

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ADITIVOS ORGANOMETALICOS EN LA GASOLINA
Y SU EFECTO EN LA EMISION DE
CONTAMINANTES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N

JORGE CARPINTEYRO RODRIGUEZ
IRENE BEATRIZ ESQUIVEL VARGAS



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.

LAB Tesis
AÑO 1975
FECHA 1975
PROC Mt. 59
8



MIDA

J U R A D O

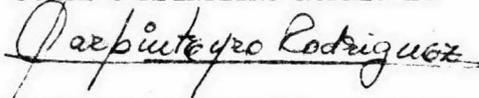
PRESIDENTE: ING. LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS
VOCAL: ING. JUAN BOSCO BOUE PEÑA
SECRETARIO: ING. PABLO BARROETA GONZALEZ
1er. SUPLENTE: ING. GERARDO BAZAN NAVARRETE
2o. SUPLENTE: ING. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

DESARROLLO DEL TEMA:

LUGAR: LABORATORIO DE QUIMICA INORGANICA DE LA
UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

SUSTENTANTES:

JORGE CARPINTEYRO RODRIGUEZ

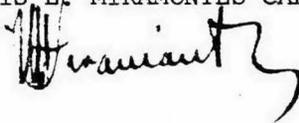


IRENE BEATRIZ ESQUIVEL VARGAS

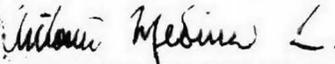


ASESOR DEL TEMA

ING. LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS



SUPERVISOR TECNICO



QUIM. ANTONIO GUADALUPE MEDINA LOPEZ



AL ING. LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS
POR SUS SABIOS CONSEJOS.

AL QUIM. ANTONIO MEDINA LOPEZ
CON ESTIMACION Y RECONOCIMIENTO
POR SU VALIOSA AYUDA EN EL DESARROLLO
DE LA EXPERIMENTACION.

AL QUIM. ARTURO FREGOSO INFANTE
POR SUS IDEAS EN EL INICIO DE ESTE TRABAJO.

CON CARIÑO A LAS PERSONAS
QUE ME DIERON LA VIDA, ASI COMO
LA CONFIANZA Y SEGURIDAD PARA SEGUIR
AVANTE EN LA DIARIA LUCHA
MIS PADRES: IRENE Y JESUS

CON EL DESEO DE QUE ESTE PEQUEÑO
ESFUERZO SIRVA PARA ALGO POSITIVO
EN LA VIDA DE MIS HERMANOS:
RICARDO, ALEJANDRO Y PATRICIA.

A MIS QUERIDOS PADRES: SARA Y CARLOS

A MI HERMANA NORMA

A MIS TIOS:

A MIS ABUELITOS: MAMA ANITA Y PAPA ANGEL
JULITA Y MARIANO
CON GRATITUD.

C O N T E N I D O

I. -	INTRODUCCION	1
II. -	ADITIVOS EN LA GASOLINA	20
III. -	ADITIVOS EN EL PRESENTE TRABAJO	37
	a) BORATOS COMO ADITIVOS	39
	b) FERROCENO COMO ADITIVO	50
	c) ACETIL ACETONATO DE COBRE	54
IV. -	PARTE EXPERIMENTAL	58
	a) PREPARACION DE LOS ADITIVOS	59
	b) PREPARACION DE LAS GASOLINAS	65
V. -	METODOS ANALITICOS	67
VI. -	RESULTADOS Y DISCUSION	73
VII. -	RESULTADOS	93
VIII. -	CONCLUSIONES	96
IX. -	BIBLIOGRAFIA	98

I N T R O D U C C I O N

La relación entre las emisiones del escape de los automóviles y la contaminación del aire ha sido establecida ampliamente desde los primeros estudios realizados sobre el problema de contaminación atmosférica en Los Angeles, California, E. U. A. Inicialmente se pensó que el problema de Los Angeles sería similar a aquel experimentado - en Londres desde la Edad Media, esto es, una combinación - de humo y niebla, o Smog. Sin embargo, éste no era el caso.

En 1943 se sufrió una contaminación de la atmósfera bastante seria en el área de Los Angeles. Esta contaminación atmosférica causó daño en las plantas, irritación - tanto en los ojos como en la garganta de los habitantes y - un decremento en la visibilidad principalmente. Como resultado de lo anterior, en 1948 la Legislación del Estado decretó una Ley que proponía la formación de Distritos para el control de la contaminación atmosférica, con poder para frenar las fuentes de emisión.

Los primeros esfuerzos fueron encaminados hacia la reducción de la emisión de partículas, controlando las - fábricas de acero y refinerías, así como los quemadores -- abiertos. Estas medidas redujeron la caída de ceniza en 2/3 del nivel que prevalecía en 1940, antes de que la contamina

ción llegara a ser un serio problema. Mientras que esto aumentó la visibilidad, la irritación ocular y otros - síntomas de la contaminación prevalecieron. Consecuentemente, un nuevo programa fué elaborado para determinar la causa o causas de este aparentemente nuevo tipo de - problema de contaminación atmosférica.

Debido a que se pensó que el automóvil debería ser el mayor contribuyente de hidrocarburos, La Asociación de Productores de Automóviles formó en 1953 el "Comité de Productos de Combustión Vehicular" para definir el problema y buscar soluciones a nivel automotriz. Simultáneamente en California se hizo un esfuerzo para reducir las emisiones de hidrocarburos de fuentes estacionarias, principalmente refinerías, en el área de Los Angeles. Sin embargo, para 1958 siendo todavía la contaminación un problema serio, era aparente que alguna clase de control para la emisión de hidrocarburos automotrices debería ser requerido para Los Angeles. Esto se llevó a cabo en 1959 cuando la Legislación de California - agregó un requerimiento en los estándares de aire para la salud y seguridad. Los estándares de calidad de aire adoptados entonces se indican a continuación:

Estándares de Calidad de Aire

Contaminante	Partes por millón por hora		
	Nivel adverso	Nivel serio	Emergencia
Monóxido de Carbono		120	240
Etileno	.5		
Acido Sulfhídrico	.1	5	
Dióxido de Azufre	1	5	10
Dióxido de Nitrógeno			
Oxidante	.15	no	no
Ozono		establecido	establecido
Aerosoles			

Lo más significativo de esto es el estándar - de oxidante -0.15 ppm. La mitad de la población experimen- ta mayor secreción de lágrimas en este nivel y también se - nota daño en las plantas. El estándar adoptado también in- dicó 30 ppm. por volúmen en 8 Horas como el máximo permiti- do para concentración de Monóxido de Carbono (CO). En este nivel el 5% de la hemoglobina se inactiva. Además fué esti- pulado que estos niveles no podrían ser excedidos en mas - de 4 días al año.

Para proponer estándares de calidad de aire, - se creó en 1960 "El Control para la Emisión Vehicular en - el Estado de California". Su función fué dar especificacio- nes sobre los gases de escape de los vehículos y las emi- siones por evaporación y certificar que la venta en el fu- turo fuera acompañada de dichas especificaciones. Para al- canzar la calidad de aire deseada se estimó que, para 1970, se requeriría una reducción de 80% de hidrocarburos y 60%

de monóxido de carbono. Además las emisiones de monóxido de carbono fueron agregadas a las de hidrocarburos, como una materia en prospecto para la regulación de las mismas.

El primer paso en el control de la emisión automotriz se refirió a la evaporación por el carter. En 1961 la Industria Automotriz empezó a instalar sistemas de ventilación positivos en la caja del cigueñal. En 1963 se instalaron a nivel nacional en los automóviles nuevos.

El control de óxidos de nitrógeno (NO_x) comenzó en 1971; ésto se debió al reconocer la importancia de óxido de nitrógeno (NO_2) en las relaciones fotoquímicas de producción de smog, así como sus efectos sobre la salud.

LAS EMISIONES AUTOMOTRICES Y SU IMPORTANCIA
EN LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.

Estimación del total de las emisiones en E.U.A.
(Millones de tons/año)

	CO (1968)	HC (1968)	H ₂ S (1966)	NO _x (1968)	Part. Aldh. (1966)	% (1963)
Transportación						
Vehículos de motor			1.0		1.0	
Gasolina	59.0	15.2		6.6		40.8
Diesel	0.2	0.4		0.6		1.6
Aviación	2.4	0.3				0.8
Ferrocarril	0.1	0.3		0.4		
Barcos	0.3	0.1		0.3		5.3
Otros	1.8	0.3		0.3		
Estacionarios			15.0		4.0	10.1
Carbón	0.8	0.2		4.0		
Aceite combust.	0.1	0.1		1.1		
Gas natural				4.7		
Madera	1.0	0.4	0.2			
Basureros	7.8	1.6	1.0	0.6	1.0	35.0
Industria	9.7	4.6	9.0	0.2	6.0	5.6
Varios	16.9	8.5		1.7		0.8
TOTAL	100.1	32.0	26.0	20.7	12.0	100.0
Auto %	59.0	47.5		31.8		40.8
Diesel %	0.2	0.7	39	2.9	8.5	1.6

La tabla anterior es una estimación por peso de los contaminantes mas importantes en la atmósfera de E.U.A. De ésta tabla se puede concluir que el mayor contaminante es el automóvil con un 43% en peso. El producto que es emitido en mayor cantidad por el automóvil es el monóxido de carbono. Sin embargo, comparado con los otros contaminantes, el monóxido de carbono es relativamente el menos peligroso.

En consecuencia, el aumento tan grande en la producción de automóviles alcanzado en la última década - y la causa de que el automóvil sea la principal fuente - contaminante de la atmósfera en las grandes ciudades, ha hecho necesario buscar nuevas modificaciones en la máquina, así como nuevos combustibles y aditivos.

En los automóviles, el combustible se alimenta a los cilindros mezclado con aire, en forma de aerosol. Los combustibles usados están constituidos por una mezcla compleja de hidrocarburos. Una combustión incompleta y - las altas temperaturas de flama, originan la presencia - de productos tóxicos en los gases de escape del motor. - Se ha encontrado que en la composición del gas de escape se tienen mas de 60 substancias diferentes,³ de las cuales los principales agentes contaminantes, tomando en cuenta - su toxicidad o su interacción con otros agentes en reacciones de fotooxidación, son: los hidrocarburos (HC), el mo

nóxido de carbono (CO), y los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Los hidrocarburos y el monóxido de carbono - son producidos por deficiencias en la combustión, y los óxidos de nitrógeno por la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire que se lleva a cabo por las altas - temperaturas de flama alcanzadas durante la combustión - en los cilindros.

Hay una gran variedad de formas para reducir la emisión de contaminantes producidos por las máquinas de combustión interna. Estas se pueden clasificar de la siguiente manera:

- I. Métodos para mejorar la combustión.
 - a) Optimización de la relación aire/combustible.
 - b) Variación en el sistema de encendido (adelanto o retraso en la chispa de la bujía).
- II. Tratamiento posterior a la combustión.
 - a) Recirculando parte de los gases de escape del motor.
 - b) Por medio de un reactor térmico.
 - c) Por medio de un reactor catalítico.
- III. Variando la composición del combustible.
- IV. Usando uno o mas aditivos y agentes lubricantes.

V. Por medio de la combinación de dos o más de las opciones anteriores (principalmente la segunda).

Estas combinaciones se conocen generalmente con el nombre de "Paquetes".

4-11

MÉTODOS PARA MEJORAR LA COMBUSTION.

El efecto que se tiene al variar la relación aire/combustible sobre las emisiones es que, a mayor razón de aire/combustible, se observa un decremento de hidrocarburos y monóxido de carbono y un incremento de óxido de nitrógeno; a menor razón se puede reducir la emisión de óxido de nitrógeno, pero se incrementan las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono. A una relación de aproximadamente 18 se tiene una situación óptima; en estas condiciones, un automóvil genera entre 1.5 y 2.0 gramos de óxido de nitrógeno por milla recorrida o sea menos de una tercera parte del nivel que actualmente emiten los automóviles (6 a 7 gramos por milla) pero considerablemente arriba del nivel requerido por los Reglamentos de E.U.A. (0.4 gramos por mill). Así que no se puede resolver el problema de la emisión vehicular usando este método por sí solo.⁴

Retardar la chispa resulta efectivo para los

hidrocarburos, debido a que tiene el efecto de reducir la relación superficie/volumen en la cámara de combustión; también provee una temperatura de escape más alta que promueve la oxidación de los hidrocarburos y el monóxido de carbono. Asimismo, se debe de tomar en cuenta que la reducción en la emisión, al atrasar la chispa, - va acompañada de una pérdida en la economía del combustible.

Cuando se incrementa el avance de la chispa a cualquier potencia y velocidad, se obtiene como resultado un incremento en la concentración de óxidos de nitrógeno. Por otra parte la energía liberada por el combustible quemado no está disponible para que la mezcla trabaje en el tiempo óptimo durante el ciclo termodinámico y de esa manera poder extraer el máximo trabajo útil.⁵

TRATAMIENTO POSTERIOR A LA COMBUSTION -
DE LOS GASES DE ESCAPE. ¹²⁻¹⁹

Se ha observado que al recircular los gases de escape por medio de diversos dispositivos, se disminuye la emisión de óxidos de nitrógeno, pero se incrementa la de monóxido de carbono. También se ha notado que se entorpece el funcionamiento de la máquina y se pierde en la economía del combustible.¹²⁻¹⁶

El reactor térmico puede ser considerado como una segunda cámara de combustión que se coloca en el múltiple de salida. Con la ayuda de este dispositivo se disminuyen tanto hidrocarburos como monóxido de carbono.¹⁷ Sin embargo, la durabilidad o vida media efectiva de éste se ve considerablemente afectada por la erosión o corrosión causada por los gases de escape. Esta se debe a la oxidación de la superficie metálica, seguida por la erosión de la parte oxidada.

Se han probado varias aleaciones para aumentar la durabilidad del reactor, entre ellas aceros inoxidables ferríticos (libres de níquel) y austeníticos, - aleaciones de alto contenido de níquel y varios recubrimientos con materiales de bajo costo.¹⁸

Los reactores catalíticos generalmente consisten de un tubo cilíndrico que se coloca después del múltiple de escape y que contiene en su interior uno o varios catalizadores. Se ha encontrado que los materiales que son más efectivos como catalizadores son, en general, óxidos de los metales de transición y los metales nobles.

La optimización del comportamiento catalítico por medio de la variación en la preparación o por combinaciones específicas de varios compuestos catalíticos-

es materia de discusión, ya que el uso de éstos depende principalmente del contaminante que se quiera reducir.

En general, el problema con este tipo de reactores es el envenenamiento de los catalizadores a lo largo de un determinado período de tiempo.¹⁹

20-30

VARIACION DE LA COMPOSICION DEL COMBUSTIBLE.

El uso de gas natural, gas LP²⁰ y otros hidrocarburos gaseosos como combustibles, en máquinas de combustión interna ha sido estudiado y los resultados indican que poseen un alto contenido de energía y además son altamente aprovechables.²¹ En un estudio realizado en California, E.U.A. con gas natural, se obtuvo que los promedios de emisión fueron: 2.1 g/milla de hidrocarburos, 7.5 g/milla de monóxido de carbono y 1.9 g/milla de óxidos de nitrógeno, lo cual indica que la reducción en la emisión de contaminantes resulta favorable.²²

Sin embargo, las refinerías están diseñadas para producir aceites y líquidos combustibles y para convertir únicamente el 2% del crudo en gas líquido.²³ Otras desventajas se presentan al tener una limitada capacidad para transportar el combustible, algunas limitaciones para regularlo y las dificultades de su manejo. A pesar de estos problemas existe un mercado pequeño, pero importan

te, en donde la conversión será muy provechosa tanto para el propietario como para la comunidad.²⁴

Un estudio llevado a cabo en la Universidad de Tulsa muestra las características de operación de una máquina de cilindro simple y con encendido de chispa, usando como combustible metanol e isooctano. Las conclusiones que se obtuvieron fueron: el uso de metanol da como resultado un mayor consumo de combustible, mayor emisión de aldehidos, pero menores emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno; los dos combustibles mostraron tendencias similares en las emisiones de monóxido de carbono.²⁵

En otro estudio se registró que la combustión de isooctano y diisobutileno producen grandes concentraciones de olefinas en el gas de salida, mientras que el tolueno produce pequeñas cantidades de etileno como único producto olefínico.

La combustión de la mezcla 25% en volumen de n-heptano y tolueno reveló una información interesante comparándola con las emisiones de tolueno puro: las concentraciones de estireno, etilbenceno y dimetilacetileno, se incrementan sorpresivamente en factores de 1.9, 1.9, y 2.1 respectivamente, probablemente debido a que se forman radicales reactivos derivados del n-heptano que interaccionan-

con el tolueno para formar moléculas insaturadas.²⁶

Una investigación aporta datos acerca de las emisiones cuando se remueven las olefinas C_4 y C_5 de las gasolinas. Cuando se hace esto se obtiene una reducción en las emisiones correspondientes al 23%.²⁷

Un factor que también debe ser considerado es que las olefinas son las más reactivas de todos los hidrocarburos en lo que se refiere a las reacciones fotoquímicas para la producción de smog. Al reducir la cantidad de estas olefinas ligeras, se reduce la cantidad de material emitido. En general, cuando se varía el contenido de olefinas²⁸ y aromáticos se obtienen pequeños decrementos en las emisiones.^{29.30}

Podrá existir un beneficio al cambiar la composición del combustible, siempre y cuando se tomen en cuenta factores como son: población automotriz, patrones de manejo, temperatura ambiente, área geográfica, etc.

USANDO UNO O MAS ADITIVOS Y AGENTES LUBRICANTES.³¹

El uso de aditivos en la gasolina, para reducir o eliminar los efectos nocivos de los depósitos de las cámaras de combustión, está recibiendo mucha atención tanto en la Industria del Petróleo como en la Automotriz. Este interés en los aditivos proviene de la importancia -

para obtener una rápida solución a los problemas asociados con los depósitos en la cámara de combustión y acoplados con la favorable experiencia con los aditivos en el pasado, para resolver muchos otros problemas de desempeño, tanto de la gasolina como del aceite lubricante. - El uso de tetraetilo de plomo para controlar el golpeteo en las máquinas de gasolina es un ejemplo relevante en la exitosa aplicación de los aditivos. Otros buenos ejemplos en el caso de la gasolina incluyen el uso de inhibidores para retardar la oxidación y la formación de gomas, solventes grasos para minimizar los depósitos internos en el sistema y para proveer lubricación en la subida del cilindro y, mas recientemente, los aditivos para prevenir la congelación en el carburador. Un aditivo que minimice exitosamente los efectos dañinos de los depósitos en la cámara de combustión podría ofrecer una solución única a los problemas que causan.

En los últimos años, han existido muchos reportes acerca de la composición de la gasolina y los lubricantes y su efecto sobre la formación de los depósitos en la cámara. El mecanismo por el cual se forman y como ejercen su efecto dañino sobre el octanaje han sido estudiados con cierto detalle. Sin embargo, existen pocas referencias

en la literatura acerca del uso de los aditivos para controlar los depósitos en la cámara de combustión.

Otra área, que ha sido descuidada en la literatura, es la capacidad por la cual ciertas fallas son - atribuídas a los depósitos en la cámara de combustión, - pero sí existe documentación acerca de la extensa ocurrencia. Asimismo ha sido publicada considerable información- para mostrar que la formación de depósitos va acompañada- por una pérdida de potencia en la máquina. Sin embargo se dispone de pocos datos para mostrar en que cantidad, los- otros dos problemas, que son falla en la pre ignición y - en las bujías, pueden también ser atribuídos a los depósi- tos, se presentan actualmente en automóviles que ahora - operan en las autopistas. Información de estos puntos es- de interés particular, ya que mucho trabajo en los aditi- vos de la gasolina parece ser dirigido hacia productos pa- ra controlar este fenómeno.

El hecho de que la acumulación de depósitos en la cámara de combustión cause un marcado incremento en el requerimiento de octanaje en las máquinas, se ha estable- cido ampliamente. Es bien sabido que los automóviles que- operan en la forma normal de manejo incrementan de 5 a 15 el requerimiento en el número de octano en solo unas mi -

llas, debido a la formación de depósitos. También ha sido reportado que, a medida que aumentan los depósitos, en algunos casos van acompañados de una pérdida de potencia de aproximadamente 10% y, en algunas ocasiones, de mucho más.

PAQUETES.³²

El desarrollo alcanzado en los sistemas y equipos adaptados en los vehículos para disminuir la emisión de contaminantes, los tres principales y más nocivos, hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, en forma simultánea, han sido estudiados entre otros por la IIEC (Inter Industry Emission Program) establecido por la Ford Motor Company y Mobil Oil Corporation, en abril de 1967. La IIEC formuló, basado en los estudios efectuados en el área de Los Angeles, California, E.U.A., niveles límites para la emisión de contaminantes que pueden considerarse ofrecen un marco de seguridad para un período de cinco años, de 1978-1983, tomando en consideración el aumento de automóviles que podrá alcanzar éste estado. Los niveles límites formulados fueron los siguientes: 0.82g./milla para la emisión de hidrocarburos (HC), 7.1g. por milla para monóxido de carbono (CO), y 0.68g./milla para los óxidos de nitrógeno (NO_x). En base a las consideraciones anterior-

res del Estado de California, se adoptó un sistema oficial de exámen para medir la emisión de contaminantes - para este programa, denominado FTP, o "Ciclo de California" o "Ciclo de Siete Regímenes", representativo de un recorrido tipo en la Ciudad de Los Angeles, California, E.U.A. de aproximadamente 1.35 Km.

La incorporación de sistemas en el automóvil, con fines de regular la emisión de contaminantes, implica ciertas dificultades en algunos casos, así como provee ciertos beneficios. Así, por ejemplo, se encuentran efectos nocivos sobre un sistema particular de control cuando están formando parte en una combinación o "paquete". La divergencia creada cuando concurren un control para la emisión de hidrocarburos/monóxido de carbono (HC/CO) y un sistema de control para óxidos de nitrógeno, como intento para mejorar las emisiones de contaminantes, es manifiesta. Inevitablemente el control de hidrocarburos y monóxido de carbono complica el control de óxidos de nitrógeno y viceversa.

El uso de reactores térmicos crea también un problema, ya que éstos exhiben buenos rendimientos en la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono, así como depreciación mínima por acumulación de millas

y mejor durabilidad que los sistemas catalíticos, pero un mayor consumo de combustible.

Los paquetes descritos a continuación tienen integrado el sistema EGR (Recirculación de gas de escape) y una bomba de inyección de aire secundario, en combinación con uno o más sistemas.

Paquete A: Reactor Térmico.

Este paquete está constituido además por un bajo contenido de TEP (tetraetilo de plomo en el combustible) de 0.5 g./gal. de combustible.

Los resultados obtenidos de % de disminución en las emisiones fueron de: 24% para los hidrocarburos (HC), 69.5% para el monóxido de carbono (CO), y de 8.82% para óxidos de nitrógeno (NO_x).

Este paquete cumple con los valores especificados por la IIEC en los niveles de emisión, solo que las determinaciones fueron efectuadas en un recorrido de millas menor que las especificadas por el programa. Se obtuvo un 18% de pérdida en la economía del combustible, representando las condiciones de manejo del tráfico de una ciudad. Se continúan los estudios sobre este paquete.

Paquete B: Convertidor Catalítico, hidrocarburos/monóxido de carbono (HC/CO).

El presente paquete está constituido por un Catalizador de tipo esférico de un metal de transición y combustible sin plomo.

Los resultados con este tipo de paquete, en un bajo recorrido de millas, es: 34.5% para los hidrocarburos (HC), 29.4% para el monóxido de carbono (CO) y -25% para los óxidos de nitrógeno (NO_x).

El desarrollo logrado con este nuevo sistema mostró menor desgaste por acumulación de millas en los catalizadores. Los valores de NO_x indicaron un aumento en su concentración, el sistema de manejo en el automóvil fué mejorado. Se continúan haciendo estudios en este sistema.

Paquete C: Convertidor Catalítico Dual, óxidos de nitrógeno-hidrocarburos/monóxido de carbono (NO_x - HC/CO).

En este paquete se integró un convertidor catalítico para alcanzar una mas alta conversión en los óxidos de nitrógeno (NO_x). El equipo adicional utilizado fué un convertidor catalítico bifurcado dual (Cama 210 in³ (NO_x)- Cama 150 in³ HC/CO) y combustible sin plomo.

Los resultados obtenidos con este paquete, en un bajo recorrido de millas, fueron los siguientes: 62.19% de disminución para los hidrocarburos, 21.12% para el monóxido de carbono y 17.65% para los óxidos de nitrógeno.

Los resultados indicaron un 3% de pérdida en el combustible, representando las condiciones de tráfico de una ciudad.

Exámenes de durabilidad y nuevos desarrollos sobre otros componentes en este paquete continúan en estudio. Se ha hecho particular énfasis sobre la durabilidad tan pequeña que tienen los catalizadores de óxidos de nitrógeno.

En conclusión, se puede añadir que los estudios sobre estos paquetes para la ~~disminución de~~ contaminantes continúan en desarrollo, buscando mejores sistemas y materiales que permitan obtener un mejor rendimiento en la economía del combustible y alcanzar un alto grado de conversión en los niveles de contaminantes.

En general, los paquetes estudiados cumplen con las especificaciones hechas por la IIEC, pero hay que tomar en cuenta que los estudios efectuados no estaban dentro de la especificación de 50,000 millas para este programa. Es decir, los resultados fueron obtenidos en una cantidad de millas menor, siendo que las fallas en los catalizadores se presentan en un recorrido de millas más elevada.

ADITIVOS EN LA GASOLINA

Las ventajas de usar compuestos químicos para mejorar el combustible son reconocidas debido a que los aditivos químicos logran los niveles más altos de calidad en las gasolinas. Si además del requerimiento de estos aditivos se auna la demanda de combustible, la cual se ha incrementado en un 50 % en los últimos 10 años, se tienen todos los factores para hacer que el desarrollo en la investigación de los aditivos para la gasolina -- sea verdaderamente dinámico.

Tipos de Aditivos. La clasificación de los aditivos varía de acuerdo con cada autor. En este caso, se clasificarán de acuerdo con su función.

I. Aditivos para aumentar el Número de Octano.

En las máquinas de combustión normales, la bujía inicia una flama la cual viaja a través de la cámara de combustión, a una velocidad relativamente estacionaria, en tanto que la mezcla combustible se consume. El proceso de combustión es una oxidación de múltiples etapas que envuelve la producción de hidroperóxidos orgánicos en las primeras etapas. A medida que el frente de flama avanza, hay un incremento en la presión y temperatura, lo cual causa que algunos hidroperóxidos se descom-

pongan en radicales libres que inician reacciones en cadena. Estas reacciones pueden iniciar la autoignición de la mezcla no quemada de aire-combustible que se encuentra más adelante del frente de flama. Esta autoignición provoca ondas de choque que golpean sobre las paredes de la cámara y producen el sonido de golpeteo. ³³

a) Compuestos Organometálicos.

Los compuestos organoplomo funcionan durante el ciclo de combustión por medio de una descomposición en óxidos de plomo, los cuales desactivan los radicales libres que son responsables de las reacciones en cadena de autoignición.

El tetraetilo de plomo TEP, fue descubierto en 1921. A partir de ese momento fue comercializado como un aditivo capaz de incrementar el número de octano de las gasolinas usadas en máquinas de combustión interna, que operan a altas relaciones de compresión para dar un notorio incremento en la potencia. Cuando se usa solo en la gasolina, genera productos de combustión no volátiles, los cuales tienden a acumularse en las bujías y causan la falla en el encendido.

El análisis de 198 muestras de gasolina sin plomo y con poco contenido de plomo, obtenidas de las refina-

rías y las estaciones de servicio a través de los Estados Unidos, demuestra que se registra una gran variación en el nivel y calidad de octano y otras propiedades, incrementando el contenido de aromáticos. ³⁴

Hay que tomar en cuenta que los aditivos de plomo tienen diferentes efectos sobre los diversos tipos de sistemas de control.

Se han observado efectos tóxicos en el desarrollo de los sistemas catalíticos. En general, la actividad y vida de un catalizador decrece a medida que el contenido de plomo aumenta.

El plomo tiene poco o casi ningún efecto cuando se trabaja con reactores térmicos, pero los aditivos combinados de plomo y fósforo tienen una influencia de aceleración en la corrosión de algunas aleaciones que se usan para dichos reactores.

Cuando se usan sistemas de recirculación de gases, el problema es de formación de depósitos.

En general, se puede decir que cuando se varía el contenido de plomo, no se obtiene un efecto significativo en las emisiones de hidrocarburo ^{35,36} y monóxido de carbono.

El ferroceno fue probado como un agente para incre

mentar el número de octano y como un promotor en la com bustión de mezclas combustibles.

Fué inyectada una corriente de aire que acarrea un fino rocío de mezcla combustible a la cámara de combustión y se analizaron los gases de salida para monóxido de carbono, dióxido de carbono y el contenido de hollín. Los valores de monóxido de carbono, dióxido de carbono no fueron afectados al agregar ferroceno cuando la rela ción aire/combustible fué mayor de 7:10. A relaciones - menores o iguales de 7:10 se formó hollín, y el nivel - óptimo de agregación de ferroceno para reducir la forma ción de hollín fué de 0.05% por volumen.

Usando ferroceno puro como aditivo, el desgaste en los anillos de los pistones fué mayor que con un nivel- máximo de tetraetilo de plomo y el desgaste se incrementa en presencia de compuestos de fósforo. Los combusti- bles que contenían ferroceno no dejan depósitos de carbono, pero cuando existen compuestos de fósforo las pa- redes de los cilindros se hacen amarillo pálido indican do la naturaleza abrasiva de óxido férrico (Fe_2O_3)³⁷

Un estudio realizado por la Ethyl Corp. indica que el manganeso podría ser un sustituto de los agentes que contienen plomo, para incrementar el número de octano.-

Las pruebas demuestran una buena respuesta con respecto al índice de octano. El compuesto usado es metilciclopentadienil manganeso tricarbónico, en concentraciones de 0.10 y 0.25 g de manganeso por galón. El estudio no aporta datos acerca de las emisiones.³⁸

Otros compuestos organometálicos así como compuestos orgánicos no metálicos están siendo considerados. Los únicos otros metales, además del hierro y manganeso, que exhiben una efectividad relativa en base a peso mayor que el plomo, son cobre y níquel. Los compuestos de estos dos últimos metales sufren desventajas de prooxidabilidad e inestabilidad respectivamente.

b) Compuestos Orgánicos no Metálicos.

Son menos efectivos que los organometálicos, debido a que funcionan por un mecanismo no catalítico menos efectivo. Desactivan parte de los productos de oxidación antes de la descomposición, pero no son capaces de desactivación subsecuente. Los compuestos orgánicos que contienen Nitrógeno, específicamente las aminas aromáticas como la anilina y sus derivados, son los más representativos de este tipo. Los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, como los alcoholes y los éteres, son considerablemente menos efectivos que las aminas aromáticas y son usados en concentraciones que los capacitan

como compuestos de mezcla más que como aditivos. Los hidrocarburos aromáticos y los ramificados en "iso" a menudo tienen altos valores de octano y también son considerados como compuestos de mezclas valiosos.

El último tipo de compuestos a ser considerados, - modificadores de plomo, pueden ser agentes para incrementar el número de octano, como en el caso de ferroceno, o pueden por sí mismos no tener efecto sobre la calidad del octanaje. El acetato de terbutilo ejemplifica este último tipo.

Se piensa que el ferroceno funciona como un modificador al facilitar la descomposición del TEP en el tiempo propicio, mientras que el acetato de terbutilo funciona por medio de la recirculación de óxido de plomo - via sus sales carboxiladas.³⁹

II. Agentes Antipreignición.

Cuando las relaciones de compresión se incrementan sobre 10:1, se eleva la temperatura del piso de la cámara de combustión y causa que los depósitos resplandezcan. Estos depósitos resplandecientes inician una ignición prematura, dando como resultado una subida anormal de presión y ruidos como silbidos y estruendos. La presencia de compuestos de plomo en los depósitos carboná-

ceos, causados por el barrido incompleto de los compuestos alquil-plomo, incrementan la tendencia a la ignición superficial.

a) Compuestos Organofosforados.

Estos compuestos pueden reducir la ignición superficial al producir un depósito que tiene mucho menor tendencia a la incandescencia. Al resolver el problema de ignición superficial con este aprovechamiento químico, las relaciones de compresión fueron mantenidas a altos niveles y la eficiencia se incrementó. Los más comunes son los fosfatoésteres, entre ellos: cresildinefilfosfato y metildifenilfosfato.

Los fosfatoésteres se usan en la gasolina generalmente en 0.2 y 0.3 "teorías". Una teoría de fósforo es aquella que puede teóricamente convertir todo el plomo de una gasolina determinada en ortofosfato de plomo $Pb_3(PO_4)_2$ que tiene un punto de incandescencia mayor con el carbón, que el que tiene el óxido de plomo.⁴⁰

Otras ventajas que se tiene, al usar aditivos que contienen fósforo, están relacionadas con el hecho de que los fosfatos de plomo tienen una conductividad eléctrica menor que otras sales de plomo y además son mucho más re

sistentes a la reducción a plomo. Como resultado de esto se manifiesta una tendencia reductiva hacia la falla en el encendido de bujía.⁴¹

A menudo los ésteres fosfatados pueden causar un incremento en el volumen de los depósitos. Recientemente ha declinado el uso para el control de la superficie de ignición y la falla en las bujías. En 1968, el 55% de los combustibles contenían estos aditivos. En 1971 este porcentaje se redujo a la mitad^{42,43} y se cree que decrementos posteriores en el uso de fósforo para estos propósitos se llevarán a cabo, a medida que se reducen las relaciones de compresión de los nuevos autos.

III. Colorantes.

Están incluidos en la lista de tipos de aditivos porque se agregan a la gasolina. Sin embargo no tienen ningún efecto sobre la calidad del producto. Originalmente los colorantes fueron utilizados para significar la presencia de compuestos de plomo. La concentración mínima de un colorante para producir rangos de coloración-suficientes son de, aproximadamente 0.2 a 0.8 g/100 gal., dependiendo de la fuerza del colorante. La mayoría de las refinerías agregan más de este mínimo para proveer -

colores distintivos para la identificación en el mercado. Las concentraciones típicas varían entre 0.7 a 1.3 g/100 gal. Los combustibles para aviación tienen una codificación de color para designar la calidad - del octanaje, pero dicha correlación no existe entre los combustibles para automóvil.

IV. Antioxidantes.

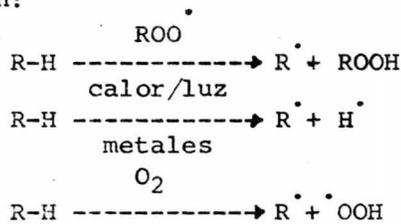
El deterioro por oxidación no fué un problema con las gasolinas comunes en los principios de - 1920. El desarrollo del proceso de "cracking", cuando se dobla la cantidad de gasolina obtenida de un barril de crudo, introdujo el problema de formación de goma. La goma es el producto final de las reacciones de oxidación y polimerización que envuelven principalmente-constituyentes olefínicos introducidos por gasolinas-degradadas.

El primer antioxidante desarrollado, con su suficiente fuerza para atacar el problema del deterioro oxidativo de las olefinas en las gomas⁴⁴, fué introducido alrededor de 1930. Los antioxidantes comunes, fenilendiaminas y fenoles ramificados, son los derivados-químicos mas efectivos.

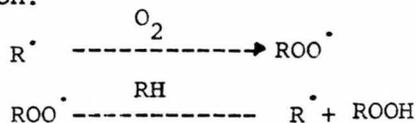
La autooxidación de la gasolina es una reacción en cadena que envuelve radicales libres de hidróperóxidos e hidrocarburos. El estado inicial de la oxidación está caracterizado por un período de inducción, durante el cual la gasolina absorbe muy poco oxígeno y solo se forman pequeñas cantidades de productos de oxidación. La efectividad de los antioxidantes se basa en su habilidad para prolongar el período de inducción más allá del tiempo de vida de la gasolina.

El deterioro por oxidación de la gasolina generalmente se inicia por trazas de hidroperóxidos que contaminan el sistema combustible, como se representa en las siguientes ecuaciones:

Iniciación:



Propagación:



Terminación:

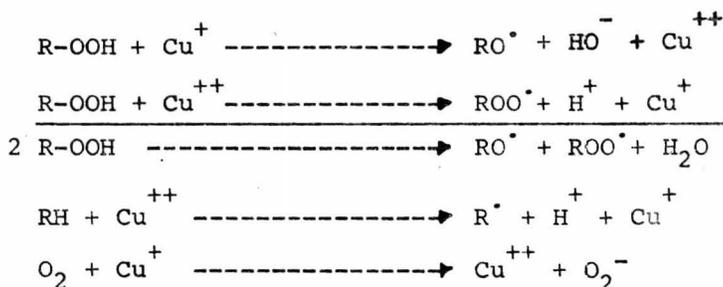


Los radicales libres, requeridos para propagar el proceso de oxidación, también pueden ser generados por la acción del calor, luz o trazas de metales en los hidrocarburos, generalmente sobre los hidrocarburos olefínicos más susceptibles. El antioxidante reacciona con la cadena llevándose radicales libres. Los radicales peroxi probablemente dominan en el paso de terminación, ya que los radicales libres de hidrocarburos reaccionan fácilmente con el oxígeno molecular. A menudo se piensa que el rompimiento de la reacción en cadena o función de terminación de las fenilendiaminas y fenoles ramificados se lleva a cabo por la donación de un átomo de hidrógeno de un centro reactivo del antioxidante al radical peróxido.⁴⁵ La actividad del radical peróxido se termina y el radical antioxidante resultante está suficientemente estabilizado por resonancia para discontinuar la propagación en cadena. Se ha sugerido que el radical antioxidante contribuye, en última instancia, con un segundo átomo de hidrógeno o se combina con un segundo radical peróxido libre, dando una eficiencia molar de por lo menos dos de los antioxidantes.⁴⁶

V. Desactivadores de metales.

La necesidad de un desactivador de metales se hizo aparente cuando se notó que los antioxidantes algunas veces eran inefectivos en ciertos lotes. Esto se atribuyó a los metales que pueden catalizar procesos oxidativos del combustible. Una fuente de 241 muestras de estaciones de servicio de 49 ciudades de los Estados Unidos de Norteamérica demostró que el 91% de las muestras contienen cobre entre 0.01 y 0.9 mg/lit - suficiente para producir efectos nocivos pro-oxidantes. Estos compuestos solubles hidrocarbonados se forman por reacción de los fenoles, mercaptanos y otros compuestos ácidos en la gasolina en contacto de cobre.

Los iones de cobre, como se puede observar en las siguientes reacciones,



descomponen los hidroperóxidos actuando catalíticamente para proveer constantemente radicales libres.⁴⁸ Los iones metálicos también pueden causar for-

Los inhibidores de la corrosión solubles en el combustible son usualmente de cadena larga, moléculas de alto peso molecular con, por lo menos, un agente polar fuerte; generalmente se usan aminoácidos grasos, sulfonados, alquifosfatos o aminofosfatos en concentraciones entre 4 y 40 mg/lit.⁴⁹

VII. Anticongelantes.

Usados para inhibir la formación de hielo - en los combustibles y carburador. En el carburador, - el hielo se forma por congelamiento del vapor de agua del aire de la mezcla. Hay dos tipos de anticongelantes:^{47,50}

a) Los que se disuelven en el agua y bajan su punto de congelación: incluyen alcoholes, glicoles y formamidas. Los menos efectivos son alcoholes de bajo peso molecular, como metanol e isopropanol, usados en una concentración de 0.5 a 2% en volumen y los compuestos mas eficientes como dimetilformamida, dipropilenglicol y hexilenglicol usados en un rango de 0.02 a 0.2% en volumen.

b) Los que por acción superficial reducen la cohesión y adherencia de hielo formado como, por ejemplo, sales de aminas, amoníaco, fosfatos, etc. Las -

mación de radicales libres en ausencia de hidroperóxidos por reacción directa con hidrocarburos o por reacción con oxígeno.

El compuesto mas importante y de mayor uso como desactivador para combustibles es el N,N'disalicilideno 1,2,propanodiamina que funciona por medio de la reacción con cobre disuelto para formar un quelato estable, con lo cual el cobre no tiene un efecto prooxidante.

VI. Inhibidores de la corrosión.

Son incorporados para evitar problemas de corrosión en los tanques de almacenamiento, cañerías, tanques, etc. La corrosión se produce por el agua y aire disuelto en la nafta y el agua acumulada en los tanques de los vehículos.

Aunque hay inhibidores de la corrosión solubles tanto en el agua como en la gasolina, solo aquellos que son solubles en la gasolina pueden ser clasificados como aditivos de la gasolina. Los inhibidores solubles en la gasolina son populares y efectivos, debido a que pueden acompañar al combustible hasta que este se consume, además de proteger el sistema de distribución del mismo así como el sistema de distribución del petróleo.

concentraciones usadas son de 0.002 a 0.01% en volumen.

VIII. Detergentes.

Son usados para prevenir el crecimiento de depósitos en el carburador. Básicamente, los detergentes son jabones metálicos de alto peso molecular, solubles en aceites, y algunas veces descritos como derivados metálicos de compuestos orgánicos. Ellos consisten de cualquier número de metales y un compuesto orgánico, el cual imparte o es alquilado para impartir, solubilidad en el aceite. Los metales usados generalmente son bario y calcio, aunque el aluminio, magnesio, estaño y zinc, son empleados ocasionalmente. Los compuestos orgánicos incluyen fosfatos, fenolatos, sulfonatos y alcoholatos.⁵¹

IX. Lubricantes.

Son agregados para mejorar la lubricación del cilindro. Generalmente son aceites minerales livianos o destilados nafténicos de baja viscosidad. Se agregan en proporciones de 0.5%.⁵²

X. Aditivos para reducir la contaminación.

Al aplicar los aditivos para minimizar las emisiones de máquinas de combustión interna, se obtuvieron reducciones substanciales de hidrocarburos y mo

nóxido de carbono sólo cuando se inyectaron peróxidos en presencia de aire secundario en concentraciones de 0.2 a 5% en peso. Las emisiones de hidrocarburos no son suficientes como para justificar la inyección de aditivos como un sistema práctico de control. Los aditivos incorporados en combustibles, para modificar la cinética de combustión o los depósitos de la cámara de combustión, no tuvieron efectos significativos.

No se encuentran efectos considerables sobre las emisiones de hidrocarburos, usando lubricantes con varios niveles de contenido de ceniza. La mayor variación de hidrocarburos fué debida a diferencias entre las máquinas. Los efectos lubricantes fueron pequeños y parecen ser independientes del contenido de ceniza. Similarmente, no hay diferencia entre un lubricante que contenga un dispersante libre de ceniza mas un inhibidor de hollín sobre una base sulfonada, y otro, - conteniendo un detergente dispersante conteniendo un fosfonato metálico y un inhibidor de hollín libre de ceniza.

53

A través de este capítulo aparecen frecuentemente las mismas estructuras químicas para más de -

un uso, pero no son aplicables para cubrir todos los requerimientos. Sin embargo, se puede adelantar que, como un resultado del trabajo de conjunto de los adi tivos, se mejora la estabilidad y calidad del combug tible, la eficiencia de la máquina y como resultado- se reduce la emisión de contaminantes.

ADITIVOS USADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.Borato de Hexilenglicol.Boratos de Alquilo.

Propiedades: Las diversas manifestaciones - en las reacciones químicas de los ésteres del ácido - Bórico, tales como hidrólisis, alcoholólisis, etc. están caracterizados porque el Boro en el ácido Bórico carece de un par electrónico para completar su octeto, lo cual hace que se formen enlaces de coordinación.⁵⁴

Debido a su especial estructura electrónica, los ésteres del ácido Bórico presentan algunas características importantes. Se han obtenido numerosas patentes cubriendo sus usos como plastificantes de resinas - sintéticas y naturales y de derivados de celulosa, como agentes emulsificantes, y en preparaciones farmacéuticas y antisépticas. También se ha establecido que los boratos de alquilo pueden, con ventaja, reemplazar a los cloruros de alquilo en la reacción de Friedel Crafts.⁵⁵⁻⁵⁶

Métodos de Preparación:

La literatura contiene numerosas referencias - para la preparación de ésteres del ácido Bórico, involucrando una amplia variedad de alcoholes, fenoles, etc.⁵⁷⁻⁶²

El procedimiento general para la preparación de los ésteres involucra la reacción del ácido ortobórico con el alcohol o glicol apropiado:



Borato de Hexilenglicol.

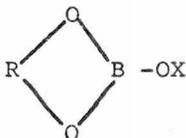
La composición del Borato de Hexilenglicol, le confiere propiedades especiales que le permiten ser soluble en los aceites derivados del petróleo y moderadamente soluble en ciertos hidrocarburos, además de poder ser usado como un aditivo o lubricante en los combustibles. Este compuesto tiene la fórmula molecular siguiente, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BO}_3$ y puede ser nombrada 1-hidroxí, 3,3,5-trimetil 1-bora 2,6 dioxaciclohexano.⁵⁷

Es un sólido cristalino blanco con punto de fusión de 74 - 76°C. Tiene una solubilidad de 11 g. en 100 g. de isopropanol y cerca de 2.5 a 5 g. en 100 g. de gasolina, dependiendo del tipo de gasolina empleada.

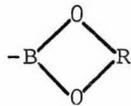
Borato de Hexilenglicol y otros como aditivos.

Se ha encontrado que al añadir a la gasolina compuestos de Boro con bajo peso molecular, estos son rápidamente hidrolizados, y la estructura de la molécua fácilmente destruída, siendo este un factor limitante en estos compuestp; sin embargo, se han encontrado compuestos de boro bastante estables de peso molecular relativamente mas alto, únicamente que el contenido de boro en la molécula es pequeño y adicionar grandes cantidades de estos compuestos lo hace incosteable. Es deseable que los compuestos de boro formados tengan alta solubilidad en la gasolina, además de alta volatilidad para que tengan efectos positivos sobre la formación de los depósitos que se acumulan en la cámara decombustión, formando compuestos desmenuzables que sonarrastrados por el gas de escape del automóvil.

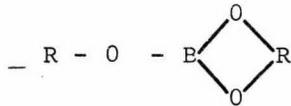
Mediante estudios experimentales se encontró que un compuesto que puede cumplir con las caracteristicas mencionadas debe poseer la siguiente formulación general:



donde R es un radical alquilo alfa o beta teniendo de 3 a 20 átomos de carbono, y donde X representa hidrógeno o:



o

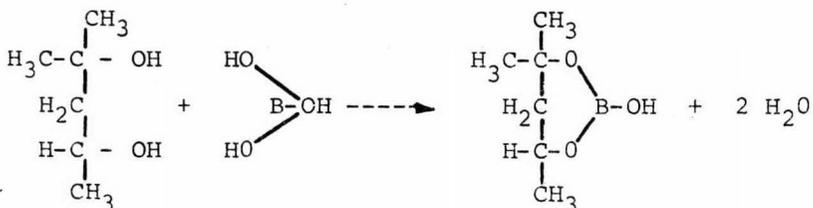


en donde el número total de carbonos no excede de 25.

Las condiciones anteriores quedan satisfechas cuando se usa el hexilenglicol (2 Metil,2,4 Pentanodiol) para esterificar el ácido Bórico.

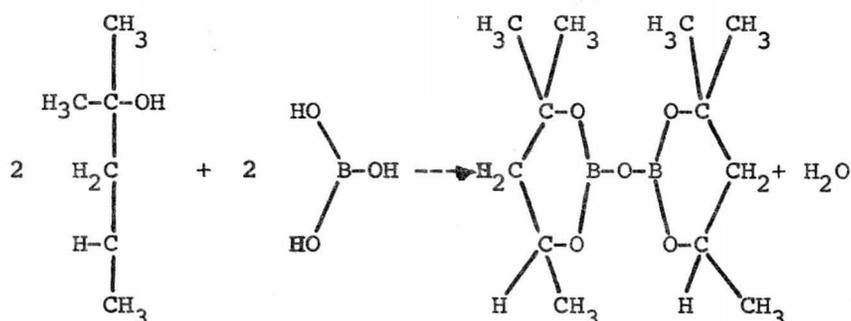
A continuación se dan algunos ejemplos de estos compuestos:

Ejemplo I: Reacción de ácido ortobórico con 2 Metil,2,4 Pentanodiol, en relación molar 1:1.



El producto formado es conocido como Borato de Hexilenglicol.

Ejemplo II: Reacción de ácido ortobórico con 2-metil,2,4-pentanodiol, en relación molar 1:1



El producto obtenido puede ser nombrado bis-(1,1,3-trimetil-trimetilenoxi) óxido bórico. Es un líquido incoloro de mediana viscosidad. Es soluble en hidrocarburos, particularmente en gasolina, y en solventes orgánicos comunes en todas las proporciones.

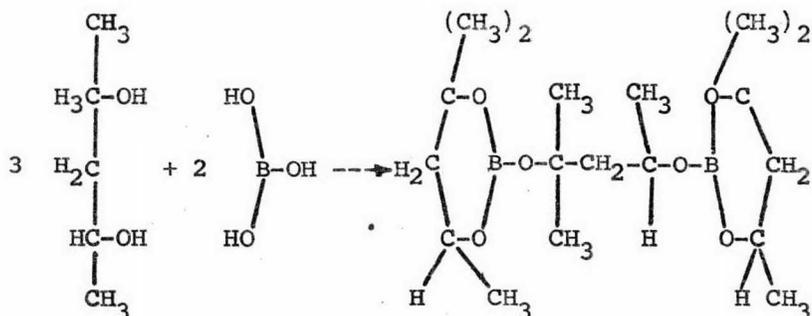
A continuación se dan algunas de sus propiedades:

Punto de Ebullición: aproximadamente 275°C a la presión atmosférica, 140-142°C a 1mm. de Hg.

Peso Molecular: Calculado: 269.9

% de Boro: Calculado: 8.01

Ejemplo III.: Repitiendo el ejemplo anterior con el glicol y ácido bórico, en la relación de 3:2, se obtiene el siguiente líquido incoloro que tiene la siguiente fórmula:



Punto de Ebullición: 154-162°C a 1 mm.de Hg.

Peso molecular: calculado: 370.7

% de boro: calculado: 5.83

También se han preparado boratos del mismo tipo, usando glicoles tales como 2,4-Pentanodiol, 2-Etil, -2-butil, 1,3-propanodiol, 2,2-dietyl, 1,3-propanodiol, etc.

Borato de Hexilenqlicol y otros como aditivos.

Se efectuaron pruebas de boro adicionando compues-
tos cuya formulación corresponde a las anteriormente -
mencionadas en gasolina que contenía 3 c.c./gal. de TEP
(tetraetilo de plomo); se realizaron pruebas de estabi-
lidad en la gasolina, las cuales mostraron que el conte-
nido de boro después de algunos meses era el mismo, sin
haber indicios de precipitación, mostrando su alta esta-
bilidad.

La cantidad del compuesto de boro adicionado es va-
riable, y siempre es expresado en términos de contenido

de boro. Se prefiere cantidades entre 0.005% y 0.008% por peso. Cantidades mayores de 0.1% no pueden justificarse económicamente.

Las pruebas efectuadas fueron hechas con dos gasolinas diferentes preparadas previamente; estas gasolinas contenían 3 c.c./gal. de T.E.P. un agente eliminador de depósitos que, casi siempre, es un compuesto orgánico halogenado, y un compuesto orgánico de Boro conteniendo de 3 a 25 átomos de carbono. El agente halogenado adicionado está en una cantidad estequiométrica para combinarse con el plomo, formándose un haluro de plomo que permite ser más fácilmente removido de los depósitos.

Se preparó una gasolina denominada MM (Motor Mix) que contenía 3 c.c./gal. de T.E.P. 1 mol de dicloruro de etileno y 0.5 moles de dibromuro de etileno por mol de TEP como agente eliminador, junto con un compuesto orgánico de Boro que fué el compuesto del Ejemplo I, Borato de Hexilenglicol.

Se preparó otra gasolina, teniendo la misma cantidad de TEP, y denominada gasolina AM (Avion Mix), conteniendo 1 mol de dibromuro de etileno por mol de TEP, y Borato de Hexilenglicol; esta -

gasolina contenía de 0.002% a 0.08% en peso de Boro.

Los estudios efectuados fueron encaminados a averiguar los efectos que produce sobre los depósitos formados en la cámara de combustión ya que, aunque la gasolina contiene halógenos orgánicos como eliminadores del plomo, no todo el plomo, formado como depósito carbonáceo es removido. Un depósito carbonáceo con plomo es más tenaz y molesto que un depósito carbonáceo puro.

Los resultados dados a continuación son expresados en gramos de depósitos en la cámara de combustión:

ADITIVO	Gasolina Tipo	
	MM	AM
Boro	57.6	57.6
Sin Boro	60.5	67.1

Cantidad de depósitos formados en la parte superior del pistón:

ADITIVO	Gasolina Tipo	
	MM	AM
Boro	29.5	20.9
Sin Boro	34.2	23.3

Cantidad de depósitos formados en las válvulas de salida:

ADITIVO	Gasolina Tipo	
	MM	AM
Boro	0.55	0.30
Sin Boro	3.10	1.55

Resultados obtenidos con respecto al incremento en el octanaje de la gasolina usada y el decremento en la cantidad de depósitos. Se muestran los aditivos usados con Boro más el alcohol correspondiente.⁶²

Prueba No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Conc. (% peso de: Boro	0	0	0.004	0.004	0.004	0.008	0.008	0.008
Isopropanol	0	2.0	2.0	0.5	1.0	0.3	0.75	2
2, Metil 2,4Penta nodiol	0	0	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
Duración de la prueba	146	100	99	103	118	103	198	124
Requerimiento de Octano:								
Inicial	73	71	72	74.3	75.5	75	72	74
Final	84	80	77	82.8	79.5	84	84	79
Incremento	11	9	5	8.5	4	9	12	5
Peso de los Depósitos (g):								
Sobre el Pistón	29.7	37.5	22.4	22.6	27.3	32.0	29.1	28.7
Sobre válvula de salida	---	23.8	4.2	3.4	3.9	4.2	---	5.0
Sobre válvula de entrada	---	15.1	12.1	9.1	12.1	12.0	---	10.5

Comparando los datos de las pruebas 1, 2, y 3, se demuestra la efectividad del Boro en combinación con Isopropanol, aumentando el requerimiento de octano y disminuyendo el peso de depósitos en la cámara de combustión.⁶³

Las pruebas efectuadas sobre los tres contaminantes más importantes (HC, CO, NO_x) usando como aditivo el borato de Hexilenglicol demostraron que ayudan a disminuir considerablemente estos tres agentes contaminantes.

Los resultados encontrados para Hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO) emitidos por un motor Automex de 6 cilindros modelo 1972 mostraron una disminución aproximada de un 30% cuando se usó gasolina que contenía el Borato de Hexilenglicol.

La concentración de óxidos de nitrógeno (NO_x) disminuyó considerablemente en los gases de escape, adicionando el Borato de Hexilenglicol y aire al múltiple de salida; se obtuvo una disminución de 32.8% ésto es desde una concentración promedio de 81.4 ppm.de NO_x hasta 54.7 ppm.

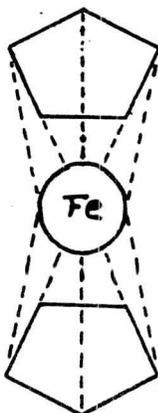
En general, se puede concluir que la adición de los ésteres del ácido Bórico, en especial el Borato de Hexi

lenglicol, usado como aditivo en la gasolina, mejora el funcionamiento ayudando a reducir los problemas en las máquinas de combustión interna ocasionados por su uso, - Además el Borato de Hexilenglicol presenta mayores ventajas en cuanto a su baja velocidad de hidrólisis y alta estabilidad comparado con otros ésteres del ácido Bórico, además de que su obtención es rápida y sencilla.

Ferroceno.

Propiedades.⁶⁴ El descubrimiento, casi simultáneo, de dos grupos de investigadores totalmente independientes en 1951, abrió una nueva era en la química organometálica.

La estructura molecular del Ferroceno fué encontrada parecida a la de un emparedado, con el ión metálico localizado en el centro entre dos anillos paralelos. -- El núcleo metálico forma una ligadura con los dos radicales ciclopentadienilos.



Esta ligadura imparte un carácter aromático a la molécula y es responsable de que las propiedades físicas y químicas sean muy similares a los hidrocarburos de cualquier otro compuesto organometálico.

El Ferroceno tiene la fórmula molecular $C_{10}H_{10}Fe$, un peso molecular de 186.04, es un sólido cristalino -- anaranjado con un punto de fusión de $173^{\circ}C$ y punto de ebullición de $249^{\circ}C$ a 760 mm. de Hg. una presión de vapor de 2.6 mm. Hg. a $100^{\circ}C$, sublima. Tiene una solubilidad de 10 g. sobre 100 g. de gasolina a $25^{\circ}C$, en Benceno 19g./100g. en Diesel 5g./100g., y en Keroseno 5g./100g.

Toxicidad: La toxicidad del Ferroceno no es peligrosa, cuando es manejada con cuidado; se han reportado estudios efectuados con ratas, utilizando el ferroceno como agente hematolítico. Se han suministrado dosis con 200mg. por Kg., consideradas como letales, a seis ratas por espacio de dos semanas, sin causar la muerte de ninguna rata. Como se puede observar, el ferroceno tiene muy baja toxicidad. Además el óxido de hierro, producido como residuo de la combustión de las gasolinas que lo contenían, indican que el óxido de hierro debe tener un valor límite de $10mg./m^3$ que, comparado con otros --

óxidos como el de Titanio 15mg./m^3 , 5mg./m^3 para Manganeso, 0.5mg./m^3 para Bario, y 0.2mg./m^3 para Plomo, lo que lo coloca como uno de los últimos materiales metálicos tóxicos de esta lista.

Métodos de Preparación.^{65,66}

El Ferroceno puede ser preparado por varios caminos:

a) Se puede preparar a partir de hierro, o una de sus sales con 1,2-metoxietano y dicitlopentadieno.

b) También se puede obtener electroquímicamente, a partir de soluciones de dicitlopentadienuros metálicos y ánodos de hierro. En todas estas síntesis, los rendimientos de Ferroceno son inferiores al 90%.

c) El Ferroceno puede ser preparado pasando una mezcla de ciclopentadieno y nitrógeno sobre hierro reducido, usando un catalizador a 300°C . Este método requiere frecuente activación del catalizador.⁶⁶

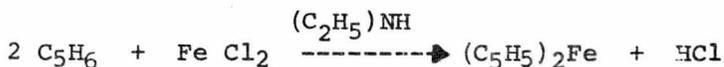


d) Otro método de preparación de Ferroceno es el que se lleva a cabo con el reactivo de Grinard y un haluro férrico.⁶⁷



Este método lleva un tiempo de preparación de 20 a 25 horas para la obtención de 25 gr. de Ferroceno con un punto de fusión de 173-174°C.

e) Se puede preparar también a partir de cloruro ferroso con ciclopentadieno.



Ferroceno como Aditivo.⁶⁵

De acuerdo a reportes de investigadores estadounidenses D. R. Stevens y R. L. Sweet, al usar ferroceno en una cantidad de 1g./gal. en una gasolina directamente corrida con un número de octano de 60.5, se obtuvo un nuevo número de 73.2. Al usar 1c.c. de TEP/gal. el aumento fué de 71.4.

Charles Pedersen disolvió un compuesto soluble en gasolina, con un núcleo de ferroceno, en concentraciones de 1.384 y 8.31 g/gal. La gasolina usada estaba constituida únicamente por parafinas, siendo su número de octano de 60. Los nuevos números de octano fueron de 68.3 y 79.5 respectivamente.

Se ha encontrado que el uso de Ferroceno como anti

detonante no afecta el contenido de óxido de carbono en los gases de escape, pero forma hollín.

Se notó que cuando la gasolina tiene impurezas de fósforo, el ferroceno pierde su poder antidetonante. - Por otra parte se notó que el tiempo de incrustación en las bujías se redujo, pero se presentó mayor desgaste - en los anillos de los pistones.

Cuando el ferroceno es usado en combinación con ciclo-pentadienil manganeso tricarbonilo, se reduce la formación de humo y se obtiene una combustión más completa.

Pruebas efectuadas con diciticlo-pentadienil hierro y diciticlo-pentadienilos de hierro sustituidos se realizaron en una cámara de combustión. Estas pruebas fueron encaminadas a averiguar el comportamiento de estos aditivos en la gasolina y sus efectos sobre la formación de depósitos. Para efectos de comparación del diciticlo-pentadienil hierro, se probó el Pentacarbonil hierro, como agente antidetonante y probable sustituto del TEP, solo que éste último es bastante inestable y se descompone para dar monóxido de carbono y forma un compuesto insoluble en la gasolina como es el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

La adición del diciticlopentadienil hierro o sus derivados fué usualmente de 0.01% a 1% por peso de combustible: se trabajó preferiblemente con 0.05% a 0.3% por peso. Cuando el combustible contenía TEP, la cantidad de TEP usada fué de 0.03% por peso a 0.3% preferentemente con 0.06% a 0.3%

La siguiente tabla de los valores del ferroceno como agente antidetonante, comparada con el pentacarbonil hierro, cuando se usan con gasolina sin TEP.⁶⁸

Aditivo	Miliátomos de Fe/gal.	Peso% en el Comb.	No. de Octano.
	7.43	0.053	68.3
Diciticlopentadienil Fe.	14.86	0.100	71.0
	26.87	0.192	75.2
	44.6	0.319	79.5
	7.43	0.056	64.4
	14.86	0.112	69.1
Pentacarbonil hierro	26.87	0.202	76.2
	44.6	0.335	82.7

La siguiente tabla compara los efectos del diciclo pentadienil hierro con el pentacarbonil hierro cuando - fué usado en gasolina con TEP.

Aditivo	TEP. c.c./gal.	Peso % en el Comb.	Miliatm. de Fe/gal.	No.de Octano
	3.0	----	----	85.0
TEP	1.0	----	----	71.0
TEP-Ferroceno	3.0	0.106	14.86	89.7
	1.0	0.106	14.86	79.5
TEP-Pentacar-	3.0	0.112	14.86	85.0
bonil hierro	1.0	0.112	14.86	75.7

Como puede observarse, el diciclopentadienil hierro tiene una variación muy significativa como agente - antidetonante, en comparación con el pentacarbonil hierro. El efecto antidetonante obtenido por el uso de di ciclopentadienil hierro es afectado por los componentes de azufre que contiene la gasolina, pero en mucho menor grado que el TEP.

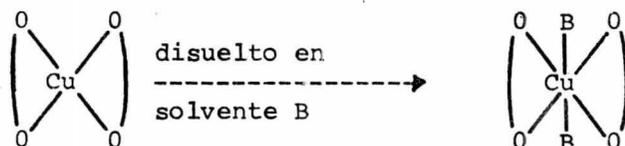
Se encontró que el ferroceno, como aditivo en los procesos de combustión, tiene una actividad catalítica para la oxidación de combustibles de hidrocarburos y re sidos carbonáceos dejados por el combustible. También puede ser considerado como un catalizador o activador - de temperaturas de flama incrementándolas en un 50% por

100 ppm de ferroceno adicionado.

Pruebas de ferroceno efectuadas en quemadores case ros, en concentraciones de 20 ppm, causaron el 75% de -
disminución en la densidad de humo. Estas pruebas, com
paradas con el manganeso como aditivo, indican que es -
dos veces más efectivo que éste. Se puede concluir que
el ferroceno es un aditivo adecuado para ser utilizado,
además de dar un incremento energético en la eficiencia
mecánica o térmica, sin incremento en las emisiones par
ticulares.⁶⁹

Acetil Acetonato de Cobre.⁷⁰

El Acetil Acetonato de Cobre es un complejo que --
tiene una coordinación plana-cuadrada, la cual puede --
ser vista como un extremo de distorsión tetragonal. En
solventes básicos, tales como éteres, alcoholes o ami--
nas, dos moléculas del solvente se coordinan a lo largo
de los ejes z.



Solventes tales como el cloroformo, ejercen un efecu

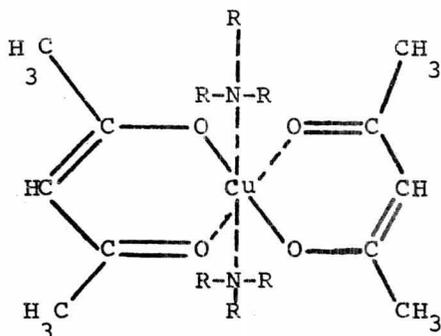
to muy pequeño o no tienen efecto, ya que su basicidad es extremadamente baja. Otros solventes, tales como -- las aminas, son considerablemente más básicas y se coordinan más fuertemente. Entonces, sólo las especies más básicas pueden formar enlaces más fuertes. Esto fué de mostrado por Belford y colaboradores en un estudio espectrofotográfico. Belford resolvió el espectro experimental del acetyl acetato de cobre con solventes de -- distinto grado de basicidad en sus bandas componentes, -- y de este estudio se vió que una base extremadamente débil como el cloroformo, proporciona el extremo del campo tetraédrico. Esto es el cuadrado plano, en el otro extremo está la piperidina ($C_5H_{10}NH$), el cual proporciona un campo puramente octaédrico.

Las reacciones de oxidación se aceleran por la acción catalítica de ciertos metales. El cobre es particularmente activo, y el cobalto, vanadio, manganeso, -- hierro, níquel, cromo y plomo también afectan a la estabilidad de la gasolina. El efecto de los metales varía según la naturaleza de la gasolina y el tipo de inhibidor de oxidación empleado. Los verdaderos desactivadores de metales no inhiben la formación de goma, pero -- neutralizan el efecto de los metales en las reacciones-

de oxidación.

El cobre, en forma de compuestos solubles, puede ser introducido a la gasolina durante el transporte o el almacenaje, o al tratar la gasolina con reactivos como el cloruro de cobre. La presencia de 0.1 ppm. de cobre soluble tiene un marcado efecto sobre la estabilidad de la gasolina.

Fórmula General.



En donde R puede ser un Hidrógeno o cualquier radical alquilo o arilo. Este compuesto puede nombrarse di acetil-acetonato, di amin Cobre II.

En general, los compuestos de cobre conocidos hasta el presente, demuestran tal inestabilidad que no tienen aceptación comercial como aditivos en gasolinas o lubricantes.

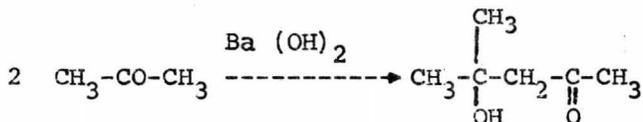
Se sabe que el acetil acetonato de Cu II, en particular, es insoluble en la gasolina y sus compuestos solubles son rápidamente descompuestos, precipitando el acetil acetonato de Cobre II. Por lo tanto deben hacerse las siguientes consideraciones, para poder usar el acetil acetonato de Cobre II como aditivo en la gasolina.

Es necesario acomplejar el acetil acetonato de Cobre para que este pueda ser introducido a la gasolina como aditivo, (esto se logra con solventes básicos tales como las aminas u otros más) efectuar pruebas de estabilidad del complejo en la gasolina y determinar el solvente o solventes básicos más adecuados.

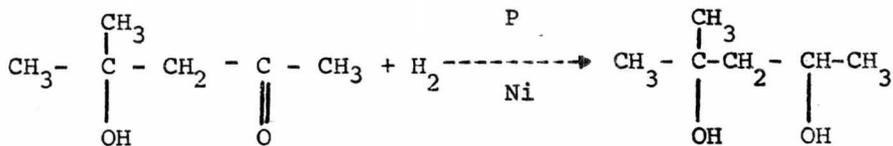
PARTE EXPERIMENTALPreparación de los Aditivos.I. Borato de Hexilenglicol.

Para la preparación del Borato de Hexilenglicol se llevaron a cabo tres reacciones, las cuales se presentan a continuación.

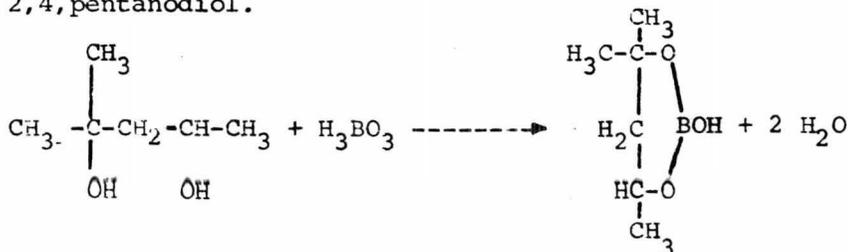
Primera: Reacción de obtención de la Diacetona-Alcohol.



Segunda: Reacción de obtención del 2metil- 2,4pen tanodiol (Hexilenglicol).



Tercera: Reacción de obtención del borato de 2metil, 2,4, pentanodiol.



A continuación se describen las técnicas bajo -
las cuales se llevaron a cabo las reacciones anteriores.

71

Primera: Preparación de la Diacetona Alcohol.

Se adaptó un equipo de extracción Soxlet con -
las siguientes dimensiones; matraz de ebullición de-
fondo redondo de una boca, con junta esmerilada 24/40
y 1 litro de capacidad, cámara de extracción para car
tuchos de 43 x 123 mm. con entrada para el matraz de-
ebullición con junta 29/42 y junta 45/50 para adaptar
el condensador. Se colocaron 595 g. (750 ml.) de ace
tona comercial secada con carbonato de potasio en el-
matraz de ebullición, los cuales se pusieron a reflujo
haciéndolos pasar por hidróxido de Bario, el cual se-
encontraba contenido en un cartucho para Soxlet hasta
tres cuartas partes de su capacidad y llenado con fi-
bra de vidrio para evitar el paso de polvo de hidróxi-
do de Bario al matraz. El calentamiento se continuó -
hasta que prácticamente no había reflujo de la acetona,
manteniendo el matraz caliente con una mantilla -
de calentamiento a temperatura constante (temperatu-
ra de ebullición de la acetona). La diacetona alcohol

obtenida se purificó primero eliminando la acetona - mediante destilación a presión normal (usando una - columna Vigraux de 470 mm. de longitud); el resto, - que contiene aproximadamente 95% de alcohol diaceto- na, se destiló a presión reducida, ya que a presión- normal la diacetona alcohol es parcialmente descom - puesta. El producto se obtuvo a 71-74°C y 23 mm. de Hg. con un rendimiento de 50% (298 g.).

Segunda: Hidrogenación de la Diacetona Alcohol- para la obtención de 2 metil, 2, 4pentanodiol (Hexi-
72
lenglicol).

Se colocaron 225 ml. (210 g.) de diacetona al-cohol en un frasco para hidrogenación con capacidad- de 1000 ml.; se agregaron 75 ml. de metanol (solven- te) y 21 g. de Niquel Raney (preparado según técni- ca reportada) para catalizar la reacción. Una vez - colocado el frasco en el hidrogenador, purgado el - aparato con el hidrógeno y eliminado el aire de den- tro del aparato se puso a una presión de 40 psig. y- se inició la agitación. La presión dentro del frasco debe aumentarse hasta 40 psig. tantas veces como el- Hidrógeno consumido por la diacetona alcohol la dis-

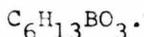
minuya y la Hidrogenación se para cuando la reacción se haga muy lenta.

El líquido obtenido de la Hidrogenación se filtró y el 2 metil, 2, 4pentanodiol se obtuvo por destilación fraccionada a una temperatura de 186°C y - 585 mm. de Hg. El producto se caracterizó por su aspecto infrarrojo y punto de ebullición.

El equipo usado para la Hidrogenación fué un Aparato para reacción a baja presión de la Parr Instrument Company, Inc.

Tercera: Preparación del Borato de 2 metil, 2,4 pentanodiol (Borato de Hexilenglicol).⁷³

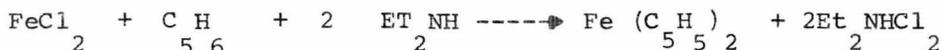
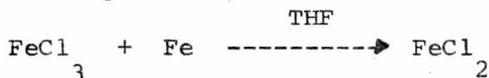
En un vaso de precipitados se mezclaron 320 g. (5.2 moles) de ácido Bórico con 620 g. (5.2 moles) de 2 metil, 2,4pentanodiol, y la mezcla se calentó hasta que se disolvió totalmente el ácido Bórico. Al compuesto líquido se le agregó heptano para evitar que solidificara dentro del vaso. La reacción es cuantitativa y el compuesto formado es un sólido blanco cristalino con punto de fusión 74-76°C y fórmula molecular --



II. Ferroceno. ⁷⁴

La preparación de Ferroceno se efectuó según

las siguientes reacciones:



En un matraz de tres bocas de 250 ml. provisto de un agitador, condensador de reflujo y entrada para nitrógeno, se pusieron 100 ml. de Tetrahidrofurano seco (efectuando pruebas de peróxidos en éteres antes de ser utilizado). Se añadieron, con agitación, 27.1 g. de cloruro férrico anhidro y después 4.7 g. de hierro en polvo (preferiblemente de 300 mallas). Se calentó bajo atmósfera de nitrógeno con agitación a temperatura de reflujo durante hora y media hasta obtener un polvo gris y un líquido marrón sobrenadante. Mientras tanto, se preparó ciclopentadieno (punto de ebullición 40°C) destilando (monomerizando) 3a,4,7a-tetrahidro-4,7 metanoindeno (ciclopentadieno comercial), utilizando una columna corta (de 8 a 10 cm. de diámetro x 20 a 30 cm. de longitud) empacada con fibra de fierro.

Nota: El ciclopentadieno destilado debe mantenerse a la temperatura de hielo seco hasta que se usa.

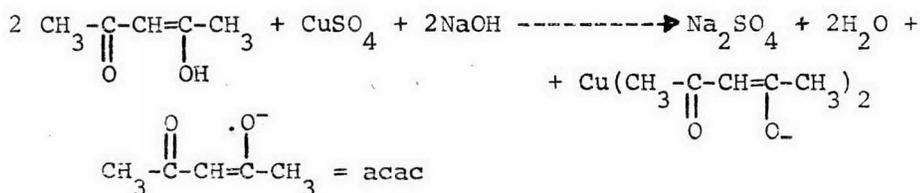
Después de calentar a reflujo la solución de cloruro ferroso se separó el tetrahidrofurano a presión reducida hasta que el residuo estuvo casi seco.

Se enfrió el matraz en baño de hielo y se añadieron 42 ml. de ciclopentadieno y 100 ml. de dietilamina.

Se agitó la mezcla vigorosamente a temperatura ambiente durante 6-8 horas. Se separó el exceso de amina a presión reducida y se extrajo el residuo repetidamente por reflujo con éter de petróleo. Se filtró en caliente y evaporó el disolvente para liberar el Ferroceno y se recristalizó en ciclohexano.

III. Preparación del Complejo de Cobre.

Las reacciones expuestas a continuación sintetizan el procedimiento seguido para la preparación de los complejos de cobre solubles en la gasolina, usados en este trabajo.



Nota: En donde R en la reacción anterior puede ser hidrógeno o un grupo alquilo o arilo, y en donde las aminas que acomplejan el cobre pueden ser las dos iguales o diferentes.

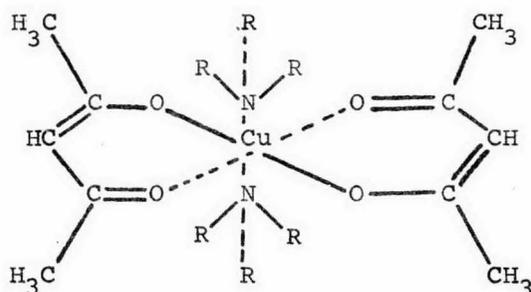
Preparación del Acetil Acetonato de Cobre.⁷⁵

El complejo de Cobre-Beta-Dicetona, fué preparado por la adición de 100 g. de acetil acetona a 80 g. de sulfato de cobre disueltos en 250 ml. de agua y calentando a 60°C. Cuarenta gramos de hidróxido de sodio disueltos en 150 ml. de agua fueron añadidos a la mezcla anterior, posteriormente se filtró, lavo con agua y el producto se recristalizó con cloroformo.

Preparación del Complejo Aminado de Cobre.⁷⁶

Para la preparación del complejo aminado de cobre, el acetil acetonato de cobre se disuelve en la amina o aminas escogidas. Las aminas probadas fueron las siguientes: Anilina (49.6g./g.Cu(acac)₂), sec-Butil Amina (7.03g./g.Cu(acac)₂), p-Toluidina (2.92g./g.Cu(acac)₂).

El complejo formado tiene la fórmula:



Preparación de las Gasolinas.

En la primera parte se usó la gasolina comercial Gasolmex de 90 octanos, y para las dos siguientes la gasolina comercial "Nova" de 81 octanos a las cuales se les agregaron los diferentes aditivos.

Para la preparación de las gasolinas que contienen el Borato de Hexilenglicol o/y Ferroceno, únicamente se disuelve el sólido (Borato o/y Ferroceno) en la gasolina (a temperatura y presión ambiente) en las cantidades adecuadas según la concentración deseada, tomando en cuenta que:

13.459 x 153 g. de Borato/lt. de gasolina= 1 mg. de Fierro / lt. de gasolina.

Para la preparación del aditivo con cobre, primero se pesa la cantidad de acetilacetonato de cobre necesaria según la concentración de Cobre que se vaya a usar (4.116 mg. de Cu (acac)₂/lt. de gasolina= 1 mg. de Cobre lt. de

gasolina), y ésta se disuelve en la amina, por ejemplo en la n-octil amina (0.4ml. de octil amina/4.116 mg. - de acetilacetato de cobre). Una vez disuelto el acetilacetato de cobre en la amina (se calienta ligeramente la mezcla hasta disolución completa y procurando evitar el contacto del aire con la amina ó el complejo) se adiciona la solución a la gasolina y se agita.

METODOS ANALITICOS

Determinación de Monóxido de carbono (CO).

La determinación de monóxido de Carbono (CO), fué efectuada en un analizador de Monóxido de Carbono, marca OKUDA CARBON MONOXIDE TESTER, TEX 710*. El resultado es obtenido con precisión y rapidez dando la lectura en % de Monóxido de Carbono.

* WORLD MARKETING CORPORATION.

Análisis de Hidrocarburos.

El análisis de hidrocarburos se llevó a cabo en un Cromatógrafo Várian Aerograph MODELO-600 D, con detector de Ionización de Flama y con las siguientes condiciones.

Columna de acero inoxidable de 18 a 20 cm. de longitud, con 1/8"ID empacada con polvo de vidrio 80/100 - mallas.

Temperatura de la Columna: 100°C.

Flujo de Gas Acarreador: 37.5 ml. de N₂/min.

Detector: 37.5 ml. de H₂/min. y 300 ml. de Aire/min.

Volumen de la Muestra: 2 c.c.

Atenuación 10-16. Dependiendo de la altura de respuesta alcanzada, la atenuación se cambió algunas veces a 10-32.

Al no haber separación de componentes en la columna, ya que el vidrio es prácticamente inerte, y tomando en consideración que el detector de ionización de flama no detecta gases inorgánicos, la respuesta en el cromatograma se manifiesta como un solo pico, el que representa el total de los compuestos orgánicos detectados.

Determinación de la Concentración de Oxidos de Nitrógeno.

La técnica utilizada para la determinación de óxidos de nitrógeno (NO_x) es el método modificado reportado por Saltzman y generalmente conocido como "Método de Saltzman" para cuantificación de óxidos de nitrógeno.⁷⁷ El método consiste en hacer reaccionar una solución conocida como reactivo de Saltzman, con dióxido de Nitrógeno (NO_2) la cual produce una solución de color violáceo.

$$\text{Concentración de NO}_2 \text{ en ppm.} = 1.976 \frac{AM}{V}$$

A= Absorbancia de la solución del reactivo de Saltzman tratado con el gas de escape oxidado.

M= Volumen en mililitros del reactivo de Saltzman usado en la determinación.

V= Volumen en litros del gas de escape que reaccionó con el reactivo de Saltzman.

Preparación del Reactivo.

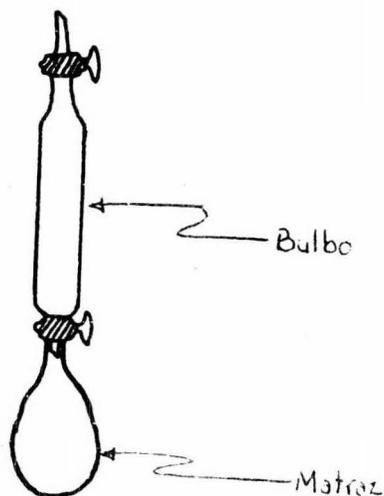
Se disuelven 0.1 gr. de reactivo de Eastman (dihidrocloruro de N - (1 - naftil) - etilendiamina) en 100-ml. de agua. Por otra parte se disuelven 5 gr. de ácido sulfanílico en 800 ml. de agua, se le agregan 50 ml. de ácido acético glacial, 50 ml. del reactivo de Eastman preparado anteriormente y se afora a 1 litro.

Solución oxidante.

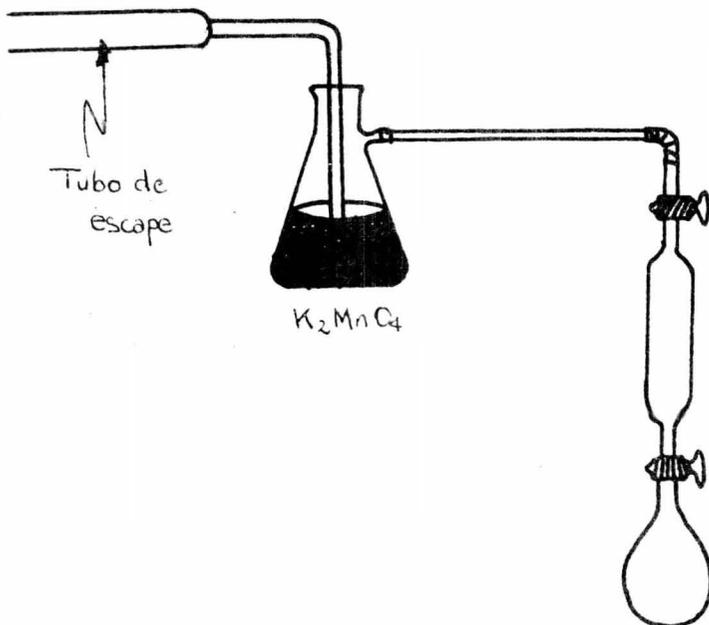
La solución oxidante tiene una concentración de -- 2.5% de permanganato de potasio (K_2MnO_4) y 2.5% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua.

Toma de la muestra.

El análisis se efectúa con el aparato mostrado en la figura I.



Como primer paso se evacúa el aparato - este paso se efectuó utilizando una bomba de vacío (mod. 25, -- Scientific Presition Co.) hasta una presión entre 0.25 a 0.1 mm. de Hg.. Una vez evacuado el aparato, se llenó el bulbo superior con el reactivo de Saltzman (como el vacío hecho en el bulbo no alcanza para llenarlo completamente con el reactivo, éste se termina de llenar con una jeringa, introduciendo la aguja hasta el bulbo). Finalmente, el gas de escape, previamente oxidado burbujeándolo en la solución de permanganato de potasio como se muestra en la figura II, se hace reaccionar con la solución de Saltzman permitiendo que la solución y el gas pasen al matraz, cerrando las llaves cuando se vea que ya no hay burbujeo en la solución de permanganato de potasio y agitando hasta que la solución desarrolle el color.



Nota: Hay que tener cuidado de purgar la línea desde el tubo de escape hasta el bulbo del aparato.

Se efectuaron pruebas con el método anteriormente descrito para encontrar el volumen más adecuado del matraz, ya que la mejor lectura de absorbancia se encuentra entre un valor de 0.3 a 0.7.

La tabla siguiente muestra los volúmenes del matraz más adecuado para las diferentes velocidades angulares en el motor.

El volumen del reactivo de Saltzman se mantuvo constante a un valor de 21.93 ml.

R P M	Volumen del matraz (ml.)	Absorbancia (Sin aditivo)
650	1080	0.30
1500	510	0.36
2500	126	0.49

Análisis:

La absorbancia de las soluciones tratadas con gas de escape se obtuvo con un espectrofotómetro Coleman - Universal Mod. 14.

Máquina Empleada.

Los experimentos fueron realizados en un motor Automex de 6 cilindros inclinado y 225 in³. de desplazamiento, modelo 1972. Carburador Holley de una garganta.

Estuvo equipado con una compresora que introducía aire secundario al múltiple de salida o en el tubo de escape antes del mofle.

En las pruebas el mofle estuvo empacado con piedra volcánica o tezontle.

Se trabajó con y sin aire secundario introducido antes del mofle y con y sin aire secundario introducido al múltiple de salida.

RESULTADOS Y DISCUSION

El objetivo del presente trabajo fué el determinar los efectos de Borato de Hexilenglicol, Ferroceno y un complejo aminado de cobre como aditivos a la gasolina para la reducción de la emisión de contaminantes en los gases de escape y obtener la cantidad óptima de cada uno de ellos.

El trabajo se desarrolló en tres etapas:

En la primera etapa se intentó determinar el efecto instantáneo producido por una mezcla de aditivos sobre la emisión de contaminantes en los gases de escape.

En la segunda etapa se determinó el efecto de los aditivos, al ser usados continuamente, probándolos en forma individual y combinada.

En la última etapa, basándose en la prueba anterior se trató de comprobar los efectos de una mezcla que se consideró produciría los mejores resultados.

Primera Etapa.

Las pruebas se realizaron en un motor sin carga diariamente (lunes a viernes) después de un recorrido de aproximadamente 65 Kms. Se hacían dos análisis diarios, uno a las 12 Horas y otro a las 17 Horas.

Cada uno de los datos que aparecen en la tabla de concentración de resultados, es generalmente un promedio

de cinco determinaciones.

Las pruebas se efectuaron usando aire secundario y un reactor empacado con piedra volcánica o tezontle. Los análisis se efectuaron según el orden siguiente: Se probó el aditivo de Boro, Boro-Ferroceno, Boro-Cobre y Boro-Ferroceno-acetilacetato de Cobre.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No. I.

Segunda Etapa:

Se determinaron las concentraciones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno* para las cantidades de aditivos indicadas abajo y con la siguiente secuencia:

- 1) Gasolina sin aditivo línea base.
- 2) Borato de Hexilenglicol: 20, 30 y 40 mg. de Boro/litro de gasolina.
- 3) Ferroceno: 5, 25, 50 y 100 mg. de Fe/lt. de gasolina.
- 4) Complejo de Cobre, 5 y 25 mg. de Cu/lt. de gasolina.
- 5) Borato de Hexilenglicol 30 mg. de Boro/lt. de gasolina y Ferroceno 25 mg. de Ferroceno/lt. de gasolina.

* Los análisis para hidrocarburos no se llevaron a

cabo pues pudo observarse de las pruebas anteriores que en forma general siempre que hubo una disminución en la concentración de este contaminante correspondía a una disminución en la concentración de monóxido de carbono, aunque esta no es proporcional.

Se determinó también el efecto producido por la introducción de aire en el tubo de escape antes del mofle (aproximadamente 10% del total de gas de escape) cuando la gasolina tenía los aditivos en las concentraciones indicadas.

Los resultados fueron obtenidos a partir del promedio aritmético de una serie de determinaciones realizadas en las condiciones que se plantearon anteriormente, tomando los valores mas cercanos entre sí y eliminando los que se desviaron considerablemente de la media observable.

Los resultados obtenidos, durante la experimentación se muestran en las tablas No. II, III y IV.

Tercera Etapa.

Se determinaron las concentraciones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno bajo la siguiente secuencia:

1. Compra de 160 lts. de gasolina "Nova" y almacenaje en un tambor.

2. Desmonte del mofle para cambio posterior del empaque
3. Funcionamiento del motor durante 8 Horas seguidas a 1000 rpm. con gasolina sin aditivos, con el propósito de eliminar los residuos de los aditivos probados anteriormente en el motor.
4. Carga del mofle con nuevo empaque de tezontle de 5 mm. de diámetro promedio y colocación del mofle en el escape del motor.
5. Afinación del motor a especificaciones.
6. a) Calibración del analizador de CO%.
b) Preparación del reactivo de Saltzman y de la solución de permanganato de potasio al 2.5%
7. Determinación de la línea base.
 - a) Calentamiento del motor hasta la temperatura normal de trabajo (82°C) trabajando sin inyección de aire secundario o adicional.
 - b) Ajuste de la velocidad del motor a 1500 rpm.
 - c) Muestreo del gas de escape haciéndolo reaccionar con el permanganato de potasio y posteriormente con el reactivo de Saltzman.

- d) Determinación de la concentración de monóxido de carbono (CO) en volumen.
 - e) Modificación de la velocidad del motor hasta 650 rpm.
 - f) Determinación de la concentración de monóxido de carbono (CO) en volumen.
 - g) Medición de la transmitancia resultante de la reacción de Saltzman para el análisis de óxidos de nitrógeno usando un espectrofotómetro a una longitud de onda de 545 m
 - h) Cálculo de la concentración de óxidos de nitrógeno en partes por millón.
 - i) Repetición de los pasos anteriores de a) hasta h) cambiando las condiciones, por adición de aire secundario al múltiple de salida del motor.
8. - Los pasos incluidos en 7 se repiten hasta obtener suficiente número de datos para tener valores confiales.
9. - Preparación de la gasolina con aditivos conteniendo 30 ppm. de Boro y 25 ppm. de Fierro.
10. - Se hizo funcionar el motor durante 8 Horas seguidas a 1000 rpm. con la gasolina conte -

niendo aditivos.

11. Se procedió a realizar las determinaciones analíticas según pasos 7b a 7i usando gasolina con aditivo.

A continuación aparecen los resultados que fueron obtenidos a partir del promedio de las determinaciones experimentales:

Tablas: V, VI, VII y VIII

T A B L A I

	% Co		H C		NOx (ppm)	
	Conc.	% Dism.	% Dism.		Conc.	% Dism.
Sin aditivo	5.33				85.30	
Con boro	4.71	12 %		20 %	92.10	- 8 %
Sin aditivo	4.55				96.80	
Con boro-fierro	4.96	- 9 %		- 21 %	92.30	5 %
Sin aditivo	0.66				95.50	
Con boro-fierro	0.56	15 %		- 9 %	110.00	- 15 %
Sin aditivo	0.40				117.24	
Con boro-cobre	0.15	63 %		- 9 %	128.77	- 10 %
Sin aditivo	0.5				91.76	
Con boro-fierro-cobre	0.5	0		11 %	113.70	- 24 %
Sin aditivo	0.56				101.50	
Con boro-fierro-cobre	0.46	19 %		22 %	125.40	- 24 %
Sin aditivo	0.53				96.22	
Con boro- fe - cu	0.42	21 %		--		- 42.82



T A B L A II

Efecto que sobre la concentración de monóxido de carbono (% CO) presentan diferentes concentraciones de tres aditivos adicionados a la gasolina.

% CO

	Concentración ppm.	Sin Aditivo	Elemento en el aditivo									
			Boro			Fierro				Cobre		Boro y Fierro
		0	20	30	40	5	25	50	100	5	25	30 y 25
650 rpm	Con aire	_____	___	0.76	0.59	0.56	0.54	0.37	0.24	0.26	0.24	0.23
	Sin aire	_____	___	1.15	0.76	0.84	0.78	0.58	0.33	0.29	0.26	0.31
1500 rpm	Con aire	0.12	___	0.10	0.10	0.09	0.06	0.056	0.046	0.07	0.07	0.035
	Sin aire	0.13	___	0.17	0.10	0.17	0.09	0.075	0.069	0.07	0.07	0.045

T A B L A III

Disminución de la concentración de óxidos de nitrógeno, por efecto de la adición de aire secundario - al múltiple del motor, comparando los resultados obtenidos con y sin aire adicional.

% NOx

		Sin Aditi-vo.	Elemento en el Aditivo									
			B o r o			F i e r r o				C o b r e		Boro-Fierro
	Concentración ppm	0	20	30	40	5	25	50	100	5	25	30 y 25
1500 rpm	Con aire	91.34	88.38	88.06	112.26	136.98	125.50	163.41	174.39	243.09	232.82	128.5
	Sin aire	133.69	133.69	119.77	157.98	200.38	164.16	229.49	205.49	247.79	253.03	174.65

T A B L A IV

Disminución de la concentración de monóxido de Carbono (% CO) por efecto de la adición de aire secundario al múltiple de salida del motor comparando los resultados obtenidos con y sin aire adicional.

Aditivo	Concentración (ppm.)	650 rpm.	1500 rpm.
Boro	20	-----	-----
	30	33.9 %	41.17 %
	40	10.6 %	0.0 %
Fierro	5	33.33%	47.06 %
	25	30.77%	33.33 %
	50	36.12%	25.33 %
	100	27.27%	33.33 %
Cobre	5	10.34%	0.0 %
	25	7.70%	0.0 %

T A B L A V

Disminución de la concentración de óxidos de nitrógeno (% NOx) por efecto de la adición de aire secundario al múltiple de salida del motor.

ADITIVO.	CONCENTRACION ppm	1500 rpm
Boro	20	40.18
	30	26.47
	40	28.39
Fierro	5	31.78
	25	23.55
	50	28.79
	100	15.13
Cobre	5	1.90
	25	7.99

T A B L A VI

Efecto que sobre el % de CO presenta la adición en la gasolina de una mezcla de 30 ppm de Boro y 25 ppm de Fierro.

CONCENTRACION: 30 ppm Boro y 25 ppm Fierro.

		Sin aditivo	Con aditivo
650 rpm.	Con aire	3.4% \pm 0.79	1.8% \pm 0.30
	Sin aire	4.98% \pm 0.65	2.14% \pm 0.09
1500 rpm.	Con aire	0.294 % \pm 0.065	0.15 \pm 0.031
	Sin aire	0.37 \pm 0.05	0.16 \pm 0.14

T A B L A VII

Efecto que sobre la concentración de NOx (ppm) presenta la adición en la gasolina de una mezcla de 30 ppm. de Boro y 25 ppm. de Fierro.

CONCENTRACION: 30 ppm. de Boro y 25 ppm. de Fierro

		Sin aditivo.	Con aditivo.
1500 rpm.	Con aire	164.397 ppm \pm 37.90	318.0 ppm \pm 61.8
	Sin aire	119.12 ppm \pm 36.59	228.7 ppm \pm 46.62

T A B L A VIII

Por ciento de disminución de monóxido de Carbono (CO)

		Por el aditivo.
650 rpm.	Con aire	47.0 %
	Sin aire	57.0 %
1500 rpm.	Con aire	49.0 %
	Sin aire	56.76 %
		Por el aire
650 rpm	Sin aditivo 31.7 %	Con aditivo 15.9 %
1500 rpm	20.5 %	6.25%

T A B L A IX

Por ciento de disminución de óxidos de nitrógeno (% NOx)

1500 rpm.		
Con aire	Sin aditivo 164.397 ppm <u>+ 37.90</u>	Con aditivo 318.0 ppm. <u>+ 61.8</u>
Sin aire	119.12 ppm <u>+ 36.59</u>	228.7 ppm <u>+ 46.62</u>
Aumento por el aditivo		
Con aire	93.43 %	
Sin aire	92.00 %	
Por adición de aire		
Sin aditivo 38.0 %	Con aditivo 39.05 %	

DISCUSION

De los resultados obtenidos en la primera etapa - Tabla I, se puede decir que la adición de un aditivo - en la gasolina produce un efecto instantáneo pero no repetitivo, es decir, los valores encontrados en un día - (un dato para por ciento de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno para un aditivo) en la - Tabla no son los mismos para condiciones similares en - pruebas posteriores, como puede observarse en los dos - datos obtenidos cuando se usó aditivo con Boro-Fierro - y Cobre.

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron - durante esta etapa, no se puede sacar ninguna conclusión sobre el efecto instantáneo de los aditivos usados posiblemente debido a las condiciones experimentales, por lo tanto se procedió a estudiar el efecto de estos aditivos al ser usados continuamente.

Los resultados obtenidos durante la segunda etapa - de la experimentación y que se muestran en las Tablas II y III proporcionaron los efectos de los aditivos al ser usados durante un determinado tiempo con la reproducibilidad deseada.

En las Tablas II y III y las obtenidas a partir de éstas IV y V se pueden hacer las siguientes observaciones:

1) Con la adición de cualquiera de los aditivos utilizados se observó una disminución en la concentración de monóxido de carbono.

2) Observando la disminución por efecto de la adición de aire secundario al tubo de escape se puede concluir en general que la concentración de contaminantes disminuye al introducir un exceso de aire (excepto en el caso del aditivo con cobre) ésta disminución observable puede deberse a un efecto de dilución más que a un efecto del aditivo. Así puede verse en las Tablas: IV y V que:

a) El porcentaje de disminución de óxidos de nitrógeno fué de un 32% con el aditivo con Boro y 25% para el aditivo con Fierro.

3) Analizando los resultados para cada uno de los aditivos se puede concluir:

a) El aditivo de Boro fué el único que redujo la emisión de óxidos de nitrógeno (hasta un 10.4% cuando se tenía una concentración de 30 mg./lt. de Boro, sin aire adicional - de 133.69 ppm. a 119.77 ppm.)

Comparando las emisiones de óxidos de nitrógeno para la gasolina sin aditivo con la gasolina conteniendo aditivo y con adición de aire secundario se tiene -

una disminución de 34% (de 133.69 ppm. a 88.06 ppm. de óxido de nitrógeno.

Con respecto a la concentración de monóxido de carbono se nota que no hay un cambio apreciable.

b) El aditivo de Fierro no redujo la emisión de óxidos de nitrógeno por el contrario tiene una tendencia a aumentarlos con la adición de la concentración del aditivo.

Para la concentración de monóxido de carbono se puede notar una tendencia a la disminución al aumentar la concentración del aditivo.

Con la concentración más alta que se usó se obtuvo un porcentaje de disminución de monóxido de carbono de 61.7% a 1500 rpm. (de 0.12% a 0.046% de monóxido de carbono).

c) El aditivo de Cobre es el que dió resultados más altos de concentración de óxidos de nitrógeno.

Con respecto a la concentración de monóxido de carbono se observó una disminución máxima de 46% a 1500 rpm. (de 0.13% a 0.07% de monóxido de carbono).

Puede notarse que los efectos del aire adicional son imperceptibles. Pudiendo concluir que éste aditivo no produce los resultados deseados.

4) Analizando las concentraciones de los aditivos por separado que nos dan un óptimo para la reducción de contaminantes se puede concluir que ésta se encuentra entre los 25 y 30 mg/lt. para los aditivos de Boro y Fierro, ya que en el caso del aditivo con Fierro a una concentración de 25 mg. de Fe/lt. presentó la menor tendencia a aumentar los óxidos de nitrógeno obteniéndose a la vez una disminución considerable en el % de CO y para el caso del aditivo con Boro de 30 mg. de Boro/lt. se presentó la disminución óptima de óxidos de nitrógeno y se redujo, aunque en muy pequeña cantidad, la concentración de monóxido de carbono (CO).

5) De los resultados obtenidos para una mezcla de 25 mg. de Fe/lt. de gasolina y 30 mg. de Boro/lt. de gasolina se observa:

a) La concentración de monóxido de carbono disminuyó en mayor cantidad que con los aditivos por separado. El porcentaje de disminución con respecto a la gasolina sin aditivo fué de 71% a 1500 rpm. con aire adicional (de 0.12% a 0.035% de CO) y 65.4% a 1500 rpm. sin aire adicional de 0.13% a 0.045% de CO).

b) Con respecto a la concentración de óxidos de nitrógeno se observó un aumento considerable pero entre los datos se tuvo una alta dispersión.

De la tercera parte se encontraron los resultados que se resumen en las Tablas VI y VII y de las obtenidas a partir de éstas, VIII y IX se puede concluir:

1) Puede observarse que la concentración de óxidos de nitrógeno aumentó en éste caso en una proporción mayor comparado con la segunda etapa debido probablemente a las diferentes condiciones de carburación.

2) Se siguió notando la considerable disminución - en el porcentaje de monóxido de carbono al usar el aditivo.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de las 3 etapas de experimentación, pueden ser resumidos de la siguiente forma:

1. No se notó un efecto instantáneo apreciable por el uso de la gasolina con aditivo sobre la concentración de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono.
2. Los aditivos usados en el combustible conservan durante mayor tiempo las buenas condiciones del motor.
3. Los efectos provocados por el uso continuo de un combustible con aditivo se deben a la modificación de la composición química de las incrustaciones dentro de la cámara de combustión y a lo largo del recorrido del gas hasta su salida a la atmósfera.
4. Los pequeños efectos notados por el uso de uno o más de los aditivos pueden también deberse a que éstos mejoran la combustión, disminuyendo la temperatura de flama, disminuyen los óxidos de nitrógeno, o aumentándola y se reducen hidrocarburos y monóxido de carbono e incrementan óxidos de nitrógeno.
5. Existen aditivos oxidantes eficaces, pero los -

- aditivos reductores son muy poco eficientes.
6. Los efectos que podrían considerarse notables surgen después de un período de uso relativamente largo del vehículo y además son cuantificables y benéficos en la oxidación.
 7. Se notó que la eficiencia de los aditivos generalmente aumentó al incrementar la concentración de ellos.
 8. Como el trabajo se hacía en un motor sin carga no se estudiaron los efectos de los aditivos - al variar las condiciones de manejo.
 9. Una de las ventajas de usar aditivos que en su composición incluyen uno o más metales de transición, como es el caso de fierro y cobre, es que al adherirse en los conductos de salida van a actuar como catalizadores y por ésto se colocó a manera de experimento tentativo un reactor relleno con un material que retuviera dichos resíduos y por lo tanto, a mayor tiempo que pase, mayor eficiencia de dicho reactor. En este experimento se notaron ciertas ventajas que no se pueden resumir a falta de datos estadísticos.
 10. La toxicidad de los resíduos originados por los aditivos se estudió con anterioridad y ésta es - mínima.

11. Cuando se usan los aditivos de cobre como en el presente trabajo, se debe de tomar en cuenta la mayor o menor basicidad del combustible ya que el tipo de acomplejante del acetil acetato de cobre, que es una amina, no deberá ser ácido.
12. En el caso de los aditivos de cobre se nota que se ven afectados por ciertas reacciones con el azufre orgánico del combustible, que producen precipitados que interfieren con el buen funcionamiento del carburador, aunque dependen del tipo de compuesto que se use para formar el complejo (tipo de amina).

CONCLUSIONES

Hay aditivos usados en la gasolina que sirve como combustible para motores de combustión interna que se usan para muy diversas finalidades, pero hasta ahora existen en la literatura muy pocos trabajos sobre el uso de aditivos para disminuir la concentración de gases nocivos en las emisiones automotrices, y mucho menos sobre los posibles mecanismos mediante los cuales se produzcan dichos efectos, de tal manera que no se puede visualizar el comportamiento de algún compuesto o mezcla de ellos cuando se usan para tal fin. El único camino a seguir para determinar la efectividad o ineffectividad de un posible aditivo anticontaminante es la experimentación.

Sobre los aditivos usados en el presente trabajo se puede concluir que hay efectos considerables que se producen generalmente por el uso continuo de estos aditivos sobre la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono, pero también oxidación que promueve la formación de óxidos de nitrógeno.

Las pequeñas disminuciones en la concentración de óxidos de nitrógeno observadas no son suficientes para mejorar significativamente la calidad del aire dentro

de las ciudades por este contaminante, en donde la atmósfera está siendo seriamente dañada por las emisiones automotrices y hasta la fecha los óxidos de nitrógeno quedan como problema a resolver.

Los aditivos estudiados no requieren de ninguna clase de modificaciones a la gasolina comercial y únicamente se disuelven en ella. Durante la experimentación no se notaron efectos negativos en el funcionamiento mecánico del motor debido al uso de los aditivos.

B I B L I O G R A F I A

1. - Fatterson and Henein. Emissions from Combustion Engines. Ann Arbor Science Publishers Inc. 1973
2. - Ayres, R. V. And Mckenna, R. Alternatives to the Internal Combustion Engines. Resources for the future by the John Hopkins Univ. Press. 1972
3. - M. Y. Nuttonson. AICE Survey of URSS Air Pollution Literature, Vol. X U.S. Department of Commerce, Spring Maryland. 1971. p. 2-8.
4. - Revel Shinnar. Science, 24 March 1972 p. 1357-60
5. - La Pointe. Automotive Eng. 81 (11) 46-50 (1973)
6. - Veenemana, C. J., Automobiël Motoren Ingenieur, 82 (23) : 51-60 (June 5, 1970).
7. - Meacham, G. B. Kirby. Society Automotive Engineers, Inc. New York. L. 6 P., 1970
8. - Zlotin, G. N. and V. A. Tredlin. Automob. Prom. No. 11, 4-5, 1970
9. - Galtser, George M. SAE. Australasia, 30 (4), 128-135-1970
10. - A. E. Felt and S. R. Krause. SAE paper 710831
- 11.- T. W. Keranen and H. P. Wetheimer. SAE paper 730004
12. - Mayers and Uyehara. U. S. Pat. 3507261 (1970)
13. - Walker. U. S. Pat. 3507260 (1970)
14. - Daigh U. S. Pat. 3513816 (1970)
15. - Kato. M. Jo., M. Yoshida and T. Tsuchida. The Society
16. - S. R. Davis, N. A. Heneim and R. R Lundstrom. SAE paper 710824
17. - Ref. 3, pag. 61-64

- 18.- D. J. Patterson, R. H. Kadec. Automotive Eng. 80 (2) : 26-29, Febrero 1972.
- 19.- F. G. Dwyers. Catálisis Reviews 6 (2) : 261-291 (1972)
- 20.- Aoyama, Hyogoro, Seiichi Nakamura and Naomi Yama ki. Kogai to Taisaku (J. Pollution Control)
- 21.- Carwin, Leo. Hydrocarbon Process, Vol. 67: 141- - 144, May 1971
- 22.- Mc. Jones, R. W. and R. V. Corbeil. SAE, J. 78 - (6): 30-34, June 1970
- 23.- Kruegel, M. and H. Weber VDI (Ver Deut, Ingr.) - Ber. No. 149: 85-93, 1970
- 24.- F. A. Jenning and W. R. Studhalter. SAE apper -- 73804
- 25.- G. D. Ebersole, Phillips Petroleum Co. and F. S.- Manning, The University of Tulsa. SAE paper 720692
- 26.- J. S. Ninomiya, A. Gelovoy. Aplied Research Lab.- for Motor Co. SAE paper 690504
- 27.- Banks, R. L. T. Hutson, Jr. and R. S. Logan. Am.- Petrol. Inst., Sect. III, Vol. 50 : 49-62, 1972
- 28.- Dishart, K. T. Div. of Refining Proc. Am Petrol - Inst. Sect. III, Vol. 50: 514-543, 1970
- 29.- Ninomiya, J. S. and B. Biggers. J. Air Pollution- Control Assoc. 20 (9) : 609-611, Sept. 1970
- 30.- Hyman, M. H. Timetable for Lead Environment, 13 - (5) : 14-23, June 1971
- 31.- C. O. Tongberg, N. V. Hakala, L. E. Moody and J.- B. Patberg. The Petroleum Times. p. 287-294
- 32.- R. M. Campau. Automotive Engineering Congress. p. 11-15, January 1971
- 33.- Sturgis, B. M., SAE Transactions, 63, 253 (1955)

- 34.- D. G. Levine, E. J. Longosz. Automotive Eng. 80 -
(11): 17-23, Nov. 1972
- 35.- H. E. Leikkanen and E. W. Beckman. SAE paper --
710843
- 36.- Gartenman, E. Bull. Eidenoesess Gesun Dheitsamtes,-
Beilage B. No. 3, 105-144, March 1971
- 37.- W. Uhlmann, R. Gelius, D. ChristaKudis, R.
Sperling, Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden.
17 (L): 15-18 (Ger), 1968
- 38.- E. J. Foster, G. H. Unselman and L. E. Stinson --
Automotive Eng. 80 (10) Octubre 1972
- 39.- F. J. Hughes and G. H. Meguerian, Proc. Am. Pet.-
Inst. 42 (3): 588 (1962)
- 40.- Shell Oil Co. Bulletin, "Phosphorus Additives for
Ignition Control in Modern Gasoline Engines" p.22
- 41.- H. D. Burnham, A. C. S. Div. of Pet. Chem. Preprints
365, 39 (1955)
- 42.- Du Pont Petroleum Lab. Technical Memorandum Auto-
8012 (1968)
- 43.- Du Pont Road Octane Survey, Report No. 1-72,
Winter, 1971-72
- 44.- G. Egloff, et al, National Petroleum News, 21 --
(49):40 (1929)
- 45.- K. U. Ingold, Chem. Rev., 61, 563 (1961)
- 46.- T. W. Campbell and G. M. Coppinger, J. Am. Chem.-
Soc., 74, 1469
- 47.- W. E. Bettoney, J. G. Burt and H. J. Scheule, --
Paper No. 22, Section VI, Sixth World Petroleum -
Congress, June 1963
- 48.- J. R. Lodwick, J. Inst. Pet., 50, No. 491, 297 --
)1964)
- 49.- E. D. Fliess y R. A. Telles. Temas de Contamina--
ción Atmosférica. Univ. de Buenos Aires 1971

- 50.- Ref. 59 pg. 29
- 51.- R. C. Gunther. Lubrication. Chilton Book Co. 1971
- 52.- Ref. 49 pg. 29
- 53.- L. W. Mixon, A. I. Rozmanith, W. T. Wotring. Auto
motive Engineering Congress. p. 1-10: January 1971
- 54.- Cherbuliez, Leber and Ulrich Helv. Chim Acta 36 -
(116): 910-918 (1953)
- 55.- Leo H. Thomas, J. Chem. Soc., 820-824 (1960)
- 56.- A. G. Medina López, Esteres del Acido Bórico.
Tesis Profesional. VIA pag. 13-15, 1973
- 57.- S. M. Darlingand, P. S. Fay. USA Pat. 2741548, --
Abril 10, 1956.
- 58.- P. S. Fay, Lyndhurst and Lorraine USA Pat.2767069,
Oct. 16, 1956
- 59.- I. L. Franklin, R. K. Smith, USA Pat. 2721121 --
Oct. 18, 1955
- 60.- Chien-Well Liao, Beach wood, Donald D. E. USA --
pat. 3011880, Dic. 5, 1961
- 61.- D. D. Emrick, S. Heights, USA pat. No. 3009791, -
Nov. 21, 1961.
- 62.- J. D. Bartleson, M. Franklin. USA Pat. No.2929695,
Mar. 22, 1960
- 63.- Ref. 56 pg. 35-38
- 64.- Ferroceno Market Development Report 2021.
Arapahoe Chemicals
- 65.- A. Rodríguez Islas. Antidetonantes en Motores de-
Combustión Interna. Tesis Profesional UNAM pg.37-
38 1971
- 66.- T. J. Kealy and P. L. Payson. Nature. 168,1039 --
(1951)

- 67.- Kirk and Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química p. 564-565 (1962)
- 68.- Charles J. Pedersen, Salem N. J. Liquid Hydrocarbon Fuels USA pat. 3341311, Sept. 12, 1967
- 69.- Ref. 64 pag. 12
- 70.- R. Linn Belford, M. Calvin and G. Belford. J. Chemical Physics. 26 (5): 1165-1168 (1957)
- 71.- A. Vogel. Practical Organic Chemistry. Ed. Longmans Green and Co. Ltd. pg. 352, 1956
- 72.- Comunicación Personal. Quim. A. G. Medina López.
- 73.- H. Steindberg and R. L. Hunter. Ind. and Engineering Chem. 49 (2) 174-180 (1957
- 74.- D. M. Adams and J. B. Raynor. Advanced Practical Inorganic Chemistry Ed. John Wiley & Sons, Ltd. pg. 106, 1965
- 75.- L. Alhot, M. Anclair and R. Gay. Esso Research and Engineering Co. Fr. pat. 144062 (Cl.C 102) July 1, 1968
- 76.- Comunicación Personal Ing. Quim. L. E. Miramontes Cárdenas y Quim. A. G. Medina López
- 77.- B. E. Saltzman. Analytical Chemistry, 26 (12):- 1949-1955 (1954).