depósito al combustible, donde se lleva a través de la cámara de combustión, se vaporiza y finalmente se elimina a través del escape.<sup>71</sup>

#### II.I.IV Aditivos antidetonantes

Estos aditivos se utilizan para reducir el golpeteo del motor y aumentar el octanaje del combustible al elevar la temperatura y la presión a las que se produce la autoignición.<sup>72</sup> Comúnmente se agregan en pequeñas cantidades a las gasolinas. Los agentes antidetonantes típicos en uso son algunos complejos organometálicos como el tetraetilo de plomo [TEP], tricarbonil( $\eta^5$ -metilciclopentadienil) manganeso (I) [MMT], el pentacarbonilhierro (0) y el ferroceno [Fc] y algunos hidrocarburos como el tolueno y el isoocetano, (Figura 5).<sup>73</sup>

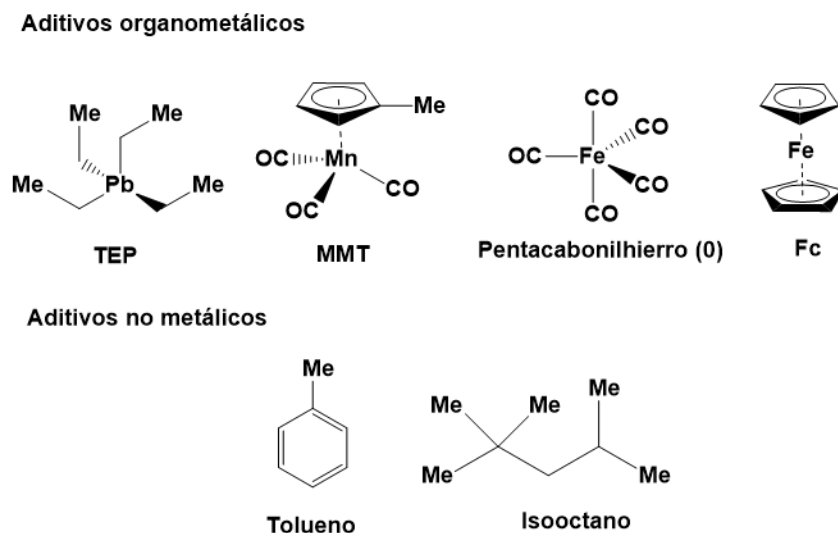


Figura 5. Aditivos antidetonantes a) aditivos organometálicos; b) aditivos no metálicos.

- Tetraetilo de Plomo [TEP]  $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb})$

El tetraetilo de plomo [TEP] es un compuesto organometálico que fue utilizado por primera vez en gasolina a partir de la década de 1920 como un reforzador de octanaje, esto permitió que la compresión del motor se elevara sustancialmente. Su eficacia como antidetonante fue descubierta en 1921 por el laboratorio de investigación de General Motors localizado en Dayton, Ohio.<sup>74</sup>

Una característica importante del [TEP] es la facilidad con la que se rompen los enlaces C-Pb. Las temperaturas que se alcanzan en los motores de combustión interna, el [TEP] se descompone en plomo, dióxido de carbono y radicales como los hidroperóxidos de alquilo, estos últimos de vida corta, cabe recalcar que el plomo tiene reacciones de oxidación en el escape para formar sus respectivos óxidos (Esquema 1). El golpeteo del motor se reduce

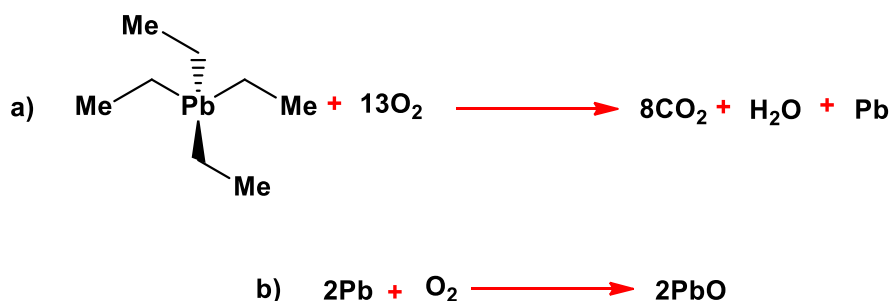
(71) Rentzloff J. B., Plonskert L. and Sneed R. B. "Fuel Detergency - Effects on Emissions." *SAE Paper*. (1972) 720941.

(72) Abdellatif T. M. M., Ershov M. A., Kapustin V.M., Abdelkareem A. M., Kamil M., Olabi A.G., "Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review." *Fuel*. (2021) 291, 120112.

(73) A. D. Ure; M. K. Ghosh; M. Rappo; R. Dauphin; S. Dooley. Rational Design and Testing of Anti-Knock Additives *Energies* 2020, 13, 4923, 1 – 19.

(74) D. Seyferth. *Organometallics*. (2003) 22(25), 5154-5178.

a través de la inactivación de los intermediarios de la oxidación de los hidrocarburos de la gasolina (los radicales hidroperóxidos de alquilo) que liberan el plomo (reacción a) y el óxido de plomo (reacción b) formados.<sup>74</sup>



Esquema 1. Reacciones de la combustión completa del TEP

Una de las principales desventajas de usar [TEP] es la acumulación de óxido de plomo en las válvulas de escape, las bujías y en la cámara de combustión causaba daños severos al motor, lo cual se resolvería en 1928. Ese año, además de TEP, empezó a añadirse 1,2-dicloroetano y 1,2-dibromoetano a la gasolina, los que al combinarse con el óxido de plomo y producir  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{PbBr}_2$ , respectivamente, funcionaban como “neutralizadores” del óxido. Sin embargo, ambos halogenuros de plomo son volátiles y son arrojados a la atmósfera a través de los gases emitidos por el escape de los automóviles, lo cual provoca serios daños ambientales y a la salud.<sup>75</sup>

- Metilciclopentadienil manganeso tricarbonilo [MMT ó MCMT]

Es un compuesto de organometálico de manganeso (I). Se comercializó inicialmente en mezclas de tetraetilo de plomo en 1958 como supresor de humo para turbinas de gas sin embargo en 1974 se desarrolló más como un mejorador de octanaje en 1974, esto a causa de que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ordenó la eliminación gradual del TEL en la gasolina en 1973.<sup>76</sup>

El uso de este compuesto como aditivo de gasolina ayuda a elevar el octanaje de la gasolina sin plomo evitando explosiones irregulares o erráticas de la gasolina, ofreciendo un manejo más suave y una combustión más eficiente, reduce eficazmente las emisiones de  $\text{NO}_x$  en el escape por el mejor aprovechamiento de combustible y es compatible con todos los convertidores catalíticos manteniendo su vida útil.<sup>77</sup>

- Pentacarbonilo de hierro [ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ]

El [ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ] se prepara mediante la reacción de partículas finas de hierro con monóxido de carbono, (Esquema 2).<sup>78</sup> Tiene una alta presión de vapor que lo hace atractivo para su uso como precursor de hierro transportado por combustible. El uso de complejos metálicos a

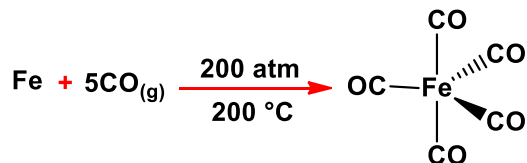
(75) M. L. Robles Osorio, E. Sabath. *Rev. Invest. Clin.* (2014) 66(1), 88-91.

(76) Frumkin, Howard, "Manganeso en el suministro de gas de Estados Unidos". *Revista estadounidense de medicina industrial.* (1997) 31 (1): 107-115.

(77) Guinther G. H., Human D. M., Miller K.T., Roos J. W. and Schwab S. D., "The Role That Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) can Play in Improving Low Temperature Performance of Diesel Particulate Traps". *SAE Paper.* 2002-01-2728 (2002).

(78) Samson, S.; Stephenson, GR "Pentacarbonyliron". En Paquette, L. (ed.). *Enciclopedia de reactivos para síntesis orgánica.* Nueva York, NY: J. Wiley & Sons. (2004).

base de hierro tiene como fin dos puntos clave debido a la combustión asistida por hierro.<sup>79</sup> Primero, la eficiencia de la combustión puede cambiar debido al cambio de la relación aire/combustible y la mezcla de diferentes patrones de flujo (flujo axial y radial). En segundo lugar, la combustión catalítica puede ser alterada significativamente debido a la naturaleza catalítica del hierro en fase gaseosa, partículas de óxido de hierro y grupos de hierro.<sup>80</sup>



Esquema 2. Síntesis del pentacarbonilhierro (0)

La alta temperatura que se encuentra en el motor provoca la descomposición del  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  en especies y partículas constituyentes que catalizan el proceso de combustión y reducen las emisiones de subproductos de la combustión incompleta. Este efecto se atribuyó a la recombinación de las especies H, O y OH, que se observó principalmente en concentraciones bajas de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .<sup>81</sup>

- Tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )

El tolueno se utiliza en estas aplicaciones debido a que contiene una cantidad considerable de energía por unidad de volumen, lo cual amplía la generación de potencia para los vehículos. Al 100% se puede utilizar como combustible para motores de dos y cuatro tiempos; sin embargo, debido a la densidad del combustible y otros factores, el combustible no se vaporiza fácilmente a menos que se precaliente a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $158\text{ }^{\circ}\text{F}$ ).<sup>82</sup>

- Iso octano ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

El 2,2,4-trimetilpentano, también conocido como isooctano o iso-octano, es un compuesto orgánico con la fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Es uno de varios isómeros de octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ). Este isómero en particular es el punto estándar de 100 en la escala de clasificación de octano (el punto cero es n- heptano). Es un componente importante de la gasolina, que se utiliza con frecuencia en proporciones relativamente grandes para aumentar la detonación. Cuanto más alto sea el octanaje, mayor será la resistencia del combustible a los golpes o la detonación durante la combustión.<sup>83</sup>

Graham Edgar en 1926 añadió diferentes cantidades de n -heptano y 2,2,4-trimetilpentano a la gasolina, y descubrió que los golpes se detuvieron cuando se añadió 2,2,4-trimetilpentano. Este trabajo fue el origen de la escala de octanaje. Los motores de prueba que utilizan 2,2,4-trimetilpentano dieron un cierto rendimiento que se estandarizó como 100

(79) Rumminger, M. D.; Reinelt, D.; Babushok, V.; Linteris, G. T. "Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl". *Combust. Flame.* (1999) 116 (1-2), 207-219.

(80) Linteris GT, Babushok VI. "Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by ironcontaining compounds". *Proc Combust Inst.* (2009) 32(2), 2535-42.

(81) Kim, K. B.; Masiello, K. A.; Hahn, D. W. "Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames". *Combust. Flame.* (2008) 154, 164-180.

(82) Fabri, Jörg; Graeser, Ulrich; Simo, Thomas A. "Tolueno". *Enciclopedia de química industrial de Ullmann*. Weinheim: Wiley-VCH. (2005).

(83) Werner Dabelstein; Arno Reglitzky; Andrea Schütze; Klaus Reders. "Combustibles de automoción". *Enciclopedia de química industrial de Ullmann*. Weinheim: Wiley-VCH. (2007).

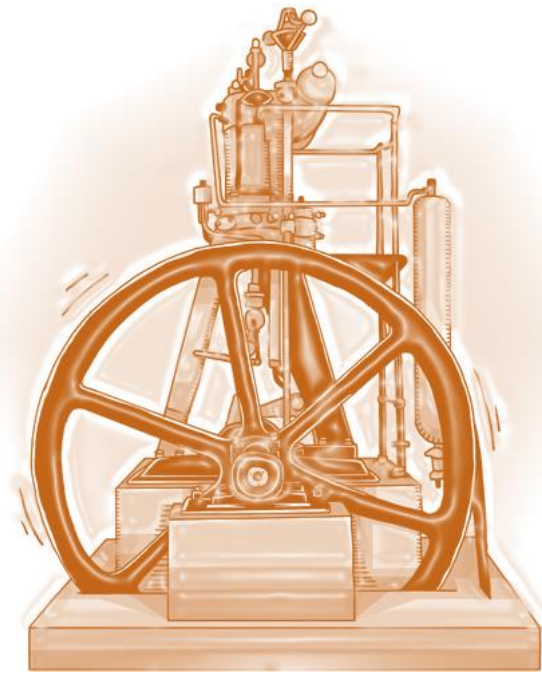
octanos. Los mismos motores de prueba, operados de la misma manera, usando heptano, dieron un rendimiento que se estandarizó como 0 octanos. A continuación, todos los demás compuestos y mezclas de compuestos se clasificaron según estos dos estándares y se les asignó un número de octano.<sup>84</sup>

---

(84) George E. T., Steven R. W., Rajesh J. S. "*Manual de combustibles y lubricantes*". 1, 62

# Capítulo III

## III. Motores de diésel



*“El motor para el automóvil llegará, luego consideraré el trabajo de mi vida al completo”*

*Rudolf Diesel.*

EL diésel se emplea con frecuencia en vehículos pesados e industriales por su dureza y bajo consumo. Se construyeron en 1893 por Rudolf Diésel, un empleado de la firma de camiones MAN, quien les dio su nombre, con la idea de encontrar un rendimiento térmico superior a través de un combustible volátil alternativo.<sup>85</sup>

Los motores de diésel son los más utilizados cuando se requieren alcanzar grandes potencias necesarias para mover barcos, locomotoras, vehículos de carga o generadores de gran capacidad. Sin embargo, el humo de estos motores contiene cientos de compuestos químicos emitidos en forma de gas o partículas, algunas de ellas poco contaminantes y otras más nocivas como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno (NOx), los hidrocarburos y sus derivados, siendo estos dañinos para la salud por su capacidad para dañar severamente los pulmones.<sup>86</sup>

El motor de diésel es un motor térmico de combustión interna alternativa con autoencendido gracias a las altas temperaturas derivadas de la compresión del aire en el cilindro. Este motor funciona mediante la ignición de la mezcla aire-gas sin chispa. El combustible diésel se inyecta en la parte superior de la cámara de compresión a gran presión, de manera que

---

(85) Paul Breeze. *Piston Engine-Based Power Plants*. (2018)

(86) "The Diesel Engine". *Scientific American*. (1911) 105, 15, 314-315.

se atomiza y se mezcla con el aire a alta temperatura y presión (Figura 6). Este proceso es lo que se llama la autoinflamación. Además, este tipo de motor consume menos combustible comparado con un motor a gasolina.<sup>91</sup>

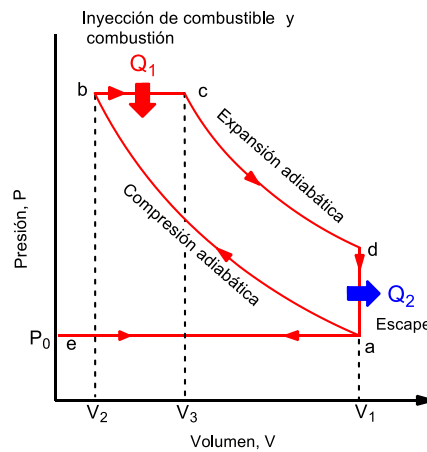


Figura 6. Ciclo de diésel

La diferencia principal del funcionamiento entre un motor diésel y uno de ciclo Otto convencional de gasolina, es la ausencia de una chispa generada por la bujía. En su lugar, el motor produce una autoignición. Es decir, el motor de diésel no necesita una chispa para encenderse, sino que cuentan con bujías incandescentes que van subiendo la temperatura de la cámara de combustión para mejorar el arranque en frío y aprovechan ese calor una vez alcanzado la temperatura óptima. Los cuatro tiempos de un motor diésel transcurren como se indica en la Tabla 4.<sup>87</sup>

Tabla 4 Características de los cuatro tiempos del motor de diésel.

Tiempo	Proceso
Admisión	Se produce el llenado de aire ya que la válvula de admisión permanece abierta mientras el pistón va descendiendo hacia el punto muerto inferior. Siempre se admite la cantidad total de aire en cualquier condición de carga, y cuanto más fresco se encuentre, hay menos densidad, por lo que mayor cantidad podrá entrar, aumentando así la combustión, mediante el uso de inter-cooler o radiadores de aire).
Compresión	La válvula de admisión se cierra cuando el pistón llega al punto muerto inferior y comienza el recorrido hasta el punto muerto superior, comprimiendo así el aire que se encuentra dentro del cilindro en una relación aproximada de 18:1 y elevando significativamente la temperatura del aire.
Combustión	Poco antes de llegar al punto muerto superior, el inyector pulveriza el combustible dentro de la cámara, y éste se incendia de inmediato al entrar en contacto con el aire caliente, sin necesidad de la chispa de la bujía, sólo con el calor que transmite su incandescencia.
Escape	La presión que genera la temperatura impulsará el pistón hacia abajo con fuerza, y parte de esa energía se empleará para devolverlo al punto muerto superior, expulsando así los gases quemados y dejando que la inercia vuelva a comenzar el ciclo.

Por otro lado, el método de Recirculación de Gases de Escape (EGR) consiste en reintroducir una fracción de los gases de combustión en el cilindro, aumentando el grado

(87) Gumus, M.; Atmaca, M.; Yilmaz, T. "Efficiency of an Otto engine under alternative power optimizations". *Int. J. Energy Res.* (2009) 33, 745–52.

de recirculación. Este proceso es muy eficiente para la reducción de NOx. Entre las ventajas y desventajas de los motores diésel se tienen los siguientes (Tabla 5).<sup>93</sup>

Tabla 5. Ventajas y desventajas de los motores de diésel.

Ventajas	Desventajas
La combustión se realiza mediante una compresión del aire del interior de la cámara y no mediante la utilización de una bujía que provoque una chispa, hace que los componentes se desgasten menos.	El precio de los vehículos que poseen un motor diésel es más elevado
Su sencillez e inicial aplicación a maquinaria pesada, hace que estos motores sean considerados mucho más fiables que los de gasolina. Se compone de un número menor de piezas y además dichas piezas son más duras.	Los vehículos que poseen un motor de diesel son más contaminantes que los de gasolina.
Es mucho más rentable que el de gasolina ya que es capaz de llegar a recorrer más del doble de kilómetros con la misma cantidad de combustible en el depósito.	El precio de las reparaciones y frecuencia de mantenimiento es mayor, en el caso de ser necesario el coste se dispara en comparación con los de gasolina.
Motores más efectivos y con una capacidad de carga y arrastre mayor que los motores de gasolina.	Los vehículos que poseen un motor de diesel son más pesados.

### III.I Aditivos en motores de diésel

Los aditivos en los motores de diésel se encargan de limpiar la corrosión y la suciedad que puede tener en las distintas partes que lo componen. Para realizar esta limpieza, el aditivo para motor diésel se compone de queroseno, isoalcanos, hidrocarburos y otros elementos que son claves para una limpieza total. Para que la limpieza sea efectiva, el sistema de inyección debe funcionar correctamente. En el caso de que algún inyector esté sucio o tenga corrosión, la cantidad de diésel que llegue a la cámara no va a ser la misma y no se distribuirá de manera homogénea como sucede normalmente.<sup>88</sup>

Un aditivo para motor diésel es un producto recomendado para usar únicamente en este tipo de motores. Sin embargo, no todos los aditivos diésel son iguales, pues poseen diferentes funciones como, por ejemplo:<sup>89</sup>

- Mejorar la calidad del combustible

Este tipo de aditivos se comercializan como aditivos capaces de elevar el octanaje del combustible y, por lo tanto, mejoran el rendimiento del vehículo y reducir el consumo de combustible.<sup>95</sup>

- Anticongelante.

El líquido refrigerante es muy importante. Impide que el agua que refrigera el motor se congele y que la temperatura del motor pueda incrementar a la necesaria.<sup>95</sup>

- Anti-humos.

(88) Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe. "Fuel Additives: Use and Benefits". ATC Document 113. (2013)

(89) Tupa, R. C., & Dorer, C. J. "Gasoline and diesel fuel additives for performance/distribution/quality (No. 841211)". SAE Technical Paper. (1984)



Según sus fabricantes, este tipo de aditivos reducen la formación de residuos en el sistema de admisión y minimizan la emisión de gases contaminantes en los motores diésel.<sup>95</sup>

- Limpieza del motor.

Este tipo de aditivos tienen como objetivo de eliminar las partículas y sedimentos que quedan incrustadas en los circuitos internos, mejorando así la combustión y el funcionamiento del motor, manteniendo su eficiencia.<sup>95</sup>

### **III.II Influencia del hierro como aditivo en motores de diésel**

Los equipos que funcionan con diésel se utilizan ampliamente en la minería subterránea debido a su alta productividad y flexibilidad en comparación con los equipos que funcionan con electricidad. Desafortunadamente, los motores de diésel emiten partículas que son sedimentación de aglomerados de derivados de hidrocarburos, compuestos orgánicos absorbidos y otras sustancias como sulfatos y metales. Aunque los niveles de partículas de diésel (DPM) no están regulados específicamente en las minas subterráneas, DPM se suma al nivel general de polvo.<sup>90</sup>

Para ayudar a los operadores de minas a cumplir con los estándares de polvo y abordar las inquietudes sobre los posibles problemas de salud ocupacional que surgen de la exposición a las emisiones de DPM, la Oficina de Minas de EE. UU. está realizando investigaciones para desarrollar mejores métodos de control de DPM. Gran parte de la investigación se ha centrado en la evaluación del filtro de partículas diésel, pero para proporcionar alternativas a la industria minera, la Oficina de Minas también está evaluando aditivos para combustibles.<sup>91</sup>

Las investigaciones realizadas previamente se han realizado para un aditivo derivado de bario que se utiliza posterior a la llama, los resultados que los aditivos pueden reducir las emisiones de DPM. Aunque el aditivo de bario no fue eficaz con cargas de motor ligeras, las reducciones de DPM medidas fueron suficientes para fomentar pruebas a diversos aditivos.<sup>92</sup>

La Oficina de Minas de EE.UU. También evaluó los efectos de dos aditivos de combustible a base de hierro sobre las emisiones de partículas de diésel (DPM). El motor de prueba de seis cilindros y 5,6 litros es típico de los motores que se utilizan en las minas subterráneas. Se encontró que el aditivo del picrato ferroso no afectó significativamente las emisiones de escape.<sup>93</sup>

Existe un aditivo a base de ferroceno que reduce el DPM entre un 4% y un 45%, según las condiciones de funcionamiento del motor. Las reducciones de DPM fueron causadas por las propiedades de oxidación catalítica del recubrimiento de óxido férrico (producto de combustión del ferroceno) que se desarrolló dentro de la cámara de combustión del motor.<sup>93</sup>

---

(90) Baumgard, K. J., K. L. Bickel. "Development and effectiveness of Ceramic Diesel Particle Filters. Paper in Diesels in Underground Mines". *BuMines IC*. (1987) 9141, 94-102.

(91) Cooper, B. J., J.E. Thoss. "Role of NO in Diesel Particulate Emissions Control". *SAE 890404*. (1989) 99, 171-183.

(92) Zeller, H. W. "Effects of Barium-Based Additive on Diesel Exhaust Particulate". *BuMNies RI* (1987) 9090, 40.

(93) Klarman, A. F. "Evaluation of the Extended Use of Ferrocene for Test Cell Smoke Abatement; Engine and Environmental Test Results". *Interim rep.* (1977) 659123, 123.

El recubrimiento de óxido férrico también disminuyó la cantidad de hidrocarburos en fase gaseosa y el O<sub>2</sub>, pero aumentó el CO<sub>2</sub> y el NOx producidos. El aumento de NOx fue de aproximadamente 12, esto se consideró como el único efecto adverso al utilizar un aditivo de combustible a base de ferroceno. Los resultados sugieren que la eficacia del ferroceno se vio parcialmente contrarrestada por el aumento de sulfatos debido al combustible con alto contenido de azufre utilizado.<sup>100</sup>

La selección de aditivos adicionales implicó la consideración de los siguientes requisitos: ampliar el alcance de la investigación probando otras categorías de aditivos, como los de tipo llama; evaluar solo los aditivos para los que se han documentado reducciones de emisiones; e incluir solo aditivos que se espera que tengan efectos adversos insignificantes para la salud cuando se emiten en el escape del motor. Ciertos compuestos a base de hierro cumplieron con estos tres requisitos. Un atractivo particular de los aditivos a base de hierro es la falta de efectos adversos para la salud documentados causados por los compuestos de hierro en el escape.<sup>100</sup>

Se ha demostrado que los aditivos de combustible a base de hierro reducen las emisiones de DPM de los motores diésel. Investigaciones relacionadas sobre turbinas y simulaciones de laboratorio que utilizan varias geometrías de llama mostraron que los aditivos a base de hierro, como el ferroceno y el naftenato de hierro, pueden reducir las emisiones de carbono.<sup>94</sup>

---

(94) Miyamoto, N., Z, Hou, H. Ogawa. “Catalytic effects of Metalis Fuel Additives on Oxidation Characteristics of Trapped Diesel Soot”. *SAE* (1988) 881224, 7.

# Capítulo IV

## IV. Ferroceno (propiedades químicas)



*“Si hubiera preguntado a las personas que querían me hubieran dicho que caballos más rápidos”*

*Henry Ford.*

Los metallocenos son compuestos que consisten en un centro metálico o metaloide coordinado con un anillo aromático, también son comúnmente conocidos como compuesto tipo “sándwich” debido a su estructura particular que consiste en un centro metálico coordinado con dos anillos de ciclopentadienilo paralelos entre sí.<sup>95</sup>

El primer metalloceno sintetizado de forma fortuita fue el ferroceno [ $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  o bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil) hierro (II)] en el año 1951 por P. Paulson y S. A. Miller. Desde entonces se ha estudiado y realizado la síntesis de diferentes metallocenos.<sup>96</sup>

El ferroceno es un compuesto anaranjado diamagnético estable al aire con un punto de fusión de 173 - 174 °C y una estabilidad térmica de hasta 400 °C. Posee un momento dipolar nulo lo que permite que sea soluble en muchos solventes orgánicos.<sup>99</sup> Es de los compuestos organometálicos más importantes cuya estructura química consiste en un átomo de hierro entre dos anillos de ciclopentadienilos (Cp). Tiene dos conformaciones isoenergéticas: una

(95) Kealy, T. J., Pauson, P. L., “A New Type of Organo-Iron Compound”. *Nature*. (1951)168 (4285), 1039.

(96) R. Dagani “Fifty Years of Ferrocene Chemistry”. *Chemical and Engineering News*. (2001) 79 (49): 37-38.

eclipsada (Simetría  $D_{5h}$ ) y una alternada (Simetría  $D_{5d}$ ). La conformación eclipsada es la más estable del complejo sin embargo en estado gaseoso está presente la mezcla de ambas conformaciones (Figura 7).<sup>97</sup>

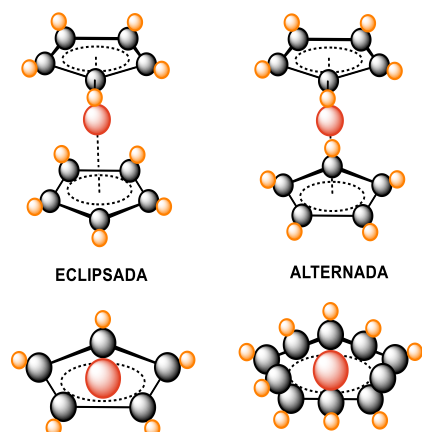


Figura 7. Estructura del ferroceno (Conformación alternada y eclipsada respectivamente)

Las distancias interatómicas entre los enlaces C–C son de 1.41 Å, Fe–ciclopentadienilo 1.65 Å y Fe–C 2.04 Å. Al tener un centro metálico, puede oxidarse a ferricinio  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  (compuesto de color azul verdoso); la reacción oxidación es suave y reversible alrededor de +0.4 V respecto al electrodo de calomel saturado.<sup>98</sup> El par redox ferroceno/ferricinio se usa como estándar en varios procesos electroquímicos, gracias a su proceso redox de transferencia de un solo electro (SET). En el caso de la voltamperometría cíclica de este par se tiene una sola onda de oxidación en el barrido directo acompañada de una onda de reducción correspondiente en el escaneo inverso de forma simétrica (Figura 8).<sup>99</sup>

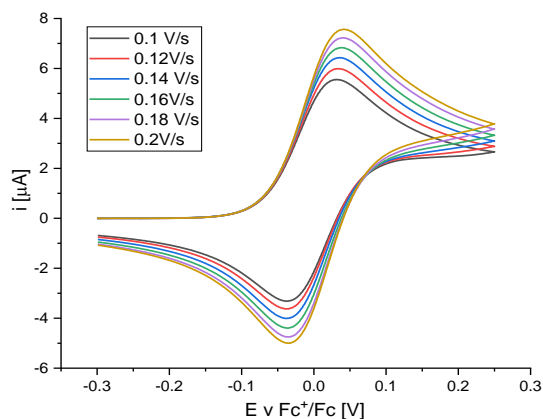


Figura 8. Voltamperometría cíclica de ferroceno BAHFP/ $\text{CH}_3\text{CN}$

Los valores de la relación de la corriente de pico anódico y catódico cercanos a la unidad y la independendencia de los valores del potencial normal con respecto de la velocidad de barrido

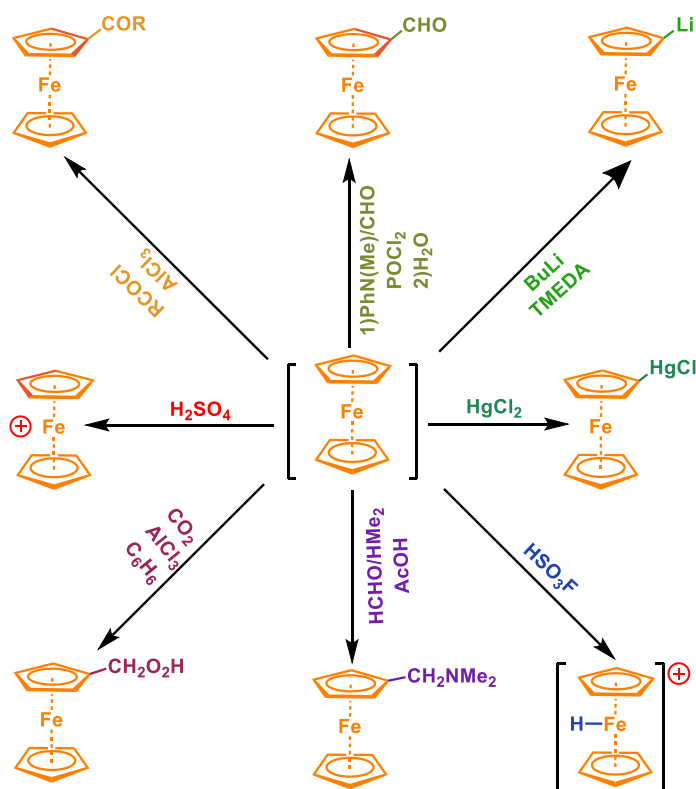
(97) E. O. Fischer, W. P., Z. Naturforsch. B. (1952) 7, 377–379.

(98) S. M. Batterjee; M. I. Narzouk; M. E. Aazab; M. A. El-Hashash. *Appl. Organometal. Chem.* (2003) 17, 291-297.

(99) P. T. Kissinger; W. R. Heineman. *J Chem Educ.* (1983) 60, 702 - 706.

muestran la existencia de un proceso redox reversible. El comportamiento de este par redox en la voltamperometría se debe a que las estructuras de ferroceno y ferricinio son similares, ya que no se rompe ningún enlace a lo largo del proceso redox, si no que se alarga el enlace Fe-C con la oxidación de un solo electrón del ferroceno.<sup>100</sup>

Otra propiedad excepcional que posee la molécula del ferroceno y donde sus propiedades químicas son más notables es en la aromaticidad de los anillos de ciclopentadienilo, ya que al ser un sistema rico en electrones favorecen algunas reacciones de sustitución electrofílica aromática en estos. Los anillos son resistentes a la hidrogenación catalítica y no experimentan reacciones típicas de dienos conjugados como la reacción de Diels-Alder. Sin embargo, las reacciones de nitración y halogenación directa no son viables, ya que el centro metálico se oxida para formar el ion ferricinio. Las reacciones que por otra parte se efectúan de manera fácil son las reacciones de acilación de Friedel-Crafts, así como las reacciones de alquilación y metalación. Las principales metodologías para la obtención de derivados del ferroceno son diferentes sustituyentes se muestra en el Esquema 3.<sup>101</sup>



Esquema 3. Síntesis de algunos derivados de ferroceno

Desde su descubrimiento en 1951, el ferroceno ha sido una molécula de continuo interés. Se han publicado varios trabajos sobre el ferroceno sobre temas que incluyen su conductividad eléctrica, reactividad y derivados, actividad biológica, aplicaciones médicas, diseño de fármacos, mediadores de reacciones redox de proteínas, síntesis orgánica,

(100) Nishihara H. *Adv. Inorg. Chem.* (2002) 53, 41-86.

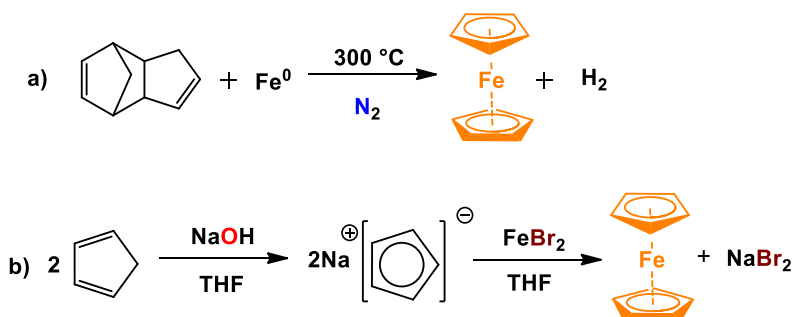
(101) Elsenbroich Ch., Salzer A., "Organometallics: A concise Introduction". VCH:Weinheim (1989).

creación de nuevos materiales, aplicaciones catalíticas. Las aplicaciones industriales del ferroceno incluyen absorbentes de UV, aditivos de calentamiento de aceite para evitar la formación de hollín, modificadora de la velocidad de combustión y propulsora de cohetes y satélite.<sup>102</sup>

#### IV.I Síntesis Comercial del ferroceno

El bis(5-ciclopentadienil) hierro (II), llamado ferroceno es un aditivo de combustible eficiente, predominantemente usado en combustibles de diésel. El uso comercial de este compuesto se basa en la capacidad del ferroceno de descomponerse homolíticamente bajo condiciones de combustión. El ferroceno reduce la formación de partículas de hollín tras la combustión de diésel y combustible ordinario.<sup>103</sup> Es el único compuesto de organohierro que es soluble en aceite mineral y gasolina. Al mismo tiempo, es inerte para todos los componentes del tanque de aceite.<sup>104</sup>

Para obtener ferroceno a escala industrial, ninguna de las síntesis convencionales (Esquema 4) a escala de laboratorio fue exitosa: ni la conversión a base de hierro del diciticlopentadieno (reacción a) es factible a gran escala, ni la síntesis de dos pasos (más costosa) a través de ciclopentadienuro de sodio (reacción b).<sup>105</sup>



Esquema 4. Síntesis de ferroceno mediante técnicas convencionales de laboratorio.

Mientras que la reacción (a) funciona solo en condiciones de temperatura severas con descomposición parcial concomitante; la preparación del ciclopentadieno de sodio requerido por la reacción (b) es demasiado cara, ya que el proceso de purificación exige la extracción Soxhlet del ferroceno con hidrocarburos. Lo mismo se aplica a la conveniente síntesis de laboratorio de acuerdo con el Esquema 5, que evita el paso del ciclopentadienuro de sodio. Aquí, el hidrógeno ácido del ciclopentadieno se elimina mediante bases nitrogenadas como la dietilamina como se muestra en el esquema 4.<sup>106</sup>

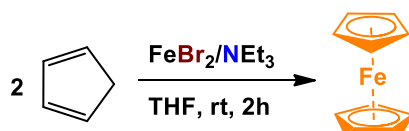
(102) Tong R., Zhao Y., Wang L., Yu H., Ren F., Saleem M., W. A. Ame. *J. Organomet. Chem.* (2014) 755, 16-32.

(103) Kealy T.J., Pauson P. L., *Nature*. (1951) 168, 1039; (b) Miller S. A., Tebboth J. A., J. F. Tremaine. *J. Chem. Soc.* (1952) 632; (c) J. M. Birmingham. *Adv. Organo-met. Chem.* (1964) 21, 365.

(104) H. Jungbluth, G. Lohmann, *Nachr: Chem. Techn. Labor.* (1999) 47, 532-536.

(105) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. "Ofele, in *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag".

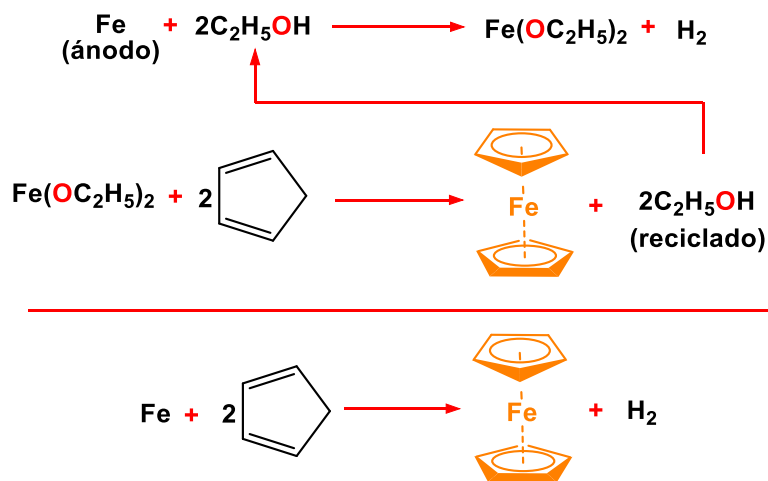
(106) Eisenbach W., Lehmkuhl H., Wilke G., *Studiengesellschaft Kohle. DBP* (1972).



Esquema 5. Síntesis de ferroceno utilizando dietilamina como catalizador

Posteriormente, se desarrolló una técnica sintética que se utilizó desde 1965 hasta 1989 en la Chemische Betriebe Pluto GmbH en Herne (Alemania). Aquí, el hierro divalente se generaba primero por proporcionalidad. El NaCl es nuevamente el principal inconveniente de este enfoque, además, de que requiere sodio elemental. En 1989 entró en funcionamiento el proceso electroquímico desarrollado juntamente con el Max-Planck-Institut für Kohlenforschung en Mulheiauhr (Alemania), este proceso se basa en trabajos anteriores de Lehmkuhl y Eisenbach (Esquema 6).<sup>107</sup>

En este proceso, primero se usa un ánodo de hierro para formar el etóxido de hierro (II) intermedio reactivo  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  como un aducto de etanol. (El etanol sirve como solvente y reactivo). Debido a los ligantes etoxílicos básicos de Lewis, el ciclopentadieno (monómero) se desprotona en condiciones leves para formar directamente ferroceno de alta pureza. Este proceso tiene la ventaja de que el compuesto precursor de hierro (II) no se sintetiza, sino que se forma in situ sin purificación adicional. Las condiciones típicas de electrólisis son 120 A a 13 V con ánodos de hierro de 0,8 m<sup>2</sup> X 10 mm. Una planta piloto puede convertir 2,5 kg de hierro al día en ferroceno. La temperatura de trabajo es de 60 °C.<sup>108</sup>



Esquema 6. Síntesis de ferroceno.

Se utiliza NaBr (0,15 M) como sal conductora. El etóxido de hierro (II) debe ser (reciclado) separado del electrolito, siguiendo la elaboración por sublimación. Un diagrama de flujo del proceso técnico se muestra en la Figura 9.<sup>109</sup>

(107) Springer, Heidelberg, Gmelin. "Handbuch der Anorganischen Chemie". (1974) 14(8).

(108) W. Eisenbach, H. "Lehmkuhl, Elektrolyse von Ferrocen, Dechema Monographien, Verlag Chemie, Weinheim". (1985) 269.

(109) W. Eisenbach, H. Lehmkuhl. Chem. Ing. Tech. (1982) 54, 690-691.



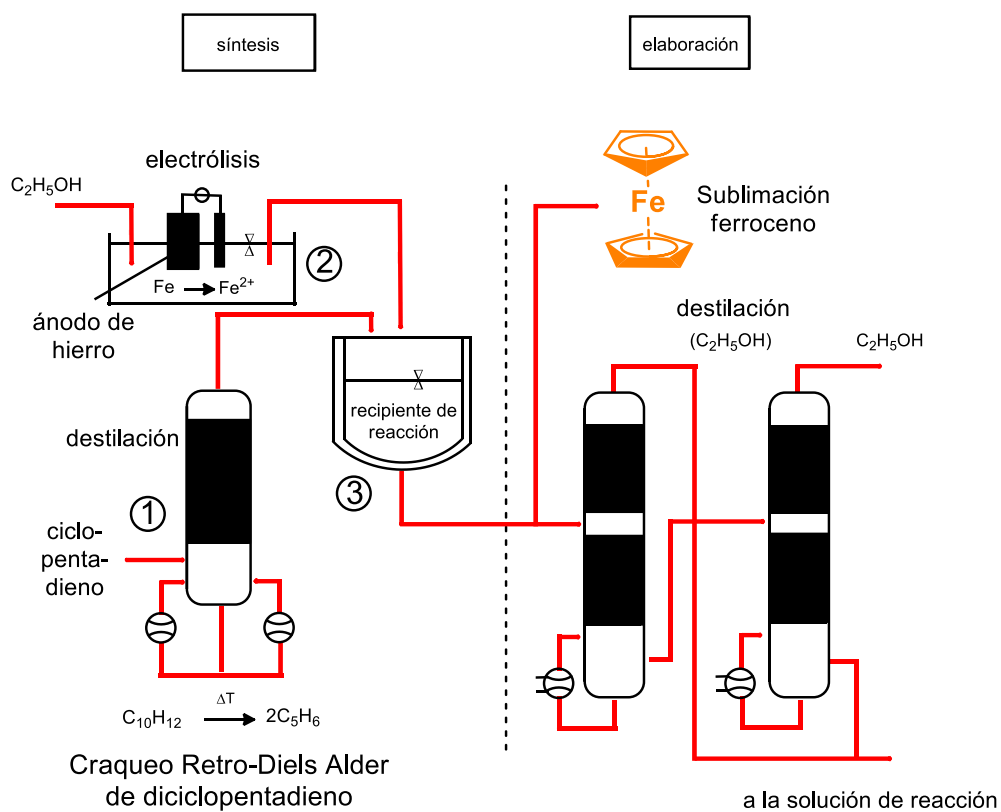
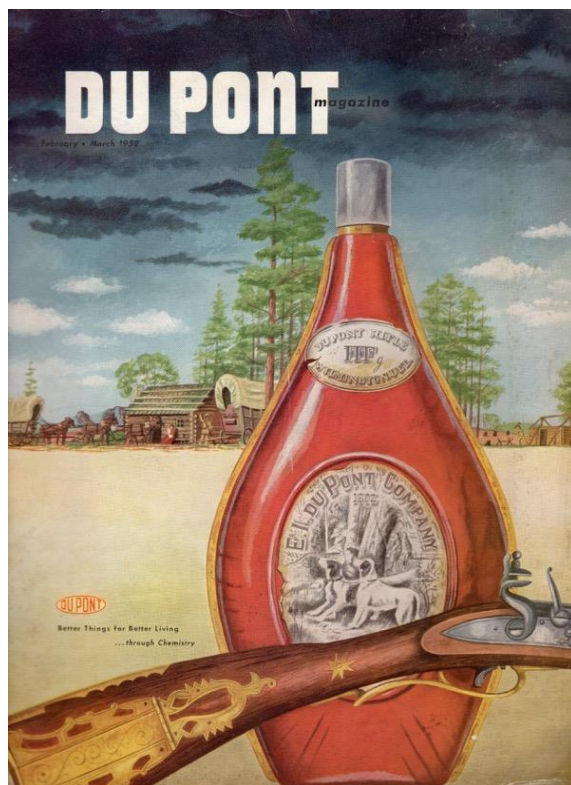


Figura 9. Síntesis industrial del ferroceno: 1 preparación del ligante; 2 electro síntesis de  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; Síntesis de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$



# Capítulo V

## V. Ferroceno como aditivo en combustibles:



*“Mira, cuando manejas a casa, tienes un gran parabrisas en la parte delantera de tu auto. Y tienes un pequeño espejo retrovisor. Y la razón por la cual el parabrisas es tan grande y el espejo retrovisor es tan pequeño es porque lo que sucedió en tu pasado no es tan importante como lo que está en su futuro.”*

*Joel Osteen.*

Los investigadores de DuPont descubrieron que el ferroceno era un agente antidetonante en 1951 y lo patentaron en 1952. Sin embargo, este provocaba el desgaste del motor por lo que no se usó en los EE. UU., aunque sí se usó en Europa. A partir de 2007, el ferroceno se comenzó a usar en China, Sudáfrica y en otros países africanos. Por lo general, se agrega a una concentración de 0,06 g/gal a 0,12 g/gal. Se ha agregado tanto a la gasolina como al combustible diésel y se puede mezclar con acetato de terc-butilo. A partir de 2007, varias empresas en China fabrican ferroceno.<sup>110</sup>

---

(110) Schug K. P., “Effects of ferrocene as a gasoline additive on exhaust emissions and fuel consumption of catalyst equipped vehicles”. SAE 90015. (1990).

## **V.I Influencia del ferroceno en el motor y rendimiento del vehículo**

El ferroceno se utiliza como potenciador de octanaje para reemplazar los alquilos de plomo. El uso de aditivos metálicos está aumentando a medida que se extiende el uso de gasolina sin plomo. Los aditivos metálicos se utilizan para aumentar el octanaje de la gasolina en lugar del plomo. Sin embargo, aumentar el uso de aditivos metálicos puede aumentar otros problemas en los vehículos, ya que su influencia en la confiabilidad del motor no se comprende totalmente.<sup>110</sup>

Para confirmar el efecto del ferroceno sobre la ganancia de octano, se mide el octanaje de la gasolina con ferroceno añadido. Por ello, se ha estudiado la influencia del ferroceno en el motor, las características de formación de depósitos, la influencia en la bujía y la influencia en el escape y la economía de combustible de la prueba del vehículo se investigaron mediante una prueba de banco de motor. Además, se realizó una prueba de depósito en la cámara de combustión para investigar el efecto del detergente sobre el depósito de óxido de hierro que se generó con el ferroceno.<sup>112</sup>

Para estos estudios, se midió la resistencia de aislamiento de las bujías, se analizaron los depósitos en el motor y se realizaron pruebas de emisiones de escape y economía de combustible utilizando gasolina que contenía ferroceno. El depósito, que contenía óxidos de hierro, se adhirió a la cámara de combustión, las bujías y el tubo de escape cuando el motor funcionaba con gasolina que contenía ferroceno. Cuando los vehículos operaban con gasolina que contenía ferroceno, aumentaba el consumo de combustible y aumentaba la temperatura del escape. Además, se observó un patrón de descarga eléctrica anormal en las bujías que funcionan a altas temperaturas. El óxido de hierro de  $Fe_3O_4$  se transforma en  $Fe_2O_3$  a altas temperaturas.<sup>111</sup>

La corriente de descarga fluye en los óxidos de hierro, incluido el  $Fe_2O_3$ , porque la conductividad de este aumenta a altas temperaturas. Por lo tanto, un encendido defectuoso provoca el aumento de la temperatura de los gases de escape debido a que la corriente fluye hacia los óxidos de hierro, que se adhieren al aislamiento de la bujía. También se realizó una prueba de banco de motores utilizando gasolina que contenía ferroceno y un aditivo detergente. Sin embargo, la descarga eléctrica anormal no mejoró con el aditivo detergente.<sup>113</sup>

Estos resultados indican que el ferroceno disminuye la resistencia de aislamiento de las bujías y provoca un aumento en el consumo de combustible, las emisiones de escape, la temperatura de los gases de escape y la descarga eléctrica irregular.<sup>113</sup>

## **V.II Efectos del ferroceno como aditivo de gasolina sobre emisiones de escape y consumo de combustible**

El de ferroceno en productos de aceite mineral, mejora de la combustión en aceites de calefacción es un campo importante de aplicaciones. Por el contrario, si bien es conocida la propiedad de aumento de octanaje en gasolinas sin plomo, actualmente solo se usa en

---

(111) Leveque R., "Unleaded racing gasoline components and blends in the 110 octane range". SAE 942541. (1994).

pequeña medida en actividades de carreras todo terreno y en el negocio de aditivos del mercado secundario. Sin embargo, la mejora del octanaje por parte del ferroceno ofrece beneficios energéticos y económicos definidos en países con importantes cuotas de mercado de grados de gasolina sin plomo.<sup>112</sup>

Para poder introducir al ferroceno como nuevo aditivo en el mercado de las gasolinas sin plomo en los países europeos, particularmente en la RFA (República Federal de Alemania), se inició un programa de investigación sobre el uso de ferroceno como aditivo de gasolina. El programa de pruebas, aún en curso, incorporó una variedad de diferentes aspectos técnicos.<sup>113</sup>

Un enfoque importante de la evaluación fue el efecto a largo plazo del ferroceno en el rendimiento de las emisiones de escape de los vehículos equipados con sensores  $\lambda$  y catalizadores de 3 vías. A continuación, se muestran los resultados de las pruebas comparativas con pares de vehículos técnicamente combinados, operados en condiciones de tráfico típicas encontradas en la RFA.<sup>114</sup>

#### V.II.I Condiciones de operación

- Concentración de ferroceno

El ferroceno es fácilmente soluble en todos los hidrocarburos y mezclas de combustibles de hidrocarburos/oxigenados sin que se alteren las propiedades especificadas de la gasolina, aparte del octanaje. Las mejoras de octanaje dependen del uso potenciadores de octanaje, por ejemplo: fluidos de plomo, de la concentración de ferroceno y de la composición de la gasolina base.<sup>117</sup>

---

(112) Somasundaram G., and Sunavala P.D., "Suppression of Soot in the Combustion of Residual Furnace Oil using Organometallic Additives". *Fuel*, (1989) 68 (7), 921-927.

(113) Preuss A.W., Schug K.P., Hohl D., "Method for Operating Four-Stroke Otto Engine with Ferrocene Addition to Unleaded Gasoline", Veba Oil, Gelsenkirchen W.-Ger., Ger. DE 37 154 73 (1988).

(114) Croudace, M.C. "Method and Fuel Composition for Control of Octane Requirement Increase, Union Oil Co". US 4444565, A, (1984).

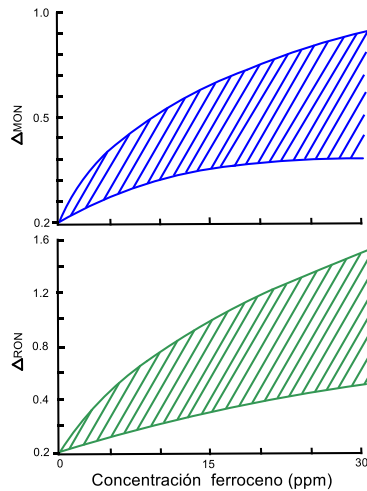


Figura 10. Incremento de Octano.

La Figura 10 representa una compilación de mediciones de octanaje realizadas en alrededor de 50 gasolinas base diferentes para concentraciones de ferroceno de hasta 30 ppm. La respuesta de octanaje es diferente para RON (Número de octano de investigación) que para MON (Número de octano de motor). Las gasolinas base incluyeron los siguientes grados y especificaciones mínimas de octanaje (Tabla 6).<sup>117</sup>

Tabla 6. Especificaciones de Octanaje.

Tipo de gasolina	RON	MON	(RON+MON) /2
Regular	91.0	82.5	86.8
Premium	95.0	85.0	90.0
Super Plus	98.0	88.0	93.0

La composición de los diferentes grados de octanaje fue muy variada. Las mezclas de combustible incluían todos los principales componentes de la refinería, así como los compuestos oxigenados disponibles dentro de sus adiciones volumétricas máximas actualmente especificadas en Europa. La ganancia de octano alcanzable varía significativamente con la composición y el nivel de octano de la gasolina base. En general, es evidente que cuanto menor sea el nivel de octano de la gasolina base, mayor será la ganancia de octano.<sup>117</sup>

A partir de varias mediciones de la respuesta de octanaje frente a la concentración, se hizo evidente que se obtenía una respuesta en la región de baja concentración de ferroceno y que los efectos de nivelación se observaban a concentraciones más altas. Con base en estos resultados se seleccionó una concentración de prueba de 15 ppm de ferroceno para todos los programas de prueba de vehículos.<sup>117</sup>

### V.II.II Vehículos de prueba

Para las pruebas comparativas se eligieron 2 parejas de vehículos, directamente de fábrica. Cada par era idéntico con respecto al tipo de motor, sistema de inyección de combustible, control de emisiones de escape, así como cualquier otro equipo que pudiera influir en los

resultados de la prueba. La Tabla 7 resume los datos técnicos más importantes de ambos tipos de vehículos.<sup>116</sup>

Tabla 7. Información técnica de los vehículos.

Código del Vehículo	Gasolina sin ferroceno	A1	B1
	Gasolina con ferroceno	A2	B2
Fabricante		BMW	Volkswagen
Tipo		318 i	Golf Gti 16 V
No. Cilindros		4	4
Desplazamiento (cm <sup>3</sup> )		1754	1760
Agujero (mm)		89.0	81.0
Carrera del motor (mm)		71.0	86.4
Máximo potencia (kW)		75	95
A velocidad del motor (min <sup>-1</sup> )		5800	5800
Máxima velocidad (km h <sup>-1</sup> )		154	200
Peso (kg)		1040	960
Sistema de inyección		Bosch	Bosch
Sensor de detonación		(L-Jetronic) sin sensor lambda	(KE-Jetronic) con sensor lambda
Control de emisiones		Catalizador de 3 vías (monolito)	Catalizador de 3 vías (monolito)
Dato de fabricación		Mayo 1987	Julio 1987
Millaje antes de prueba (km)		<50	<50
Millaje después de prueba (km)		85000	20000

### **V.II.III Combustibles de prueba**

Mientras que los vehículos A1 y B1 se operaron solo con gasolina sin aditivos, los vehículos A2 y B2 se alimentaron con una gasolina idéntica más 15 ppm de ferroceno. Durante el programa de prueba se consumieron gasolinas de varios lotes de refinería, todos ellos sin plomo de grado Premium ("Euro-super") con las especificaciones de octanaje indicadas. Todas las gasolinas fueron adicionadas con un tipo de detergente de alto rendimiento a un nivel de concentración comúnmente aplicado.<sup>116</sup>

Sobre los diferentes lotes de gasolinas, la adición de 15 ppm de ferroceno resultó en el aumento de octanaje promedio de RON=0.6 y MON=0.4 unidades. Al comprar directamente los resultados se concluyó que este aumento de octanaje causado por el ferroceno no se compensó, ya que el ajuste del octanaje habría modificado la composición química de los lotes de gasolina tratados con ferroceno.<sup>116</sup>

Los combustibles de prueba se suministraron desde tanques subterráneos a través de bombas dispensadoras de gasolina idénticas a las utilizadas en las estaciones de servicio. Las cantidades de combustible se midieron por medio del monitor de suministro calibrado normal. El combustible adicional fue transportado en botes para la conducción de larga distancia.<sup>116</sup>

#### V.II.IV Condiciones de conducción

Para la prueba de campo, se contrataron conductores no profesionales para conducir los autos de prueba en condiciones de tráfico típicas. Los vehículos A1/A2 se operaron en dos turnos por día, lo que resultó en un kilometraje promedio mensual de aproximadamente 14 000 km. Por el contrario, los vehículos B1/B2 funcionaron con un kilometraje medio más moderado de unos 4 000 km al mes, con un solo turno al día. Para compensar los efectos de los hábitos de conducción individuales, los conductores cambiaban de coche a diario.<sup>117</sup>

Se instruyó a los conductores para que dividieran su kilometraje de conducción de la siguiente manera: 10 % de conducción urbana, 20 % extraurbana y 70 % de conducción en autopista. La distribución real se informó diariamente y coincidió estrechamente con la distribución solicitada para todos los vehículos durante toda la duración de la prueba.<sup>117</sup>

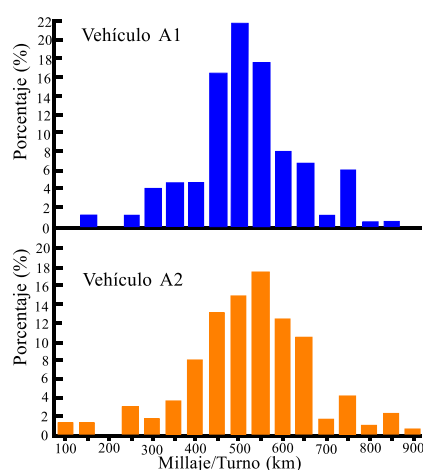


Figura 11. Distribución de millaje/turno

A partir de los registros de los conductores, se calcularon los kilometrajes individuales por turno y se trazan en forma de una función de distribución como se muestra en la Figura 11 para los vehículos A 1/A 2. Los resultados muestran una buena concordancia con las distribuciones máximas que se producen entre 500 y 550 km/turno, por lo que demostrando que las condiciones de prueba eran comparables para ambos vehículos.<sup>117</sup>

#### **V.III Ganancia del octano del ferroceno**

Se midió el número de octano (Número de octano de investigación y Número de octano del motor) de la gasolina que contenía ferroceno para confirmar la mejora del número de octano. Se preparó gasolina de bajo octanaje añadiendo hexano al 12% en volumen a gasolina normal. También se preparó gasolina de bajo octanaje y alto contenido de olefinas añadiendo 12% en volumen de hexano y 16% en volumen de 1-hexeno a la gasolina normal. Los resultados mostraron una mejora del octanaje utilizando la gasolina base con diferente contenido de olefinas. Para continuar con el estudio de la mejora de octanaje, el ferroceno se utilizó como aditivo para la evaluación. La concentración de ferroceno fue de 20 mg/L y

40 mg/L en contenido de hierro. La tasa de mezcla de los combustibles y las propiedades de la gasolina que contiene ferroceno se enumeran en la Tabla 8.<sup>115</sup>

Tabla 8. Propiedades de la gasolina con ferroceno.

		1	2	3	4	5	6
		Base	Octanaje bajo		Octanaje bajo Alto contenido de olefinas		
Tasa de mezcla	Gasolina base vol.%	100	88	88	72	72	72
	Hexano vol.%	0	12	12	12	12	12
	1-hexeno vol.%	0	0	0	16	16	16
	Ferroceno vol.%	0	0	40	0	20	40
Composición	Parafinas vol.%	56.7	(61.9) *	(61.9) *	(52.8) *	(52.8) *	(52.8) *
	Aromáticos vol.%	40.0	(35.2) *	(35.2) *	(28.8) *	(28.8) *	(28.8) *
	Naphtenos vol.%	2.4	(2.1) *	(2.1) *	(1.7) *	(1.7) *	(1.7) *
	Olefinas vol.%	1.0	(0.9) *	(0.9) *	(16.7) *	(16.7) *	(16.7) *
Densidad kg/m <sup>3</sup>		742.0	732.6	733.3	722.6	722.9	723.1
RON		90.0	83.6	87.7	81.4	84.3	85.7
MON		82.5	78.2	80.9	76.0	77.5	78.5

El contenido de hierro y la mejora del índice de octano de la gasolina que contiene ferroceno se presentan en la Figura 12. En la gasolina base no se observó en esta investigación que las olefinas tuvieran algún efecto sobre esta en la mejora del índice de octano. A su vez, también se puede observar que la mejora del índice de octano disminuye con el aumento de ferroceno. Teniendo en cuenta los datos de referencia y la tendencia de los datos de bajo octanaje y alto contenido de olefinas, se supone una tendencia no lineal como la línea de puntos mostrada en la Figura 12.<sup>118</sup>

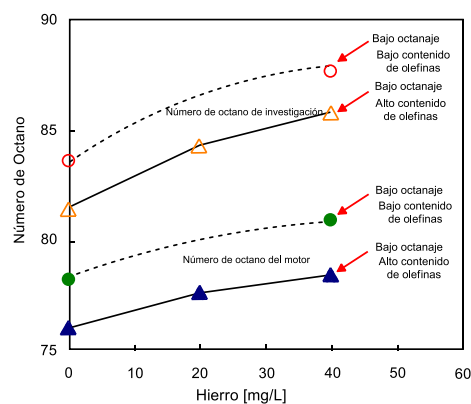


Figura 12. Contenido de hierro y mejora del octanaje de gasolinas con ferroceno.

(115) K. P. Schug, "Effects of ferrocene as a gasoline additive on exhaust emissions and fuel consumption of catalyst equipped vehicles". SAE 900154. (1990).



En conclusión, el ferroceno se puede utilizar como potenciador de octanaje para aumentar el ON de la gasolina. El ferroceno es una alternativa más económica para los compuestos MMT y TEL en las refinerías de combustible. También se encontró que el hierro formado en los depósitos a partir del ferroceno puede formar un revestimiento conductor en las superficies de las bujías.<sup>118</sup>

#### V.IV Características de formación de depósito del ferroceno

Los óxidos de hierro formados por la degradación del ferroceno son los siguientes: FeO (óxido ferroso), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita). Teóricamente, la relación de generación de estos óxidos de hierro depende de la temperatura y la concentración de oxígeno. Para analizar el proceso de reacción de los óxidos de hierro, se calentaron en un tubo de acero inoxidable instalado en un horno eléctrico tubular. La temperatura y la concentración de oxígeno se consideraron como factores que afectan la velocidad de reacción de los óxidos de hierro. La temperatura seleccionada oscilaba entre los 200 a 800 °C y la atmósfera proporcionada tenía una concentración de oxígeno del 21% en nitrógeno. Bajo estas condiciones, se analizaron las características de los óxidos de hierro generados a partir de la combustión de ferroceno (Tabla 9).<sup>118</sup>

Tabla 9. Parámetros del experimento.

Parámetro	Valor seleccionado
Temperatura:	800 °C
Atmósfera (Aire de investigación):	21% de oxígeno en concentración en nitrógeno
Resultado: óxidos de hierro formados:	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Las fotografías de los óxidos de hierro formados después del calentamiento se presentan en las Figuras 13 y 14, así como los resultados experimentales de calentamiento del óxido de hierro se observan en la Tabla 10.<sup>118</sup>

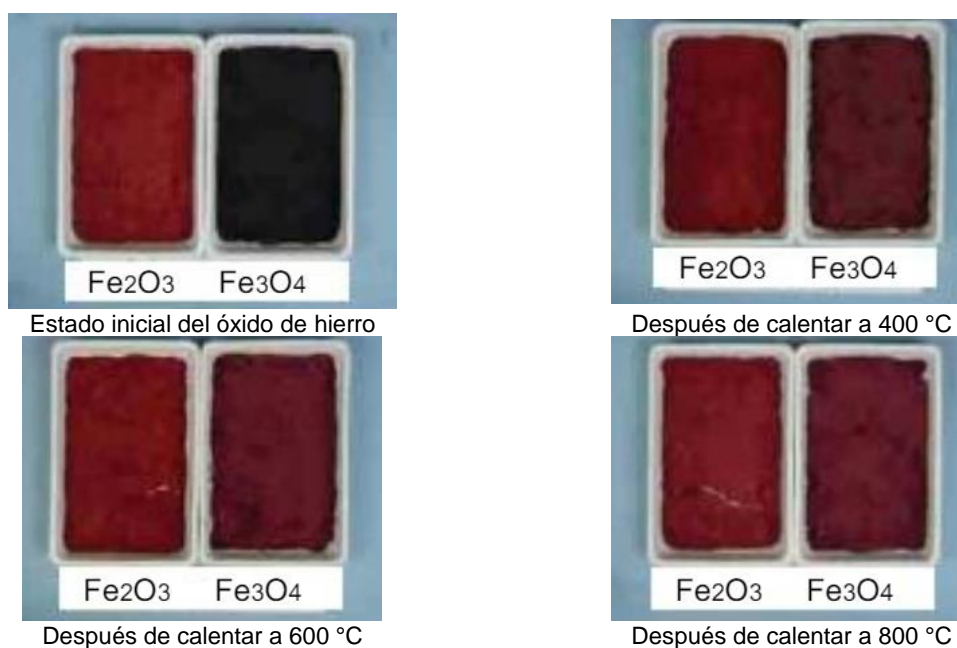


Figura 13. Fotografía del óxido de hierro después de calentar en aire.



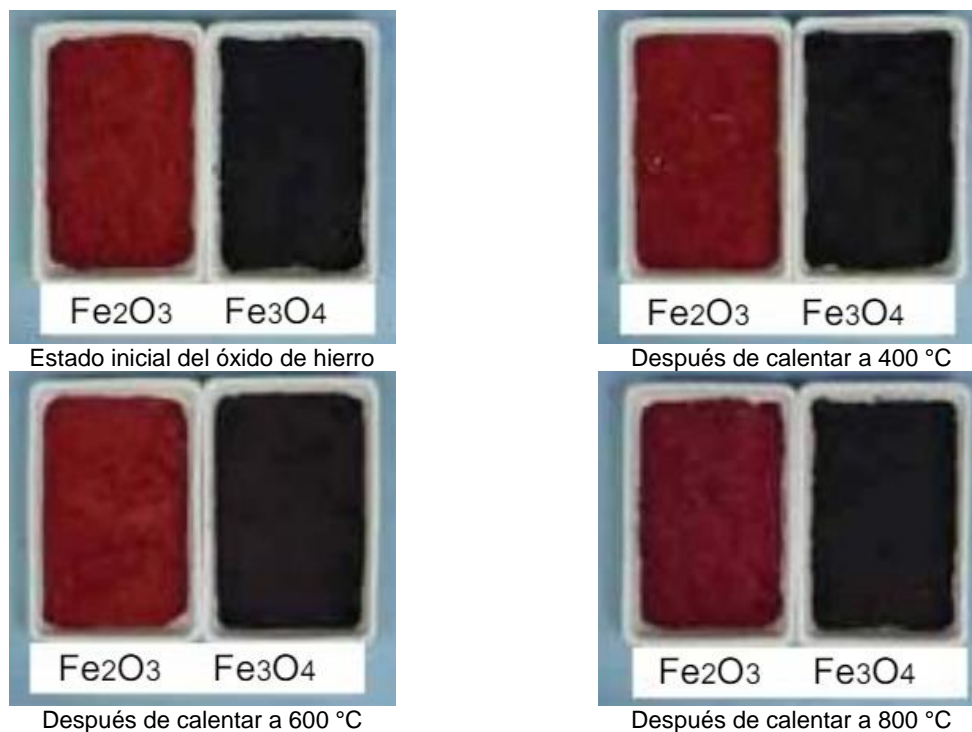
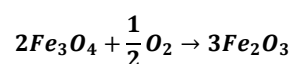


Figura 14. Fotografía del óxido de hierro después de calentar en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 10: Resultado del experimento de calentamiento del óxido de hierro.

Temperatura °C	Aire (21% Oxígeno)		Nitrógeno (0% Oxígeno)	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
200	Marrón rojizo (Sin cambios)	Negro (Sin cambios)	-	-
300	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	-	-
400	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	Marrón rojizo (Sin cambios)	Negro (Sin cambios)
500	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	-	-
600	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	Marrón rojizo (Sin cambios)	Negro (Sin cambios)
700	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	Marrón rojizo (Sin cambios)	Negro (Sin cambios)
800	Marrón rojizo (Sin cambios)	Morado	Morado	Negro (Sin cambios)

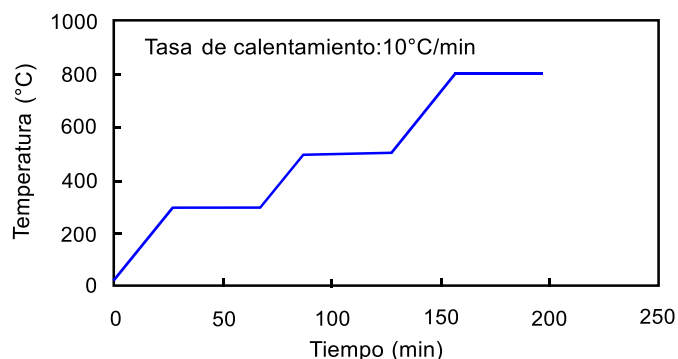
No se observó ningún cambio de color para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo aire al 21% en oxígeno. El cambio de color se observó a una temperatura aproximada de 300°C para el óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en coexistencia con oxígeno. Cuando la temperatura aumentó al suministrarle oxígeno, el color de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cambió de negro a marrón rojizo pasando por púrpura. La reacción de oxidación para la obtención de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es la siguiente: <sup>118</sup>



Reacción 4.

#### V.IV.I Experimento de aumento de temperatura del óxido de hierro.

Se observó un cambio en la formación de óxidos de hierro cuando la temperatura aumenta de manera controlada en la parte de la celda del analizador de difracción de rayos X donde se encuentra la muestra; esta se analiza para comprender el proceso de reacción del óxido de hierro. Las temperaturas atmosféricas son 300°C, 500°C y 800°C. La atmósfera de la capa de reacción es aire. Se utilizaron FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como muestras de óxido de hierro. La Figura 15 muestra el patrón de aumento de temperatura en el análisis de difracción de rayos X.<sup>116</sup>



*Figura 15. Patrón de aumento de temperatura en el análisis de difracción de rayos X.*

Los resultados del análisis del patrón de difracción de rayos X a altas temperaturas (300 °C, 500 °C, 800 °C) de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se ilustran en las Figuras 16 y 17. Cuando se aumentó la temperatura del FeO, se detectaron FeO y la formación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 300°C. Se detectaron FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 500 °C. Solo se detectó Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 800°C. Sin embargo, cuando se aumentó la temperatura de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solo se detectó Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cualquier temperatura, es decir, no existe la formación de otros óxidos de hierro. Cuando se aumentó la temperatura de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se detectó la formación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a todas las temperaturas utilizadas.<sup>119</sup>

---

(116) Lachat M., "Use of Dicyclopentadienyl Iron as Combustion Catalyst in Motor Fuels", Auto1 A.-G., Swiss CH (1978), 599464, 31.

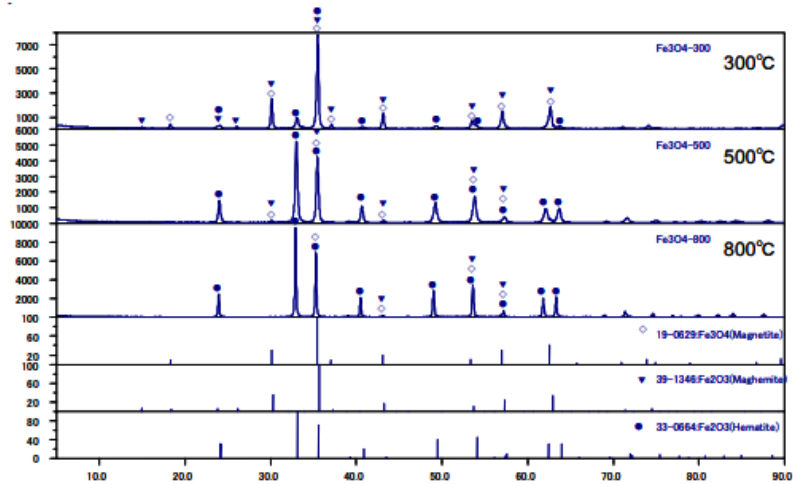


Figura 16. Resultado del análisis de los rayos X de alta temperatura. (300°C, 500°C, 800°C) patrón de difracción de  $Fe_2O_3$ .

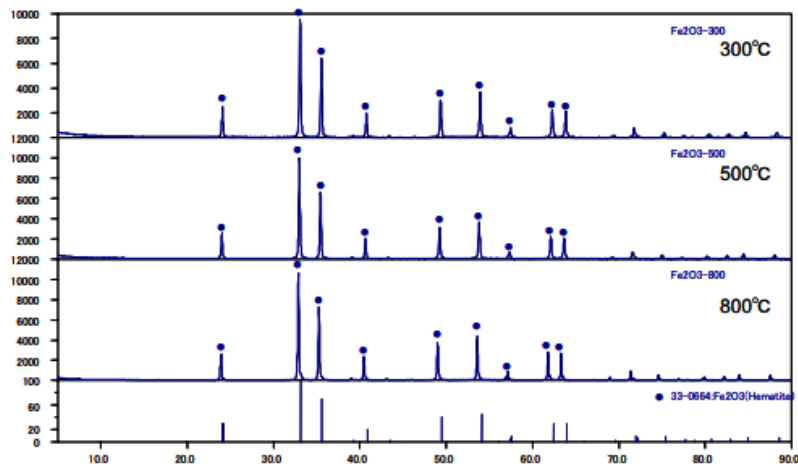


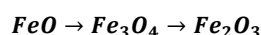
Figura 17. Resultado del análisis del patrón de difracción de rayos X de alta temperatura (300 °C, 500 °C, 800 °C) de  $Fe_3O_4$

La intensidad espectral cambia a medida que aumenta la temperatura; aquí se puede observar que el  $Fe_3O_4$  es un componente principal a 300°C, mientras que el  $Fe_2O_3$  es un componente principal a 800°C. Dado que la intensidad espectral de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  es pequeña, se supone que la tasa este compuesto es menor en comparación con otros óxidos de hierro. El resultado del experimento de aumento de temperatura del óxido de hierro se revisa en la Tabla 11.<sup>119</sup>

Tabla 11. Resultado del experimento de aumento de temperatura del óxido de hierro.

Compuesto/Temperatura	300°C	500°C	800°C
FeO	FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	FeO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita) y/o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemita)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita) y/o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemita)

En el análisis de difracción de rayos X de aumento de temperatura anterior se observó que el FeO cambió a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a través de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por lo tanto, se propone el siguiente proceso de reacción del óxido de hierro.<sup>119</sup>



**Reacción 5.**

#### **V.IV.II Influencia del ferroceno en la resistencia de aislamiento de la bujía**

Para considerar la influencia del ferroceno en la disminución de la resistencia de aislamiento de las bujías, se llevaron a cabo los siguientes experimentos.<sup>117</sup>

- (1) Influencia de la concentración de ferroceno (35 mg/L, 8 mg/L)
- (2) Influencia de la temperatura de la punta del obturador
- (3) Influencia en el uso práctico (100 km/h)

Se realizó una prueba de envejecimiento con una bujía nueva para observar el depósito de ferroceno adherido al motor. Como ya se mencionó, el ferroceno se oxida y forma óxido ferroso en condiciones de alta temperatura en una cámara de combustión y en las puntas de las bujías, y en condiciones estequiométricas (relación aire/combustible corregida químicamente) con el oxígeno presente sin reaccionar desde el punto de vista de la generación de óxido de hierro.<sup>120</sup>

La condición básica de funcionamiento del vehículo es de 150 km/h (3500 rpm, 109 Nm) en condiciones comparativamente altas de consumo de combustible por unidad de tiempo y estequiométricas. La Tabla 12 presenta parámetros para considerar la condición de operación. Las concentraciones de ferroceno seleccionadas para las pruebas son 8 y 35 mg/L considerando el rango en gasolinas comerciales.<sup>120</sup>

(117) G. T. "Kalghatgi, Combustion chamber deposits in spark-ignition engines: A literature review". SAE 952443. (1995).

Tabla 12. Condiciones de prueba de funcionamiento del motor

Concentración de ferroceno [mg/L]	Temperatura de punta de bujía [°C]	Velocidad del motor [rpm]	Esfuerzo de torsión [Nm]	Velocidad del vehículo [km/h]	Tasa de flujo de combustible [L/hora]	Relación de aire y combustible	Tiempo de funcionamiento [hora]
35	560	3500	109	150	14.3	Estequiométrica	10
35	533	5000	34	-	11	Estequiométrica	10
35	455	2000	137	-	11	Estequiométrica	10
35	450	2461	62.8	100	6.7	Estequiométrica	50
8	560	3500	109	150	14.3	Estequiométrica	50

**V.IV.III Medición de la resistencia de aislamiento de las bujías y tasa de descarga irregular.**

La temperatura de la punta y la resistencia del aislamiento de la bujía se midieron cuando el motor funcionaba con gasolina que contenía ferroceno. La tasa de descarga irregular se midió como frecuencia de descarga eléctrica irregular, para ello, se aplicó alto voltaje entre los electrodos de la bujía mientras el motor estaba funcionando, y se midió la resistencia de aislamiento midiendo la corriente.<sup>118</sup>

En la Figura 18 se muestra un espectro de descarga eléctrica normal y en la Figura 19 se presenta una forma de onda de descarga eléctrica irregular. La tasa de descarga irregular se define como el número de descargas eléctricas irregulares en 100 ciclos de funcionamiento del motor.<sup>121</sup>

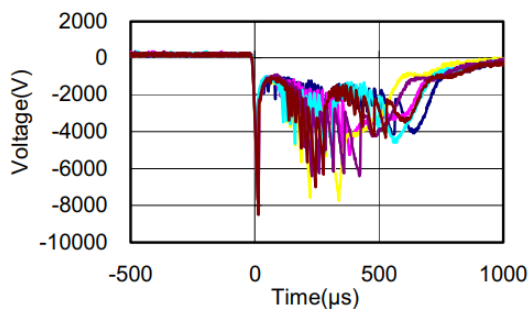


Figura 18 Forma de onda de descarga eléctrica normal

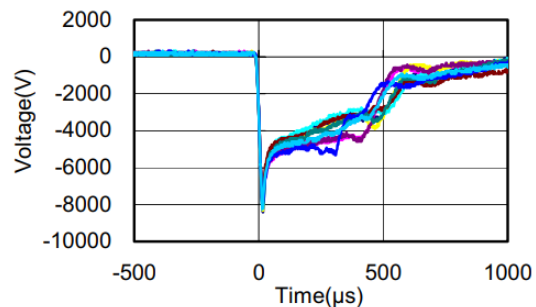


Figura 19 Forma de onda de descarga eléctrica irregular

La temperatura de la punta del obturador es un factor importante, ya que la resistencia del aislamiento cae y se forman depósitos en condiciones de funcionamiento con gasolina que contiene ferroceno. La temperatura de la punta de la bujía se midió mientras el motor estaba funcionando. La Figura 20 muestra la distribución de la temperatura en la punta del tapón. La concentración de ferroceno se fijó en 35 mg/L y 8 mg/L por contenido de hierro. Las propiedades de la gasolina de prueba se presentan en la Tabla 13.<sup>121</sup>

(118) M. Nagao, "Joint PAJ/JAMA project - Development of a JASO gasoline bench engine test for measuring CCDs". SAE 972837. (1997).

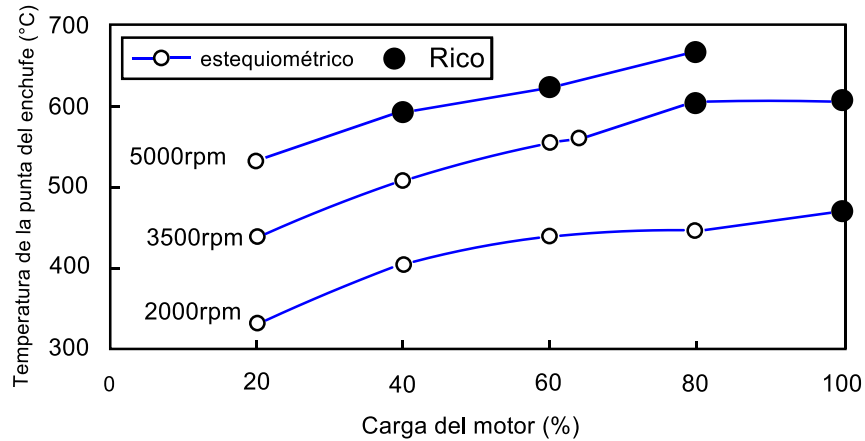


Figura 20. Relación entre la temperatura de la punta de la bujía y la carga del motor a varias velocidades del motor.

Tabla 13. Propiedades de la gasolina de prueba.

		Gasolina base1	Gasolina base 2	Ferroceno 8 mg/L	Ferroceno 35 mg/L
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.7411	0.7379	< - -	< - -
Destilación	T10 °C	49.0	48.0	< - -	< - -
	T50 °C	90.5	84.5	< - -	< - -
	T90 °C	140.5	141.0	< - -	< - -
	EP °C	166.5	167.0	< - -	< - -
RVP	kPa	71.0	67.5	< - -	< - -
RON	-	90.6	90.0	91.0	93.4
Benceno	Vol.%	0.8	0.8	< - -	< - -
Azufre	Masa%	0.0001	0.0001	< - -	< - -
Plomo	g/L	0.001>	0.001>	< - -	< - -
Gomas lavadas	mg/100ml	1	1	< - -	< - -
Etanol	Vol.%	0.1>	0.1>	< - -	< - -

Se usó un motor equipado con inyección de combustible en el puerto como motor probado. La Tabla 14 presenta las especificaciones del motor probado. Se menciona que el electrodo central de la bujía está hecho de iridio.<sup>121</sup>

Tabla 14. Especificaciones del motor probado.

Tipo de motor	L4, DOHC
Desplazamiento [L]	2.0
Índice de compresión	10.0
Potencia nominal [kW/rpm]	106/6500
Esfuerzo de torsión nominal [N*m/rpm]	182/4500
Sistema de suministro de combustible	MPI

#### V.IV.IV Influencia del ferroceno en la bujía

Para comprobar la influencia del rendimiento del motor usando gasolina que contenía ferroceno, se hizo funcionar el motor durante 10 horas con gasolina que contenía 35 mg/L de ferroceno. El motor funcionaba a 2000 rpm y 137 Nm. El deterioro del consumo de

combustible, la disminución de la producción y el aumento de la temperatura de escape debido al ferroceno se indican en las Figuras 21, 22 y 23. <sup>119</sup>

Se realizaron dos ensayos de 10 horas en las mismas condiciones. Los resultados de las dos pruebas tienen casi la misma tendencia, es decir, el par disminuye, el consumo de combustible se deteriora y la temperatura de los gases de escape aumenta a medida que aumenta el tiempo de funcionamiento. La eficiencia del combustible es aproximadamente un 11 % menor después de 10 horas de funcionamiento. <sup>122</sup>

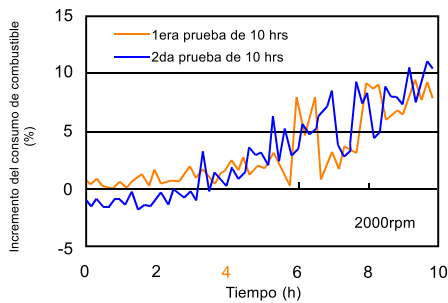


Figura 21 Aumento del consumo de combustible por ferroceno

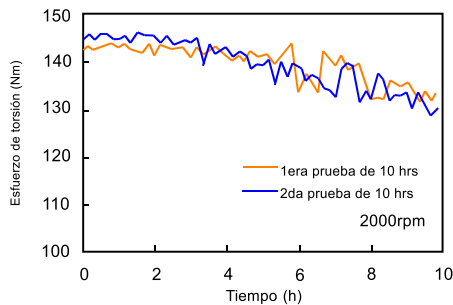


Figura 22 Disminución de la producción debido al ferroceno

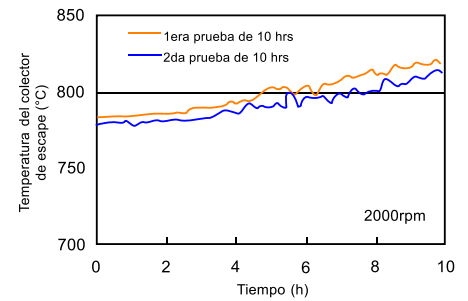


Figura 23 Aumento de la temperatura de escape debido al ferroceno

#### V.IV.V Influencia de la concentración del ferroceno en la resistencia del aislamiento

Se investigó la influencia de la concentración de ferroceno en la resistencia de aislamiento con respecto a su efecto sobre la reducción de la resistencia de aislamiento y la tasa de descarga irregular (Figura 24). La duración de la operación se ajustó para que la cantidad de hierro suministrada al motor fuera la misma para concentraciones de ferroceno de 35 mg/L y 8 mg/L. La tasa de descarga irregular aumenta con la disminución de la resistencia de aislamiento. Se indica que la corriente fluye a través del depósito de óxidos de hierro en el aislante de la bujía. <sup>120</sup>

No se observó una influencia significativa de la concentración de ferroceno en la resistencia del aislamiento o la tasa de descarga irregular en estas dos concentraciones de ferroceno. Si la cantidad de ferroceno suministrada al motor es igual, el resultado sugiere que la influencia sobre la resistencia de aislamiento es la misma. Dado que la resistencia de aislamiento cae en condiciones de baja concentración de ferroceno (8 mg/L), se sugiere que la resistencia de aislamiento decae a bajas concentraciones de ferroceno durante un tiempo de funcionamiento prolongado. <sup>123</sup>

(119) Takei Y., *Effects of gasoline and gasoline detergents on combustion chamber deposit formation*, SAE 941893, (1994).

(120) Klarman A. F., *Evaluation of the Extended Use of Ferrocen for Test Cell Smoke Abatement*, NAVAIR AIRTASK, (1977), 426-428.

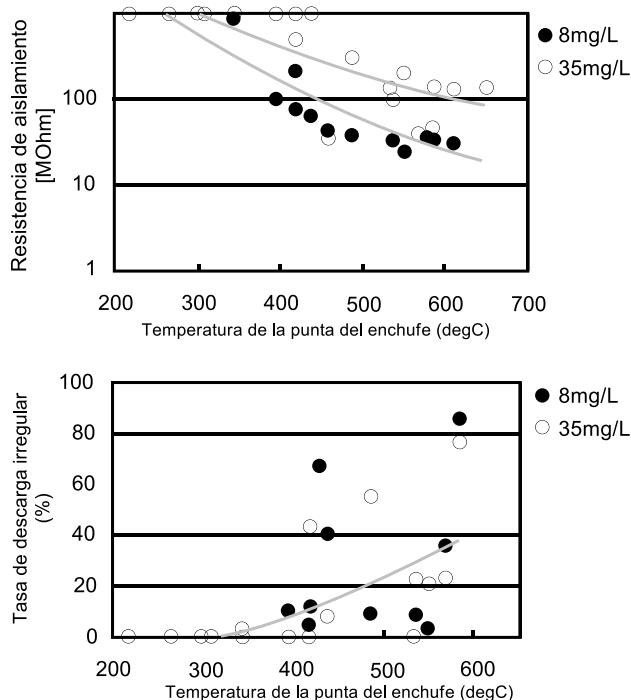


Figura 24. Influencia de la concentración de ferroceno en la resistencia de aislamiento y la tasa de descarga irregular.

#### V.IV.VI Influencia en una condición de uso práctico

La carga básica del motor de 150 km/h era ligeramente superior a la carga habitual del motor, por lo que también se realizó una prueba en condiciones prácticas de conducción (100 km/h). El motor se hizo funcionar en condiciones de carga equivalentes a 100 km/h durante 10 horas. Las resistencias de aislamiento para esta prueba se presentan en la Figura 25. Como puede observarse, la resistencia de aislamiento no disminuyó, a pesar de que se produjeron descargas eléctricas irregulares en estas condiciones (100 km/h). La tasa de descarga irregular disminuye al aumentar la temperatura de la punta del obturador por encima de los 500 °C.<sup>121</sup>

El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  adherido a la punta del enchufe se transformó a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durante la medición de las resistencias de aislamiento. La influencia de la temperatura de la conductividad eléctrica del óxido de hierro indica las siguientes tendencias.<sup>124</sup>



Dado que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tiene una conductividad eléctrica comparativamente baja, se redujo la tasa de descarga irregular. Sin embargo, la conductividad eléctrica generalmente aumenta

(121) Lachat, M., "Use of Dicyclopentadienyl Iron as Combustion Catalyst in Motor Fuels", Auto1 A.-G., Swiss CH (1978), 599464, 31.



con la temperatura, de modo que la tasa de calentamiento se incrementó por encima de 500°C.<sup>124</sup>

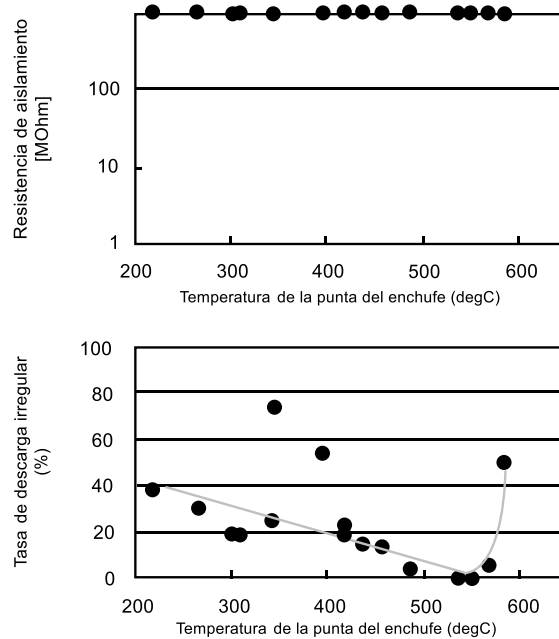


Figura 25. Resistencia de aislamiento en condiciones de carga equivalente a 100 km/h durante 10 horas.

**V.IV.VII Resistencia de aislamiento de la bujía realmente utilizada en la zona donde se utiliza el ferroceno.**

Se midió la resistencia de aislamiento de una bujía recolectada en el área donde se usa ferroceno, para determinar la diferencia entre una bujía con Fc y la bujía usada en la prueba de banco. Este enchufe causó ciertos problemas en el uso real, sin embargo, se desconocen los detalles. La concentración de ferroceno en un uso práctico fue aproximadamente de 30 ppm del área utilizada. La Figura 26 muestra la resistencia de aislamiento de la bujía que se usa actualmente en el área donde se usa ferroceno. La resistencia de aislamiento de la bujía con Fc es inferior a la de la bujía de prueba en banco. En las Figuras 27 y 28 se presentan fotografías de la bujía realmente usada y de la bujía de prueba en banco.<sup>122</sup>

Se adhirió un depósito negrozco a la bujía usada y un depósito de color marrón rojizo oscuro a la bujía de prueba de banco. El color del depósito cambia con las condiciones de uso, esto sugiere que las especies químicas del depósito difieren.<sup>125</sup>

(122) G. T. "Kalghatgi, Combustion chamber deposits in spark-ignition engines: A literature review". SAE 952443. (1995).

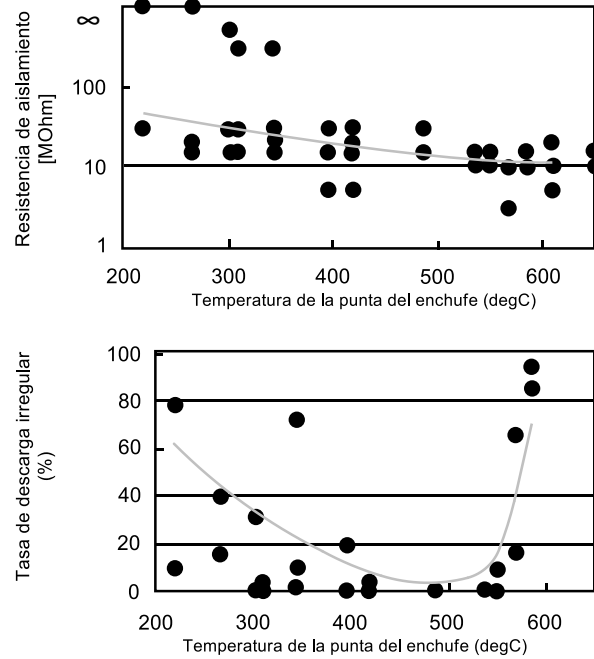


Figura 26. Resistencia de aislamiento de la bujía realmente usada en el área donde se usa ferroceno.



Figura 27. Fotografía de la bujía realmente usada en el área donde se usa ferroceno.



Figura 28. Fotografía de la bujía operada en el banco de pruebas.

El espectro Raman de la bujía con Fc y la bujía de prueba en banco se muestran en la Figura 29. La intensidad del espectro de  $Fe_3O_4$  de la bujía de prueba es mayor que la de la bujía de prueba en banco. Esto significa que la tasa de  $Fe_3O_4$  disminuye en el depósito de la bujía con Fc que la bujía de prueba en banco. La temperatura de la punta del tapón en la prueba de banco es más alta que la condición realmente utilizada, por lo que los óxidos de hierro adheridos a la punta del tapón se cambian a  $Fe_2O_3$  a través de  $Fe_3O_4$ . Estos

resultados sugieren que la temperatura de la condición de prueba de banco fue más alta que la condición realmente utilizada.<sup>125</sup>

Dado que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tiene una conductividad eléctrica comparativamente alta, la resistencia de aislamiento de la bujía realmente utilizada es menor que la de la bujía de prueba. Por lo tanto, la disminución de la resistencia de aislamiento y la descarga eléctrica irregular se producen incluso a una temperatura baja en la punta del enchufe de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>125</sup>

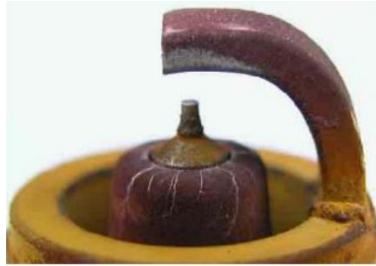


Figura 29 Fotografía de la bujía después de la operación (35 mg/L de ferroceno, 2000 rpm, 137 Nm; tiempo de funcionamiento 10 horas)

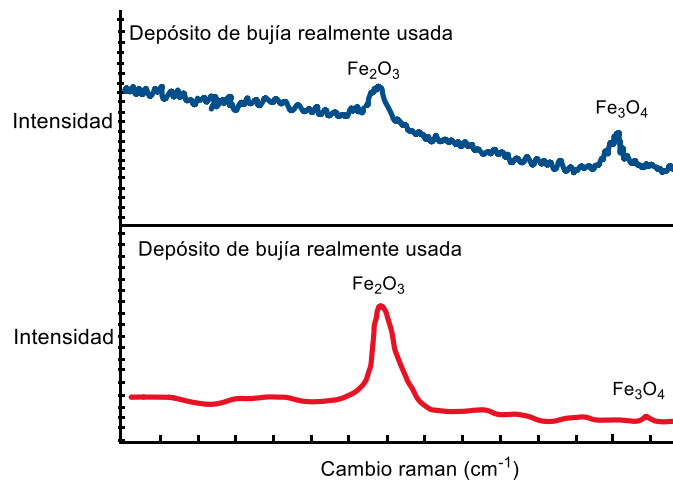


Figura 30. Espectro Raman de la bujía realmente utilizada y la bujía de prueba en banco.

### V.V Análisis de depósitos en bujía

Los resultados de las pruebas anteriores revelan que el uso de ferroceno provoca un mayor consumo de combustible, por ejemplo, en la Figura 30, existe un aumento de la temperatura de los gases de escape y una descarga eléctrica irregular. El depósito adherido al aislante de la bujía puede ser el origen de estos problemas. Se observa una línea delgada que se supone que es un rastro de corriente de fuga en el aislante de la bujía después de la operación Figura 30.<sup>123</sup>

(123) Takei Y., *Effects of gasoline and gasoline detergents on combustion chamber deposit formation*, SAE 941893, (1994).

El depósito en la bujía se analizó por difracción de rayos X (Figura 31). El depósito adherido al aislador se identificó una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Se infiere que el componente mayoritario del depósito es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por su intensidad espectral. Se detectó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tanto en la bujía de prueba de banco como en la bujía con Fc. La proporción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la bujía con Fc fue mayor que la de la bujía de prueba en banco. Dado que el motor se hizo funcionar con una carga mayor y la temperatura de la punta de la bujía aumentó en la prueba de banco del motor, por lo que se concluye que el óxido de hierro generado a partir del ferroceno reaccionó para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>126</sup>

Esto sugiere que la tasa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aumentó, ya que las condiciones de carga para el enchufe minorista son comparativamente bajas y la punta del enchufe está a una temperatura relativamente baja.<sup>126</sup>

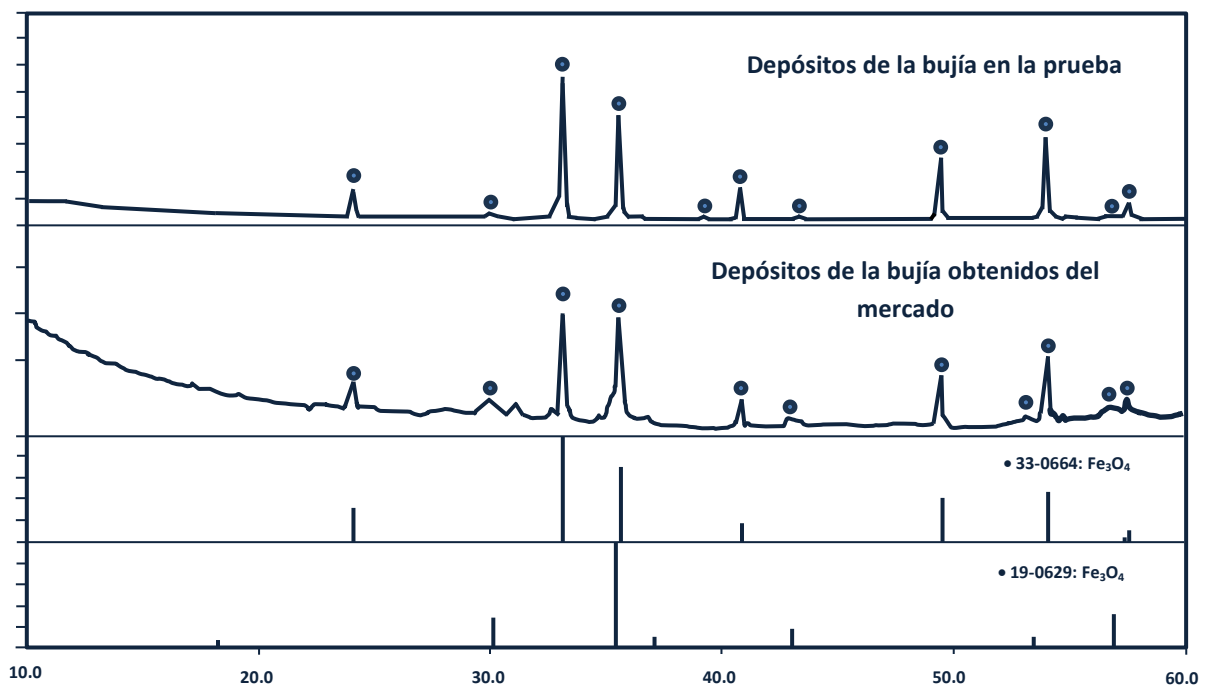


Figura 31. Análisis de difracción de rayos X del depósito en la bujía.

## V.VI Influencia del ferroceno en el escape emisiones y consumo de combustible

### V.VI.I Procedimiento para la prueba de emisiones de escape

Se instalaron una bujía, un convertidor catalítico y un sensor de oxígeno en un vehículo de prueba para realizar una evaluación de motor en banco, y se midieron las emisiones de escape y el consumo de combustible en un dinamómetro de chasis. Las especificaciones del vehículo probado se enumeran en la Tabla 15.<sup>124</sup>

(124) Westfälischer R., W. Essen, "Technical Report on Exhaust Emission Tests", (1987)

Tabla 15. Especificación del vehículo de prueba.

Especificación	Descripción
Tipo de motor	L4, DOHC
Desplazamiento [L]	2.0
Índice de compresión	10.0
Potencia nominal [kW/rpm]	106/6500
Esfuerzo de torsión nominal [N*m/rpm]	182/4500
Sistema de suministro de combustible	MPI
Transmisión	4AT
Vehicle Weigh [t]	1.3
Kilometraje [km]	20000

### V.VI.II Condición de prueba de vehículos

El modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE que comienza después de la condición de calentamiento fueron seleccionados como ciclos de prueba de emisiones de escape y consumo de combustible. Se siguieron cinco condiciones de prueba en combinación para aclarar la influencia de la bujía, el convertidor catalítico y el sensor de oxígeno, como se muestra en la Tabla 16.<sup>127</sup>

Tabla 16. Condiciones de prueba.

Prueba	Bujía	Catalizador y sensor de O2
1	Estándar	Estándar
2	150 km/h x 21 h envejecido por ferroceno	Estándar
3	100 km/h x 10 h envejecido por ferroceno	Estándar
4	Actualmente se usa en el área donde se usa el ferroceno.	Estándar
5	Estándar	150 km/h x 21 h envejecido por ferroceno

### V.VI.III Resultado de emisiones de escape y consumo de combustible en pruebas de vehículos.

Los resultados que se obtuvieron de las pruebas de emisiones de escape y economía de combustible se muestran en las Figuras 32, 33, 34 y 35. Los cambios en CO, THC y NOx, así como la economía de combustible son relativos a las condiciones en las que se usan las bujías estándar. El ahorro de combustible es aproximadamente un 9 % menor con un contenido de hierro de 35 mg/l y una operación de 3000 km en el modelo japonés 10-15, así como en los ciclos de prueba ECE. El consumo de combustible con la bujía y el ferroceno realmente utilizados es un 1 % inferior. El CO en el modo japonés 10-15 aumentó para la bujía que funcionaba con ferroceno en condiciones de alta temperatura en la punta de la bujía de 150 km/h.<sup>125</sup>

(125) McNally M.J., Benson J.D., Callison J.C., Graham J.P., Wusz T., Evans B., "Quantifying Performance of Knock-Sensor Equipped Vehicles with Varying Octane Level Fuels - A Coordinating Research Council Program", SAE Paper 892037, (1989).

Las emisiones de escape y el consumo de combustible no cambiaron cuando se instalaron un convertidor catalítico y un sensor de oxígeno después del uso de ferroceno y una bujía nueva.<sup>128</sup>

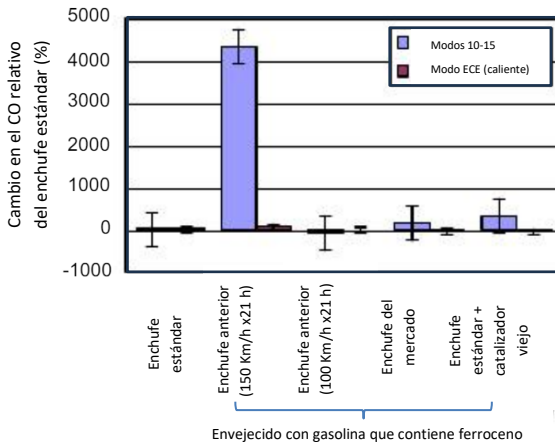


Figura 32 Cambio del CO en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE

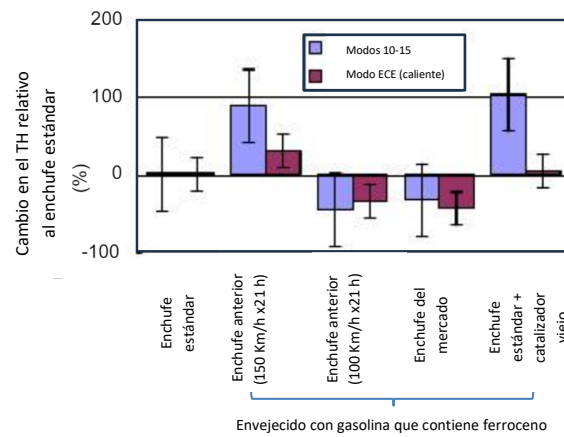


Figura 33 Cambio del THC en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE

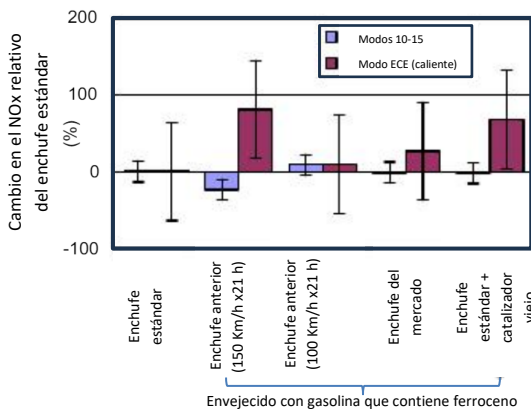


Figura 34 Cambio en NO<sub>x</sub> en el modelo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE

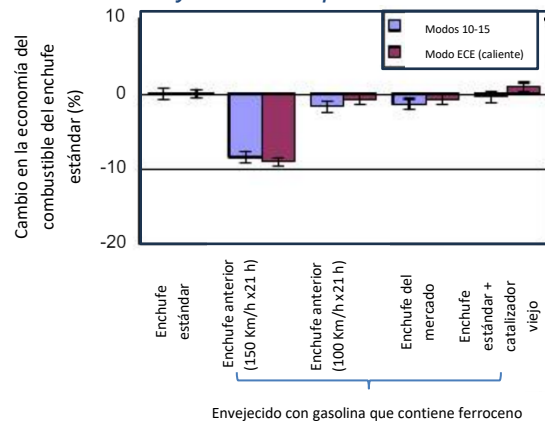


Figura 35 Cambio en la economía de combustible en el modo japonés 10-15 y el ciclo de prueba ECE

## V.VII Efectos de las condiciones de emisión CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

### V.VII.I Ciclo de Trabajo de Investigación (CTI)

Los efectos del acondicionamiento del motor sobre las propiedades del escape se ilustran en la figura 36 para el CTI. Se obtuvieron tres mediciones de cada parámetro graficado antes de comenzar el proceso de acondicionamiento. Los promedios de estas tres ejecuciones son los niveles de referencia del motor a partir de los cuales se calcularon los cambios porcentuales. Los datos de las mediciones de CO después de 101 horas no están disponibles debido a problemas de instrumentación. Los datos de este estudio se compararon por los previamente obtenidos por la Oficina de Minería de EE.UU.<sup>126</sup>

(126) Draper W. M., Philips J., and Zeller H. W., *Impact of a Barium Fuel Additive on the Mutagenicity and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Diesel Exhaust Particulate Emissions*, SAE 881651, (1988), 19.

Cuando se terminó el acondicionamiento después de 244 h, se alteraron todas las emisiones de escape. El objetivo principal de este programa de investigación es reducir las emisiones de DPM de los motores diésel, por lo que la reducción del 37 % después de 244 h se considera un resultado significativo. Debido a que el CTI es una combinación de condiciones operativas destinadas a simular la operación de carga, transporte y descarga, esta reducción representa el nivel de control de DPM que se puede lograr en las condiciones mineras reales.<sup>129</sup>

Un resultado notable es la variabilidad de los cambios de DPM con el tiempo de acondicionamiento. El hecho de que las proporciones aire-combustible a las 101 h y 178 h fuera un 3 por ciento más altas que las mediciones de línea de base no acondicionadas puede haber contribuido a la variabilidad. La posible influencia del aumento de sulfato, causado por el proceso de acondicionamiento, se discute en una sección siguiente. La correlación del coeficiente de extinción de humo y las emisiones de CO con DPM concuerda con los resultados encontrados por la Oficina de Minería en EE.UU.<sup>129</sup>

El aumento en los niveles de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> más la reducción en los niveles de O<sub>2</sub>, GPHC y DPM son evidencia de combustión mejora, estos datos son consistentes con la hipótesis de que el proceso de acondicionamiento produjo un recubrimiento con propiedades de oxidación catalítica. Los aumentos de NO<sub>x</sub> no son deseables debido a los efectos adversos para la salud. El aumento de estos gases en aproximadamente 12% concuerda con el aumento esperado para las minas. La Oficina midió aumentos similares de NO<sub>x</sub> con un aditivo de combustible a base de bario.<sup>129</sup>

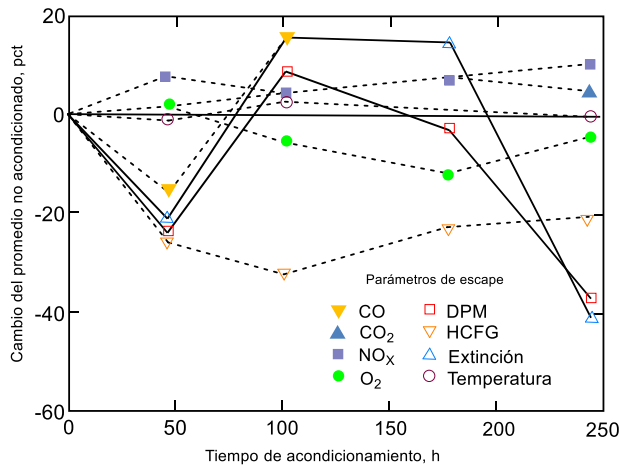


Figura 36. Efecto del acondicionamiento de ferroceno en los parámetros de escape para el ciclo de trabajo multimodo (HCFG=Hidrocarburos en fase gaseosa).

### V.VII.II Modos de motor de estado estacionario

Los resultados experimentales para las condiciones del motor en estado estacionario se organizan en dos grupos: emisiones gaseosas y emisiones de escape de partículas. Los efectos del acondicionamiento del motor sobre las emisiones gaseosas se presentan a continuación en detalle por dos razones. Primero, todos los resultados son consistentes con la hipótesis del catalizador de oxidación. En segundo lugar, se documentan los cambios

observados para dos gases tóxicos (CO y NO<sub>x</sub>), de modo que se puedan hacer juicios informados sobre los efectos en la salud.<sup>127</sup>

Los gráficos (figuras 37-47) de los cambios en las emisiones de escape son similares a los de la figura 36, con la diferencia de que en estos gráficos los cambios se deben a las diferencias entre los valores condicionados y los valores predichos por los ajustes de regresión a los datos del motor no condicionado. El propósito es compensar las pequeñas variaciones de la relación aire-combustible entre las pruebas condicionadas y no condicionadas. Los datos de HCFG (figuras 46-47) no se analizaron mediante este procedimiento debido a que los ajustes de regresión de los datos del motor no acondicionado fueron insatisfactorios, especialmente para las mediciones realizadas a 1600 r/min.<sup>130</sup>

#### **V.VII.III Emisiones de gases de escape**

Las mediciones de concentración de HCFG se trazan frente a las relaciones aire-combustible con las figuras 46 y 47. Los datos del motor no acondicionado se trazan para los 14 modos de prueba, pero las mediciones del motor acondicionado están disponibles solo para los modos 1, 2, 6, 8, 10 y 14. Las mediciones a velocidad máxima (2300 r/min) (figura 47) muestran reducciones de HCFG para todos los datos del motor acondicionado. Por lo tanto, los datos de velocidad máxima respaldan la idea de que se lleva a cabo una mejor combustión de combustible como resultado del proceso de acondicionamiento previo en el modo de prueba.<sup>128</sup>

Sin embargo, a 1600 r/min (figura 47), muchas mediciones muestran aumentos de HCFG. Se plantean dos posibles razones para explicar esta discrepancia: (1) la falta de fiabilidad general del instrumento FID y (2) la posible influencia de las condiciones previas de funcionamiento del motor. Las pruebas siempre se realizaron en el orden del número de modo (Tabla 17). Las condiciones de funcionamiento del motor antes de comenzar la secuencia de prueba eran variables y se observó que afectaban los resultados del modo 1 y posiblemente del modo 2. Sin embargo, en las condiciones de velocidad máxima, modos 8 a 12, las temperaturas del motor y del escape eran más alta. Estos resultados son consistentes con lo anteriormente obtenidos debido a las condiciones previamente establecidas para la conducta de los siete modos anteriores. Los resultados de dichos experimentos se muestran en la tabla 17.<sup>131</sup>

---

(127) Ambs J. *Thermophoretic Deposition of Particle Inside the Combustion Chamber of a Diesel Engine*, M. S. Thesis, Univ. Minneapolis, (1989), 98.

(128) Ehret W. F., *Smiths College Chemistry*, D. Appleton- Century, (1946), 351-352.



Tabla 17. Prueba de emisiones SAE J1003 modificada (el tiempo para cada modo fue de 20 min).

Modo <sup>1</sup>	Velocidad r/min	%Carga	Densidad aire de entrada <sup>2</sup>
1	750	0	0.97
2	1,600	2	0.97
3	1,600	25	0.97
4	1,600	50	0.97
5	1,600	75	0.97
6	1,600	100	0.97
7	750	0	0.97
8	2,300	100	0.97
9	2,300	75	0.97
10	2,300	50	0.97
11	2,300	25	0.97
12	2,300	2	0.97
13	750	0	0.97
14	1,600	100	0.87

<sup>1</sup>Los modos 1 a 13 comprenden la secuencia de 13 modos SAE J1003, y los modos 1 a 14 comprenden la secuencia de prueba SAEJ1003 modificada.

<sup>2</sup>Porcentaje de densidad en condiciones estándar SAE.

A excepción del modo 2, los niveles de CO se redujeron después de 244 h de acondicionamiento del motor, esto se puede observar en la figura 37. El aumento medido para el modo 2 fue de aproximadamente 30 ppm, que fue un 7% mayor que el promedio del aumento dado para datos de motores no acondicionados.<sup>131</sup>

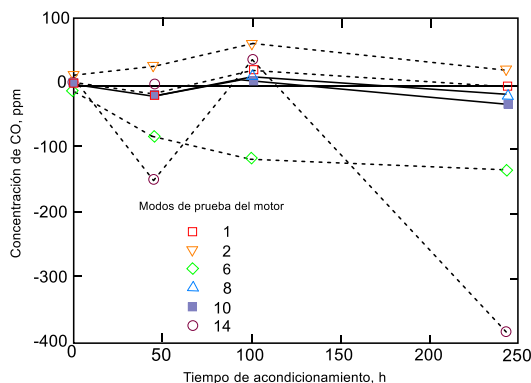


Figura 37. Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de CO.

El aumento a las 101 h para el modo 14 se considera un error de medición debido a la inconsistencia obvia con las gráficas de todos los otros modos y la inconsistencia con las reducciones de DPM ya que normalmente estos datos se correlacionan estrechamente, especialmente con relación aire-combustible en altas proporciones, como las utilizadas en este experimento.<sup>131</sup>

La incidencia de concentraciones aumentadas y disminuidas después de 244 h de acondicionamiento concuerda con los resultados de la Oficina de Minas de EE. UU para experimento realizado con el catalizador de bario. Debido a que el CO es un producto de combustión intermedia, los niveles de CO pueden aumentar debido a la mejora de la combustión del combustible, pero también pueden disminuir debido a la combustión completa a CO<sub>2</sub>.<sup>131</sup>

El aumento de los niveles de  $\text{NO}_x$  para todos los modos del motor después de 244 h (fig. 38) confirma la hipótesis de que el combustible tratado con ferroceno mejora la oxidación catalítica. Después de solo 46 h de acondicionamiento, los niveles de  $\text{NO}_x$  aumentan para los modos 6, 8, 10 y 14, en concordancia con el incremento de CTI a las 46 h (figura 36). La variabilidad en el modo 1 y, hasta cierto punto, para el modo 2 se pueden atribuir tanto al error del instrumento como a la influencia de las condiciones previas de operación del motor, como se discutió anteriormente para la variabilidad del HCFG en esos modos.<sup>131</sup>

Los niveles de  $\text{CO}_2$  (figura 39) aumentaron con el tiempo de acondicionamiento del motor, de acuerdo con la hipótesis de oxidación mejorada. El aumento máximo fue de más de 4000 ppm para el modo 8. El aumento para los demás modos osciló entre 800 y 2200 ppm.<sup>131</sup>

Expresado como cambios porcentuales, el mayor aumento después de 244 h fue del 8 % para el modo 2. El aumento para los modos 1, 8 y 10 estuvo entre el 4 y el 5 % y fue equivalente al aumento del 5 % medido para el CTI. La concentración de  $\text{CO}_2$  para el modo 14 fue de aproximadamente 120 000 ppm, por lo que los cambios observados para este modo fueron inferiores al 2%. Debido a este pequeño cambio porcentual, incluso pequeños errores en la medición de la tasa de combustible, el flujo de aire y la concentración de  $\text{CO}_2$  pueden explicar la variabilidad del modo 14 observada durante el proceso de acondicionamiento.<sup>131</sup>

Los cambios porcentuales en los niveles de  $\text{O}_2$  para los modos de estado estacionario se muestran en la figura 40. Los niveles de  $\text{O}_2$  para todos los modos disminuyeron continuamente después de 46 horas a valores mínimos (cambio máximo) a las 178 horas y luego aumentaron o permanecieron aproximadamente nivelados a las 244 horas. Estos datos son consistentes con la tendencia de  $\text{O}_2$  para el CTI, para el cual los cambios porcentuales son aproximadamente equivalentes a los del modo 10 y también mostraron un cambio máximo a los 178 h.<sup>131</sup>

Las diferencias reales de  $\text{O}_2$  presentes, expresadas en partes por millón, durante el proceso de acondicionamiento se resumen en la tabla 18. Los resultados del CTI se incluyen para poder compararlos entre sí. Después de 101 h todos los valores fueron negativos, lo que indica que se consume más  $\text{O}_2$  debido al proceso de acondicionamiento. Los mayores cambios medidos fueron 11.000 y 12.000 ppm de consumo extra de  $\text{O}_2$  para el modo 10 y CTI a las 178 h.<sup>131</sup>

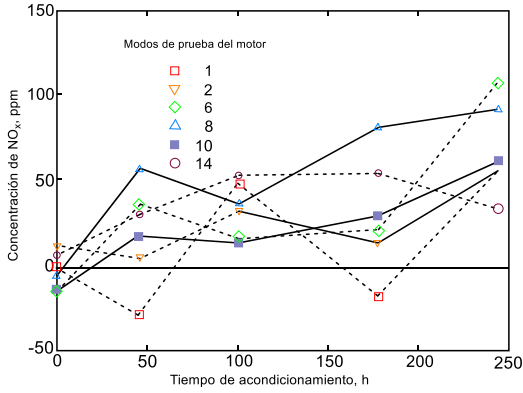


Figura 38. Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre las emisiones de NOx.

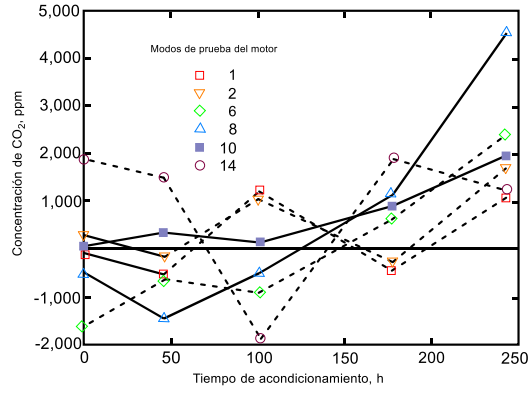


Figura 39. Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre las emisiones de CO2.

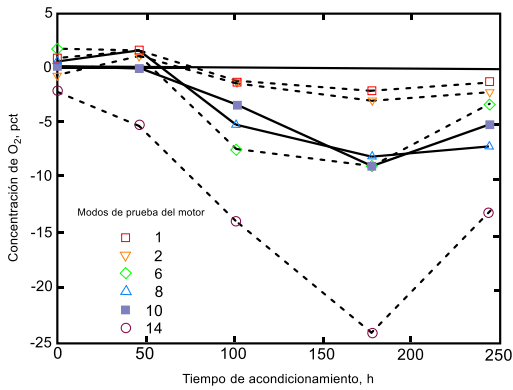


Figura 40 Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de O2.

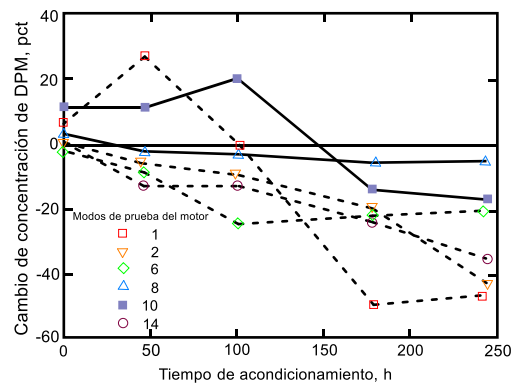


Figura 41 Efecto del acondicionamiento con ferroceno sobre el porcentaje de DPM.

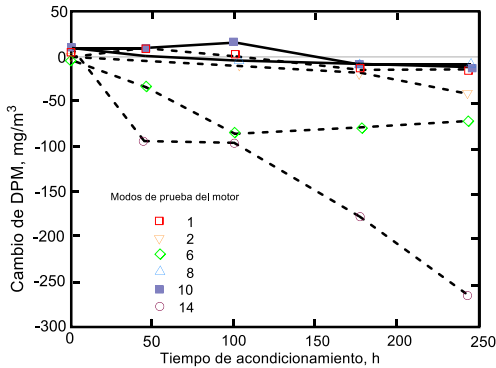


Figura 42 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en la concentración de DPM.

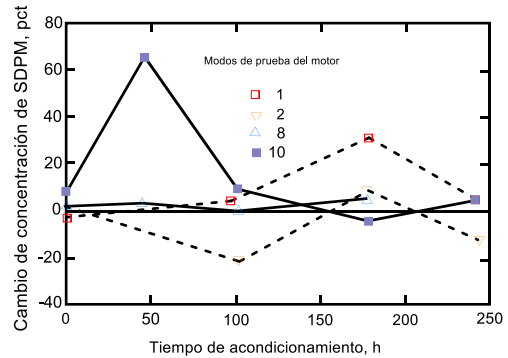


Figura 43 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de DPM sólido (SDPM).

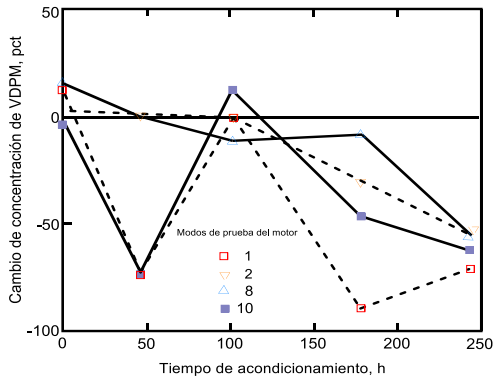


Figura 44 Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de DPM solido (VDPM).

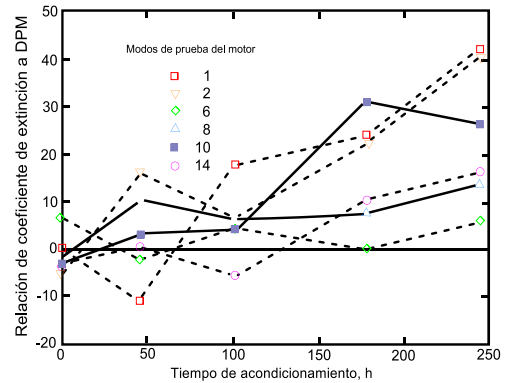


Figura 45. Efecto del tiempo de acondicionamiento sobre la relación entre el coeficiente de extinción y la masa de DPM.

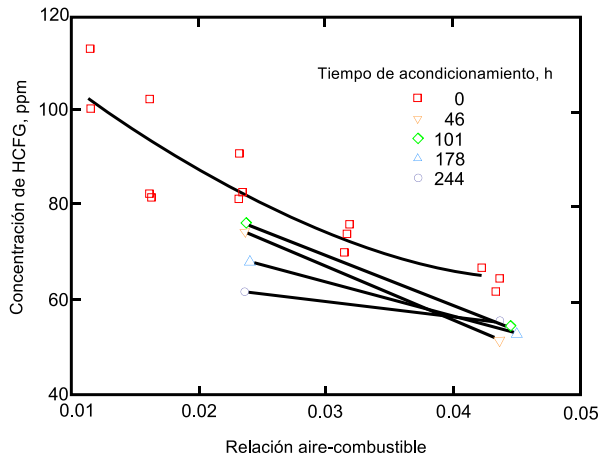


Figura 46. Efecto del acondicionamiento con ferroceno en las emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa (HCFG) para cargas en estado estable a 2300 r/min.

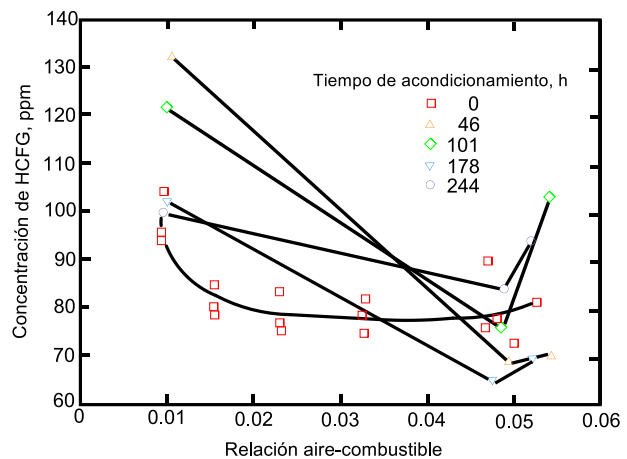


Figura 47. Efecto del acondicionamiento de ferroceno en las emisiones de hidrocarburos en fase gaseosa (HCFG) para cargas en estado estable a 1600 r/min.

Tabla 18. Diferencias de concentración de oxígeno entre motor acondicionado y no acondicionado por modo de prueba, partes por millón. (El cambio de concentración es igual a acondicionado menos no acondicionado)

Tiempo	0	1	2	6	8	10	14	RDC
IO <sub>2</sub> l	0	1,300	-1,400	1,000	300	-40	-1,200	-500
IO <sub>2</sub> l	46	2,500	1,700	800	1,000	-400	-2,400	2,900
IO <sub>2</sub> l	101	-2,400	-2,400	-4,100	-3,500	-4,500	-5,100	-4,800
IO <sub>2</sub> l	178	-3,800	-5,200	-4,700	-5,200	-11,000	-7,800	-12,000
IO <sub>2</sub> l	244	-2,100	-3,900	-1,800	-4,800	-6,600	-5,600	-6,700

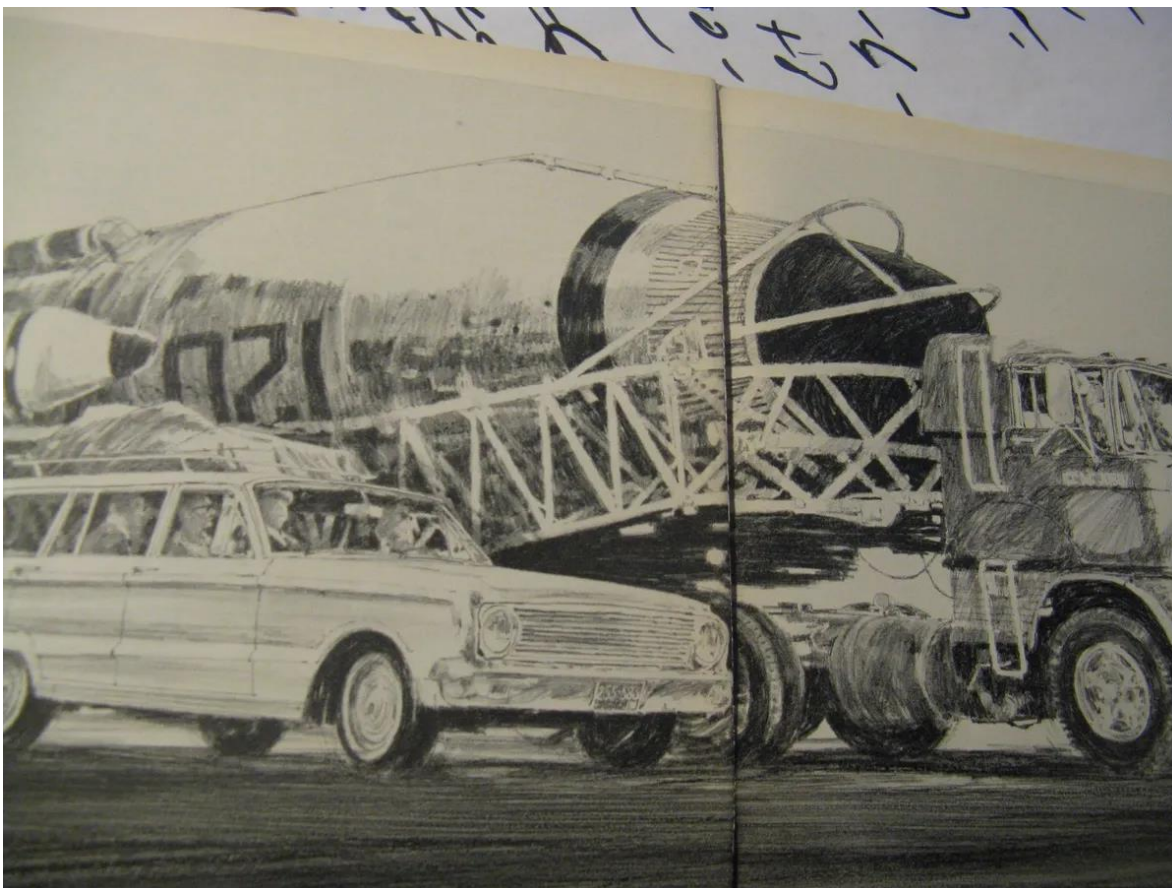
CTI Ciclo de Trabajo de Investigación

El balance de masa para los datos de prueba del motor no acondicionado (t=0 h en la tabla 18) representó todo el O<sub>2</sub>, dentro de +/- 1%, dentro y fuera del motor.<sup>131</sup>

Los componentes de escape incluidos en el balance de masa en la tabla 18 fueron: O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el caso de los datos del motor acondicionado, los balances de masa de O<sub>2</sub> no tuvieron se tomaron en cuenta para todos los CTI a las 178 h, por lo que el 9% del O<sub>2</sub> de admisión no pudo haber contribuido a la discrepancia porque se usaron promedios simples para el ciclo 8 del mínimo de prueba transitoria (CTI). La siguiente discrepancia más grande fue para el ciclo 14 a las 178 h, donde no se tuvo en cuenta el 6% del O<sub>2</sub> en el motor. No hay explicación para este resultado.<sup>131</sup>

# Capítulo VI

## VI. Derivados de ferroceno



*“La capacidad de comprometerse no es una cortesía diplomática hacia un socio, sino más bien tener en cuenta y respetar los intereses legítimos de su socio.”*

*Vladimir Putin.*

Se ha encontrado que tanto el ferroceno como sus derivados son agentes antidetonantes utilizados en el combustible para motores de gasolina; estos, además, estos se consideran más seguros que el tetraetilo de plomo.

Es posible comprar en Halfords (Reino Unido), una solución de aditivo de gasolina que contiene ferroceno que se agrega a la gasolina sin plomo para permitir su uso en automóviles antiguos diseñados para funcionar con gasolina con plomo, con la finalidad de sustituir este aditivo tóxico. Los depósitos que contienen hierro formados a partir del ferroceno pueden formar un revestimiento conductor en las superficies de las bujías. En el caso de los motores diésel, el ferroceno reduce la producción de hollín.

En las patentes **GB 1477806** y **GB 1477807** se conocen formulaciones de aditivos para mejorar el combustible diésel o la gasolina que comprenden una cantidad de 1 a 3 % m/m de dicitropentadienilhierro o una cantidad equivalente molar basada en el núcleo de

ferroceno, de un derivado del ferroceno soluble en combustible diésel o gasolina, en proporción de 0.1 a 10 % m/m de un combustible diesel o un antioxidante de gasolina y de 2 a 20 % m/m de un combustible diesel o un dispersante de lodos de gasolina que se disuelven en de 27 a 100 %m/m de un disolvente orgánico inerte.

El documento de patente **US 3353938** proporciona composiciones antidetonantes y combustibles para motores que contienen ferroceno.

El documento de patente **US 6881235** se refiere a un método para reducir las emisiones de humo y partículas de gas en el escape de un motor alternativo encendido por chispa, mediante la adición de un aditivo de combustible; dicho aditivo contiene un compuesto de hierro soluble en aceite y un compuesto de magnesio sobrebasificado en el combustible de petróleo líquido.

El documento de patente **US 6488725** se refiere al uso de aditivos de combustible en la regeneración de trampas de filtro de partículas, en este caso de partículas diesel.

En 1984, Eagle Company introdujo en el mercado Maximizer™, una formulación a base de ferroceno que ha demostrado proporcionar un aumento del 10 % en el ahorro de combustible y un aumento del 40 % en la vida útil del motor.

Claramente, el ferroceno y derivados son aditivos adecuados para combustibles, en particular en el entorno actual en el que los precios de los combustibles van en aumento y la preocupación por el medio ambiente se vuelve cada vez más importante. Por otro lado, agregar ferroceno o algún polvo similar al combustible no es fácil para el cliente, las concentraciones líquidas de ferroceno disueltas en combustible o un solvente similar, son difíciles de dosificar. Respecto a esto, cabe señalar que existe cierta preocupación por el uso de demasiados derivados de metalocenos en el combustible, lo que puede causar daños a la bujía en los motores de combustión interna basados en gasolina convencionales.

El documento **WO 96/07717** se refiere a una pasta bombeable como aditivo para combustibles líquidos, contiene aditivos solubles en combustible unidos a la pasta. De este modo, es posible insertar el aditivo para cualquier combustible no durante su producción o entrega ni incluso cuando finalmente se suministra, sino directamente en la tubería de entrada a la cámara de combustión o motor en cantidades dosificadas de manera fácil y adecuada. La pasta se forma utilizando bentonita o un producto inorgánico similar. Además de los problemas de solubilidad, estos productos inorgánicos pueden dañar partes del motor.

Para que estos aditivos de combustible sean realmente exitosos, se debe encontrar una formulación diferente que permita una fácil dosificación y disolución en el combustible sin ningún inconveniente, como componentes que no se queman limpiamente o causan daños al motor. Además, la economía es importante; los consumidores están preocupados por el kilometraje, pero también por los precios del combustible.

Se tiene la patente: **WO 2009/121608** (patente de la Organización de la Propiedad Intelectual Mundial, en inglés World Intellectual Property Organization), publicada el 8 de octubre del 2009, Inventor: Van Vliet, John, Holanda.

En esta se establece derivados de compuestos ferrocenílicos, los cuales pueden ser utilizados como agentes antidetonantes en los motores de combustión interna de diésel y gasolina (Figura 48).

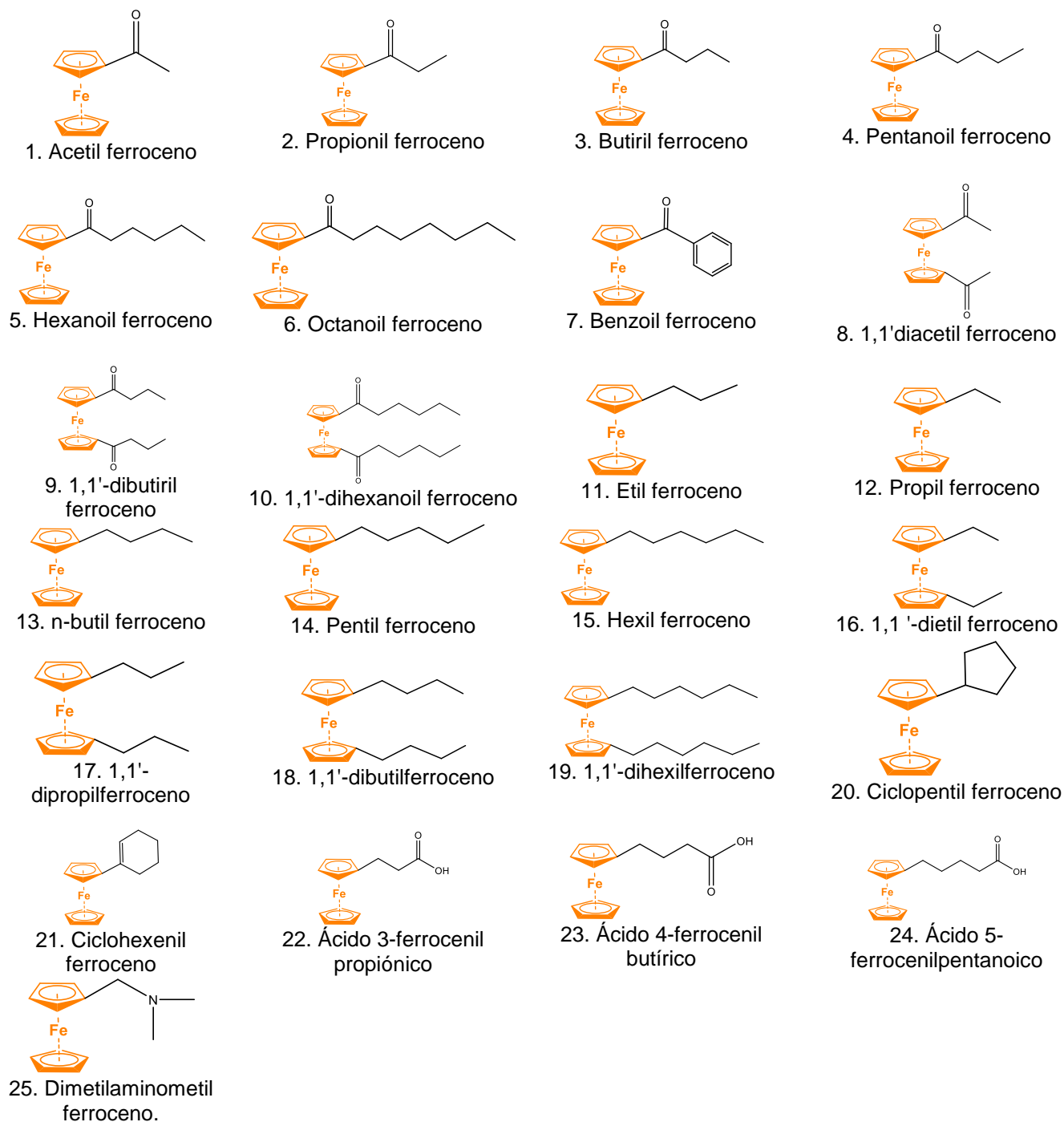


Figura 48. Derivados de ferroceno utilizados.



## VI.I Ferroceno como catalizador de propulsores

### VI.I.I Catalizadores energéticos bimetálicos

Una de las aplicaciones del ferroceno es por su uso como catalizador de velocidad de combustión en propulsores sólidos, ya que se descomponen en nanopartículas de óxido de hierro (III), este último es altamente activo durante el proceso de combustión, siendo este más efectivo que el óxido de hierro (III) convencional y el ferricianuro de hierro (III)  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .<sup>129</sup> No obstante, el ferroceno tiene algunas deficiencias inherentes, aun cuando muestre una alta eficiencia catalítica durante la combustión del propulsor. Estas se basan en los fenómenos de sublimación o volatilización en el proceso de aplicación de los propulsores, así como fenómenos de migración que se producen durante el almacenamiento a largo plazo, lo que provocará inestabilidad en la combustión del propulsor y afectará la balística sobre el rendimiento de la variación del motor.<sup>130</sup>

El desarrollo de heterociclos ferrocenílicos ricos en átomos de nitrógeno es atractivo debido a que estos compuestos exhiben una buena estabilidad térmica, así como altas energías de disociación y formación de los enlaces N-N o N=N. Entre estos derivados se encuentran iminas, imidazoles y triazoles.<sup>131</sup>

En 2019, L. P. Jiang *et. al* introdujeron el concepto de catálisis sinérgica bimetálica y energética con alto contenido de nitrógeno. El diseño de estos compuestos se basa en el uso de derivados ferrocenílicos con grupos funcionales de iminas, pirroles, imidazoles, pirazoles y triazoles como ligantes enlazados a cationes metálicos mediante enlaces coordinados (Figura 49). Algo interesante de estos complejos es que no presentan fenómenos migratorios, así como su baja volatilidad a temperatura alta, lo que hace que se conviertan en catalizadores con alto rendimiento catalítico y resistencia a la migración.<sup>132</sup>

---

(129) Tong R. B., Zhao Y. L., Wang L., Yu H. J., Ren F. J. and Saleem M., *J. Organomet. Chem.*, (2014), 755, 16– 32.

(130) Zhang X. Q., Xia Y., Jia L. Y., Chi J. J., Chang W. L. and Wang J. W., *J. Chem. Propellants Polym. Mater.*, (2012), 10, 58– 64.

(131) a) Xiao F. J., Feng F. F., Li L. L. and Zhang D., *Propellants Explos. Pyrotech.*, (2013), 38, 358– 365; b) Zhuo B., Li H. D., Lin C. X., Xie L. L., Bai S. and Y. F. Yuan, *J. Mol. Struct.*, (2014), 1067, 112– 119; c) Zhao H. Y., Zhu X. Y., Shang Y. D., Chen S. F., Li B. G. and Bian Z. X., *RSC Adv.*, (2016), 6, 34476– 34483; d) Zhao H. Y., Guo L., Chen S. F. and Bian Z. X., *RSC Adv.*, (2013), 3, 19929– 19932; e) Zhao H. Y., Chen M. Y., Zhu X. Y., Chen S. F. and Bian Z. X., *Res. Chem. Intermed.*, (2015), 39, 155– 162.

(132) Tan B., Yang X., Dou J., Duan B., Lu X., Liu N., *Front. Chem.* (2022), 1-30.

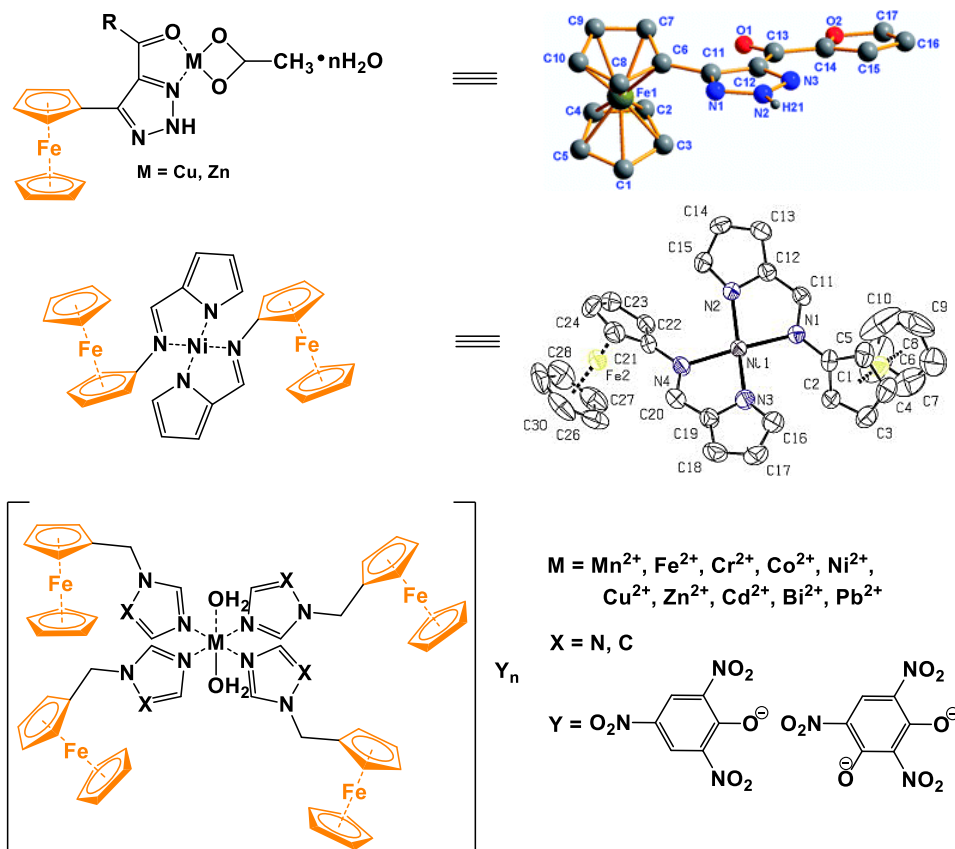


Figura 49. Complejos bimetálicos de derivados imino, pirrol, pirazol y triazol ferrocenilico.

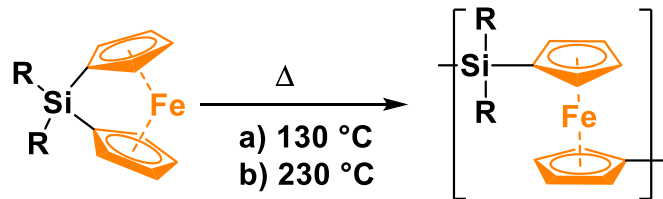
### VI.I.II Catalizadores de velocidad de combustión soportados por polímeros

Otro tipo de derivados ferrocenilicos que han sido buenos catalizadores de velocidad de combustión son aquellos en los que el ferroceno está soportado sobre polímeros de alto peso molecular. Estos polímeros atrajeron un gran interés debido a que excelente estabilidad térmica, propiedades catalíticas y resistencia fenómenos de difusión y migración.<sup>133</sup>

En 1992, Modales *et. al.* reportaron la síntesis por apertura del anillo de poli(ferrocenildimetilsilano), que es uno de los primeros polímeros ferrocenilicos que fue candidato en la aplicación sobre catalizadores de velocidad de combustión, principalmente por la baja volatilidad del polímero, y por como este de alguna u otra manera aglutina las nanopartículas de óxido de hierro (III) sobre el mismo propulsor.<sup>134</sup>

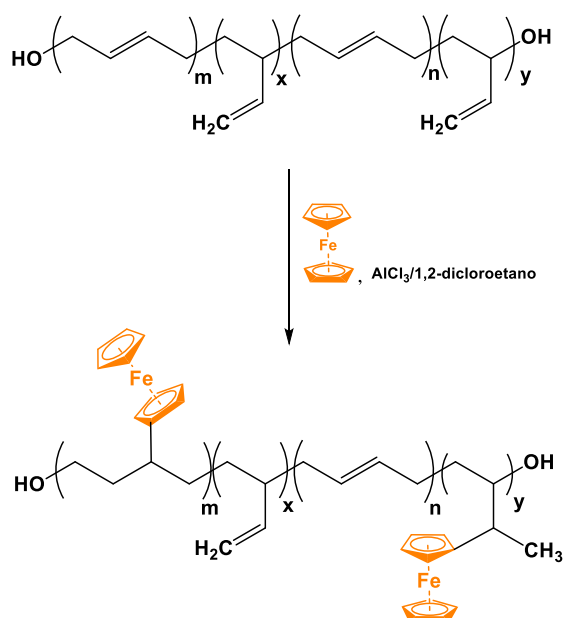
(133) Gao J., Wang L., Tai Y., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W., *J. Propul. Power.* (2011), 27, 1143-11455.

(134) Foucher D. A., Tang B. Z., Manner I., *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 6246-6240.



Esquema 7. Síntesis del poli(ferrocenildimetilsilano)

En 2008, D. Saravanakumar *et. Al.* sintetizaron un polímero de HTPB mediante el injerto de ferroceno y 1,2-dicloroetano a través de una reacción de alquilación Friedel-Craft utilizando  $\text{AlCl}_3$  como catalizador. El compuesto actuó como catalizador de velocidad de combustión y aglutinante de nanopartículas de óxido de hierro (III) en propulsores sólidos.<sup>135</sup>



Esquema 8. Síntesis de Fc-HTPB

## VI.II Mecanismos de mejora de la velocidad de combustión y migración de catalizadores de velocidad de combustión basados en ferroceno.

Como se lleva a cabo una reacción redox compleja, la combustión de compuestos sólidos propulsores presentan complicaciones, lo que impide una comprensión completa de su progreso.<sup>136</sup>

Al mismo tiempo, la migración de ferroceno ha confundido a ingenieros e investigadores durante años. Las teorías tradicionales de difusión y volatilización no pueden explicar perfectamente la migración del fenómeno en compuestos sólidos propulsores. Es necesario construir modelos matemáticos más detallados para tener una mejor comprensión de los fenómenos de combustión y migración, así como para un mejor desarrollo de catalizadores

(135) Saravanakumar D.; Sengottuvelan N.; Narayanan V; Kandaswamy M.; Varghese, T. L. *J. Appl. Polym. Sci.* (2010), 115, 2517–2524.

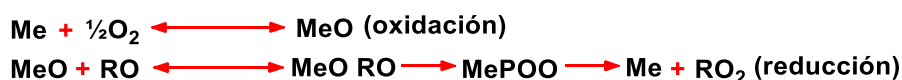
(136) Korobeinichev O. P., Anisiforov G. I., Shkarin A. V., *Combust. Explos. Shock Waves*, (1973), 9, 54.

de velocidad de combustión basados en ferroceno, es por ello, que se están realizando investigaciones sobre el mecanismo relativo.<sup>137</sup>

### VI.III Mecanismo de catalizadores para acelerar la velocidad de combustión de los propulsores.

Un compuesto sólido propulsor generalmente contiene un agente oxidante, polvo de metal, aglutinante polimérico y algunos agentes adicionales como catalizador de velocidad de combustión, agente de curado, plastificante, etc. La combustión es esencialmente un proceso drástico de oxidación-reducción. El agente oxidante más común es el perclorato de amonio (PA); donde el polvo de metal y el aglutinante polimérico actúan como reductor. Teniendo en cuenta la fracción de masa y la liberación de calor acumulada, el aglutinante polimérico es el combustible principal. Se ha trabajado mucho para explicar el proceso de combustión y el mecanismo de aceleración de varios catalizadores. De acuerdo con la literatura, los compuestos de hierro tienen un efecto particular en la mejora de la tasa de combustión.<sup>137</sup>

Bobolev y otros estudiaron el proceso de combustión de una mezcla de PA y polimetacrilato de metilo utilizando como catalizadores hierro, óxido de hierro y ferroceno cristalino, respectivamente. Se encontró que múltiples secuencias de eventos catalíticos elementales tienen lugar durante la oxidación y reducción continuas del hierro mediante el análisis de compuestos de hierro en el residuo. Sobre esta base, Bobolev y otros propusieron el mecanismo de catálisis representado en el esquema 6:<sup>138</sup>



Esquema 9. Mecanismo de catálisis del poli metacrilato de metilo utilizando PA y óxidos.

En el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalizador, el evento inicial se puede resumir como:



Esquema 10. Reacción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalizado.

Se consideró que la descomposición térmica de PA se puede dividir en dos pasos y el mecanismo de cada paso presenta diferentes interacciones. Cuando se trata de un sistema propulsor que contiene PA con un óxido de metal de transición (TMO) como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que actúa como catalizador de velocidad de combustión, las cosas tienden a ser más problemáticas. De la literatura, todavía hay varias contradicciones que deben resolverse, incluido el objeto efectivo, el proceso de interacción y el estado de fase.<sup>139</sup>

En un sistema propulsor, el PA actúa como oxidante, mientras que el aglutinante puede ser polibutadieno terminado en hidroxilo HTPB, polibutadieno terminado en carboxilo,

(137) Komarov V. F., *Combust. Explos. Shock Waves*, (1999), 35, 670.

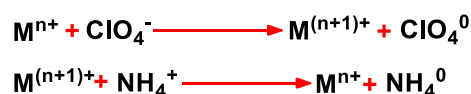
(138) Bobolev V. K., Gen M. Y., Mal'tsev V. M., Melesov G. P., Pokhil P. F., Seleznev V. A., Stasenko A. N., Chuiko S. V., *Combust. Explos. Shock Waves*, (1971), 7, 317.

(139) Shalom A., Gany A., *Propell. Explos. Pyrotech*, (1991), 16, 59.

polietilenglicol, etc. Diferentes catalizadores de velocidad de combustión pueden generar grandes variaciones en la aceleración de la velocidad de combustión cuando el PA se coloca junto con diferentes aglutinantes. Ishitha y Ramakrishna estudiaron el efecto catalítico del óxido de hierro y la cromita de cobre en PA, HTPB y un sistema propulsor tipo sándwich.<sup>140</sup>

Los resultados experimentales mostraron que el óxido de hierro casi no tiene impacto en el aglutinante, mientras que la cromita de cobre tiene un ligero efecto en la velocidad de combustión de HTPB. De acuerdo con la literatura previa, el óxido de hierro tiene poca o ninguna influencia sobre los principales aglutinantes normales. Mientras tanto, algunos investigadores señalaron que varios catalizadores de velocidad de combustión son capaces de mejorar la velocidad de combustión tanto del PA como del aglutinante.<sup>141</sup>

Otra controversia es si el mecanismo catalítico es un proceso de transferencia de electrones o un proceso de transferencia de protones. Bircumshaw y Newman propusieron un mecanismo de transferencia de electrones para explicar la acción catalítica de TMO en la descomposición de PA. Los iones metálicos poseen orbitales desocupados que pueden acomodar electrones durante las reacciones redox. Como puente de conexión entre  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , los iones de metales de transición reducen efectivamente la energía de activación de la transferencia de electrones. El proceso crítico se puede representar de la siguiente manera:<sup>142</sup>



*Esquema 11. mecanismo de transferencia de electrones para explicar la acción catalítica de TMO*

Brill y otros encontraron que antes del fenómeno exotérmico obvio, se puede detectar  $\text{HClO}_4$  emergiendo de la lámina PA, mientras que no se detectó  $\text{NH}_3$ . Brill y otro dieron dos razones: rápida oxidación y adsorción de  $\text{NH}_3$ . Los partidarios de la teoría de la transferencia de protones creen que el primer paso de la descomposición térmica de PA es un proceso de transferencia de protones de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{ClO}_4^-$  y que los iones de metales de transición que poseen orbitales desocupados son capaces de absorber  $\text{NH}_3$  para formar iones de complejos metálicos. Esto puede acelerar toda la descomposición.<sup>143</sup>

El sitio sobre el que actúan los catalizadores de velocidad de combustión también es un tema controvertido. Pittman sugirió que los catalizadores TMO actúan en fase gaseosa. Su trabajo implicaba que los TMO pueden catalizar la descomposición de  $\text{HClO}_4$  o sus productos de descomposición inmediata. Al sobresalir en las zonas de llama mono propelente y de difusión, las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentes actúan como catalizadores incluso en forma aconjunta con fase condensada. Bobolev y otros sostuvieron la opinión opuesta.<sup>144</sup>

(140) Ishitha K., Ramakrishna P. A., *Combust. Flame*, (2014), 161, 2717.

(141) Chakravarthy S. R., Price E. W., R. K. Sigman, *J. Propul. Power*, (1997), 13, 471.

(142) Strahle W. C., Handley J. C., Milkie T. T., *Combust. Sci. Technol*, (1974), 8, 297.

(143) Bircumshaw L. L., Newman B. H., *Proc. R. Soc.*, (1954), 227, 115

(144) Brill T. B., Brush P. J., Patil D. G., *Combust. Flame*, (1993), 94, 70.

La introducción de catalizadores puede cambiar el proceso de combustión tanto en la fase condensada como en la gaseosa, mientras que la acción inicial debe tener lugar en la fase condensada. Shannony Jensen informaron que el aglutinante puede estar en forma condensada en la superficie de combustión. Considerando esto, Chakravarthy, Handley y Strahle sugirieron que podría existir una fina capa fundida en la superficie PA durante la combustión. La ubicación de la reacción puede estar en la interfase oxidante-aglutinante.

145

Los derivados de ferrocenilo juegan un papel importante en la industria de la aviación como catalizadores de velocidad de combustión. Ha sido ampliamente aceptado que los derivados de ferrocenilo median en forma de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se confirmó mediante experimentos que las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con tamaños más pequeños y una mejor dispersión presentan un mayor efecto catalítico en comparación con los granos voluminosos o los catalizadores de dispersión gruesa.<sup>146</sup>

Se propone que los derivados de ferrocenilo se queman primero, produciendo partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estas nanopartículas con grandes áreas superficiales son mucho más efectivas en comparación con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en polvo común. Gao, y Zain-ul y otros dieron una descripción más visual del proceso de grabación. La distancia entre los anillos de ciclopentadienilo y el átomo de hierro aumenta hasta que los dos anillos se oxidan por el oxígeno u otros oxidantes producidos por la descomposición térmica de PA. Mientras tanto, los átomos de hierro reaccionan con el oxígeno para formar nanopartículas de óxido de hierro. La transformación de derivados de ferrocenilo en óxido de hierro se muestra en la Figura 50.<sup>147</sup>

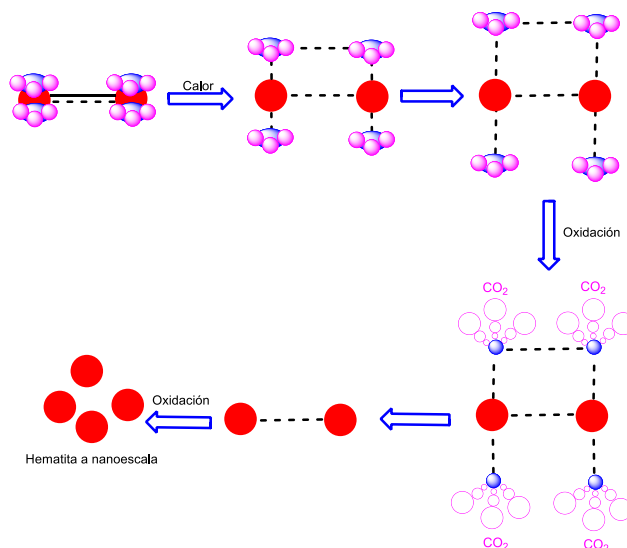


Figura 50. Oxidación y descomposición del ferroceno a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

(145) Handley J. C., Strahle W. C., *AIAA J*, (1975), 13, 5.

(146) Zain ul A., Yu H., Wang L., Saleem M., Khalid H., Abbasi N. M., Akram M., *Appl. Organometal. Chem*, (2014), 28, 567.

(147) Korobein O., Ryzhak I. A., Kuznetso P., *Combust. Explos. Shock Waves*, (1972), 8, 259.



# Capítulo VII

## VII. Usos Comerciales del ferroceno



*“Hoy tienes que correr más rápido para permanecer en el mismo lugar”*

*Philip Kotler.*

### **Pastillas Ferox:**



<https://www.ferox.com.mx/> consultado  
junio 2023

### **Historia**

Fue desarrollado por el Dr. Wesley W. Parish en 1986, utilizando de la industria aeroespacial sobre modificadores de velocidad de combustión utilizando catalizadores multifuncionales para combustibles sólidos. Al principio estuvieron disponibles solo para grandes clientes industriales y comerciales, desde 2008 con una nueva fórmula sólida patentada ya está disponibles para el uso del público en general.

FEROX se clasifica como un modificador del índice de combustión, hace que componentes resistentes en el combustible se puedan quemar las temperaturas más bajas logrando una combustión más eficiente. El combustible solo actúa como un portador para llevar FEROX a la cámara de combustión donde realiza su trabajo. Desde la primera llenada sentirá más

potencia, el ahorro se verá reflejado después de segundo o tercer tanque tratado con FEROX ya que la computadora necesita modificar algunos parámetros y sensores al detectar una quema de combustible más eficiente y completa.

Se venden como aditivo y catalizador de combustible ecológico que aumenta la potencia y la eficiencia del motor. Aumenta el kilometraje recorrido entre un 5 y un 20% al mismo tiempo que reduce significativamente las emisiones contaminantes. Ayuda a limpiar el motor y elimina los depósitos de carbón duro, lo que reduce el desgaste y prolonga la vida útil.

Cataliza la superficie de las partículas de combustible modificadas y los depósitos de carbono existentes, este cambio reduce la temperatura de combustión de la superficie modificada. Un motor típico produce un gradiente de temperatura de 200°C en las paredes de la cámara de combustión a 1200°C en medio del proceso de combustión. Muchos componentes requieren temperaturas de combustible superiores a 600°C para quemarse. Los componentes de combustibles pesados que solo están expuestos a temperaturas entre 200 y 600 °C nunca se quemarán por completo y producirán depósitos de carbono, emisiones, partículas y otros efectos secundarios no deseados de la combustión.

Las superficies y partículas del combustible modificado con FEROX se encienden a temperaturas de hasta 200 °C. El resultado es una combustión más completa que elimina por completo todos los depósitos e inhibe nuevos depósitos. En última instancia conduce a menores emisiones de CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HC y PM-10, menor consumo de combustible y, sobre todo, a obtener un mejor rendimiento y un menor mantenimiento.

### **Funcionamiento**

Los hidrocarburos que no han sido quemados completamente acaban en el escape o se unen a las paredes de la cámara de combustión y son conocidos como depósitos de carbón. Dicha formación de depósitos comienza con moléculas esféricas llamadas partículas primarias y cadenas ramificadas de aromáticos. Dichas partículas se aglomeran para formar partículas secundarias. Terciarias y cuaternarias que son las causantes de los depósitos, los cuales son la fuente de muchos problemas del motor, tales como consumo excesivo de combustible, exceso de emisiones y altos costos de mantenimiento. Estos tipos de problemas finalmente ocasionan la falla completa del motor.

Ferox tiene una afinidad química por los depósitos de carbón e hidrocarburos del combustible, el óxido del catalizador es básico y los depósitos son ácidos. Realiza una reacción exotérmica rompiendo las cadenas, liberando mucha energía generando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, esta energía equivale a más potencia y eficiencia entregada. Las cadenas restantes tendrán una menor temperatura de activación, Ferox continuará destruyendo y eliminando estos depósitos mientras mejora y eficiente la combustión.

Ferox inhibe la formación de nuevos depósitos de la misma manera que destruye los depósitos existentes. Interactúa con los extremos de las cadenas aromáticas y los sitios de fijación en las partículas primarias, evitando que se envuelvan a cadenas completas, bloqueando o destruyendo los sitios de unión y rompiendo las cadenas. Esta interferencia



detiene el proceso de aglomeración de depósitos y de aglomeración de partículas primarias a secundarias. Esto resulta en partículas más ligeras y pequeñas que no se adhieren entre sí y se oxidan más fácilmente (figura 51).

El resultado de esta interferencia es una disminución en las emisiones de partículas, un aumento de la producción de energía y una mayor producción de CO<sub>2</sub> y agua, que son los productos finales deseables del ciclo de combustión, como se muestra en la figura 52.



*Figura 51 Funcionamiento de las pastillas Ferrox como catalizador en combustibles.*



*Figura 52 Disminución de emisiones de partículas, aumento de la producción de energía y mayor producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O gracias a las pastillas Ferrox.*

### **¿Qué beneficios genera?**

En motores de combustión interna, elimina y previene depósitos de carbón reduce la fricción, mejora la inyección de combustible y reduce la contaminación de aceite y bujías, con todos estos beneficios los periodos de mantenimiento se pueden alargar generando un ahorro. Se requiere menos combustible para producir la misma potencia mecánica. Menos combustible se deja sin quemar y el tiempo de la combustión se adelanta al momento en que la energía liberada puede ser capturada y utilizada. Ayuda a una mejor combustión. Reduce el hollín y el humo. La reducción de las emisiones de partículas se traduce en la reducción de acumulación de presión negativa, brindando nuevos aumentos de eficiencia.

Conduce a los siguientes efectos positivos sobre los subproductos de la combustión: Inhibe, elimina, prevé y disminuye nueva formación de depósitos, depósitos de carbón viejos, nueva formación de depósitos, consumo de combustible, partículas, humo y hollín, emisiones NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO y VOC, contenido de carbón en la ceniza, suciedad y corrosión debido a disminuir la actividad de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, corrosión en frío debida a la disminución de la formación de SO<sub>3</sub>.

### **Beneficios en motores**

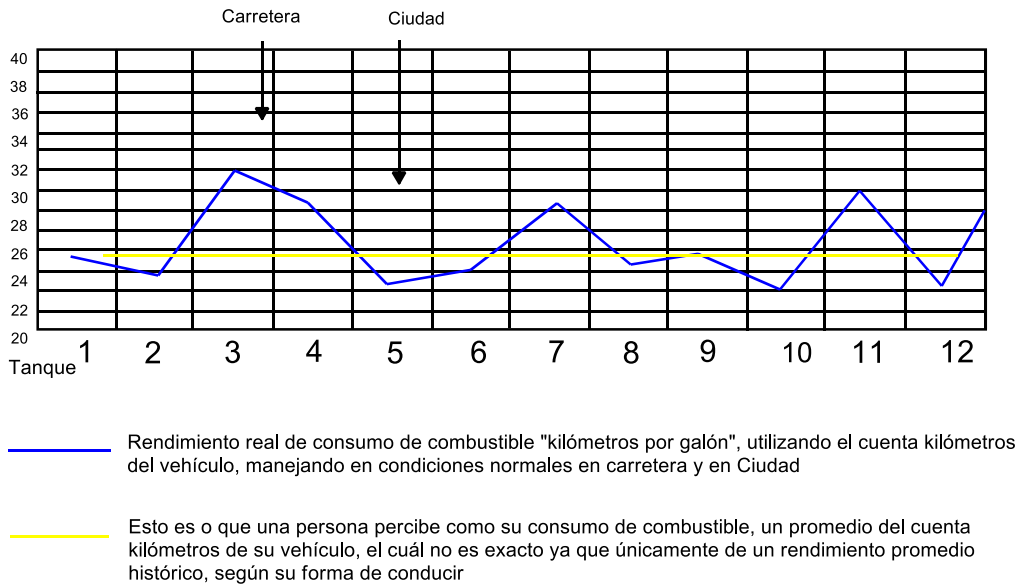
En motores de combustión interna ahorra de un 8 a 20% de combustible, aumenta la potencia, quema y previene la formación de depósitos en la cámara de combustión, incrementa los kilómetros recorridos por litro y la economía del combustible, aumenta la

vida del motor al reducir carbón y depósitos, aumenta la vida útil del aceite y bujías ya que se ensucian menos, mantiene limpia la punta de los inyectores mejorando y optimizando la función de estos, aumenta el tiempo entre mantenimientos, permite el uso de combustible de menor octanaje que el recomendado por el fabricante (Magna en vez de Premium).

Existen casos documentados y está comprobado que funciona como ahorrador de combustible, en gasolina el ahorro esta entre 10 al 20%, en diesel al ser más eficiente el ahorro esta entre 8 al 15%, estos porcentajes dependen mucho del vehículo, estado, y tecnología de este, pero el porcentaje mínimo está garantizado. En algunos casos es superior al máximo.

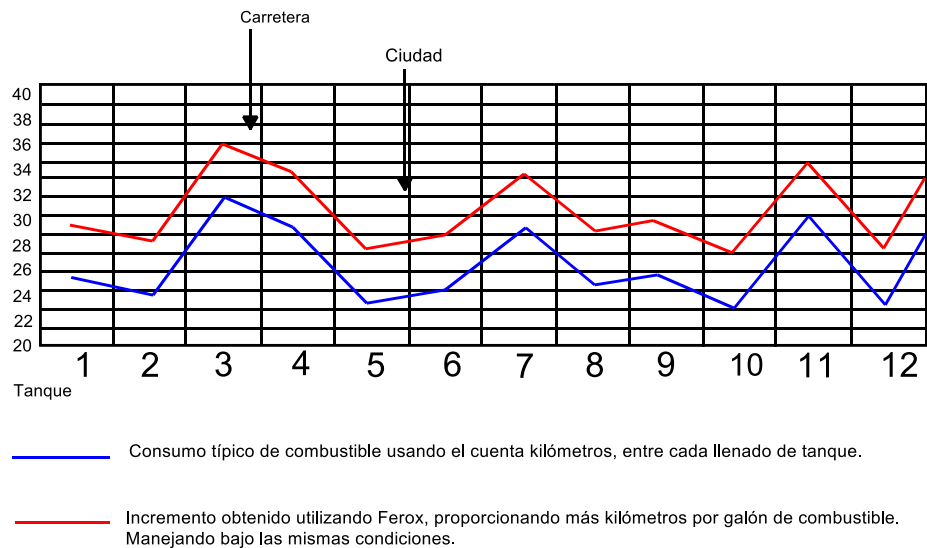
- Silo Trucking Company
  - Ahorro estimado de \$ 9,714.96 dls. Ahorradas 100,000 millas por año.
- Country Sheriff's Office
  - Ahorro estimado de \$ 25,110.00 dls Anuales
- P & P Trucking
  - Mejora de Millas por Galón de 14.3 %

Que se debería esperar cuando utiliza Ferox en su vehículo (figura 48):



*Figura 53 Mejoras en combustión utilizando Ferox.*

Ejemplo de cómo funciona Ferox comparado con un consumo típico se muestra en la figura 53:



*Figura 54 Comparación de Ferox con aditivos comerciales*

Como se puede observar el rendimiento está cambiando constantemente, cuando se utiliza Ferox, el rendimiento base del vehículo, aumentará proporcionalmente a su consumo. Ferox aumentará la potencia del motor debido a un mejor proceso de la combustión. Se puede aprovechar esta potencia extra para un mejor desempeño o para obtener economía, pero no puede obtener ambos resultados al mismo tiempo.

Ferox aumenta la potencia de los vehículos. Existen casos documentados de potencia y torque con el uso de dinamómetros. En 2011 se desarrolla una nueva pastilla que va enfocada a aumentar la potencia, 801 Racing, los resultados observados al utilizar este aditivo en vehículos se observa en la figura 54.

#### Presentaciones

- En polvo o pastillas
  - Paquetes de Pastillas con 4 ,10 y Frasco con 50 (cada pastilla de 1g trata de 10 a 15 galones, ó de 40 a 60 litros)
  - Paquete de Patillas con 10 de 0.5g (diseñadas para motos ó aplicaciones para tratar hasta 7.5 galones ó 27 litros)
  - Sobre con Polvo de 34 g (trata 1,890 litros o 500 gal) para tanques
  - Sobre con Polvo de 334 g (trata 18,900 litros o 5,000 gal) para tanques
  - Nueva pastilla de 1g 801 RACING/PULSE para aumentar la potencia (trata hasta 40 a 60 litros de combustible)
- Liquido
  - FEROX 230
    - – Tonel de 55 galones trata 275,000 galones de combustible (1,039,500 litros).

- Presentación de 1 galón que trata de 4,000 a 5,000 (18,900 litros) galones de combustible.



Figura 55. Productos comerciales de FEROX.

### **DYNO-TAB**



<https://www.dynotab.com/fuel-treatment/>  
consultado junio 2023

#### Tratamiento de combustible

El tratamiento de combustible Dyno-tab es un aditivo de combustible seguro y de disolución rápida en forma de tableta que está hecho al 100 % de ingredientes activos. Dyno-tab elimina el componente portador de fluidos de la mayoría de los aditivos de combustible y reduce drásticamente los costos de transporte, los requisitos de almacenamiento y los desechos de empaque. En este sentido, Dyno-tab es mejor para el medio ambiente.

Los tratamientos de combustible Dyno-tab contienen un catalizador de combustión que, cuando se agrega al combustible, produce una quema de combustible más limpia y completa. Además, Dyno-tab inhibe la acumulación de depósitos de carbón dentro de la cámara de combustión y en las superficies de las válvulas de escape, lo que le quita potencia y rendimiento a su motor. Dyno-tab se agrega directamente al tanque de combustible durante el llenado, donde se disuelve rápida y completamente. Dyno-tab está diseñado para:

- Aumentar la potencia y el rendimiento
- Aumenta el octanaje
- Ayudar a mejorar la economía de combustible entre un 10 % y un 15 %
- Reducir las emisiones de humo y gases de escape
- Elimina la detonación
- Inhibe los depósitos de carbón

Como con cualquier aditivo, los resultados variarán. Dyno-tab está registrado en la EPA y es seguro y eficaz para todos los motores de gasolina y diésel. No dañará los convertidores catalíticos ni los sensores de oxígeno.

## FPC



<http://fpc1.com/about.php> consultado junio  
2023

FPC es un aditivo de combustible catalítico que hace que el combustible se queme de manera más eficiente en un motor nuevo. Los ingredientes catalíticos activos en FPC lo hacen entre un 2 % y un 4 % más efectivo que otros aditivos para combustible. Los beneficios del uso de FPC han sido probados por más de 2556 pruebas de aditivos de combustible que se remontan a la Segunda Guerra Mundial. Los grandes usuarios de combustible de todo el mundo utilizan FPC porque ha demostrado ser el mejor y más probado aditivo de combustible del mundo.

Se ha demostrado que FPC:

- Reduce el uso de combustible
  - Las pruebas de consumo de combustible específico muestran una reducción de combustible promedio de 4.04%.
  - Las pruebas de balance de masa de carbono muestran una reducción promedio de combustible de 8.13%.
  - Las pruebas estadísticas muestran una reducción de combustible promedio de 8.88%
- Reducir las emisiones del motor
  - Reduce las emisiones de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) en un promedio de 8.87%
  - Reduce las emisiones de Monóxido de Carbono (CO) en un promedio de 10.73%
  - Reduce Reducir las emisiones de Hidrocarburos (HC) en un promedio de 11.56%
  - Reduce las emisiones de material particulado (PM) en un promedio de 22.62%
  - Reduce las emisiones de Óxido Nitroso (NO<sub>x</sub>) en un promedio de 6.78%
- Reduce los costos de mantenimiento
  - Aumenta la vida útil del motor en un 25 % debido a la reducción de partículas
  - Elimina el carbón de la cámara de combustión y evita la formación de nuevos depósitos
  - Reduce el desgaste y el ensuciamiento de los motores
  - Reduce los metales de desgaste que contaminan el aceite en un promedio de 31.19%

- Reduce las primas de seguros
  - Para los usuarios del ferrocarril, FPC reduce significativamente la probabilidad de tener un incendio en la vía
- Mata los organismos que viven en los tanques de combustible

### **Oduvanchik**



<https://oduvanchik-him.ru/en/info-en/about-us-en> consultado junio 2023

Gracias a la simplicidad de aplicación, el respeto por el medio ambiente y la alta eficiencia, este aditivo para combustible se generalizó mucho. Además de MMA y MTBE, el ferroceno se utiliza para aumentar el octanaje de la gasolina.

A pesar de la aplicación principal como aditivo antidetonante para gasolina, el ferroceno se utiliza en muchos procesos tecnológicos:

- Como estabilizador térmico de cauchos de polietileno y dieno;
- Reduce la cantidad de depósitos, humo y hollín durante la combustión de diesel y fuel oil;
- Protege los polímeros de la luz ultravioleta y las altas temperaturas, les da las propiedades semiconductoras;
- Es necesario en la producción de tintes, pigmentos y muchas otras sustancias.

**CN1062591C** (<https://patents.google.com/patent/CN1062591C/en> consultado junio 2023)

Aditivo antidetonante para gasolina sin plomo.

La presente invención se refiere a un aditivo para gasolina sin plomo que se compone de ferroceno, poliisobutilen butano diimida, poliisobuteno sal de bario, sal de amonio de ácido graso de benzotriazol, aceite lubricante y disolvente. El aditivo tiene las ventajas de poca dosis, bajo costo y uso conveniente, y también tiene la ventaja de que el número de octano se puede elevar de 3 a 5.

El aditivo antidetonante para gasolina sin plomo se caracteriza porque está elaborado con la siguiente proporción en peso de materia prima:

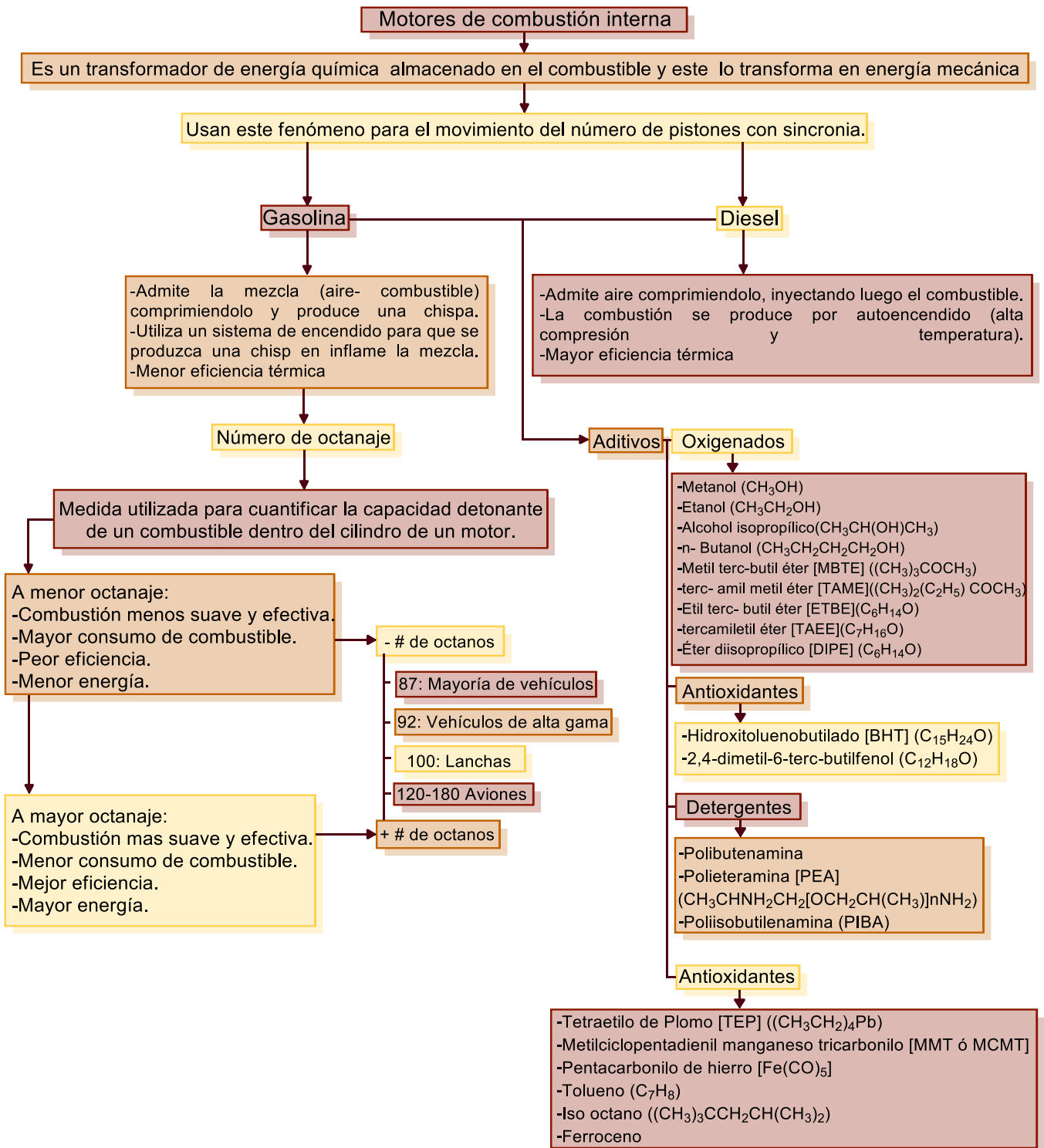
- Ferroceno 3-15 partes poliisobutenilsuccimida 1-5 partes
- Sal de titanato de poliisobutileno para fosforización de azufre 1-5 partes 124 Sal de amonio de ácido graso de triazol 0,1-0,5 partes

- Aceite lubricante 5-20 partes gasolina 60-80 partes.

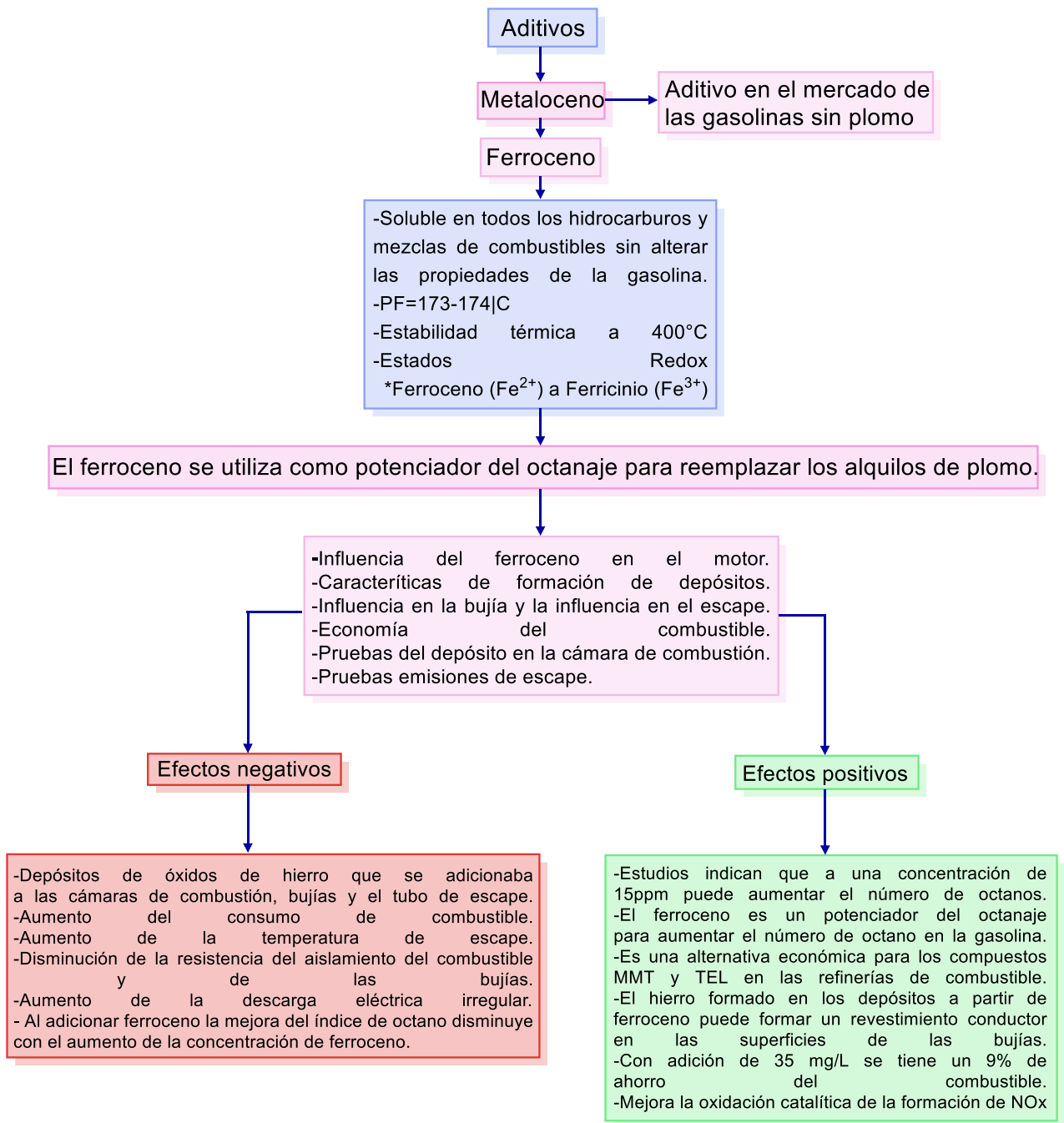
En la mayoría de la gasolina existente se buscan un mejor octanaje, debido a que el gas de cola contiene plomo, causa contaminación ambiental con tetraetilo de plomo, por lo tanto, este combustible dopado simplemente se desactiva, y la gasolina blanca se cambia por el dispositivo de refinería por un lado, y el reformado catalítico mejora el octilo, adopta la forma de aditivo químico de amplia variedad por otro lado, por ejemplo, mediante el éter butílico terciario de metilo para agregar el componente antidetonante, este método, la cantidad de aditivo es de hasta aproximadamente el 15%, por lo tanto, aumenta el costo de la gasolina y genera problemas.

La presente invención tiene las siguientes ventajas y efectos:

- A) El aditivo de la presente invención es un producto no tóxico, y tiene un efecto antidetonante, y las emisiones de escape no contienen plomo, ha reducido la contaminación ambiental;
- B) El consumo es pequeño, generalmente es 2-10 ‰, y el costo es bajo y es fácil de usar;
- C) La materia prima es fácil de obtener, y el método de preparación es simple, y el valor promocional está ampliamente organizado.







## Derivados de Ferroceno

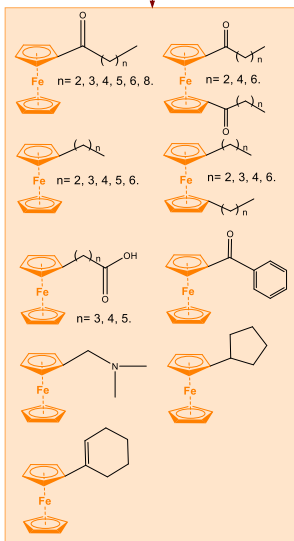
### Antidetonantes

-1951: Investigadores de DuPont descubren que el ferroceno era un agente antidetonante.  
 -1952: DuPont patenta al ferroceno como antidetonante.  
 -2007: Se comenzó a usar en China y Sudáfrica.

### Patentes

**GB 1477806 y GB 1477807**  
 -Mejora de combustible diesel o gasolina, agregando un derivado del ferroceno en proporción de 0.1 a 10% m/m.  
**US 3353938**  
 -Composiciones de antidetonantes y combustibles para motores que contienen ferroceno.  
**US 6488725**  
 -Reducción de emisiones de humo y partículas de gas agregando un aditivo de combustible que contiene compuesto de hierro soluble en aceite y un compuesto de magnesio sobre basificado.  
**WO 96/07717**  
 -Pasta bombeable como aditivo para combustibles líquidos, suministrada directamente en la tubería de entrada a la cámara de combustión.  
 WO 2009/121608  
 -En esta se establece derivado de compuestos ferrocenilicos, los cuales pueden ser utilizados como agentes antidetonantes en los motores de combustión interna de diesel y gasolina.

### Derivados utilizados



### Catalizadores (Propulsores)

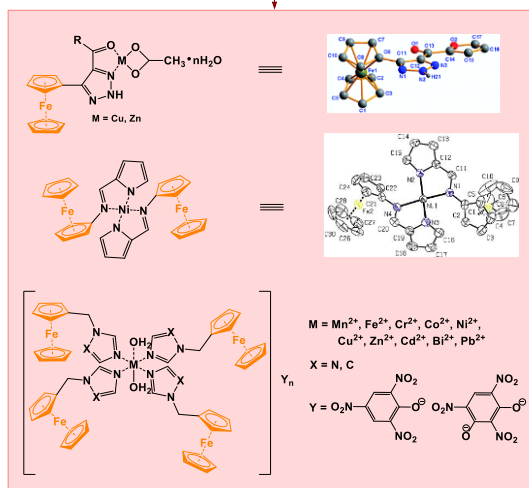
-2011: Y. F. Yuan *et al* sintetizaron tres derivados de ferroceno dihidropirazol con grupos polares y dos derivados dinucleares de ferroceno (formiato de bis-poliferroceno con puente de propilo) (y triazol de ferroceno dimerizado con puente de propilo)

-2015: Y. F. Yuan *et al* utilizaron bases de Schiff y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O como materias primas para sintetizar complejos de ferroceno pirrolimina-níquel con rendimientos moderados y estudiaron su efecto catalítico en la descomposición térmica de PA.

-2019: L. P. Jiang *et al* introdujeron el concepto de catálisis sinérgica bimetalica y energética con alto contenido de nitrógeno en el diseño de complejos de ferroceno.  
 -Diseñaron y sintetizaron una serie de derivados de 1,2,4-triazolferrocenilicos.  
 -En la prueba termogravimétrica a temperatura constante se observó una baja tasa de pérdida de peso, lo que indica que no es volátil.  
 -Buena resistencia a la migración.

**Compuestos**  
 -[Cu(FcITz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](TCP)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O  
 -[Zn(FcITz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O  
 -[FcITz, 3-(ferrocenilmetil)imino-1,2,4-triazol]  
 -[FcATz, 3-(ferrocenilmetil)amino-1,2,4-triazol]  
 -Mejor efecto catalítico obvio en EAF (Explosivo de alto punto de fusión).  
 -Relativamente raro entre los compuestos de ferroceno informados.

### Compuestos



### Comerciales

Marca: FEROX  
 País: Estados Unidos



Marca: Oduvanchik  
 País: Rusia



Marca: CN1062591C  
 País: China



Marca: DYNO-TAB  
 País: Estados Unidos



Marca: FCP  
 País: Estados Unidos



# Conclusiones

- Los motores de combustión interna requieren gasolina o diésel para transformar el combustible en energía mecánica.
- Los aditivos son compuestos que se le adicionan a los combustibles con la finalidad de aumentar el rendimiento, entre ellos se encuentran oxigenados, antioxidantes, detergentes y antidetonantes.
- El ferroceno se utiliza como aditivo ya que puede potenciar el octanaje para reemplazar los aditivos derivados de organometálicos de plomo
- El ferroceno tiene influencia en la formación de depósitos en el motor, en la bujía y en el escape, con la economía del combustible siendo un potenciador en el octanaje (ya que puede aumentar el número de octanos en la gasolina) utilizando bajas concentraciones de aditivo.
- A pesar de que el ferroceno tiene buena actividad catalítica en procesos de combustión interna, los procesos de difusión, así como su baja temperatura sublimación hace que este compuesto no sea tan práctico para dichas aplicaciones, por ello se deben emplear diferentes compuestos de ferroceno derivados de cetonas, ácidos carboxílicos, compuestos de coordinación y polímeros.
- Los derivados ferrocenílicos pueden descomponerse a altas temperaturas favoreciendo la formación de depósitos de nanopartículas de óxido de hierro (III) formando un recubrimiento conductor en la superficie de las bujías con efectos positivos y negativos en la vida del motor.
- Las marcas que prevalecen en el mercado son FERROX en USA, Oduvanchik en Rusia y CN1062591 en China.
- Se espera una mayor comercialización y uso de aditivos ferrocenílicos en un futuro cercano.