



ADDITIF ANTIDETONANT A BASE DE FER POUR L'ESSENCE AUTO♦

Roxana Badulescu*, Dorin Bombos, Steliana Cristea, Ion Bolocan

Université Pétrole-Gas Ploiesti, Bvd. Bucuresti no. 39, Ploiesti, Roumanie

*Correspondance: Tel. 0040244573171, E-mail : broxana@upg-ploiesti.ro

Abstract: In this work iron compounds are tested as new antiknock agents for gasoline. The synthesis and characterization of iron compounds are described. The acetylferrocene was obtained by Friedel-Crafts acylation of ferrocene. Infrared and ultraviolet spectroscopy were used to characterize the acylation products. The ferrocene derivative added to unleaded gasoline raises the research octane number with two units.

Keywords: *antiknock agent, ferrocene, octane number, FTIR, UV-spectroscopy*

INTRODUCTION

Depuis le début du processus d'élimination du plomb tétraéthyle, au cours des années 1970, la recherche des additifs a permis l'augmentation de l'indice d'octane des carburants et d'assurer une combustion propre et continue sans dommage pour les moteurs [1-3]. Maintenant, l'utilisation du plomb tétraéthyle comme additif antidétonant est interdit à cause de son impact négatif sur la santé humaine et sur la biosphère. Pour augmenter l'indice d'octane de l'essence sans plomb, on utilise le MMT (méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyl). Le MMT a fait l'objet d'examens de

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

la part des organismes de protection de l'environnement. Dans un moteur à combustion interne, le MMT brûle en formant divers composés de carbone et des composés de manganèse. Certains de ces composés se sont avérés neurotoxiques à haute concentration, particulièrement s'ils sont inhalés [4]. Dans ces conditions, la recherche doit conduire à l'obtention de nouveaux additifs antidétonants moins toxiques.

L'objectif de travail est la synthèse d'un composé organométallique à base de fer en vue d'un nouvel additif dans les essences sans plomb. Selon les composés à base de fer, le fer pentacarbonyle, le fer acétylacétonate, le ferrocène et l'alkylferrocène présentent des caractéristiques antidétonantes [5-6]. Le travail a mis l'accent sur la synthèse et la caractérisation des produits obtenus par l'acylation du ferrocène.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Synthèse des composés à base de fer

L'acylation du ferrocène en présence d'acide phosphorique [7]

Dans un tricol prévu avec mélangeur, entonnoir et réfrigérant, 1,5 g (8 mmoles) ferrocène est dissout dans 5 mL (52 mmoles) d'anhydride acétique. 1 mL d'acide phosphorique 85% est ajouté goutte par goutte. Dans un bain d'eau, on chauffe le ballon à 80 °C pendant 10 minutes. Progressivement, le mélange orange change de couleur en vert-brun. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé pour mélangeage, dans un bêcher contenant 20 g de glace et ensuite le carbonate acide de sodium est ajouté tandis que le dioxyde de carbone n'est pas dégagé. Le produit de réaction est refroidi à 0 °C pour 30 minutes. Il est filtré, lavé avec de l'eau, séché et pesé pour évaluer le rendement. À la fin de la réaction le rendement est de 76%.

L'acylation du ferrocène en présence de chlorure d'aluminium [8-10]

Dans un ballon prévu avec mélangeur et réfrigérant, on introduit 5,75 g (43 mmoles) chlorure d'aluminium, 2,92 g (15 mmoles) ferrocène et 35 mL de solvant. Comme solvant on utilise chlorobenzène, le tétrachlorure de carbone ou l'isooctane. Le mélange réactionnel a été refroidi à 0 °C et 3,2 mL (30 mmoles) d'anhydride acétique sont ajoutés en cinq minutes. Le mélange a été laissé réagir 30 minutes toujours à 0 °C, et puis 12 heures à la température ambiante. La couleur du mélange devient brune-verte. Dans un bain d'eau, on chauffe le ballon à 40-50 °C pour 1 heure. Après refroidissement à 0 °C, on ajoute 200 mL de l'eau. Dans un bêcher, la partie organique est retenue. Dans la partie aqueuse, l'acetylferrocène est extrait avec du chloroforme. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le rendement est de 72%.

Synthèse de 2-éthyl-hexanoate de fer [7]

46,5 g (0,38 moles) d'acide 2-éthyl-hexanoïque et 39 mL NaOH 34% sont introduits dans un ballon avec mélangeur et entonnoir prévus. Après l'homogénéisation, on chauffe la masse de réaction à 60-70 °C et on ajoute 156,6 g de solvant Shellsol A150. 23 g de fer (III) chlorure sont dissous dans 40 mL d'eau. Cette solution est ajoutée dans le

ballon et ensuite on chauffe le ballon à 80 °C pour 1 heure. La suspension refroidie est retenue dans l'entonnoir. La partie organique est lavée avec 30-40 mL de l'eau distillée, pour trois fois, jusqu'à un pH = 6,5. La solution contient 25% de 2-ethyl-hexanoate de fer. Le rendement de la synthèse est de 50%.

Méthodes d'analyse

L'analyse de l'additif synthétisé a été faite à l'aide de la spectroscopie ultraviolet (UV) et infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Nicolet Avatar 360 utilisant la technique ATR (réflexion totale atténuée). Pour chaque mesure on dépose sur la fenêtre spectrale de ZnSe, une goutte de la solution dans le chloroforme du produit. La solution déposée est laissée quelques minutes dans le four pour sécher et ensuite elle est introduite dans l'appareil.

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco 550V, double-faisceau, en utilisant comme solvant chloroforme ou le toluène.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope Boetius et ils ne sont pas corrigés. L'indices d'octane recherchés ont été déterminés à l'aide d'un moteur spécial.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'acetylferrocène a été obtenu par l'acylation Friedel-Crafts du ferrocène avec d'anhydride acétique. L'étude a examiné différents critères de synthèse comme l'influence du catalyseur, du solvant, le temps et la température de réaction. Le produit de réaction contient aussi du ferrocène qui n'a pas réagit. Le rendement de la synthèse est plus élevé quand l'acide phosphorique est utilisé comme catalyseur.

Dans le tableau 1 on été comparés le rendement et le point de fusion des produits obtenus par l'acylation du ferrocène a différents rapports molaires de réactifs. Le rendement en acetylferrocène est plus élevé pour les rapports molaires anhydride acétique/ ferrocène 2:1 et chlorure d'aluminium/ferrocène 2,5:1.

Tableau 1. *Optimisation de l'acylation du ferrocène*

Rapport molaire		Rendement, %	Point de fusion, °C
anhydride acétique/ ferrocène	chlorure d'aluminium/ ferrocène		
2/1	2,5/1	72	86-88
2/1	3,5/1	53	89-93
1,5/1	2,5/1	44	90-94
3/1	3/1	40	86-90

Pour illustrer les performances des catalyseurs, on présente sur la figure 1 les spectres infrarouges des produits. La bande située à 1700 cm⁻¹, a été attribuée à la vibration d'élongation C=O de l'acetylferrocène [8]. Les spectres FTIR permettent d'apprécier l'évolution de l'acylation du ferrocène.

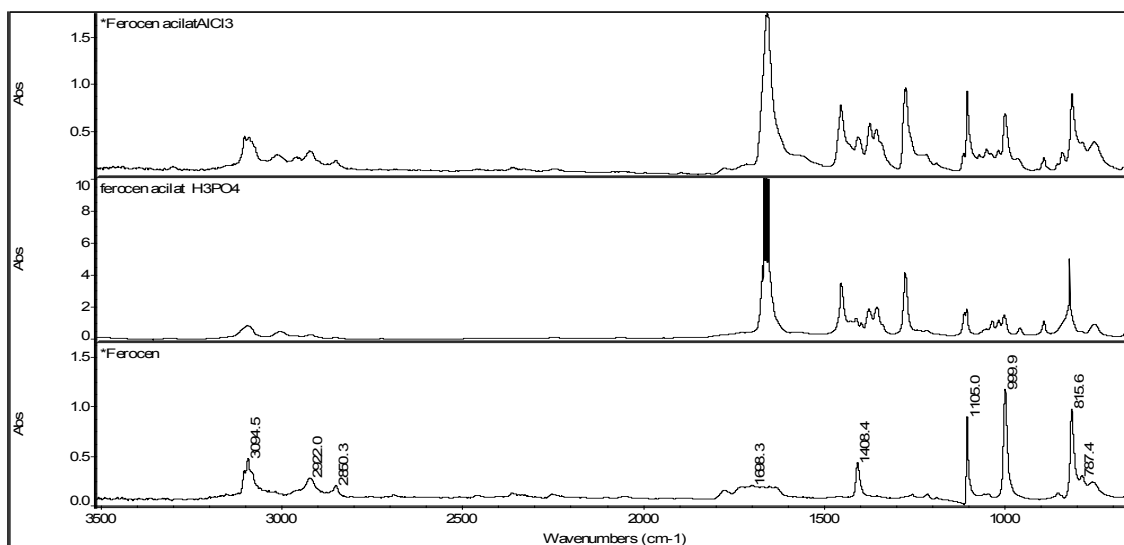


Figure 1. Spectres FTIR de ferrocène et acetylferrocène obtenu en présence de chlorure d'aluminium et d'acide phosphorique

On été tracés les spectres d'absorption pour le ferrocène et l'acetylferrocène (figure 2). Le ferrocène possède un maximum d'absorption au voisinage de 242 nm et un coefficient d'extinction déterminé dans le chloroforme (ϵ) de 13000 L/(mol·cm). L'acetylferrocène possède deux bandes d'absorption à 242 nm (6500) et 335 nm (1500). La méthode de dosage de l'acetylferrocène en toluène est applicable pour une concentration massique inférieure à 0,1 g/L. La loi de Lambert – Beer est vérifiée pour le domaine de concentration 0,04-0,12 g/L (figure 3).

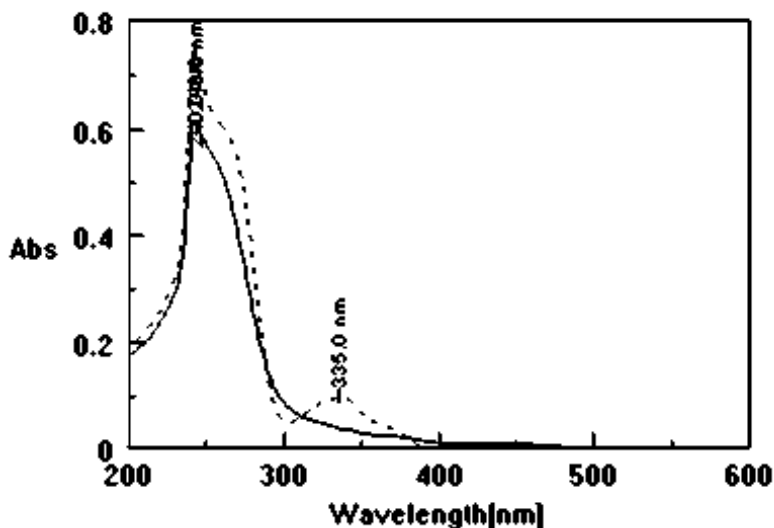


Figure 2. Spectres d'absorption de l'acetylferrocène (- -) et ferrocène (-) en chloroforme

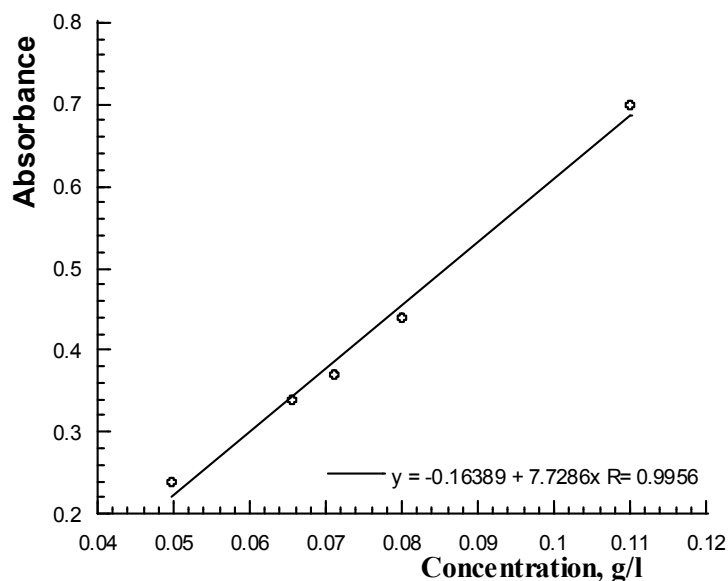


Figure 3. Courbe d'étalonnage de l'acetylferrocene

L'additif antidétonant ainsi préparé a été ajouté à l'essence auto. L'indice d'octane de l'essence sans plomb additionnée d'acetylferrocène a été déterminé. L'étude a établi la concentration optimale de l'additif dans l'essence sans plomb. Par exemple, l'introduction de 7 ppm d'acetylferrocène dans l'essence non-additionnée provoque une augmentation importante des indices d'octane recherche de 93,6 à 95,7. L'augmentation de l'indice d'octane est ressemblant au ferrocène. En revanche, le 2-ethyl-hexanoate de fer n'a pas présenté d'effet antidétonant.

CONCLUSIONS

L'étude a investigué les voies de synthèse de l'acetylferrocène. Différents critères de synthèse de l'acetylferrocène ont été examinés, comme l'influence du catalyseur, le temps et la température de réaction. Parmi les catalyseurs utilisés, l'acide phosphorique a fourni les meilleurs rendements. La formation de l'acetylferrocène a été vérifiée à l'aide du spectre infrarouge (bande à 1700 cm^{-1}) et du spectre d'absorption (bande à 335 nm). L'étude a établi la concentration optimale de l'additif dans l'essence sans plomb. L'introduction de 7 ppm de l'acetylferrocène dans l'essence non-additionnée provoque une augmentation importante des indices d'octane de 93,6 à 95,7.

REFERENCES

1. Vandecasteele, J-P., Monot, F., Ballerini, D., La microbiologie des produits pétroliers et ses applications, *L'Actualité Chimique*, **2002**, 8-9, 58-62.

2. <http://www.cvma.ca/fra/enjeux/carburants.asp> American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Documentation of the TVLs and BEIs with other worldwide occupational exposure values, Cincinnati OH, CD-ROM, **2005**.
3. <http://www.unece.org/> Rapport du groupe de travail de la pollution et de l'énergie, France 43 ed., 15-18.01.**2002**.
4. Pfeifer, G.D., Roper, J.M., Dorman, D., Lynam, D.R.: Health and environmental testing of manganese exhaust products from use of MMT in gasoline, *Science of the Total Environment*, **2004**, **334-335**, 397-408
5. Herrman, W.A.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., **2002**, **1**, 586-590, cf. *Chemical Abstracts*, **137**(22), **2002**, 327123
6. Emel'yanov, U.E., Simonenko, L.S., Skvortsov, U.N.: *Neftepererabotka Neftekhimiya*, **2001**, **12**, 8-13 cf. *Chemical Abstracts*, **2002**, **137**(16), 234884
7. Furniss, B., Hannaford, A.J., Smith, P., Tatchell, A.: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall, **1998**, 1014
8. Kovac, V., Ropic, V., Susnik, I., Suprina, M.: Ferrocene Compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1997**, **530**, 149-158
9. Balavoine, G.G.A., Daran, J-C., Iftime, G., Manoury, E., Moreau-Bossuet, C.: Selective Synthesis of Ferrocenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, **567**, 191-198
10. Grossel, M.C, Hamilton, D.G., Vine, T.A.: Acylation of Alkyl Ferrocenecarboxylates, *Tetrahedron Letters*, **1997**, **38**(26), 4639-4642