



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

DIVISIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

INSTITUTO DE CIENCIAS EXACTAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL EFECTO DETERGENTE- DISPERSANTE EN GASOLINA OXIGENADA DE α -POLIALQUENILSUCCINIMIDAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(OPCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA)

P R E S E N T A :

Q.F.B. LAURA OLIVIA ALEMÁN VÁZQUEZ

PACHUCA, HIDALGO



MAYO DE 1999

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Química Orgánica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. J. Roberto Villagómez Ibarra, con una beca crédito otorgada por el Instituto Mexicano del Petróleo y otra otorgada por la Fundación Teléfonos de México.

Parte de este trabajo se presentó en el PRIMER FORO INTERNO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIAS QUÍMICAS, celebrado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, el 4 de Junio de 1998. También en el ENCUENTRO ENTRE INVESTIGADORES EN QUÍMICA, celebrado en la misma Universidad los días 3 y 4 de Noviembre de 1998, por la Academia Mexicana de Ciencias.

Esta Tesis la dedico con todo mi amor a mis hijos Mely y Beto.

A mi esposo Roberto quien tanto me apoyó con su amor, dedicación, paciencia y comprensión.

A la memoria de mi inolvidable padre.

Con mucho cariño a mi mamá Mela, a mis hermanos: Sonia, Luis Alonso, Héctor Manuel y Ofelia, también a mis cuñados y sobrinos.

Agradezco al comité tutorial integrado por: Dra. Ma. del Carmen Gutiérrez Alonso, Dr. A. Rafael Tapia Benavides, Dr. Carlos M. Cerda García Rojas y Dr. J. Roberto Villagómez Ibarra. Así mismo, al Dr. Martín Torres Valencia, miembro del jurado, por sus consejos y enorme ayuda para hacer de esta tesis un buen trabajo, por su tiempo y dedicación muchas gracias.

Agradezco al Dr. Pedro Joseph-Nathan la determinación de los espectros de RMN de ^1H ^{13}C .

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo y a la Fundación TELMEX el apoyo económico que me brindaron durante mis estudios de maestría.

Al Ing. J. Huascar Angulo G., Gerente de Productos Químicos del Instituto Mexicano del Petróleo y al Ing. Arquimedez Estrada, Jefe de la División de Productos Químicos por las facilidades que me dieron para estudiar mi maestría.

Al Ing. David Aguirre Carbajal, asesor por parte del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo y comprensión.

A Víctor Hugo Almanza, Agustín Ramírez y especialmente al Ing. Agustín Hernández Muñoz, quienes fueron la parte más importante en la realización de las evaluaciones para que este trabajo llegara a feliz término. No tengo palabras para expresar mi más sincero agradecimiento por su gran ayuda, cariño, comprensión y sobre todo por su amistad sincera.

Con cariño a la Q. Araceli Sierra Zenteno, mi compañera y amiga, quien tanto me ayudó incondicionalmente.

No podría finalizar esta página sin mencionar a mi querida amiga y maestra de inglés Zamira López. Gracias por tu enorme ayuda, pero sobre todo gracias por ser mi amiga.

ÍNDICE

1.- Introducción	Página 1
1.1.- Aditivos para el control de depósitos.	10
2.- Antecedentes	15
3.- Objetivos	30
4.- Resultados y Discusión	32
4.1.- Caracterización de los productos	34
4.1.1.- Determinación de pesos moleculares	34
a) Cromatografía por permeabilidad de gel (C.P.G)	34
b) Presión osmótica	38
4.1.2.- Análisis termogravimétrico	41
4.1.3.- Espectroscopia Infrarroja	51
4.1.4.-RMN de ¹Hy ¹³C	54
4.1.5.- Cromatografía de líquidos	55
4.1.6.- Cromatografía de gases	56

4.2.-	Formulación	56
4.2.1.-	Preparación de las formulaciones	57
4.2.2.-	Procedimiento de elaboración	57
4.2.3.-	Dosificación de los aditivos a evaluar	58
4.3.-	Evaluación	61
4.3.1.-	Sistema Inductor de Depósitos (ISD)	61
4.3.2.-	Prueba de reducción de depósitos en válvula de admisión (IVD)	65
5.-	Conclusiones	70
6.-	Parte experimental	72
6.1.-	Método general para la preparación de anhídrido alquenilsuccínico	73
6.2.-	Método general para la preparación de alquenilsuccinimidias	73
6.3.-	Evaluación de alquenilsuccinimidias como agentes detergente-dispersantes en gasolina.	74
7.-	Anexos	76
8.-	Referencias	89

1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo¹ es el producto de descomposición de plantas y animales, también uno de los combustibles fósiles acumulados durante milenios en la tierra y la fuente principal de aléanos. Las dos grandes aplicaciones de las sustancias derivadas del petróleo son: a) como combustibles, abasteciendo de energía a un gran número de motores y sistemas generadores de calor, aplicación preocupante debido a la gran velocidad con que se están consumiendo y b) como materias primas o elementos constructivos a partir de los cuales se preparan una gran variedad de sustancias orgánicas.

El petróleo esta compuesto por varias fracciones (Tabla 1), las cuales se separan por destilación en base a la diferencia de sus puntos de ebullición y peso molecular. Cabe resaltar que cada fracción es una mezcla compleja de hidrocarburos, entre los que se tienen compuestos de la misma fórmula molecular o isómera. El petróleo crudo es una mezcla de compuestos, principalmente hidrocarburos de cadena recta de hasta 30 átomos de carbono, habiendo también ciclo alcanos conocidos en la industria petrolera como naftenos.

El uso de cada fracción del petróleo¹ depende principalmente de su volatilidad ó viscosidad. La fracción más volátil que contiene aléanos de 1-10 átomos de carbono se

utiliza como combustible (gas natural, gasolina). La fracción de aceite lubricante contiene gran cantidad de alcanos de cadena larga (C_{20} - C_{34}), con puntos de fusión altos. El asfalto se utiliza como impermeabilizante de techos y en la pavimentación de carreteras. El coque obtenido del crudo de base parafínica se compone de hidrocarburos complejos de elevada proporción de carbono e hidrógeno; se usa como combustible o en la manufactura de electrodos de carbono para la industria electroquímica. El éter de petróleo y la ligroína son solventes útiles para muchos materiales orgánicos de baja polaridad.

Tabla 1. Constituyentes del Petróleo¹.

Fracción	Temperatura de destilación, °C	Número de carbonos
Gas	<20°C	C_1 C_4
Éter de Petróleo	20-60	C_5 - C_6
Ligroína (nafta ligera)	60-100	C_6 - C_7
Gasolina Natural	40-205	C_5 - C_{10} y ciclo alcanos
Keroseno	175-325	C_{12} - C_{18} , aromáticos
Gasóleo	>275	C_{12} y superiores
Aceite lubricante	Líquidos no volátiles	cadena largas unidas a ciclos
Asfalto o coque de Petróleo	Sólidos no volátiles	Policiclos

El proceso de transformación del petróleo extraído de forma natural (crudo), llamado *refinado*², es una operación compleja que comienza con la separación de este en varias fracciones por destilación fraccionada. El material a destilar se coloca en un recipiente

apropiado y se aumenta gradualmente la temperatura. Destilan primero los constituyentes de menor punto de ebullición, seguidos de los materiales que hierven progresivamente a temperatura más alta. Una de estas fracciones es la *gasolina*¹, la cual se obtiene en un rango de temperatura que va de 40 a 205 °C y contiene hidrocarburos de 5 a 12 átomos de carbono. La gasolina es el producto principal de las refinerías mexicanas y representa actualmente el 32% de la producción de éstas. Esta cantidad, transformada en volumen, equivale aproximadamente a 16 millones de litros por día³.

La gasolina es el combustible principal de los motores de combustión interna y los hidrocarburos que la componen son líquidos fluidos y volátiles. Su volatilidad es crucial para su empleo, porque el inyector de gasolina del motor atomiza una corriente de esta en el sistema de admisión al pasar hacia los cilindros del motor. Si la gasolina no se evaporara fácilmente, llegaría al cilindro en forma de gotas de rocío, las cuales no pueden quemarse con tanta eficiencia como en forma de gas, durante la combustión, del motor escapará humo, y el rendimiento en kilometraje será bajo. Es bien conocido en la industria del petróleo que cuanto más ramificado es un alcano mayor compresión resistirá sin inflamarse espontáneamente (sin detonar). Permitirá, por tanto, utilizar un pistón con mayor relación de compresión o sea más eficaz, para el funcionamiento del motor. La industria del petróleo compara el comportamiento de una gasolina con el del

n-heptano (1) al que se le asigna arbitrariamente un *índice de octano* de cero y con el 2,2,4-trimetilpentano (2) (Esquema 1) al que se le da un índice de octano de 100²



Esquema 1

Desde hace tiempo, se ha venido haciendo investigación enfocada a la preparación de gasolinas de más calidad, eliminando la autoignición de la gasolina al aumentar el índice de octano con compuestos oxigenados como el MTBE, con esto se elimina la emisión de gases tóxicos ocasionados por el uso de metales como plomo, que permitan obtener un mejor rendimiento en kilometraje, una menor contaminación y una vida más larga de los motores. En este sentido, en 1940 apareció en el mercado la primera gasolina formulada por Petróleos Mexicanos (PEMEX), a la que se denominó *mexolina* (Tabla 2), con un mínimo de 70 octanos RON (Research Octan Number) y 3 ml/gal de tetraetilo de plomo (TEP) de fórmula (C₂H₅)₄ Pb, el cual probablemente funciona produciendo partículas minúsculas de óxidos de plomo, sobre cuyas superficies se interrumpen ciertas cadenas de reacción.¹

Fue hasta 1973 cuando se mantuvieron en el mercado mexicano 4 tipos de gasolina con plomo con diferentes opciones de octano RON, que permitían satisfacer ampliamente los requerimientos del parque vehicular, las cuales se muestran a continuación:

Tabla 2 Gasolinas comerciales que contenían plomo

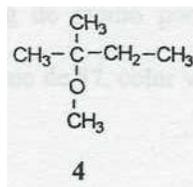
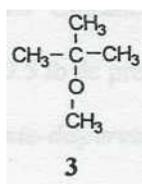
GASOLINA	OCTANOS
MEXOLINA	70
SUPERMEXOLINA	80
GASOLMEX	90
PEMEX 100	100

De acuerdo a los estudios del mercado llevados a cabo en el mismo año se definió que el promedio de octano RON requerido era del orden de 85. Fue así como se retiró del mercado la SUPERMEXOLINA un año después y la MEXOLINA en 1976, desarrollándose dos nuevas gasolinas: la NOVA con 81 octanos RON y 3.5 ml/gal de TEP y la EXTRA con 92 octanos RON y 0.1 ml/gal de TEP máximo.

En 1990 se distribuyeron gasolinas oxigenadas con metilterbutiléter (MTBE) (3) (Esquema 2), el cual por su naturaleza química muy ramificada cambia la composición de los hidrocarburos de la gasolina, soportando mejor la compresión sin inflamarse espontáneamente, mejorando la combustión en los automotores al eliminar la tendencia a la autoignición, disminuyendo así el consumo del combustible. Con esta acción se logró disminuir la emisión de hidrocarburos y de monóxido de carbono, lo que significó dejar

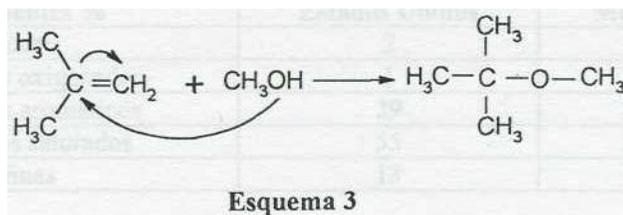
de enviar a la atmósfera 470,000 toneladas/año de gases contaminantes en el área metropolitana de la ciudad de México³.

El metilterbutiléter (MTBE) (3) y el teramilmetiléter (TAME) (4) (Esquema 2) son compuestos oxigenados sustitutos del TEP que se mezclan con las gasolinas² para mejorar la tendencia a la autoignición relativa de un combustible (índice de octano), reducir su presión de vapor y emisión de gases contaminantes generados por un motor de combustión interna⁴.



Esquema 2

El metilterbutiléter (3) se obtiene a partir de un proceso de reacción catalítica entre el isobutileno y el metanol (Esquema 3) utilizando un catalizador tipo resina de intercambio iónico con una pureza del 98.5%. El isobutileno se encuentra en la fracción de butano-butileno producido en las unidades catalíticas del cracking del petróleo FCC (Fluidized Catalitic Cracking)⁴.



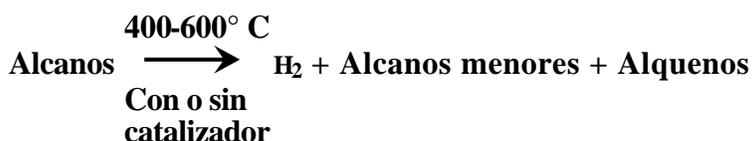
En septiembre de 1990, Petróleos Mexicanos (PEMEX) puso a disposición del público una gasolina sin plomo denominada **MAGNA SIN**, destinada principalmente, aunque no en forma exclusiva, para vehículos modelo 1991 equipados con un convertidor catalítico, dispositivo que se utiliza para limpiar las emisiones de los escapes, ya sea por oxidación catalítica de hidrocarburos y monóxido de carbono, o por degradación de óxidos de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno¹, con el que se disminuyó considerablemente la emisión a la atmósfera de gases tóxicos como monóxido de carbono e hidrocarburos. Esta gasolina es equivalente en calidad a la que se distribuye en Estados Unidos con el nombre "Regular Unleaded" de 87 octanos, con 0.01 g de plomo por galón como máximo, 7.0 a 9.5 Ib de presión de vapor, un índice de octano de 87, color verde y con un aditivo *detergente-dispersante*.

La gasolina debe tener una cantidad exacta de componentes hidrocarbonados para que funcione adecuadamente como combustible. En la Tabla 3 se muestra la composición de una gasolina mexicana y una gasolina similar usada en Estados Unidos.

Tabla 3. Comparación entre la composición de la gasolina Mexicana comercial y una gasolina de Estados Unidos³.

Componentes %	Estados Unidos	México
Benceno	2	1
Compuestos oxigenados	1	10
Compuestos aromáticos	29	20
Compuestos saturados	55	56
Olefinas	13	13

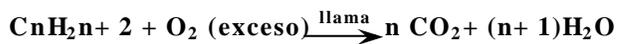
Los alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos, excepto el benceno el cual por su toxicidad está muy limitado, por lo que no se incluye en los compuestos aromáticos según la norma oficial 086 de combustibles del petróleo, tienen excelentes propiedades para evitar la autoignición y se producen a partir de hidrocarburos del petróleo por medio del cracking catalítico y la reformación catalítica (esquema 4), por lo que no se pueden eliminar de las gasolinas, aunque las olefinas son las responsables de promover la formación de depósitos en un motor de combustión interna a gasolina.



Esquema 4. Pirolisis o cracking de alcanos

Un motor de combustión interna (Figura 1) es una máquina en la que se lleva a cabo la combustión de hidrocarburos generando calor que es convertido a trabajo mecánico, repitiéndose este proceso cada vez que se prende el motor. La reacción de los hidrocarburos (Esquema 5) con el oxígeno para formar CO₂, H₂O y, lo más importante, produce calor, que es convertido a trabajo mecánico es la reacción principal que se desarrolla en un motor de combustión interna. El mecanismo de esta reacción es muy complejo y aún no se conoce bien. Se considera que ocurre por una reacción en cadena

por radicales libres es un proceso extremadamente exotérmico y, sin embargo, para su iniciación se requiere de una temperatura muy elevada, como la de una llama.



? H= calor de combustión

Esquema 5

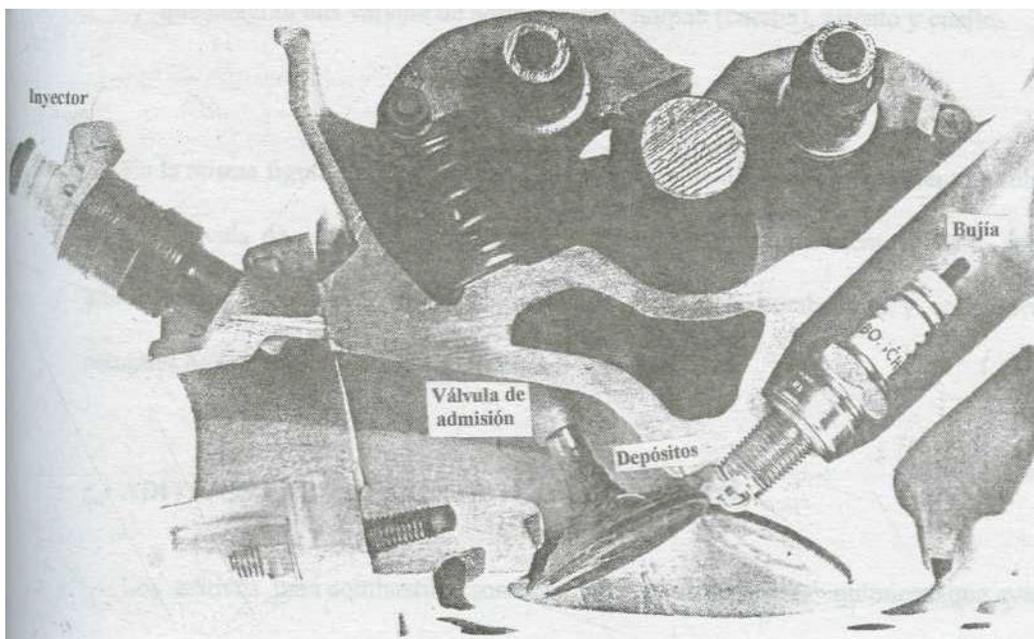


Figura 1. Corte de un motor de combustión interna

En la Figura 1 se pueden distinguir principalmente tres elementos:

1.- inyector. Es un dispositivo que proporciona la cantidad de combustible exacta para que la combustión se realice.

2.- Bujía. Es la encargada de proporcionar la chispa para que se inicie la combustión.

3.- Sistema de admisión integrado por: válvulas, puertos y múltiple).

Válvula de admisión. Componente principal del sistema de admisión encargado de evitar la fuga de gases durante la carrera de compresión. Las partes que integran una válvula de admisión son: tulipán (cuerpo), asiento y cuello.

En la misma figura puede observarse la formación de depósitos en el asiento y tulipán de una válvula de admisión ocasionados por el escurrimiento de aceites lubricantes, residuos de carbono generados durante la combustión y componentes naturales de la gasolina, como las olefinas o alquenos.

1.1 ADITIVOS PARA EL CONTROL DE DEPÓSITOS.

Los aditivos para combustible son un grupo de sustancias químicas que ayudan al buen funcionamiento de un motor de combustión interna⁴ (ignición por chispa) tales como: a) inhibidores de oxidación, usados para controlar la formación de gomas, que son

productos de descomposición inestables de olefinas o polímeros que durante el almacenamiento y bajo el efecto de temperatura y luz van creciendo hasta formar macromoléculas; b) inhibidores de corrosión, que previenen la oxidación de las superficies metálicas; c) desactivadores de metales que actúan inactivando al metal mediante saturación, bajando su reactividad, inhibiendo así la formación de gomas catalizada por metales como el cobre; y d) los aditivos clasificados como detergentes-dispersantes, usados para el control de depósitos.

La consistencia de los depósitos puede ser pegajosa, suave o dura, y su apariencia en el sistema de admisión está en función de factores tales como: el grado de oxidación, polimerización, temperatura de almacenamiento y contaminación por blow-by (fuga de gases durante la compresión). Dichos depósitos pueden influir en las emisiones de los vehículos, en el rendimiento del combustible, en el arranque y en la manejabilidad del automóvil.

La formación de estos depósitos en los asientos y tulipán de la válvula de admisión pueden causar una mala hermeticidad, conduciendo a la fuga de gases en la carrera de compresión, ocasionando pérdida en la potencia del motor al restringirse el flujo de la mezcla aire/combustible (normales de 15 de aire/1 de combustible), por lo que al variar

esta relación aumenta el consumo del combustible, incrementando así las emisiones de hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx).

Los aditivos para gasolina se usaron inicialmente para mantener limpio el carburador y puerto de inyección de los automoviles⁵ su funcionamiento es análogo al de los detergentes en agua. Generalmente se usaron aminas de bajo peso molecular y aminocarboxilatos, introducidos a las gasolinas en 1954 por la Cía. Chevron. Estos surfactantes compuestos por una parte polar que se adhiere a la superficie metálica del sistema de admisión formando una película protectora y una parte no polar soluble en la gasolina, compiten con los precursores de depósitos por las superficies metálicas del sistema de admisión en los motores y ayudan a dispersarlos (cuando llegan los depósitos el sitio activo está ocupado por el surfactante), permitiendo de esta forma mantenerlos alejados de las superficies metálicas del motor (Figura 2).

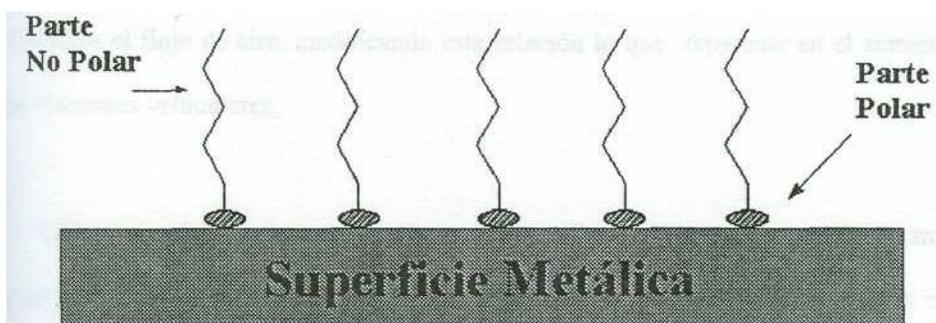


Figura 2. Mecanismo de acción de los aditivos con propiedades detergentes.

Algunos aditivos funcionan adecuadamente en carburador e inyectores del combustible, pero tienen un efecto negativo en cuanto a la formación de depósitos en válvulas de admisión los cuales por su composición química se descomponen antes de llegar al sistema de admisión y cumplir con su función detergente-dispersante.

Un tipo de aditivos, que contenían polibutenaminas de alto peso molecular, fueron desarrollados por Chevron Research y Technology Co. en 1970, los cuales constituyeron el primer tipo de aditivos usados para el control de depósitos en gasolinas sin plomo. Posteriormente, en 1980, se utilizaron polieteraminas para el mismo fin⁶.

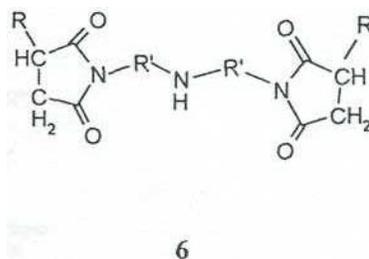
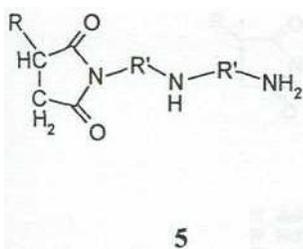
Existe una gama de aditivos diseñados para el control de depósitos en el sistema de admisión e inyección y que han sido introducidos desde hace tiempo para resolver problemas específicos. Los depósitos formados al entrar en contacto con la mezcla aire/combustible en el sistema de admisión aumentan el consumo de combustible y restringen el flujo de aire, modificando esta relación lo que repercute en el aumento de las emisiones vehiculares.

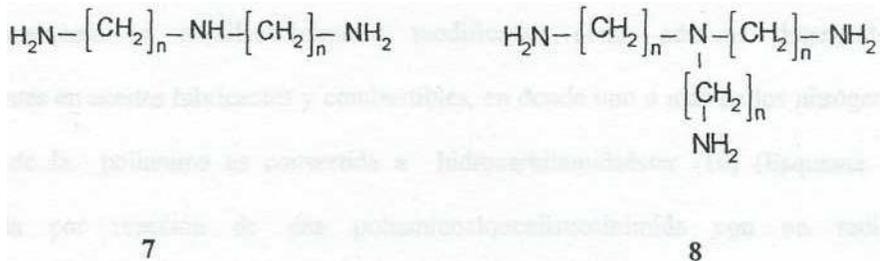
Las sustancias químicas usadas como aditivos incluyen, amidas, aminas, aminocarboxilatos, polibutensuccinimidias, polieteraminas y poliolefinaminas, las cuales desvían los depósitos a la cámara de combustión.

Debido a que los aditivos que se utilizan en la actualidad son muy caros por ser de importación y por el consumo diario tan elevado que tiene Petróleos Mexicanos (PEMEX) en sus gasolinas, surgió la idea de preparar aditivos a un bajo costo, que permitan reducir la formación de depósitos en puerto y válvula de admisión de automotores protegiéndolos de esta manera y disminuyendo la emisión de contaminantes a la atmósfera.

2.- ANTECEDENTES

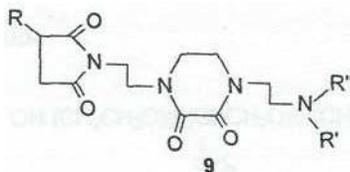
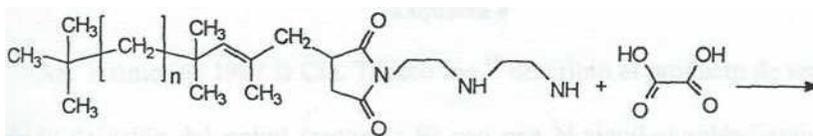
En 1969 la Compañía Chevron Research⁷ preparó varias succinimidas y demostró su efecto detergente en pruebas de motor a nivel laboratorio, donde se observó la reducción de depósitos en pruebas en las que se evalúa el efecto detergente-dispersante en el sistema de inyección en carburador de motores de combustión interna ocasionada por monoalquenilsuccinimidas (5) o bis alquenilsuccinimidas (6) y por bis (7) o tris polimetileno poliaminas (8) (esquema 6). Los resultados de estas pruebas demostraron que la succinimida de la hexametilentriamina es más efectiva para reducir depósitos en carburador que la imida de la monohexametilendiamina y que la imida de la tetraetilenpentamina. La gasolina utilizada en las pruebas fue una que contenía 2.06 ml/gal de TEP (tetraetilo de plomo).





Esquema 6

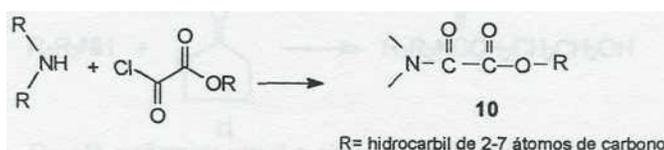
En 1985 se comprobaron las propiedades de detergencia en carburador de alquencil succinimidias oxamidas⁸ hasta de 400 átomos de carbono, preparadas por una reacción de la polialquencilsuccinimida con ácido oxálico a temperaturas de 150 a 170 °C (9) (Esquema 7).



R radical de 8 a 400 átomos de carbono
 R' hidrógeno o radical mono obacilo
 R'' hidrógeno o radical N -etilenil -succinimída

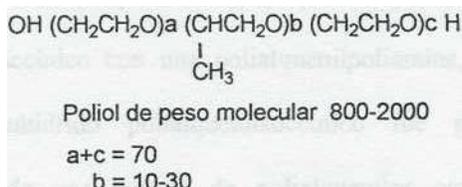
Esquema 7

En el mismo año T. F. Buckley de Chevron Research Company⁹, utilizó poliaminoalquencil o alquilsuccinimidias modificadas como aditivos detergentes-dispersantes en aceites lubricantes y combustibles, en donde uno o más de los nitrógenos básicos de la poliamina es convertida a hidrocarbamilamidaéster (10) (Esquema 8), preparada por reacción de una poliaminoalquencilsuccinimida con un radical clorodicarboniloxi.



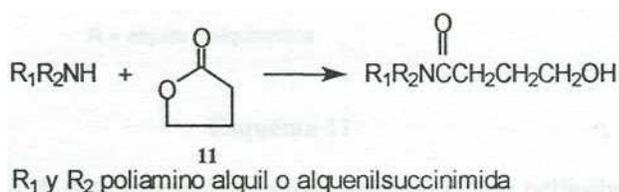
Esquema 8

Así mismo, en 1987 la Cía. Texaco Inc.¹⁰ describió el producto de reacción de un anhídrido de ácido del polioliol (esquema 9) con una N-alquil-alquiléndiamina que tiene actividad como inhibidor de ORI (octan requirement increase) y como aditivo detergente dispersante para carburador.



Esquema 9

La cantidad de depósitos en la cámara de combustión se redujo considerablemente mediante la adición de este aditivo de tipo polioliol que se usó como inhibidor del incremento en el requerimiento de octano (ORI) y como detergente para carburador. En ese entonces se hicieron modificaciones a las poliamino alquil o alquenilsuccinimidas¹¹ con la lactona (11) (Esquema 10) en donde uno o más de los nitrógenos de los grupos poliamino fueron sustituidos por un hidroxialquilenos.

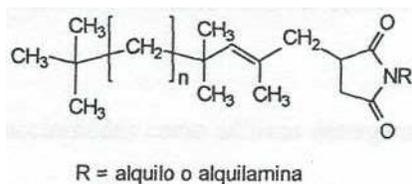


Esquema 10

Estos aditivos fueron usados como dispersantes en aceites lubricantes, gasolinas y aceites hidráulicos.

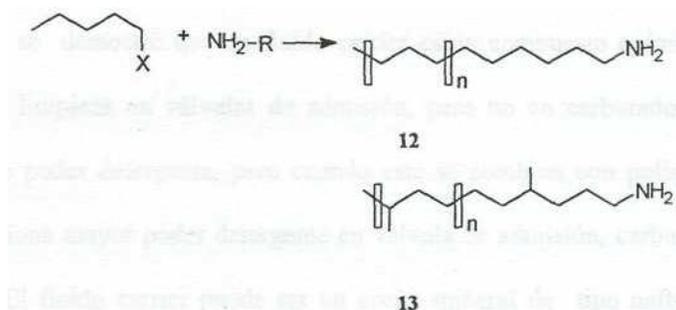
Por otro lado, Mobil Oil Corporation¹² desarrolló una composición que comprende: una polialquenilsuccinimida (Esquema 11), preparada por reacción de un ácido o anhídrido polialquenilsuccínico con una polialquenilpoliamina, un polialqueno y un aceite mineral. El anhídrido polialquenilsuccínico fue preparado mediante la condensación térmica de una mezcla de polialquenos con anhídrido maleico a temperaturas entre 175 y 225 °C. Se prefiere el ácido o anhídrido succínico derivado de

un polialqueno como isobuteno, propeno, etc. Las poliaminas utilizadas fueron: metilendiamina, etilendiamina, dietilentriamina, dipropilentiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentametilenhexamina, hexaetilenheptamina y undecaetilendodecamina.



Esquema 11

En el mismo año, Rudolf Kummer¹³ preparó polibutil (12) y poliisobutilaminas (13) (Esquema 12) con propiedades detergentes mediante la reacción de polibutenos halogenados con aminas.



Esquema 12

Posteriormente, en 1992 Guy P. Abramo¹⁴ publicó un trabajo sobre la composición de un aditivo para el control de depósitos con propiedades detergentes, solubilidad y

estabilidad térmica del mismo, Dicho aditivo es una mezcla de polialqueniil succinimida; en donde los polialqueniilos son poliisobutenos o polipropilenos. La composición del aditivo lleva además un éster y un poliéster (óxido de polibuteno/polipropileno), para reforzar el efecto detergente que tienen las succinimidias (fluido carrier) y una cantidad opcional de un aceite mineral o sintético utilizado como vehículo.

Las polialqueniilsuccinimidias como aditivos detergentes para gasolina se han descrito como efectivos para proveer limpieza en carburador y puerto de inyección, aunque estas por si solas ofrecen poco efecto en la limpieza de válvulas de admisión. Los componentes del aditivo limpian el sistema de inyección de un motor de combustión interna de ignición por chispa cuando se adiciona al combustible en cantidades de 10-500 libras de aditivo por 1,000 barriles de combustible.

También en 1992, se demostró que un fluido carrier es un compuesto químico que provee una moderada limpieza en válvulas de admisión, pero no en carburador ni en inyectores por su bajo poder detergente, pero cuando este se combina con polialqueniil succinimidias proporciona mayor poder detergente en válvula de admisión, carburador y puerto de inyección. El fluido carrier puede ser un aceite mineral de tipo nafténico o sintético de tipo parafínico.¹⁵

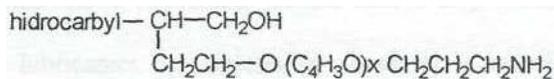
Por otro lado, en 1993 Matthews Derek preparó una composición detergente multifuncional para gasolina¹⁶ con propiedades para reducir depósitos en motor sin afectar el ORI, a base de isobutilensuccinimidias como detergentes, un aceite carrier como polipropilénglicol y un disolvente hidrocarbonado. En el mismo año, Denis John Malfer de la Cía. Ethyl reportó un aditivo para combustible¹⁷ que contiene una mayor cantidad de hidrocarburos en el rango de ebullición de la gasolina y una cantidad efectiva de un aditivo que contiene:

- a)- un polioxialquileno ó polioxipropilénglicol de peso molecular de 1500 a 4000.
- b)- una poliamina.
- c)- cuando menos un agente acilante succínico hidrocarbonado.

Este aditivo es efectivo para el control de depósitos en motor y tiene propiedades en el incremento del requerimiento de octano (ORI).

En el mismo año, 1993, Richard E. Cherpeck¹⁸ describió una composición de aditivo para combustible que contiene:

- a) una polioxialquilenamina, que tiene al menos un átomo de nitrógeno y el número de oxialquilenos suficientes para que la polioxialquilenamina (**14**) cuya estructura general se muestra a continuación, sea soluble en gasolina o diesel (Esquema 13).



Alquil poli (oxialquilen) monoamina

x = número de 4-8

14

Esquema 13

b) un compuesto polialquilhidroxiaromático como fenol o su sal en donde el grupo polialquilo tiene peso molecular y una longitud de cadena carbonada suficiente para que el compuesto también sea soluble en gasolina o diesel.

Así mismo, Russell y Trevor¹⁹ propusieron una composición detergente dispersante a partir de una poliamina y un hidrocarburo acíclico sustituido por un agente acilante succínico. La mezcla lleva una poliamina con 3 a 7 átomos de nitrógeno (como la trietilentetramina) o una combinación de poliaminas de etileno. La trietilentetramina puede mezclarse con polietilén poliaminas lineales como son: dietilentriamina y tetraetilenpentamina para mejorar los resultados. Se cree que al incrementar el número de hidrógenos en la molécula el efecto detergente-dispersante aumenta.

Al mismo tiempo, en 1993 M. M. Mohamed sintetizó alquilnaftalén succinimidás como aditivos multifuncionales,²⁰ las que fueron evaluadas para mejorar la fluidez de

aceites lubricantes al disminuir su viscosidad y como aditivo dispersante de cenizas para combustibles y aceites lubricantes. La síntesis se basa en la reacción de naftaleno alquilado con anhídrido maleico en presencia de las siguientes aminas: etilendiamina, dietilentriamina y tetraetilenpentamina. Los resultados mostraron que la disminución de la viscosidad para los combustibles probados está en función al peso molecular de alquilnaftalen succinimidas. También indican que el poder dispersante para el aceite probado está en relación a la amina usada.

Por otro lado, en 1994 Paolo Koch²¹ describió un proceso para preparar un aditivo para gasolina y aceites lubricantes los cuales poseen propiedades de detergencia, dispersión y anticorrosión. Estos aditivos consisten esencialmente del producto de condensación de una mezcla de ácido o anhídrido alquenil succínico con trietilentetramina.

Ese mismo año, Henry Ashijan²² patentó un aditivo para combustible que tiene detergencia, solubilidad y estabilidad térmica, el cuál contiene un detergente como polialquenil succinimida y un fluido carrier obtenido a partir de un fluido natural del petróleo seleccionado del grupo de adamantano, diamantano, triamantano, tetramantano y derivados alquil substituidos.

La urea cíclica formada presenta buena detergencia en el control de depósitos y propiedades ORI. Estos aditivos fueron evaluados en la prueba Intake Valve Deposits (Formación de Depósitos en Válvula de Admisión de un motor monocilíndrico) por el método ASTM/CFR Single - Cylinder Engine Test.

De igual forma, en 1996 se preparó un aditivo dispersante ²⁴ soluble en aceite el cual es producto de reacción de un compuesto que tiene cuando menos un nitrógeno reactivo y un poliepóxido. En el mismo año, el Instituto Francés del Petróleo²⁵ preparó un anhídrido polialquenilsuccínico por el método térmico ya conocido, pero adicionaron un disolvente aromático como tolueno o xileno en una proporción de 30 a 60%. Las poliaminas utilizadas fueron trietilentetramina y tetraetilenpentamina, en una relación molar de 0.5 a 1.0 del anhídrido alquenil o polialquenilsuccínico. Los resultados obtenidos mostraron una disminución en la formación de depósitos en válvula de admisión de 0.278 gramos que cuando se utiliza una gasolina sin aditivo y de 0.046 gramos que cuando se usa un aditivo preparado con tetraetilenpentamina.

En 1997 el Instituto Francés del Petróleo²⁶ describió un procedimiento de fabricación de alquenilsuccinimidias o polialquenilsuccinimidias en 3 etapas:

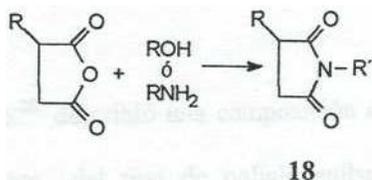
- a) preparación de anhídrido alquenil o polialquenilsuccínico (18) (Esquema 15) por reacción de una olefina o poliolefina y anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado,

seleccionado entre anhídrido maleico y anhídrido maleico sustituido por uno o dos metilos, en un solvente aromático como tolueno o xileno.

b) reacción entre el producto de la etapa a) con un alcohol o una amina.

c) reacción entre el producto de la etapa b) con una amina.

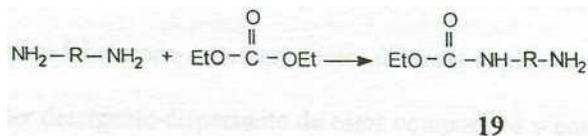
Estas succinimidias (18) pueden usarse como aditivos detergentes para motores de combustión y como aditivos dispersantes sin cenizas para aceites lubricantes de motor.



Esquema 15

En 1998, la Cía. Chevron Chemical Co.²⁷ describió una composición que contiene:

- una succinimida preparada por la reacción ya conocida con un derivado de ácido alquensuccínico de peso molecular de 1800 a 3000.
- un copolímero de peso molecular de 2000 a 4800.
- una poliamina, la cual hicieron reaccionar con carbonato de dietilo, para dar un éster carbámico (19) (esquema 16).



Esquema 16

Las aminas utilizadas fueron tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina. Este aditivo mostró eficiencia como detergente-dispersante en aceites lubricantes.

En el mismo año, Ethyl Co.²⁸ describió una composición de aditivo para diesel que contiene una mezcla dispersante del tipo de polialqueni succinimidias, producto de reacción de anhídrido polialqueni succínico en donde además los polímeros reaccionan con ácido bórico para dar boratos usados como dispersantes, una poliamina y un carrier o fluidizante que tiene cuando menos un compuesto oxigenado, por ejemplo el éter polialcoxilado, fenol polialcoxilado, éster polialcoxilado o amina polialcoxilada. Esta composición reduce depósitos en los inyectores de un motor de combustión interna por combustión-compresión (motor a diesel).

Desde hace tiempo Petróleos Mexicanos (PEMEX) ha venido utilizando en las gasolinas aditivos comerciales que contienen alqueni succinimidias como agentes detergente-dispersantes. De aquí el interés de sintetizar y caracterizar por métodos que,

de acuerdo a la naturaleza química de los compuestos, nos sean más apropiados, y evaluar tanto en pruebas a nivel laboratorio como en motor diversas alquenilsuccinimidas, con el fin de medir el poder detergente-dispersante de estos compuestos y encontrar alguno con características viables de utilización tanto por la parte económica como de calidad, ya que el paquete multifuncional para gasolina que actualmente se utiliza es importado.

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización por espectroscopia infrarroja, estabilidad térmica y peso molecular promedio de alquenilsuccinimidas, así como la evaluación a nivel laboratorio del efecto detergente-dispersante que tienen en la gasolina, también se determinaron los espectros de RMN ^1H y de ^{13}C de algunas alquenilsuccinimidas.

La Tabla 4 resume algunos compuestos con propiedades detergente-dispersantes utilizados desde hace tiempo en gasolinas y aceites lubricantes de acuerdo a toda la bibliografía consultada.

Tabla 4. Compuestos Químicos con Propiedades Detergentes en Combustibles y Aceites Lubricantes.

Tipo de sustancia	Sitio de acción	Combustible
Aminas Aminocarboxilatos	Carburador y puerto de inyección	Gasolina
Polibutenaminas Polieteraminas	Carburador	Gasolina sin plomo
Amidas Poliolefinas Polibutensuccinimididas	Desvían depósitos a cámara de combustión	Gasolina
Alquenilsuccinimididas	Carburador, válvula de admisión e inyectores	Gasolina con TEP, aceites lubricantes y diesel.
Alquenilsuccinimididas oxamidadas	Carburador	Gasolina
Alquenilsuccinimididas con lactonas	Cámara de combustión	Aceites lubricantes, gasolina y aceites hidráulicos
Polioxialquenilaminas	No específica	Gasolina y diesel
Alquilnaftalénsuccinimididas	Dispersante de cenizas en cámara de combustión	Gasolina y aceites lubricantes
Urea cíclicas	Válvula de admisión	Gasolina

3.- OBJETIVOS

Desde hace tiempo Petróleos Mexicanos (PEMEX), ha utilizado aditivos en sus gasolinas para mejorar la calidad y funcionamiento de estas, repercutiendo en un elevado consumo de aditivos y por consiguiente incrementando el costo de la gasolina si consideramos que estos aditivos son de importación. De aquí el interés de sintetizar alquenilsuccinimidas que son el activo principal de los aditivos comerciales que se utilizan para proveer un efecto detergente-dispersante al motor cuando se adicionan a las gasolinas.

Los objetivos del presente trabajo consisten en:

- 1.- Seleccionar una ruta sintética rápida, sencilla, económica para la preparación de alquenilsuccinimidas a partir de materias primas comerciales, como son anhídrido maleico, poliisobuteno y aminas primarias o poliaminas, entre las que se encuentran: hexilamina, octilamina, 1-hexadecilamina, dodecilamina, butilamina, orto-fenilendiamina y decilamina, que no han sido evaluadas, como detergente-dispersantes.
- 2.- Evaluar las alquenilsuccinimidas preparadas como paquetes multifuncionales en pruebas a nivel laboratorio en donde se demuestre su efecto detergente-dispersante.

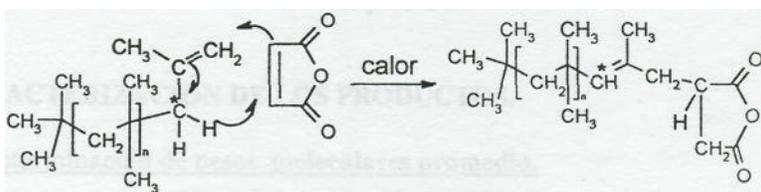
3.- Preparar un paquete multifuncional a base de alqueni succinimidias con propiedades detergente-dispersantes iguales o mejores que los actuales aditivos comerciales que utiliza Petróleos Mexicanos en sus gasolinas.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la gran cantidad de aditivos comerciales que emplea Petróleos Mexicanos en sus gasolinas, al elevado costo que estos tienen y al conocimiento del efecto detergente-dispersante que tienen las alquenilsuccinimidias, surgió la idea de preparar este tipo de compuestos y crear una formulación como paquete multifuncional para su evaluación en pruebas de motor de su efecto detergente- dispersante.

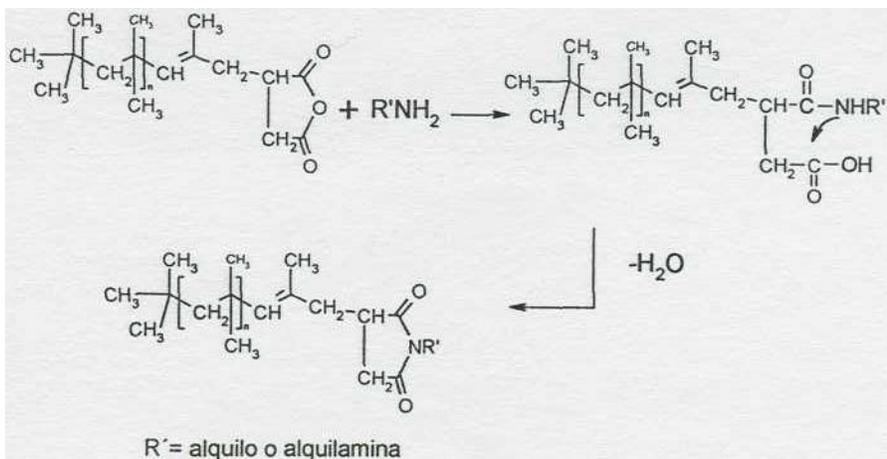
Las alquenilsuccinimidias se prepararon a partir de los poliisobutenos comerciales que se lograron obtener, con pesos moleculares promedio 510, 615, 840 y 1330 g/mol determinados por cromatografía de permeación por gel (G.P.C), anhídrido maleico y aminas primarias comerciales. Se seleccionaron aminas primarias porque son las únicas aminas que pueden formar el anillo de succinimida como se verá más adelante en el mecanismo de reacción, tales como: decilamina, dodecilamina, oleilamina, o-fenilendiamina, butilamina, hexilamina, hexadecilamina y octilamina, que no han sido preparadas y otras como hexametilendiamina, etilendiamina, pentaetilenhexamina, tetraetilenpentamina, trietilentetramina, dietilentriamina, propilendiamina y ishexametilentriamina, que fueron anteriormente preparadas.^{7,12,19,21,24,27}

Las alquenilsuccinimidas evaluadas en este trabajo se prepararon mediante dos etapas ya descritas en la bibliografía. La primera etapa consiste en la reacción del anhídrido maleico con la poliolefina, la cual puede variar de peso molecular promedio de 500-1500 g/mol, generando el anhídrido polialquenilsuccínico. Esta es una reacción concertada tipo *ene*²³ en la cual un alqueno terminal reacciona con el doble enlace del anhídrido maleico, sucediendo una transferencia del hidrógeno alílico a uno de los carbonos del anhídrido. El mecanismo de esta reacción se muestra en el Esquema 17. Se marca con asterisco uno de los carbonos solamente para ubicar su posición en el producto.



Esquema 17

La segunda etapa consiste en la reacción del anhídrido polialquenilsuccínico con la amina, o bien una poliamina primaria. Esta reacción sucede por el ataque del grupo amino a uno de los carbonilos del anhídrido, siendo la reacción altamente exotérmica. Cuando el nitrógeno de la amida formada reacciona con el carboxilo, que se originó de la apertura del anhídrido, se genera la N-alquilsuccinimida y se libera una molécula de H₂O. La reacción de esta segunda etapa se muestra en el Esquema 18.



Esquema 18

4.1 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.

4.1.1.- Determinación de pesos moleculares promedio.

a).- Cromatografía **por permeabilidad de gel (G.P.C).**²⁶ Por este método se determinó el peso molecular promedio a los poliisobutenos usados en la preparación de alquenilsuccinimidias (Tabla 5), el fundamento es el siguiente:

Las columnas se llenan generalmente con gel de poliestireno el cual se caracteriza por el tamaño de sus poros (entre 10 y 10⁷Å). Cuando la solución del polímero pasa a través de la columna, las moléculas pequeñas penetran en los poros mientras que las más grandes se arrastran con el disolvente. Se registra a la salida de las columnas la diferencia de índice de refracción entre el disolvente puro y la fracción colectada. Cada vez que un

cierto volumen sale de la columna, se registra una señal característica de la fracción (Figura 3).

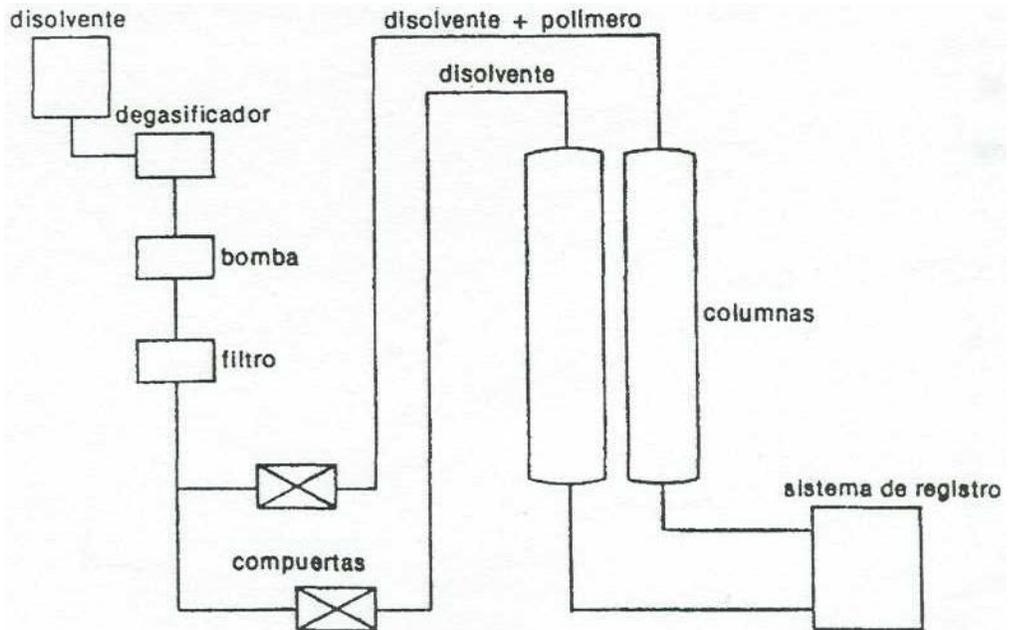


Figura 3. Diagrama de un equipo para determinar pesos moleculares por G.P.C.²⁸

Se efectúa previamente una calibración de la columna por medio de muestras de pesos moleculares conocidos cuyas señales correspondientes se registran. Se grafica la curva de calibración en papel semilogarítmico, representando en la ordenada logarítmica los

valores de los diferentes pesos moleculares y en la abscisa lineal los números de las señales correspondientes. Luego para cada señal (por ejemplo, la señal No. 26), se determina:

- 1.- La altura H_{26} de la señal comprendida entre la línea base y la curva de G.P.C.
- 2- El valor del peso molecular M_{26} de la fracción caracterizada por la señal No. 26 (por medio de la curva de calibración). La altura H_{26} es proporcional al peso del conjunto de las macromoléculas de peso molecular M_{26} o sea: $H_{26}=KC_{26}$

En donde: K es una constante característica del equipo.

Así a partir de la relación general de proporcionalidad: $H_i = KC_i$ se puede expresar el peso molecular promedio en peso (M_w) en función de H_i , es decir:

$$M_w = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i}$$

En donde:

i es el conjunto de las macromoléculas de grado de polimerización i . M_i , el peso molecular de una macromolécula de la especie i

C_i , el número de macromoléculas de la especie i .

$$M_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i}$$

Tabla 5. Propiedades de los poliisobutenos usados en la síntesis de alquenilsuccinimidias.

Especificaciones	L-100	H-25	H-50	H-300
Viscosidad, Cinemática, ASTM-D-445 A38°C(100°F), cSt	210-22	-	-	-
A99°C(210°F), cSt	-	48-56	109-125	635-690
Punto de inflamación, °C (°F), MIN. Cleveland open cup, ASTM-D-92 Pensky, Martens closed cup. ASTM-D-93	141(285) -	149(300) -	154(310) -	- 160(320)
Gravedad específica a 15.5 °C (60°F) ASTM-D- 1298	850-856	868-879	876-893	893-910
Color, APHA, max. Fotométrica, libre de turbidez.	70	70	70	50
Apariencia (todos los grados)	Limpia	Limpia	Limpia	Limpia
Propiedades sin especificación.				
Viscosidad, Brookfiel, ASTM-D-4402 a38°C(100°F), Cp	193	-	-	-
A99°C(210°F), Cp		43	115	575
A38°C(100°F), SUS	1,005 88	14,990 259	15,500 524	140,000
A99°C(210°F), SUS				3,000
Peso Molecular promedio Cromatografía de permeación de gel; Mo	510	670	815	1330
Índice de Viscosidad, ASTM-D-2270	70	85	96	165
Punto de vaciado, °C (°F), ASTM-D-97	-35(-30)	-26(-15)	-15(+5)	+2(+35)
Densidad, lb/gal, ASTM-D-1298	7.14	7.29	7.34	7.48
Índice de refracción, n_D^{20} , ASTM-D-1218	1.478	1.4849	1.4901	1.497
Número de Neutralización , mg KOH/g ASTM-D-974	0.02	0.02	0.02	0.02
Azufre Total, Análisis por rayos X, ppm	<5	<5	<5	<5
Pérdida por evaporación, 10 hr at 99 °C (210°F), W%. ASTM-D-972	6	5	1	0.4

b).- Presión Osmótica²⁶. Otra técnica utilizada en la caracterización de estos compuestos fue la determinación de pesos moleculares promedio por el método de la presión osmótica en donde se pudieron comparar los resultados obtenidos por cálculos teóricos y los resultantes por este método. De acuerdo a los resultados obtenidos, puede decirse que en las condiciones en las que se llevaron a cabo las síntesis de alquenisuccinimidas, en todos los casos obtuvimos monoalquenisuccinimidas ya que al hacer los cálculos teóricos de los pesos moleculares, por ejemplo para la alquenisuccinimida de la etilendiamina obtenida a partir de un poliisobuteno de peso molecular promedio 1330, el peso molecular promedio de anhídrido alquenisuccínico sería 1429 y el de la monoalquenisuccinimida de la etilendiamina sería 1471, el reportado es de 1832, si fuera una bisalquenisuccinimida el peso molecular debería ser de 2810 y además la relación estequiométrica usada en la reacción fue de un mol de anhídrido alquenisuccínico por un mol de etilendiamina. (Tabla 6).

Fundamento del método para la determinación de pesos moleculares por presión osmótica: Al considerar un disolvente puro y una solución de polímero en dicho disolvente, separados por una membrana, al cabo de un cierto tiempo se ve subir el nivel de la solución hasta una altura determinada por el equilibrio:

disolvente puro \rightleftharpoons disolvente + solución. El disolvente sólo puede pasar a través de la membrana (considerada semipermeable). La diferencia de presiones $P-P_0$ es la presión osmótica π (Figura 4).

La ecuación fundamental establecida a partir del equilibrio termodinámico de los potenciales químicos del disolvente en los dos compartimentos es de la forma:

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{Mn}$$

π = Presión osmótica

C = Concentración de polímero en la solución

R = Constante de los gases perfectos

T = Temperatura absoluta

Mn = Peso molecular promedio en número.

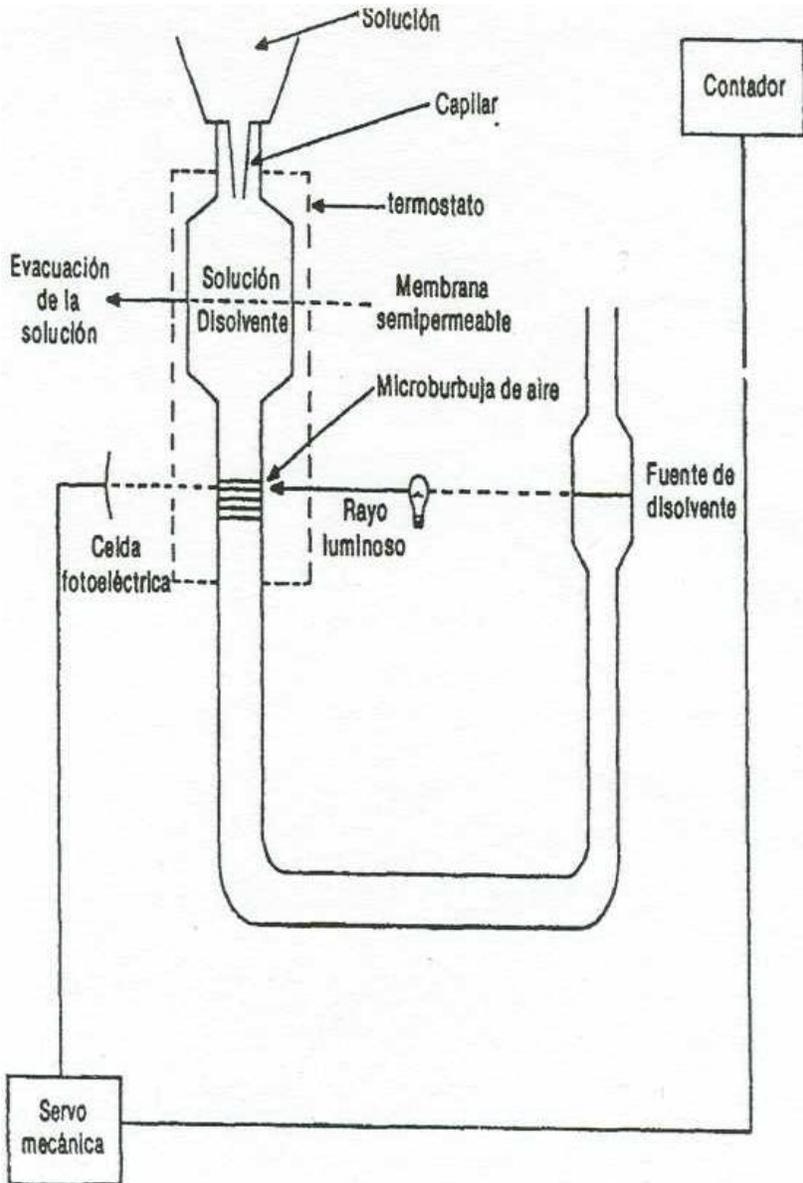


Figura 4. Diagrama de un equipo para determinar pesos moleculares por presión osmótica.

Tabla 6. Pesos Moleculares Promedio obtenidos por Presión Osmótica.

Amina usada para preparar la aiqenilsuccinimida	g/mol
Tetraetilenpentamina	2308
Hexametilendiamina	1722
Dietilentriamina	1975
Etilendiamina	1832
Decilamina	1333
Orto- fenilendiamina	1457
Octilamina	1265
1- Hexadecilamina	1207
Oleilamina	1256
Hexilamina	1488
Dodecilamina	1119
Bishexametilendiamina	1863
Butilamina	1390
Trietilentetramina	1440
Metilbencilamina	1522
Propilendiamina	2140
Pentaetilenhexamina	1998
Poliisobuteno	1386

Nota: El peso molecular promedio del poliisobuteno utilizado determinado por cromatografía de permeación de gel fue de 1330, según especificaciones del proveedor.

4.1.2.-Análisis termogravimétrico.²⁷

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) consiste en construir una curva de temperatura de una sustancia, en donde se grafica el cambio de peso de la sustancia contra temperatura. La información puede obtenerse de acuerdo a la estabilidad térmica y composición de la muestra original, composición y estabilidad térmica de los

intermediarios (si los hay) y la composición del residuo. La muestra es continuamente pesada en termobalanzas y calentada preferiblemente en forma lineal.

En varias regiones de la curva la estabilidad térmica de la muestra original, el intermediario y el producto final puede ser conocida. La curva es cuantitativa ya que pueden efectuarse cálculos para determinar la estequiometría de los compuestos a una temperatura dada. Es un método simple que proporciona mucha información, por lo que esta técnica es muy utilizada.

Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que producen un cambio del peso de la muestra²⁹.

De acuerdo a los termogramas obtenidos con las alquenilsuccinimidas preparadas a partir de poliisobutenos de pesos moleculares promedio 1330 se observa que a la temperatura de 175-300 °C, que es la temperatura a la cual funciona un motor de combustión interna a gasolina estas se mantienen estables. Lo anterior es debido a que en el gráfico de % peso contra temperatura, al inicio (25-180°C) se tiene un ligera pérdida de 2-5%, que pueden ser trazas del disolvente usado en la reacción, pero la molécula

continúa siendo estable, posteriormente entre 180-300° C, se observa una pendiente muy ligera, por lo que se considera que la alquenilsuccínimida no se descompone, pero a 350°C se observa una caída total de la pendiente por lo que consideramos que estos compuestos empiezan a descomponerse o perder peso y a 430°C no queda nada de ellos. Por otro lado si comparamos los resultados con los obtenidos con la alquenilsuccinimida del aditivo comercial los termogramas son muy similares y como se ha podido constatar estos han funcionado perfectamente desde hace tiempo, es decir la temperatura no los descompone hasta que cumplen con su función. Se cree que estos compuestos son estables a 300 °C porque durante el tiempo en que ejercen su función, no son volatilizados (están formados por mezclas de polímeros de pesos moleculares promedio altos) por efecto de la temperatura y finalmente cuando se degradan llegan otras moléculas de alquenilsuccinimidias a suplirlas, siendo esto un proceso de flujo continuo. Ver Termogramas de la pentaetilenhexamina (Figura 5) y alquenilsuccinimida del aditivo comercial (Figura 6).

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos en el análisis Termogravimétrico, en donde se puede observar que los rangos que reportan son muy amplios, y no especifican cuanto se descompone a la temperatura de 300 °C. Por lo que es necesario ver los termogramas para tener un criterio más amplio.

Cabe mencionar que los productos de descomposición no se han estudiado con precisión, pero de acuerdo a lo que se ha encontrado en las emisiones vehiculares se cree que son CO, CO₂, NO_x, y sobre todo carbón.

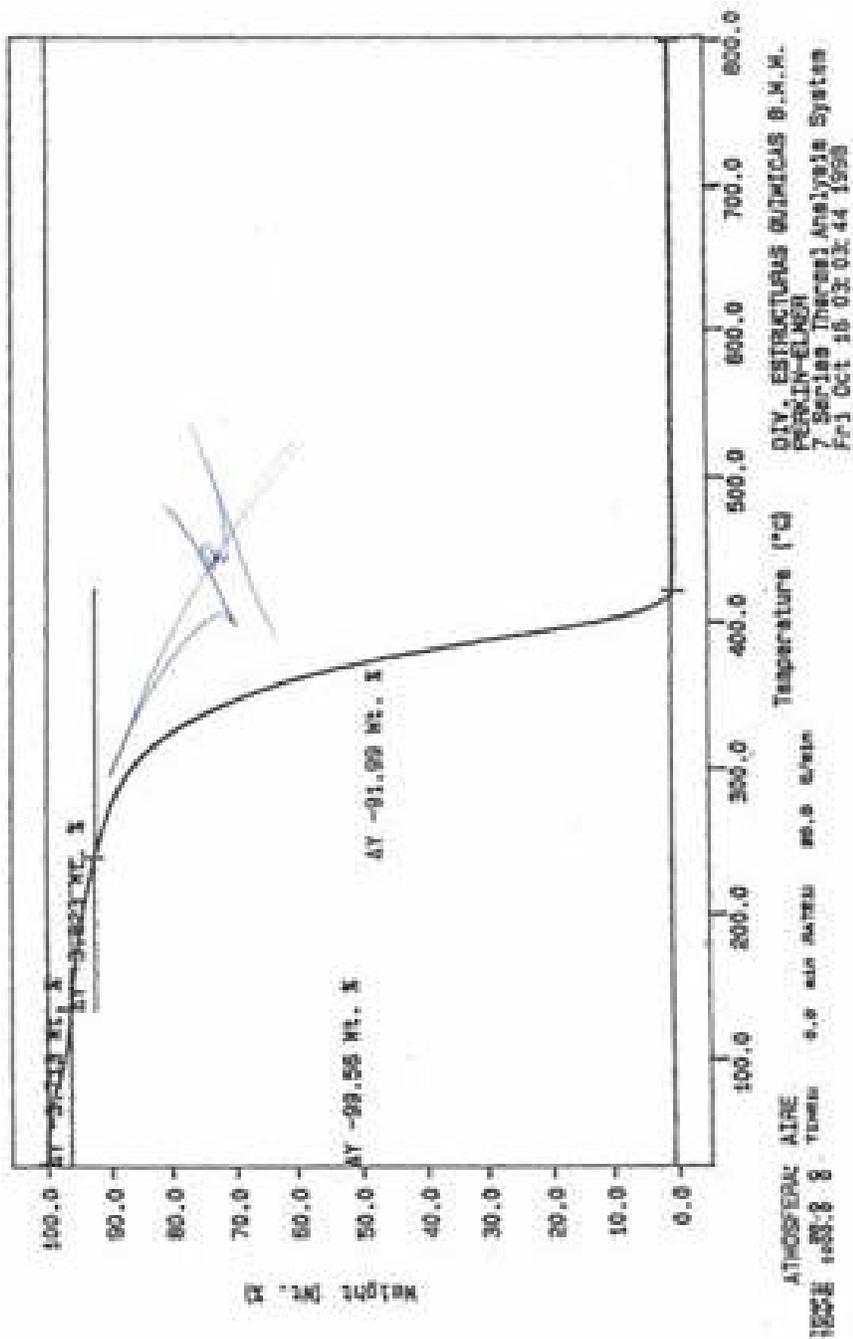


Figura 5. Termograma de la pentadecanamina.

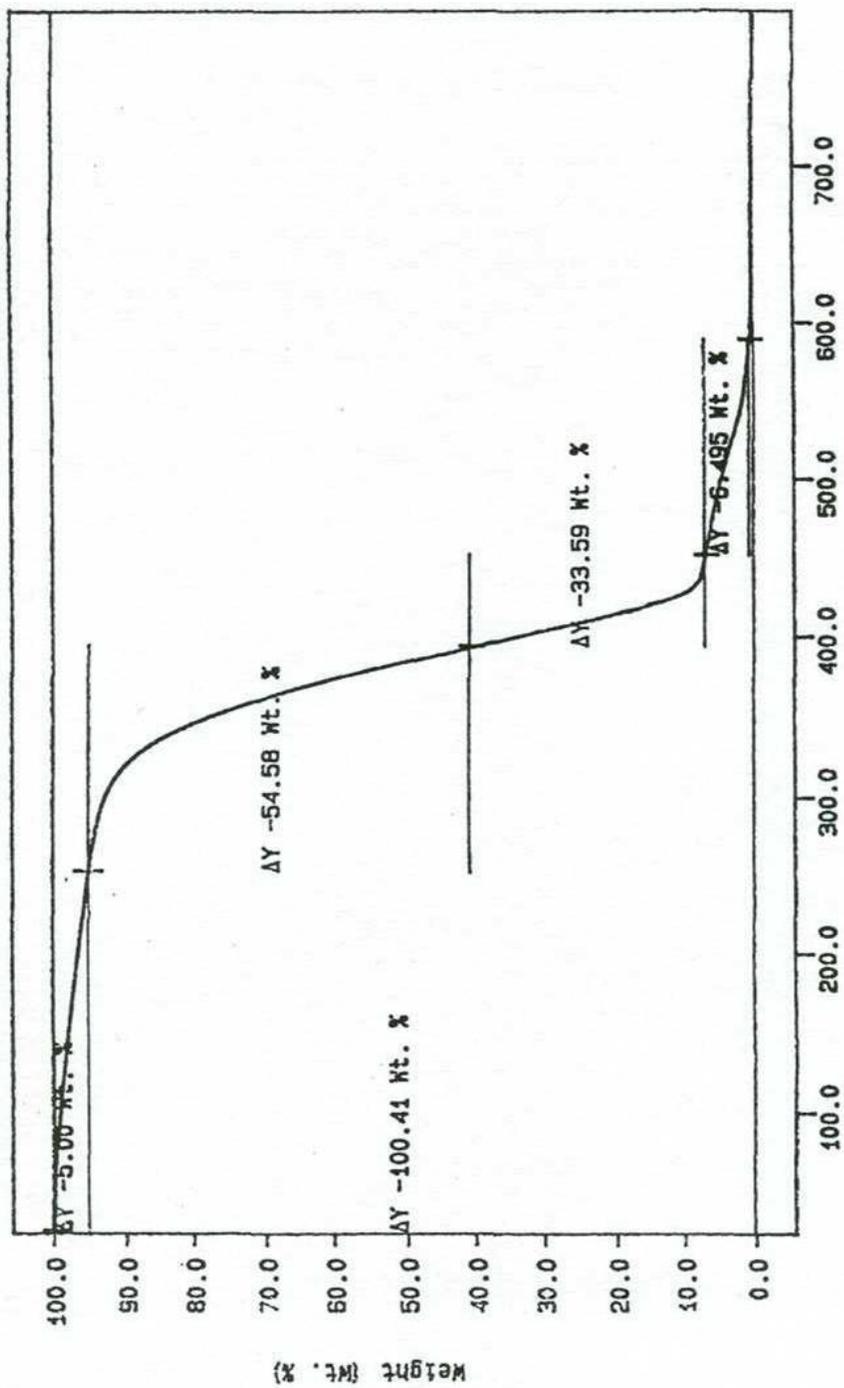


Figura 6. Termograma de la alquenilsuccinimida del aditivo comercial.

Tabla 7. Análisis Termogravimétrico de alquensuccinimidas preparadas con poliisobutenos de peso molecular promedio 1330.

Alquensuccinimida comercial y aminas usadas.	Intervalo de temperatura en °C	Pérdida de muestra (% peso)
Alquensuccinimida comercial	24.5-252.2	5.00
	252.2-393.2	54.58
	393.2-451.8	33.59
	451.8-589.5	6.49
	24.5-796.6	100.0
Hexametilendiamina	26-167	2.71
	167-453	95.4
	453-520	1.59
	26-1000	99.71
Etilendiamina	67-227	3.01
	227-440	95.06
	440-527	1.49
	25-800	99.85
hexilamina	27.1-134.9	3.71
	134.9-238.4	3.82
	238.4-420.4	91.98
	27.1-799.4	99.56
octilamina	27.7-135.4	3.12
	135.4-249.8	4.88
	249.8-430.5	91.72
	27.7-795.5	99.65
oleilamina	28.5-247.1	6.64
	247.1-379.5	44.84
	379.5-432.9	46.18
	432.9-506.4	2.15
	28.5-787.1	99.87
hexadecilamina	26.4-108.9	2.06
	108.9-258.6	7.91
	258.6-387.5	56.28
	387.5-439.2	32.69
	26.4-797.4	99.58
pentaetilenhexamina	26-175	3.04
	175-447	94.64
	447-497	2.3
	26-1000	100.0

dodecilamina	25.9-257.7	8.91
	257.7-377.3	49.02
	377.3-422.1	41.43
	25.9-795.9	99.74
tetraetilenpentamina	27-172	2.4
	172-450	95.0
	450-507	1.75
	27-1000	99.48
butilamina	25-172	7.88
	172-427	91.45
	25-800	99.63
orto-fenilendiamina	27-176	15.23
	176-477	82.25
	477-600	2.31
	27-800	99.72
decilamina	26-124	7.91
	124-178	4.02
	178-434	87.2
	26-800	99.52
dietilentriamina	30-155	6.46
	258-447	90.1
	30-800	99.62
propilendiamina	26-194	3.00
	194-395	51.44
	395-448	43.64
	448-562	1.72
	26-800	99.89
Bisexametilentriamina	26-150	2.34
	150-475	96.16
	26-1000	99.88
trietilentetramina	60-180	5.19
	180-450	91.82
	450-602	2.55
	28-800	99.77

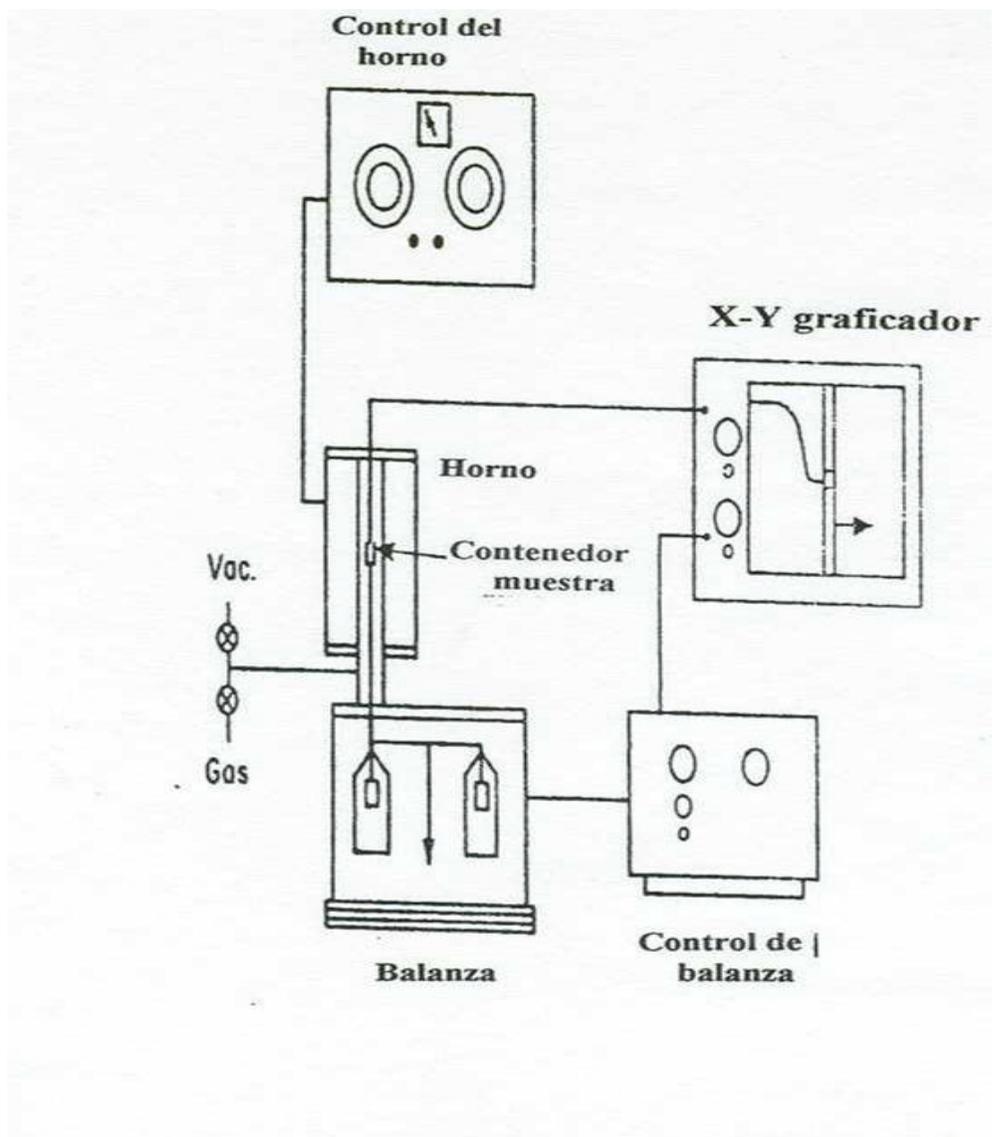


Figura 7. Diagrama de un equipo para determinar TGA.²⁸

4.1.3.- Espectroscopia Infrarroja. Las alquenilsuccinimidas sintetizadas se caracterizaron fundamentalmente por espectroscopia infrarroja (Tabla 8 y Anexos 2-5), en todos los casos se observaron las bandas siguientes y se compararon con el espectro del poliisobuteno (Anexo 1).

1.- Banda de *amida I* característica de la tensión del carbonilo de succinimida en 1702- 1705 cm^{-1} . La absorción de C=O de amidas se presenta a frecuencias más bajas que lo normal, debido al efecto de resonancia.

2.- Las amidas primarias muestran dos estiramientos N-H: simétrico y asimétrico.

Tensión asimétrica del N-H en 3550-3420.

Tensión simétrica del NH 3200-3300. Esta banda no fue observada para aminas primarias que contenían un solo grupo amino como la hexilamina (Anexo 2) debido a que el átomo de nitrógeno participa en la formación del anillo de succinimida, sin embargo fue muy notoria en el caso de aminas que contenían más de un grupo amino como la tetraetilenpentamina (Anexo 4) que tiene 4 grupos amino, además del nitrógeno que forma el anillo de succinimida.

3.- Banda de *amida II* flexión del NH_2 ó NH en 1640-1600 cm^{-1}

4.- Banda de *amida III* Tensión del C-N en 1400 cm^{-1}

5.- Tensión fuera del plano de N-H de mediana intensidad en 800-666 cm^{-1}

Anhídrido alquenilsuccínico (Anexo 6)

1.-Los anhídridos preparados muestran dos bandas de estiramiento en la región del carbonilo, que son estiramiento simétrico y asimétrico del C = O A 1865 y 1789

cm.⁻¹ respectivamente. La de frecuencia más baja es la banda más intensa del carbonilo.

2.- Vibración de estiramiento C-O. Cerca de 952-909 y 1230 cm.⁻¹.

Con los resultados obtenidos en los espectros de IR podemos concluir que en todos los casos se obtuvieron alquenilsuccinimidas, primero porque se observa una diferencia de absorción de aproximadamente 80 cm.⁻¹ entre el carbonilo de succinimida y el de anhídrido, esto es debido a que se requiere de mayor energía para estirar el enlace C=O de anhídrido, que C=O de succinimida (a mayor energía, mayor frecuencia), por otra parte la electronegatividad del oxígeno del anhídrido al ser mayor que la del nitrógeno de succinimida afecta la longitud del enlace C = O, de tal forma que atrae más fuertemente la densidad electrónica de este dificultando la vibración del enlace pi.

Tabla 8. Resultados Obtenidos por Espectroscopia Infrarroja de Alquenilsuccinimidas preparadas con Poliisobutenos de Peso Molecular Promedio 1330 g/ mol.

Amina utilizada	Bandas observadas por espectroscopia IR					
	Amida I C=O	Amida II Flexión NH ₂ NH	Amida III Tensión C-N	N-H fuera del plano	C-H	Tensión simétrica N-H
Pentaetilenhexamina	1702	1663	1389	726	2957	3294
Tetraetilenpentamina	1702	1663	1389	724	2955	3291
Hexametilendiamina	1706	No obs.	1389	726	2955	3295
Dietilentriamina	1705	1654	1389	No obs	2955	3294
Decilamina	1708	1641	1389	722	2955	3303
orto-fenilendiamina	1708	1623	1389	744	2955	No obs
Octilamina	1708	1644	1389	727	2953	No obs
Hexadecilamina	1709	1645	1390	728	2955	3291
Oleilamina	1709	No obs	1390	724	2954	3303
Hexilamina	1708	1643	1389	728	2953	No obs
Dodecilamina	1708	1644	1389	727	2953	No obs.
Bisexametilentriamina	1705	1670	1390	728	2954	3294
Butilamina	1708	No obs	1390	No obs.	2956	No obs.
Etilendiamina	1700	No obs.	1390	728	2957	No obs
Trietilentetramina	1701	1655	1389	728	2954	3293
Propilendiamina	1707	1643	1389	727	2957	No obs

Tabla 9. Resultados obtenidos por espectroscopia IR de anhídridos alquenilsuccínicos

Peso molecular Promedio del poliisobuteno	Bandas observadas por espectroscopia IR			
	Estiramiento simétrico C=O	Estiramiento asimétrico C=O	Estiramiento C-O	Estiramiento C-O
510	1865	1789	919	1229
670	1864	1787	919	1229
815	1864	1787	919	1229
1330	1866	1789	920	1230

4.1.4.- RMN de ^1H y ^{13}C . Se determinaron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C a una muestra de anhídrido alquenilsuccínico y a la alquenisuccinimida de la hexametilendiamina y pentaetilenhexamina.

El espectro de RMN ^1H para las alquenilsuccinimidias antes mencionadas (Anexo 7) mostró dos señales simples, una en 1.1 y la otra en 1.4 ppm debidas a los metilos y metilenos de la cadena hidrocarbonada a al anillo de la alquenilsuccinimida, con una relación de integración de 3:1 respectivamente, lo que indica que por cada metileno tenemos 2 metilos. Cabe señalar que por la magnitud de esta cadena hidrocarbonada (aproximadamente 100 átomos de carbono estimada por el peso molecular) no fue posible observar los acoplamientos entre los hidrógenos del anillo de succinimida, ni los debidos a los grupos alquilo en las alquilaminas del mismo anillo, los cuales guardan una relación muy pequeña con respecto al número de hidrógenos de metilos y metilenos en la cadena lateral. Los mismos desplazamientos químicos, relación de integración e intensidades se observaron en el espectro del anhídrido alquenilsuccínico (Anexo 8).

En el espectro de RMN ^{13}C se observaron 3 tipos de señales. Las debidas a los carbonos de metilenos en 60 ppm, a los carbonos cuaternarios en 39 ppm y a los metilos en 31 ppm, correspondiendo todas a la cadena hidrocarbonada a al carbonilo del anillo de succinimida anhídrido alquenilsuccínico (Anexo 9) y de las

alquenilsuccinimidas (Anexo 10). Como puede observarse, esta técnica, ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos orgánicos, aunque no permitió dar seguimiento a la reacción para preparar alquenilsuccinimidas, debido a que la magnitud de las señales de hidrocarburos no dejaban ver otros grupos de señales importantes claves en la reacción, tal es el caso del carbonilo de succinimida y anhídrido succínico normalmente observados en 172 ppm (el anhídrido succínico aparece en 172.9 y la acetamida en 172.7 ³⁰), si permitió ver la pureza de la muestra y la relación de los grupos en función a la intensidad de la señal. Está claro que aparecen en el espectro señales pequeñas que no corresponden a la sustancia utilizada y que representan pequeñas impurezas que no afectan el desarrollo del experimento.

4.1.5.- Cromatografía de líquidos. Se usó un cromatógrafo de líquidos desde el punto de vista analítico para obtener datos tales como tiempo de retención a las alquenilsuccinimidas preparadas, dado que para la síntesis de estos compuestos se partió de una mezcla de polímeros de peso molecular promedio, en el cromatograma podemos observar 2 picos, que indican la existencia de dos rangos de peso molecular que están predominando. El pico más alto corresponde al rango de pesos moleculares más bajo y el pico más pequeño al de peso molecular más alto, además la anchura del pico a la mitad de la altura, indica que tan disperso es el rango de unidades monoméricas en el polímero (ver cromatograma en Anexo 11).

Las condiciones de trabajo del cromatógrafo fueron: detector U.V.-Visible ? 254 nm,

columna de sílice de 30 cm. por 4 mm, fase móvil cloroformo, flujo de 1ml/min, tiempo de corrida 5 minutos, volumen de inyección 20 µl

4.1.6.- Cromatografía de gases. Por cromatografía de gases acoplado a masas se determinó un cromatograma a algunas de las alquenilsuccinimidias preparadas con pesos moleculares menores a 1000, ya que las condiciones de operación del equipo no permitieron hacerlo con alquenilsuccinimidias de pesos moleculares superiores.

En el cromatograma se observó un grupo de señales muy complejas difícil de interpretar, pero que nos da la huella digital del polímero con el que estamos trabajando, lo que es de gran utilidad para nosotros, ya que si repetimos la síntesis varias veces bajo las mismas condiciones de reacción (tiempo, temperatura, concentración, etc.), siempre obtendremos el mismo tipo de cromatograma, y si cambiamos el rango en el tiempo de retención, los polímeros se separarán mejor, permitiendo así observar características muy particulares del polímero para su posterior identificación (ver cromatograma en Anexo 12).

4.2 FORMULACIÓN.

Los aditivos para combustible son un grupo de sustancias químicas que ayudan al buen funcionamiento de un motor de combustión interna, se dice que son

multifuncionales cuando proporcionan al motor varios beneficios a la vez, como son: inhibición a la corrosión, separación de la mezcla gasolina-agua (agentes tensoactivos), limpieza en sistema de admisión e inyección, que es la función principal de los fluidizantes (carrier) y alquenilsuccinimidias.

Para evaluar el efecto detergente-dispersante, las alquenilsuccinimidias sintetizadas se prepararon como formulaciones (paquetes de aditivos multifuncionales), siendo estas el activo principal.

4.2.1 Preparación de las formulaciones. Las formulaciones se prepararon tomando como referencia el procedimiento de elaboración de los aditivos comerciales, pero variando las concentraciones de cada uno de los componentes de la misma hasta obtener en principio una formulación de apariencia homogénea, en la que no se observara la separación de fases, esto está en función a la compatibilidad de los activos y a las concentraciones utilizadas.

4.2.2 Procedimiento de elaboración.

- 1.- Se disolvió el fluidizante ó carrier a base de polieteramina (20-40% peso) en un compuesto aromático (xileno).
- 2.- Por separado se disolvió en un compuesto aromático (xileno) la alquenilsuccinimida a evaluar (20-50% peso).

3.- Se mezclaron estas dos disoluciones a temperatura ambiente hasta homogeneizar.

4.-Se incorporó el inhibidor de corrosión (2-10% peso) a la mezcla homogénea y por último el agente tensoactivo (0.5-1.5% peso), se agitó hasta que la formulación adquirió un aspecto brillante y transparente.

4.2.3 Dosificación de los aditivos a evaluar.

Los paquetes de aditivos multifuncionales a evaluar, se adicionaron a diferentes concentraciones (100-600 ppm) a una gasolina Magna- SIN de la Refinería "Miguel Hidalgo" de Tula, Hgo., para determinar su concentración óptima de funcionamiento, ya que un exceso de estos da origen a la formación de depósitos que se adhieren al sistema de admisión e inyección ensuciándolo y la falta o escasez de los mismos proporcionan un bajo efecto detergente-dispersante, promoviendo también a la formación de depósitos.

Antes de iniciar con las evaluaciones de los paquetes multifuncionales que contenían las alquenilsuccinimidas preparadas, se caracterizó la gasolina destinada a ser utilizada para conocer las propiedades intrínsecas de ésta, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos se ve que la gasolina cumple con las especificaciones que marca la norma oficial de combustibles del petróleo, norma 086 publicada en el diario oficial de la federación de 1994, para ser consumida por los automotores (Tabla 11). En esta Tabla se puede observar que la gasolina utilizada en las

evaluaciones contiene un total de olefinas de 4.98% en peso, resultado inferior al permisible en la composición de una gasolina mexicana que es del 13% en peso (ver la composición de la gasolina en Tabla 2). Una gasolina que contiene un porcentaje mayor de olefinas y/o gomas que lo permitido, puede inducir a la formación de depósitos más fácilmente que una de bajo contenido de éstas. En la misma tabla se observa que el contenido de aromáticos reportado es de 28.41 % peso (máximo 29% peso) y un contenido de Pb <0.001 g Pb/galón, resultado satisfactorio, si consideramos que el máximo permisible es de 0.01 g de Pb /galón. Por otro lado, no fue posible comprar la gasolina en un centro de distribución (gasolinería) debido a que contiene un aditivo multifuncional comercial que no permitiría observar los resultados reales de las evaluaciones, por lo que la gasolina fue traída directamente de la refinería antes mencionada.

Tabla 11. Características de la Gasolina Utilizada en las Evaluaciones.

PRUEBAS FÍSICAS

Determinación	Método	Unidad	Resultado
Peso específico 20/4°C	ASTM D-1298	-	0.727
Color	Visual	-	Verde ligero
Prueba doctor	ASTM D- 4952	-	Negativa
Corrosión al cobre 3 hrs/50°C	ASTM D-130	-	1 ^a
Gomas	ASTM D-381	mg/100ml	2.6
Estabilidad a la oxidación	ASTM D- 525	Minutos	300

PRUEBAS QUÍMICAS

Contenido	Método	Unidades	Resultado
R-SH	UOP-212	ppm/peso	<1.0
S	ASTM-D-4294	% peso	0.022
Pb	ASTM-D-3116	g Pb/gal	< 0.001
P	ASTM-D-3231	g P/ga	< 0.2

CROMATOGRAFÍA

Componente	Método	% Peso	% Volumen
	IMP-QA-305		
Parafinas	"	10.61	11.99
Isoparafinas	"	41.6	44.93
Olefinas	"	4.98	5.31
Naftenos	"	6.8	6.47
Aromáticos	"	28.41	23.93
Pesados	"	0.91	0.82
No identificados	"	0.51	0.49
Metilterbutiléter(MTBE)	"	6.18	6.05
TOTAL		100	100

4.3 EVALUACIÓN.

Los paquetes de aditivos multifuncionales preparados que contenían como activo principal a las alquenilsuccinimidas sintetizadas se evaluaron en la prueba de inducción de depósitos ISD (Induction System Deposit), con una gasolina Magna-SIN de características antes mencionadas a diferentes dosificaciones. Estas pruebas se hicieron con el fin de seleccionar las alquenilsuccinimidas con un mejor efecto detergente-dispersante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

4.3.1.- Sistema Inductor de Depósitos ISD (Induction System Deposit).²⁸

Este método es usado para determinar la tendencia que tienen los motores de combustión interna ignición por chispa a gasolina a formar depósitos en el sistema de inducción (múltiple de admisión y válvula de admisión) (Figura 8).

La prueba consiste en transportar una muestra de gasolina (100 ml) a un atomizador en donde es mezclada y expulsada a través de un espacio abierto de 7.5 cm. sobre un tubo colector de depósitos de aluminio (a peso constante) calentado a 190°C. La ganancia en peso de los depósitos formados en el tubo es el índice ISD y es reportado en mg/100 ml.

índice ISD

$$ISD_T = W_f - W_i$$

ISD_T= Induction System Deposit a temp. De prueba (T) en mg/ 100 ml

En donde:

W_i = Peso del tubo colector antes de la prueba

W_f = Peso del tubo colector después de la prueba

Un incremento en el tubo colector superior a 2.2 mg indica un efecto detergente-dispersante nulo.

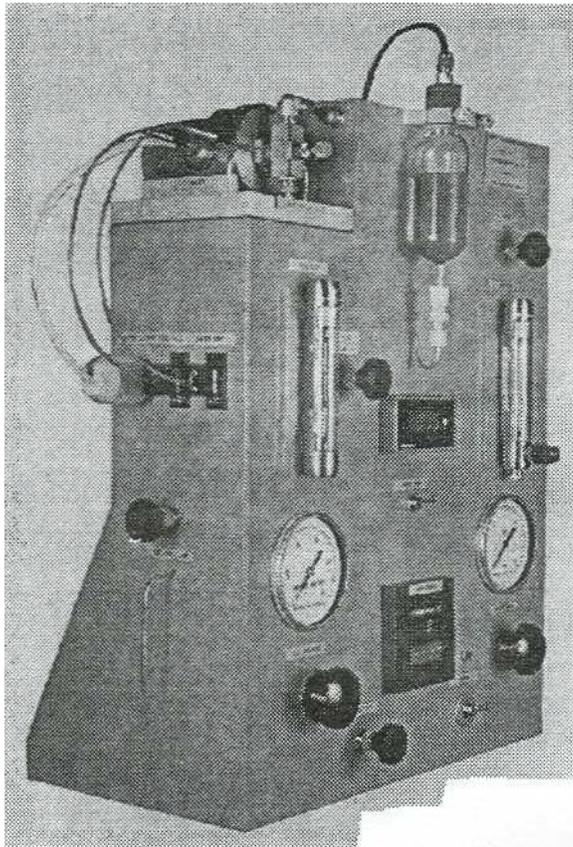


Figura 8. Equipo Inductor de Depósitos utilizado en las pruebas. Adquirido en Southwest Research Institute, San Antonio, Texas.

Tabla 12. Resultados obtenidos en la Prueba ISD.

Amina usada	Peso Molecular promedio de Alquenilsuccinimidas	Depósitos en mg
	Referencia (gasolina sin aditivo)	2.2
	Aditivo comercial de peso molecular promedio 2087	0.1
Hexametilendiamina	1998	0.1
Etilendiamina	1832	0.1
Hexilamina	1488	0.8
Octilamina	1265	0.2
Oleilamina	1256	0.15
Hexadecilamina	1207	2.0
Pentaetilenhexamina	1722	0.1
Dodecilamina	1119	1.5
Tetraetilenpentamina	2308	0.3
Butilamina	1390	1.5
orto-fenilendiamina	1457	0.8
decilamina	1333	1.5
dietilentriamina	1975	1.3
propilendiamina	2140	3.0
trietilentetramina	1440	0.3

La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos en la prueba de Inducción de depósitos con 15 diferentes alquenilsuccinimidas, cuyos pesos moleculares son señalados. Se consideró como referencia a la gasolina sin aditivo que induce a la

formación de depósitos en el espécimen de prueba (testigo) de 2.2 mg con un error de balanza de $\pm 1\%$.

Con estos resultados pudimos seleccionar las alquenilsuccinimidas que mostraron el mejor efecto detergente-dispersante, para su posterior evaluación en pruebas de motor. El método 500.1 Fed. utilizado menciona que un efecto detergente-dispersante es adecuado cuando la diferencia de pesos (antes y después de la prueba) del testigo de aluminio es inferior a 2.2 mg, todas las alquenilsuccinimidas de peso molecular superior a 1330 evaluadas a una dosificación de 250-450 ppm excepto la propilendiamina pasaron esta prueba, las que indujeron un menor contenido de depósitos fueron: hexametildiamina, etilendiamina, oleilamina, octilamina, pentaetilenhexamina³³, tetraetilenpentamina, ortofenilendiamina y trietilentetramina.

Cabe mencionar, que esta es sólo una prueba selectiva, que permitió conocer de manera rápida y económica la concentración óptima de funcionamiento del aditivo, así como el contenido (% peso) de cada uno de los componentes de la formulación (fluidizante, inhibidor de corrosión, tensoactivo, aromáticos y alquenilsuccinimidas). Por medio de esta prueba pudimos darnos cuenta cuales alquenilsuccinimidas sintetizadas poseen mejor efecto detergente-dispersante.

4.3.2.- Prueba de Reducción de Depósitos en Válvula de Admisión IVD (Intake Valve Deposit).²⁹

Una vez determinada la concentración óptima de funcionamiento de los paquetes multifuncionales evaluados en la prueba ISD, se procedió a efectuar pruebas mas reales, en donde se pudiera cuantificar con precisión el efecto detergente-dispersante de estos aditivos en motor.

Procedimiento de evaluación de aditivos detergentes en gasolinas automotrices.

Este procedimiento consiste en la evaluación de los depósitos formados en el interior de un motor monocilíndrico de combustión interna de 4 caballos de potencia (Horse Power) 4 tiempos, enfriado por aire. Estos depósitos son evaluados principalmente en la válvula de admisión y en forma secundaria en la cámara de combustión. Esta prueba tiene una duración de 16 horas continuas, en donde la primera hora es considerada como periodo de estabilización de temperatura de motor y del carburador. En esta hora se carbura el motor a 750 ppm de HC y a 4% de CO con gasolina sin aditivo. En las subsecuentes horas de prueba el motor consumirá 20 litros de gasolina con aditivo, si la prueba no es considerada como referencia.

La válvula de admisión es pesada al inicio y al final de la prueba, en donde por diferencia de peso se calcula el total de depósitos formados, durante la prueba, en donde puede observarse el efecto detergente-dispersante del aditivo evaluado.

$$EA (\%) = \frac{DA - DR}{DR} \times 100$$

En donde:

EA= Eficiencia del aditivo (%)

DA= Depósitos en válvula de admisión formados por gasolina aditivada (mg)

DR= Depósitos en válvula de admisión formados por gasolina de referencia del mismo lote (mg).

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de evaluación del efecto detergente-dispersante de alquenilsuccinimidas en válvula de admisión. Como se puede observar las alquenilsuccinimidas obtenidas con poliisobutenos de peso molecular promedio 1330 g/mol tales como: etilendiamina, trietilenterramina y tetraetilenpentamina, mostraron un buen efecto detergente-dispersante, con respecto al del aditivo comercial usado como referencia y la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina³³, mostró un efecto ligeramente superior al del aditivo comercial (Figura 9). Con estos resultados se puede concluir que las alquenilsuccinimidas obtenidas a partir de aminas primarias que contienen en su estructura más de 2 nitrógenos presentan un mejor efecto detergente-dispersante, que cuando tienen en su estructura un solo átomo de nitrógeno. Esto se observó después de evaluar toda la gama de alquenilsuccinimidas sintetizadas. El mecanismo

de acción de estos compuestos se ilustra en la Figura 2, en donde la parte polar de la molécula (succinimida) se fija a la superficie metálica del sistema de admisión del motor, formando una película protectora, que impide se adhieran a él los depósitos formados, dispersándolos a la cámara de combustión, por lo que en el caso de la pentaetilenhexamina que contiene 5 nitrógenos además del que forma el anillo de 5 miembros incrementa la parte polar de la molécula mostró el mejor efecto detergente-dispersante, aunque como se observa en la tabla esto no es una regla, ya que cada alquensuccinimida se comportó de manera diferente y es difícil afirmar que todas las alquensuccinimidias que tiene cuando menos 2 grupos nitrógeno necesariamente deben dar un excelente efecto, por otro lado, la parte no polar de estos compuestos (alqueno) soluble en gasolina al ser muy larga (aproximadamente 100 átomos de carbonos), tardará más tiempo en disolverse en la gasolina, que una alquensuccinimida de menor peso molecular, sirviendo como un colchón a la superficie metálica del motor, mientras llega una nueva dosis de gasolina aditivada a suplirla durante la combustión. Se evaluaron algunas alquensuccinimidias de peso molecular inferior a 1330, los resultados no se incluyen porque su caracterización no fue completa, pero sirvieron para comparar el efecto detergente-dispersante de alquensuccinimidias de diferente peso molecular promedio.

En esta prueba no se determinó desviación estándar porque las alquensuccinimidias son diferentes y como por cada prueba se necesitan 20 litros de gasolina, se repitieron únicamente las alquensuccinimidias que en la primera prueba mostraron buen efecto detergente-dispersante, se consideró un error de la balanza de $\pm 1\%$.

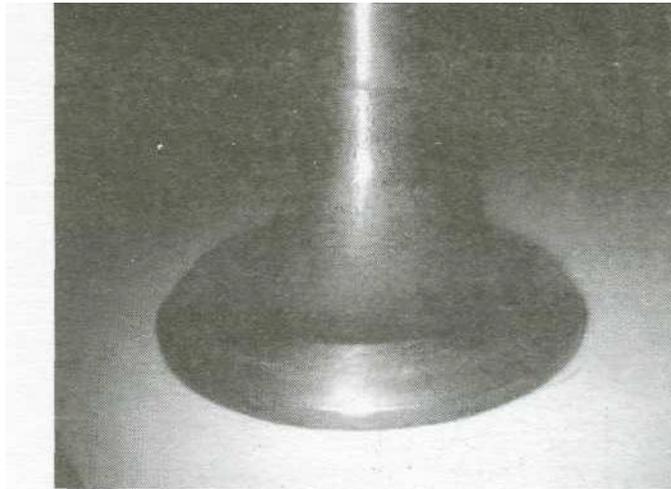
Tabla 13. Resultados de las Evaluaciones en la prueba IVD.

Amina usada	Peso molecular promedio de algunas Alquenilsuccinimidas sintetizadas.	Depósitos %
	Referencia gasolina sin aditivo	+100
	Aditivo comercial de peso molecular 2087	-86.7
pentaetilenhexamina	1722	-88.2
etilendiamina	1832	-70.3
trietilentetramina	1440	-67.9
tetraetilenpentamina	2308	-61.9
octilamina	1265	-52.4
orto-fenilendiamina	1457	-51.0
hexilamina	1488	-49.3
hexametilendiamina	1998	-46.6
butilamina	1390	-25.8
dodecilamina	1119	-15.0
decilamina	1333	-11.3
oleilamina	1256	-10.7
hexadecilamina	1207	+22.8
dietilentriamina	1975	+44.5
propilendiamina	2140	+70.0
Trietilentetramina*		-67.9
Etilendiamina*		-41.6
Decilamina*		-40.9
Dietilentriamina*		+44.0
Propilendiamina*		+7.0
Etilendiamina**		27.2

* obtenidas con poliisobuteno de peso molecular promedio 510

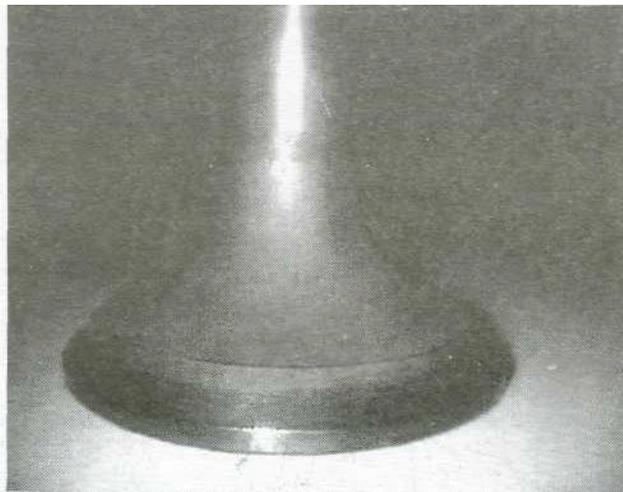
** obtenida con poliisobuteno de peso molecular promedio 815

Figura 9. Fotografía de dos válvulas de admisión después de la prueba Intake Valve Oeposit (IVD)



VALV. ADM. ADITIVO: M-4 (450 PPM) % DISM- - 88.2

Fotografía 1. Aditivo preparado con la alquensuccinimida de la pentaetilenhexamina.



VALV. ADM. ADITIVO: IMP-D13 (450 PPM) DISM- - 86.7 % (COMERC.)

Fotografía 2. Aditivo comercial usado como contrapelo.

5.- CONCLUSIONES

Se prepararon alquenilsuccinimidias con poliisobutenos de pesos moleculares promedio de 510, 670, 815 y 1330 g/mol, usando aminas primarias que contenían de 1 a 6 átomos de nitrógenos. Las alquenilsuccinimidias de pesos moleculares superiores a 1330 se caracterizaron por métodos espectroscópicos como infrarrojo y algunas por RMN ^1H y ^{13}C además de otras técnicas como la determinación de pesos moleculares promedio y estabilidad térmica, mientras que las de pesos moleculares inferiores a 1330 se caracterizaron solamente por espectroscopia infrarroja.

Se formularon paquetes de aditivos que contenían como activo principal las alquenilsuccinimidias sintetizadas, además de un carrier o fluidizante, un agente tensoactivo, un inhibidor de corrosión y un disolvente aromático. Se encontró que la concentración óptima de funcionamiento de estos en el motor, fue de 450 ppm.

Se evaluaron todos los paquetes de aditivos multifuncionales preparados con alquenilsuccinimidias de pesos moleculares superiores a 1330, siendo estos paquetes los que presentaron el mejor efecto detergente-dispersante y mayor estabilidad térmica. La evaluación de paquetes preparados con alquenilsuccinimidias de pesos

moleculares inferiores a 1330, mostraron un efecto detergente-dispersante menor que las alquenilsuccinimidias de pesos moleculares altos (tabla 13).

Se observó que el paquete multifuncional que contenía a la alquenilsuccinimidias de la pentaetilenhexamina³³ de peso molecular promedio 1722 mostró un efecto detergente-dispersante mayor que el del aditivo comercial usado como referencia, mientras que para el paquete que contenía a la alquenilsuccinimida de la etilendiamina de peso molecular promedio 1832 y trietilentetramina de peso molecular promedio 1440 fue ligeramente inferior en relación al aditivo comercial.

6.- PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en película sobre ventana de CsI. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se determinaron en un equipo Varían XL-300 GS. ^1H a 300 MHz, ^{13}C a 75 MHz, usando como referencia interna TMS y como disolvente CDCl_3 . La cromatografía de gases fue determinada en un equipo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5890 Series II. Se utilizó una muestra de 2 μl diluidos con hexano, una columna capilar de 5% de metilfenilsilicón de 30 mts de largo/ 0.25 mm de diámetro interno por 0.25 μm de fase estacionaria, usando como fase móvil helio 1 ml/min, la temperatura del inyector fue de 250°C. Para la cromatografía de líquidos se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia modular con bomba, marca Perkin Elmer 410 con detector U.V., ángulo de diodo Applied Biosystem Modelo 2000 S, y como eluyente CHCl_3 . Los pesos moleculares promedio se determinaron por el método IMP QA-601 en el equipo Corona Weshler 232. La prueba para evaluar la formación de depósitos en válvula de admisión IVD (Intake Valve Deposit), se realizó mediante el procedimiento de evaluación de aditivos detergentes en gasolinás automotrices, Inst. Mex, de la Prop. Industrial. Patente No. 184372, en un motor monocilíndrico de 4 caballos de potencia y con una duración de 16 horas. La prueba en el sistema inductor de depósitos ISD (Induction System Deposit), se efectuó por el Method 500.1 Fed.

Test Method STD. No. 791 C September 30 1986 y el Análisis Termogravimétrico se realizó en el equipo Perkin Elmer 7 series Thermal Analysis System, por el método ASTM-E-1131.

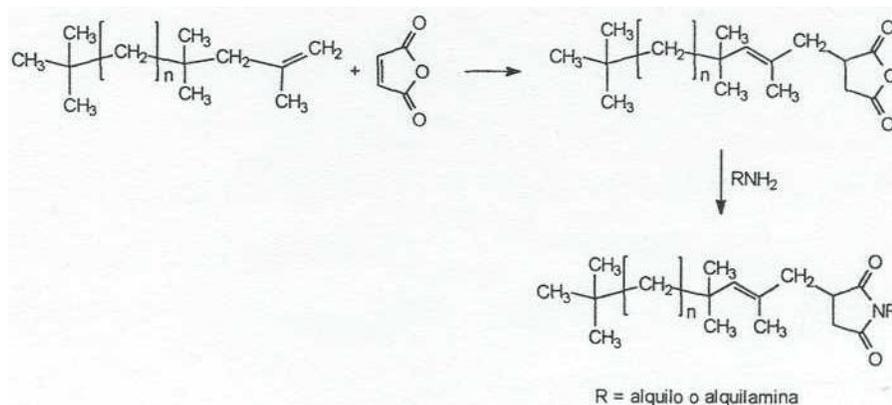
6.1.- Método general para la preparación de los anhídridos alqueni succínicos.

El poliisobuteno (5 gramos, 1 equivalente), de peso molecular promedio de 500-1400 g/mol determinado por cromatografía de permeación por gel, se hizo reaccionar con anhídrido maleico (2 equivalentes) a una temperatura de 190°C/ 6 horas. Al finalizar la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto de reacción se disolvió en hexano y se percoló por cromatografía en columna empacada con tierra de diatomeas, quedando un líquido amarillo viscoso. El rendimiento de la reacción fue del 80-85% con base en el peso molecular promedio del poliisobuteno utilizado.

6.2.- Método general para la preparación de alqueni succinimidias.

El anhídrido alqueni succínico (1 equivalente) obtenido en el paso anterior se hizo reaccionar con cada una de las aminas primarias (1.1 equivalentes) siguientes: decilamina, butilamina, octilamina, dodecilamina, hexilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexamerilendiamina, bishexametilentriamina, propilendiamina, oleilamina, y orto-fenilendiamina. Se reflujo en benceno o tolueno por 2 horas. El producto de reacción se destiló para eliminar el disolvente y se lavó con agua para eliminar el

exceso de amina. El rendimiento de la reacción fue del 75-88%, según la amina utilizada.



Esquema 19. Reacción general para la obtención de alquenilsuccinimidas.

6.3.- Evaluación de alquenilsuccinimidas como agentes detergente-dispersantes en gasolina.

Prueba de Inducción de Depósitos.

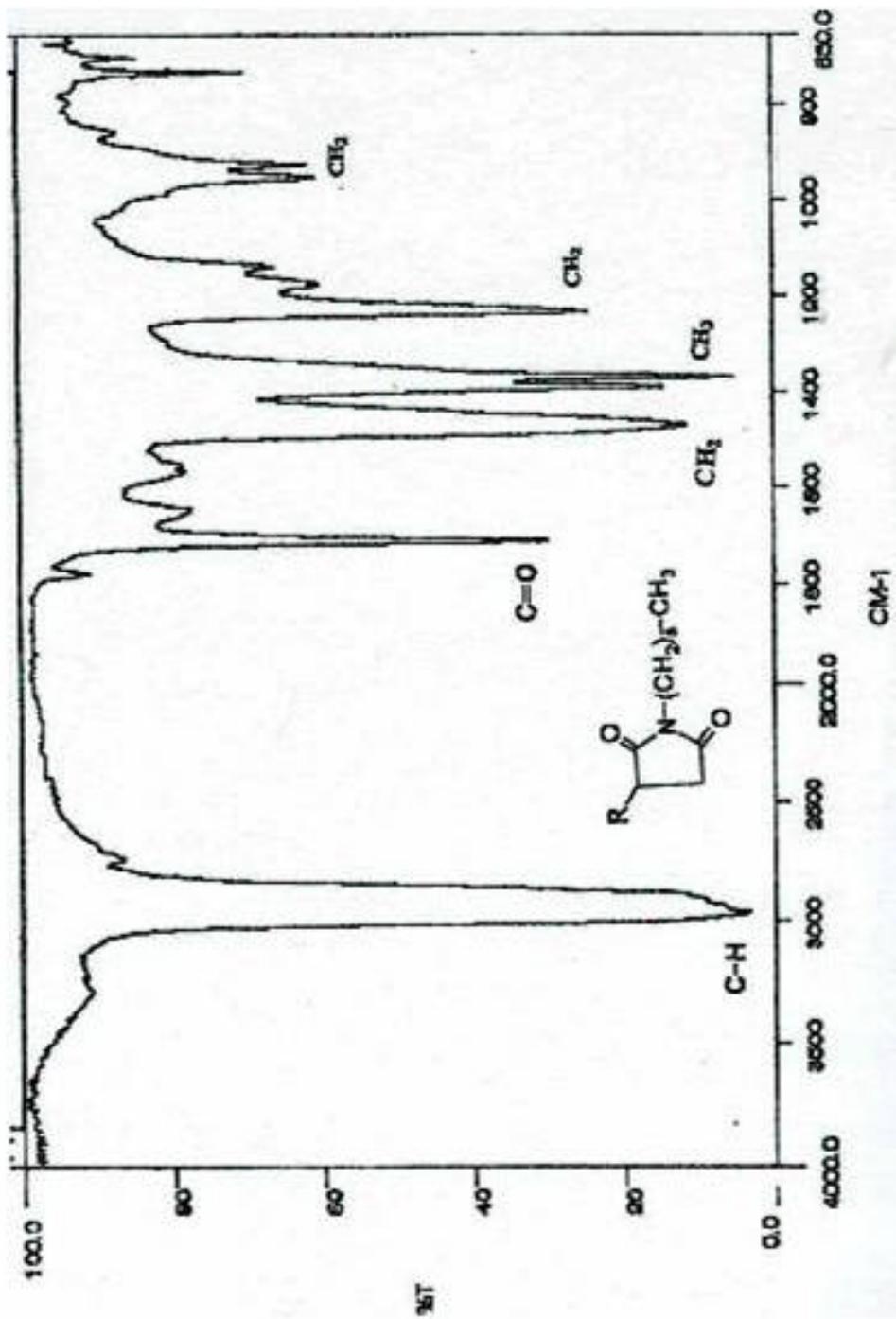
El equipo ISD (Induction System Deposit) debe lavarse con tolueno, seguido de hexano y secarse con aire antes de iniciar la prueba para inducir la formación de depósitos.

Se utilizaron testigos de prueba de aluminio los cuáles se lavaron previamente con tolueno y después con acetona, posteriormente se colocaron en una estufa durante 30 minutos y se enfriaron en un desecador durante 1 hora, se pesaron varias veces hasta que el peso se mantuvo constante.

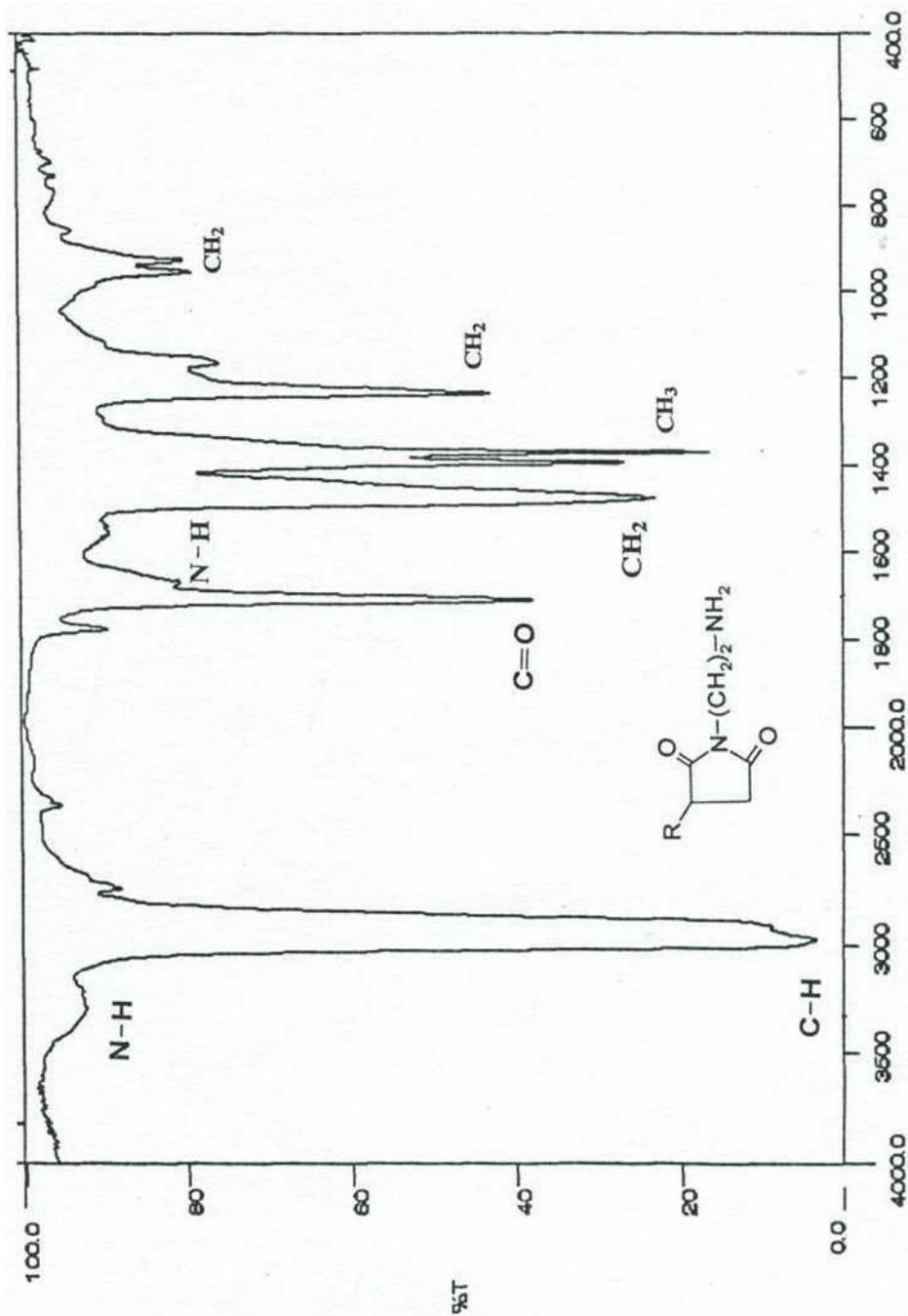
Se colocó el testigo en el equipo ISD y se calentó a 374° F. Una vez alcanzada esta temperatura, se procedió a atomizar sobre él una muestra 100 ml de gasolina Magna-Sin de la "Refinería Miguel Hgo" de Tula, Hgo., filtrada previamente en un equipo tipo milipor, provisto de una membrana que tiene un tamaño de poro de 0.45 μ m, a través de la cual pasa la gasolina y retiene las impurezas para no afectar la prueba. La gasolina fue aditivada a 450 ppm con un paquete de aditivos multifuncional que contenía como activo principal la alqueniilsuccinimida a evaluar. El tiempo de duración de la atomización fue de 50 minutos a un flujo de 2ml/minuto. Una vez terminada la adición de la gasolina sobre el espécimen de prueba, se dejó 10 minutos a la misma temperatura para que los depósitos formados se fijaran sobre él, se enfrió y se retiró del equipo para sumergirlo durante 20 segundos en un frasco que contenía hexano, como lo marca el método para disolver los residuos no polares que se fijaron al metal durante la prueba. El espécimen de prueba fue puesto nuevamente a peso constante. La diferencia en peso del espécimen es el índice ISD.

7.- ANEXOS

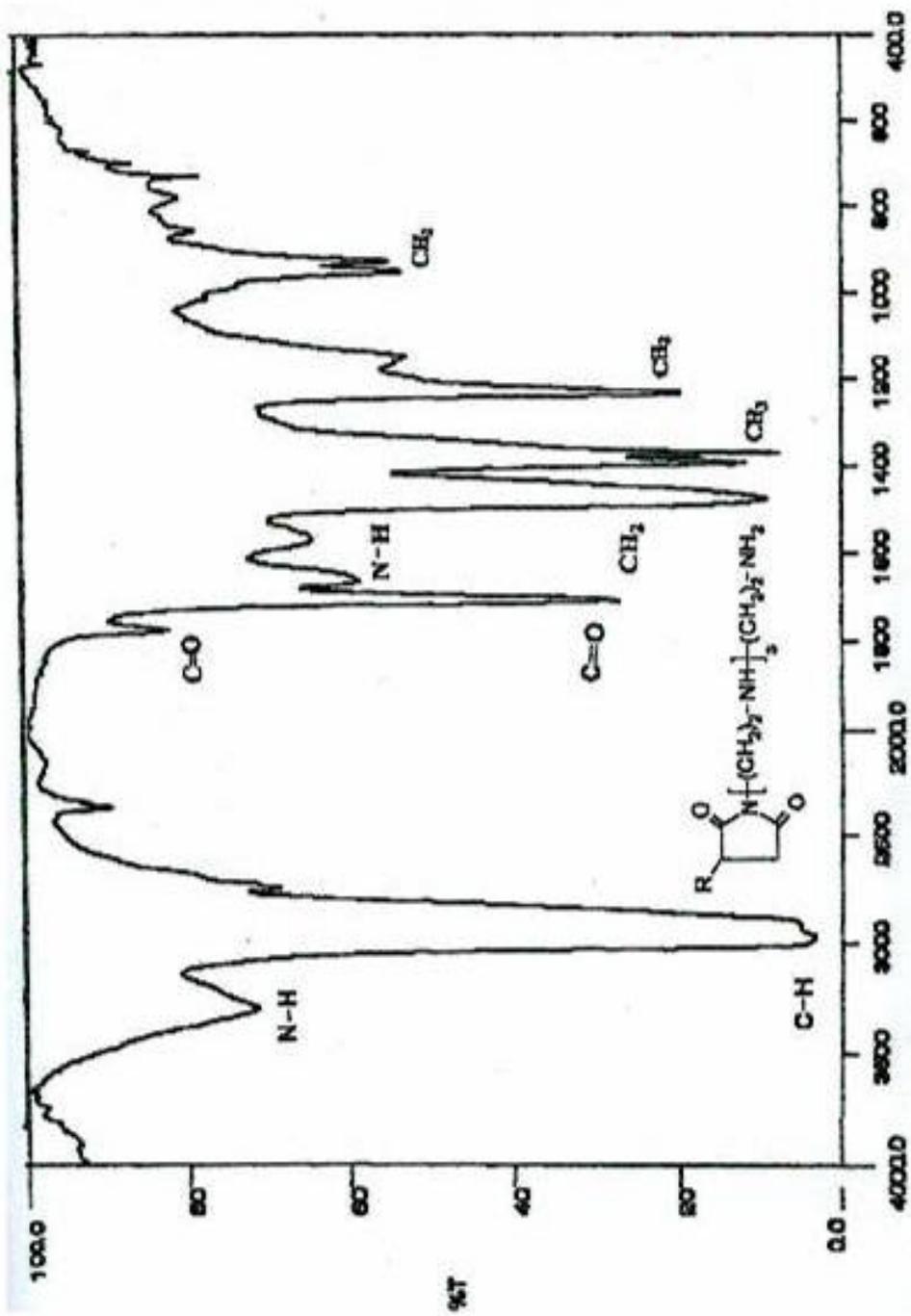
- 1.- Espectro de IR del poliisobuteno de peso molecular promedio 1330.
- 2.- Espectro de IR de la alquenilsuccinimida de la hexilamina.
- 3.- Espectro de IR de la alquenilsuccinimida de la etilendiamina.
- 4.- Espectro de IR de la alquenilsuccinimida de la tetraetilenpentamina.
- 5.- Espectro de IR de la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.
- 6.- Espectro de IR del anhídrido alquenilsuccínico.
- 7.- Espectro de RMN ^1H de la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.
- 8.- Espectro de RMN ^1H del anhídrido alquenilsuccínico.
- 9.- Espectro de RMN ^{13}C del anhídrido alquenilsuccínico.
- 10.- Espectro de RMN ^{13}C de la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.
- 11.- Cromatograma de líquidos de la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.
- 12.- Cromatograma de gases de la alquenilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.



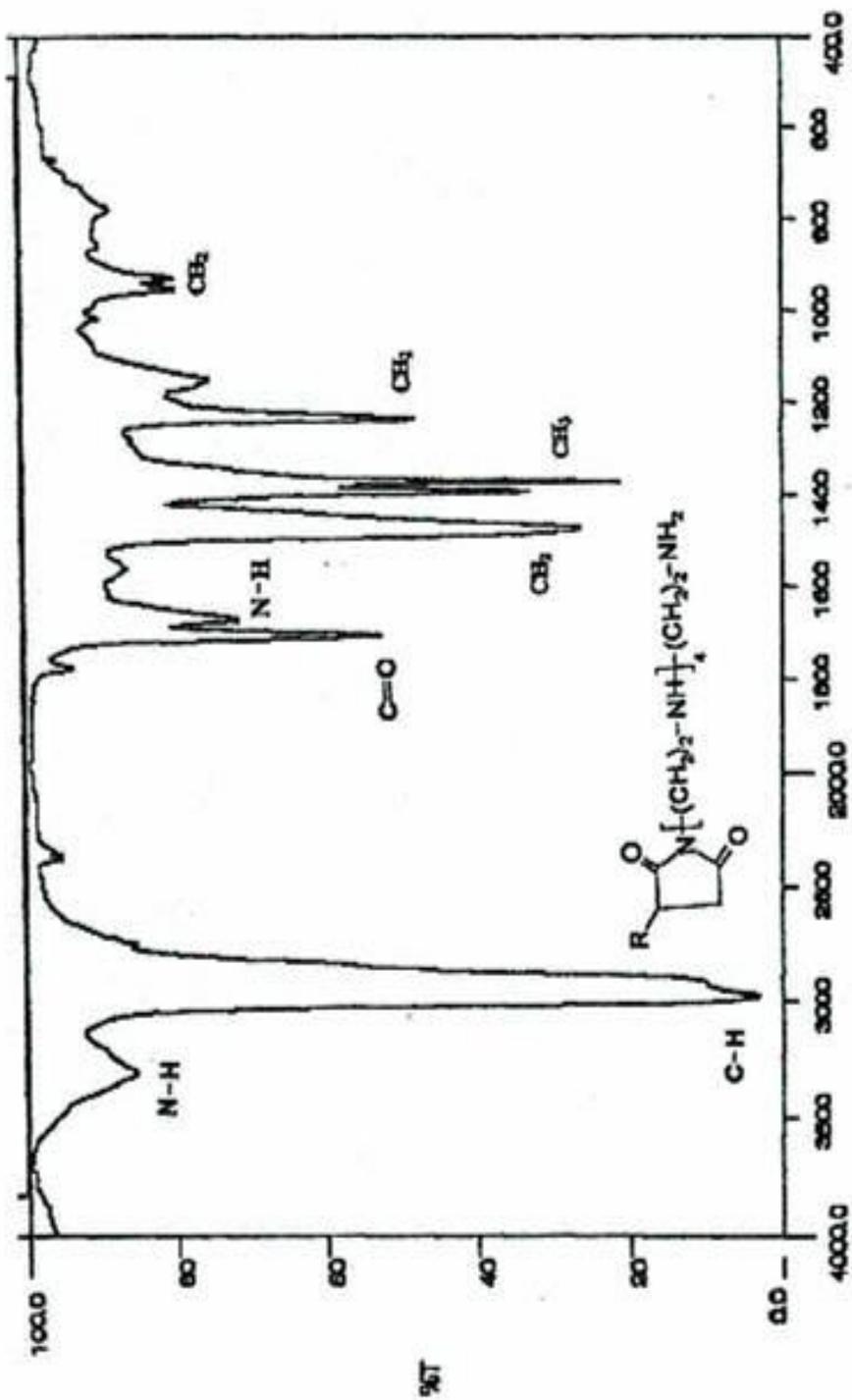
Anexo 2, Espectro de IR de la alquilsuccinimida de la hexilamina.



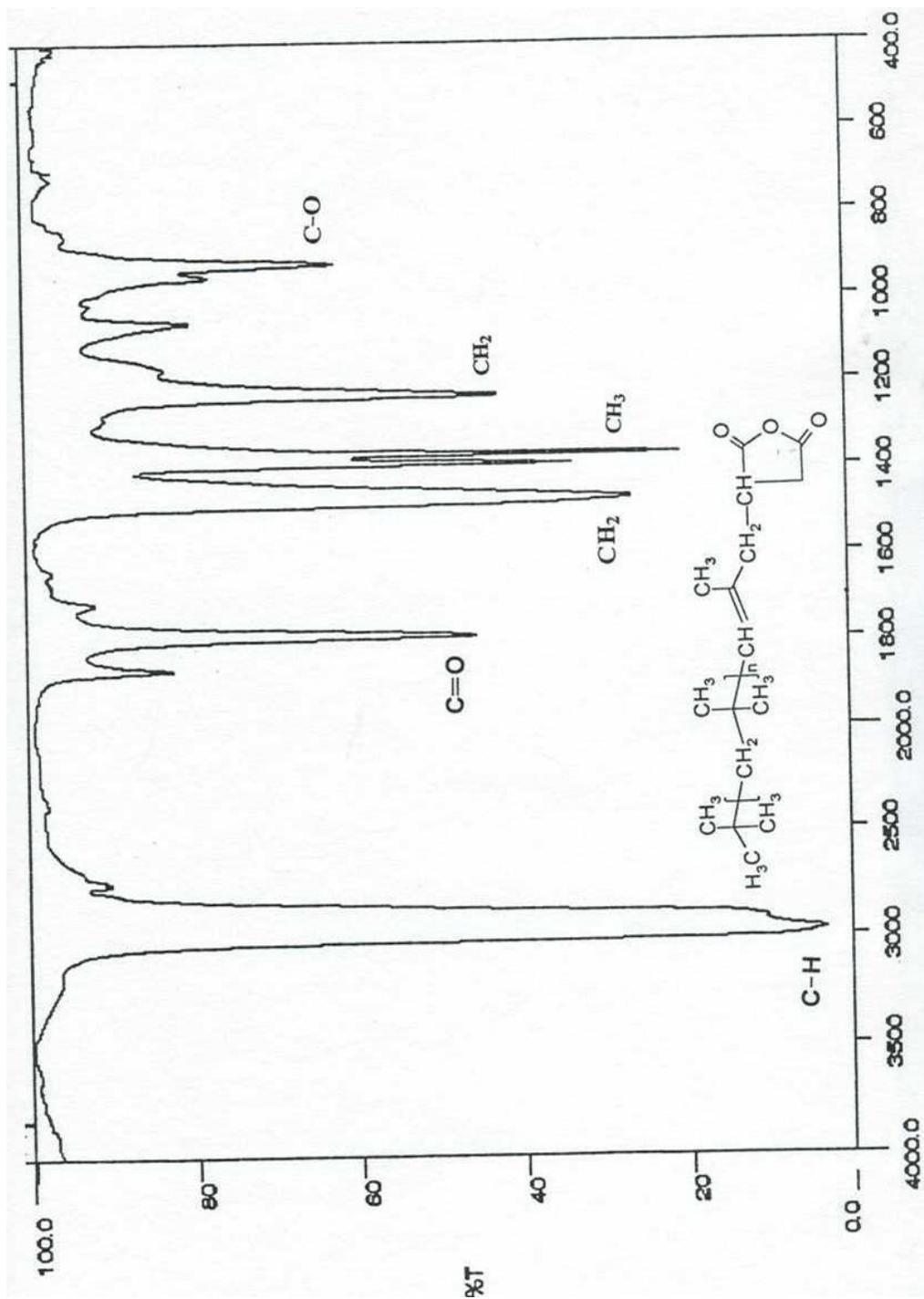
Anexo 3. Espectro de IR de la alqueniilsuccinimida de la etilendiamina.



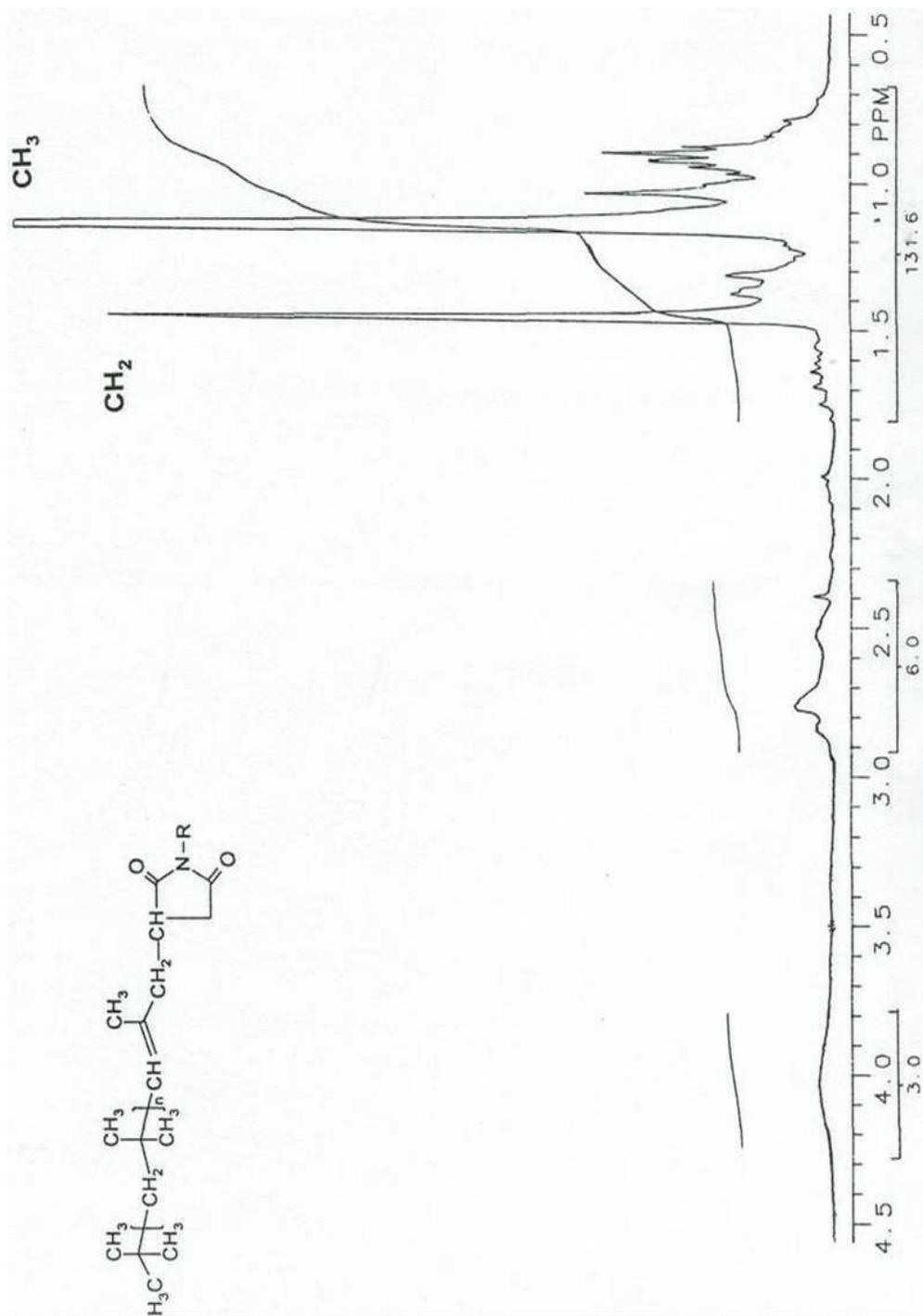
Anexo 4. Espectro de IR de la alquenilsuccinimida de la tetracyclipentamina.



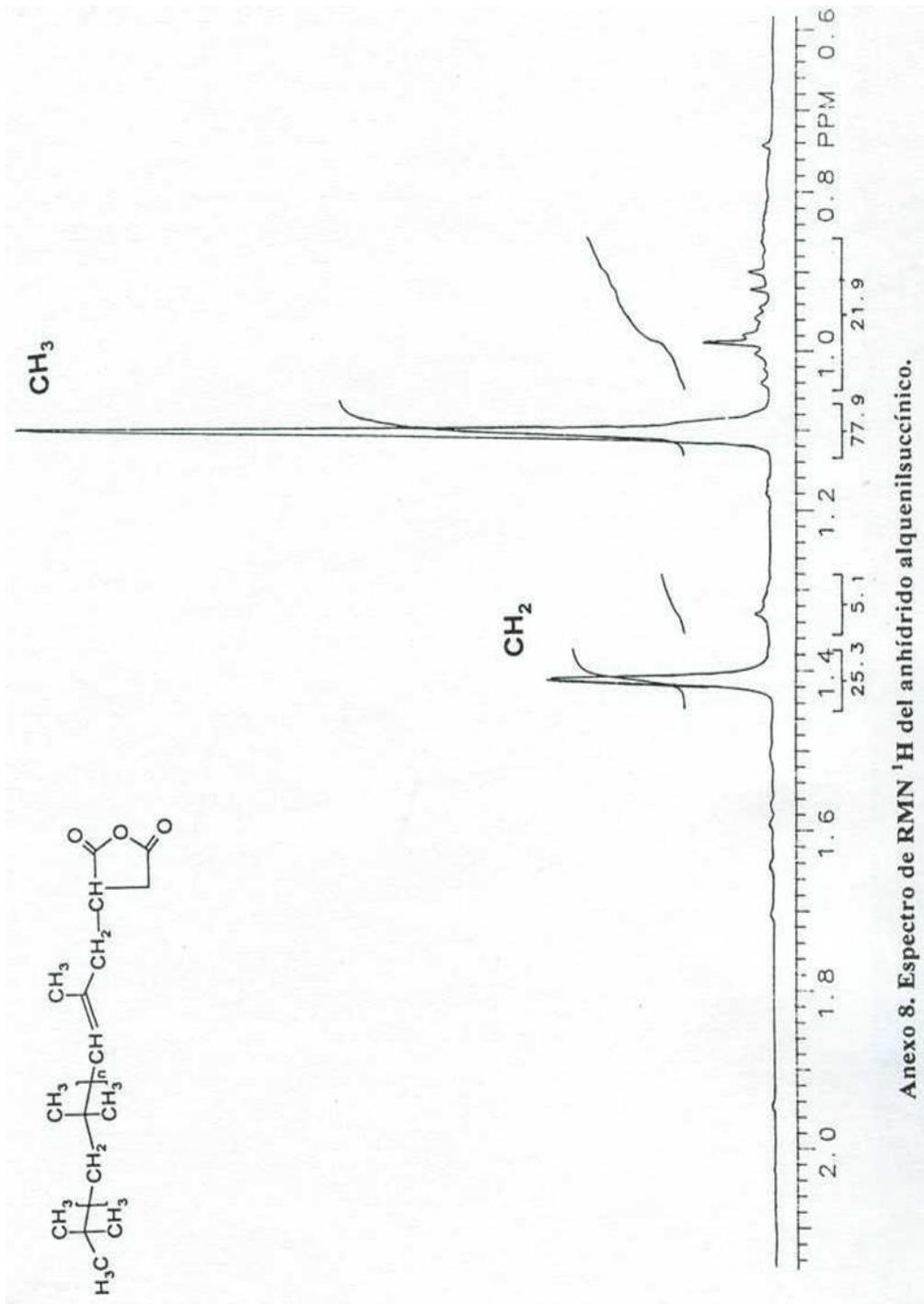
Anexo 5. Espectro de IR de la succinimida de la pentaetilenhexamina.



Anexo 6. Espectro de IR del anhídrido alquénilsuccínico.



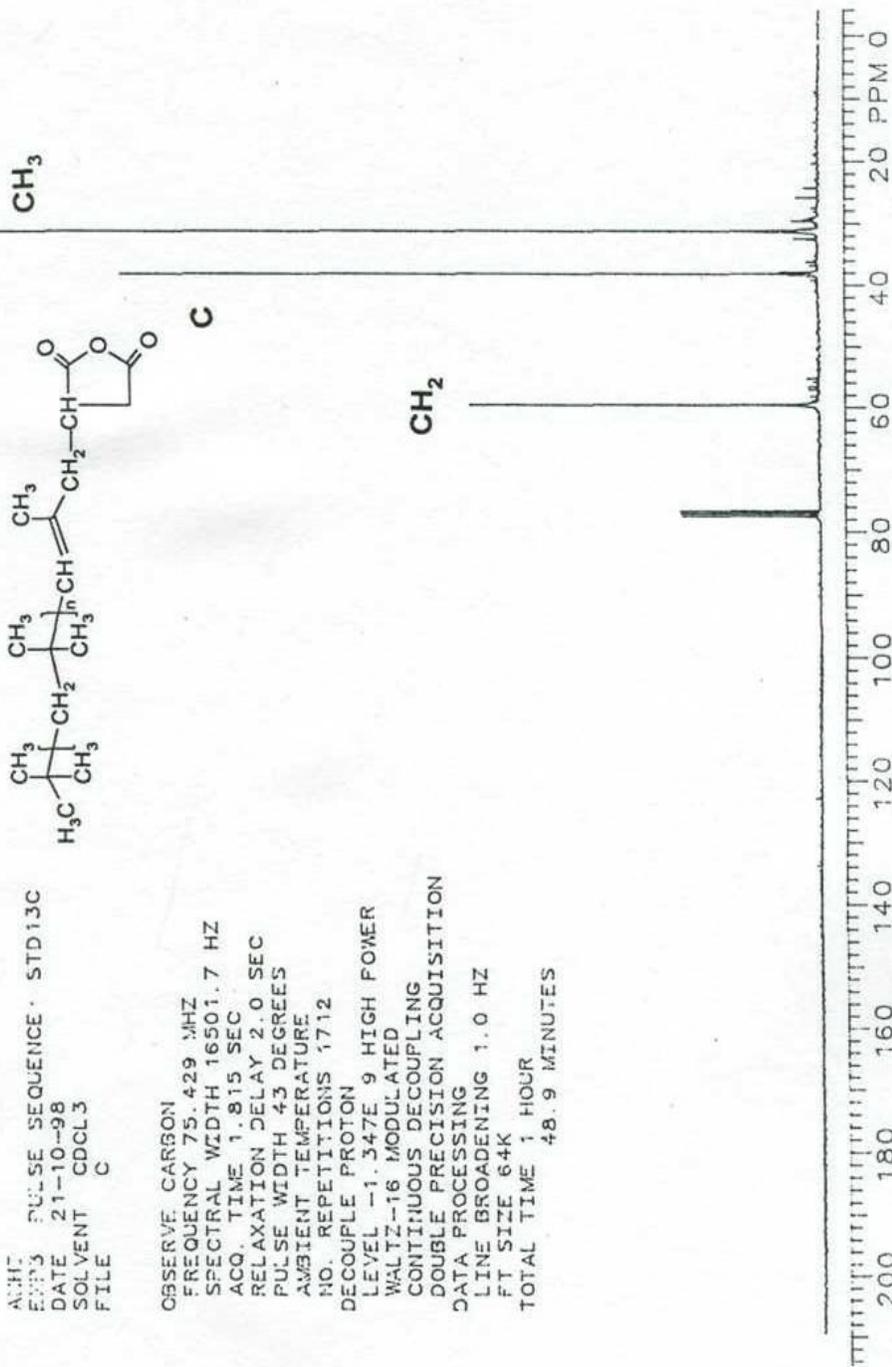
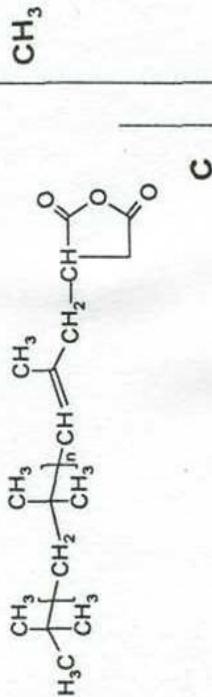
Anexo 7. Espectro de RMN ^1H de la alquenuilsuccinimida de la pentaetilenhexamina.



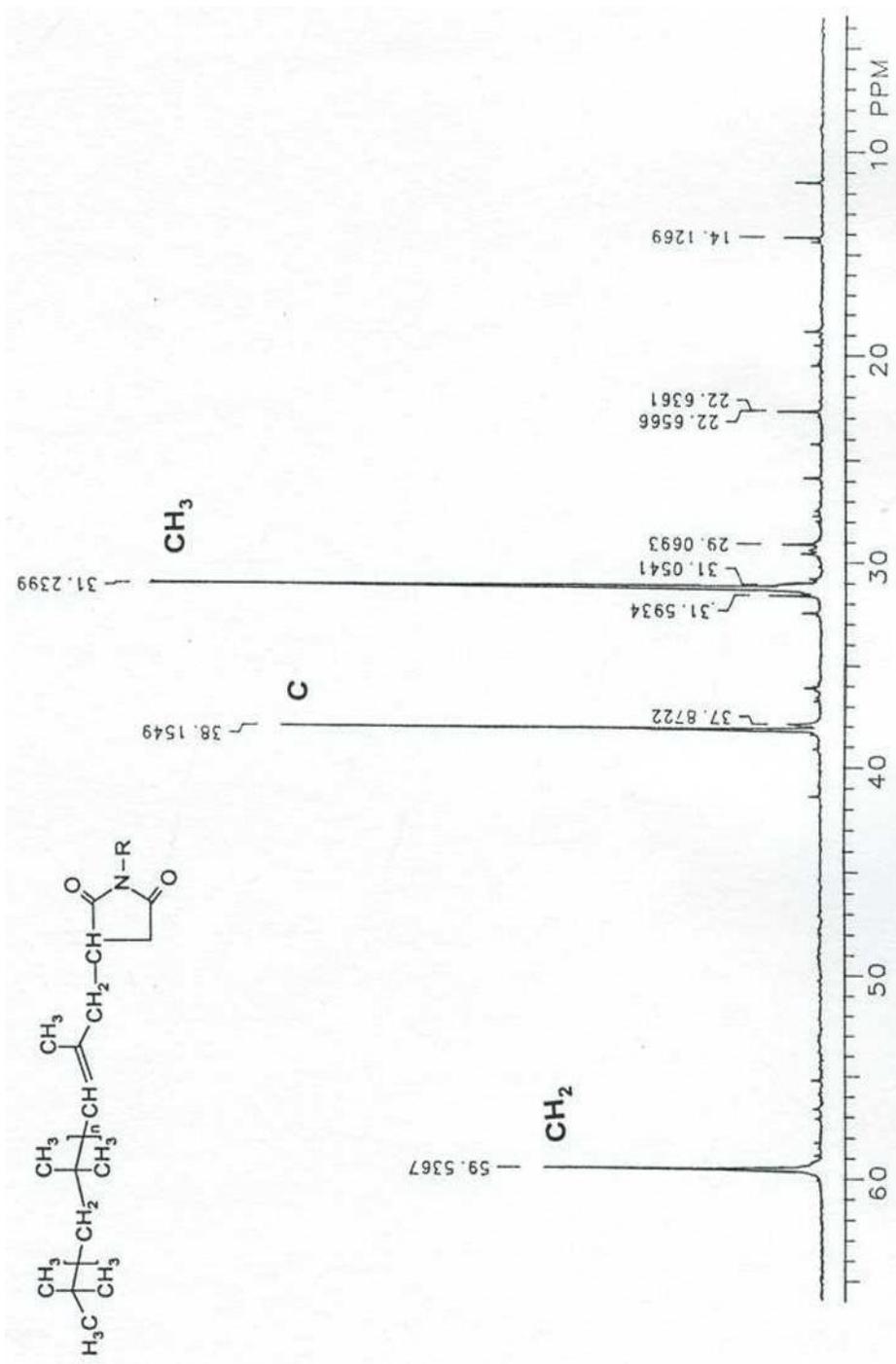
Anexo 8. Espectro de RMN ^1H del anhídrido alquénilsuccínico.

ACHT PULSE SEQUENCE · STD13C
EXP# 3
DATE 21-10-98
SOLVENT CDCL3
FILE C

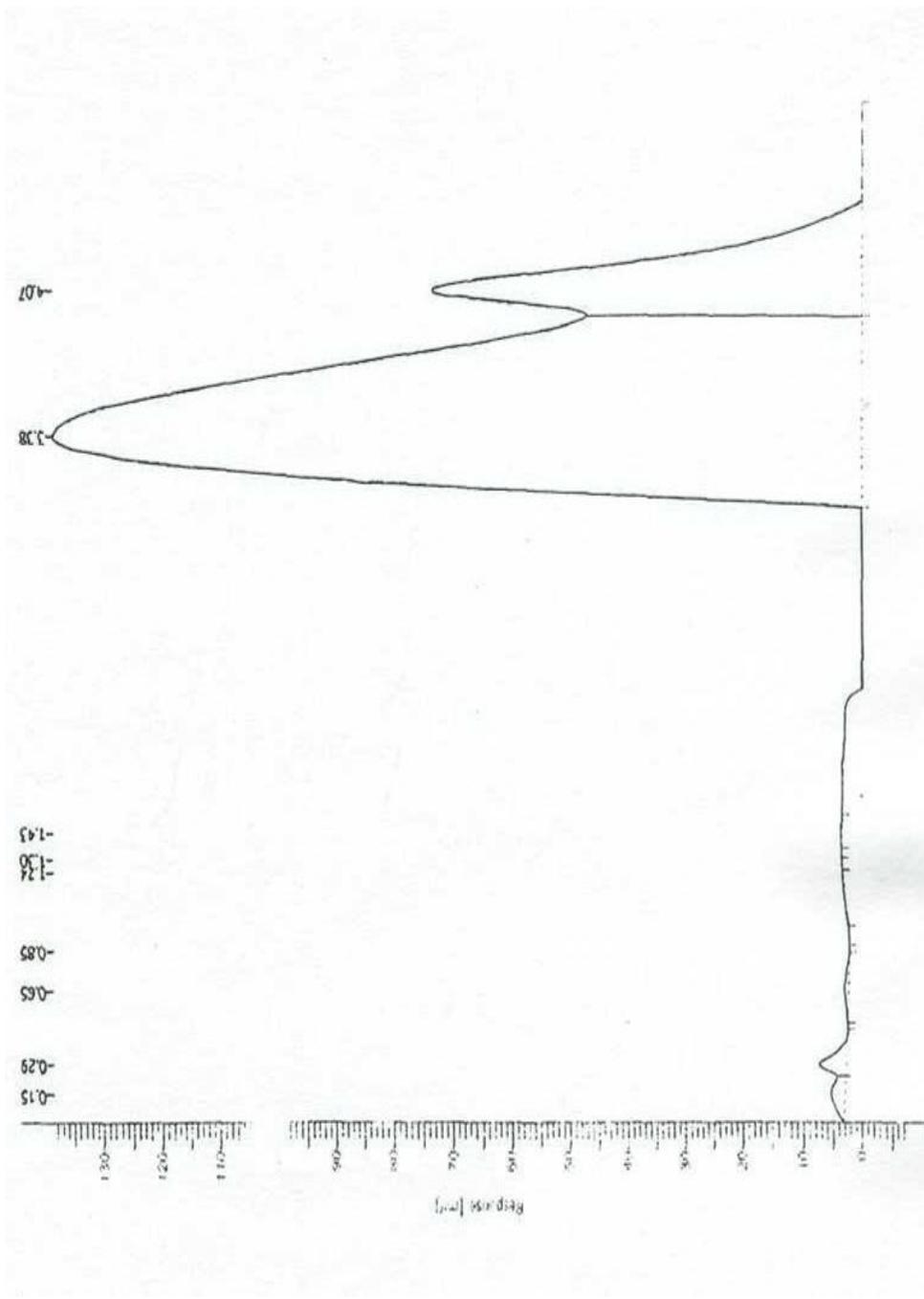
OBSERVE CARBON
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 16501.7 HZ
ACQ. TIME 1.815 SEC
RELAXATION DELAY 2.0 SEC
PULSE WIDTH 43 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 1712
DECOUPLE PROTON
LEVEL -1.347E 9 HIGH POWER
WALTZ-16 MODULATED
CONTINUOUS DECOUPLING
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 1.0 HZ
FT SIZE 64K
TOTAL TIME 1 HOUR
48.9 MINUTES



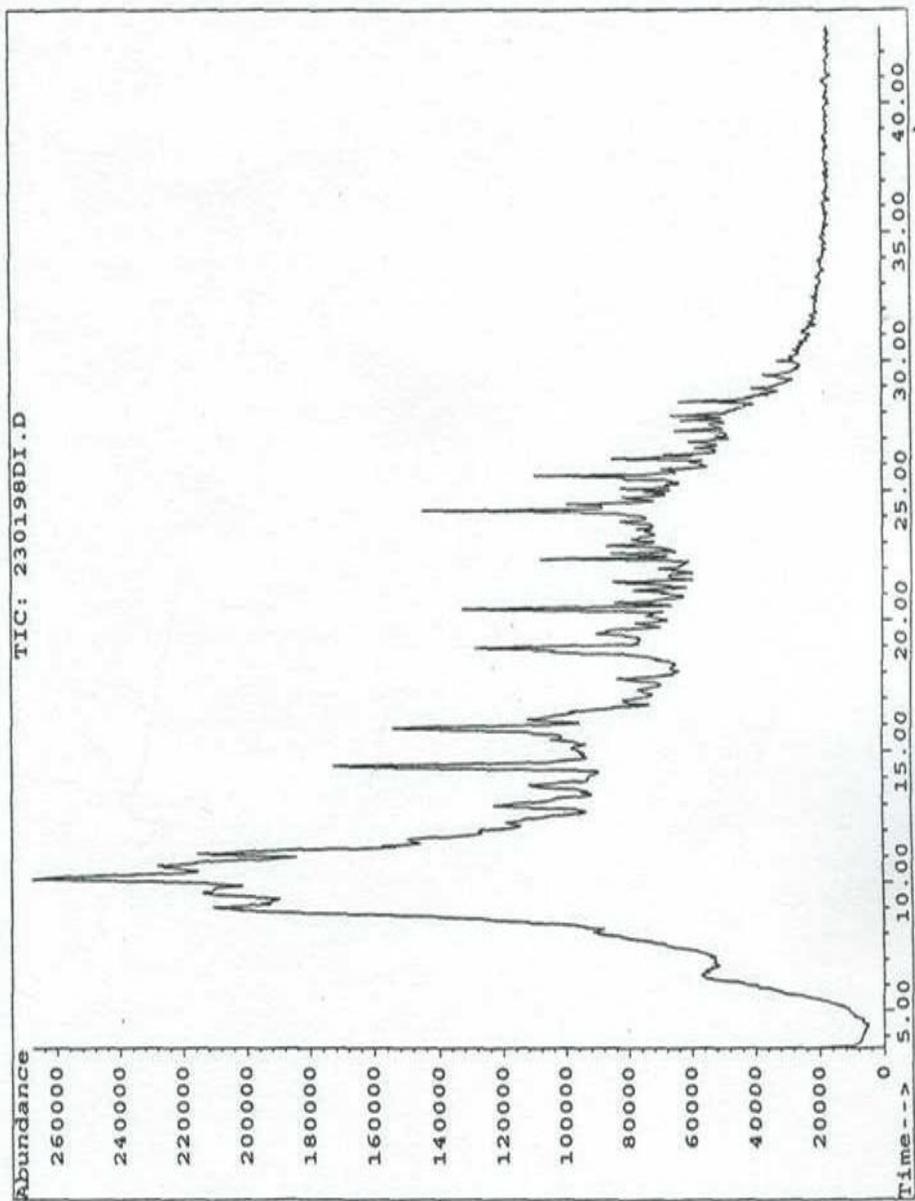
Anexo 9. Espectro de RMN ¹³C del anhídrido alquenisuccínico.



Anexo 10. Espectro de RMN ^{13}C de la alquensuccinimida de la pentaetilhexamina.



Anexo 11. Cromatograma de líquidos de la alquenilsuccinimida de la pentaetilhexamina.



Anexo 12. Cromatograma de gases de la alqueni succinimida de la pentaetilhexamina.

8.- REFERENCIAS

- 1.- R. Morrison and R. Boyd. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano. Tercera edición.
- 2.- N. Allinger and M. Cava. Química Orgánica. Pag. 1352. Ed. Reverté 1981. Segunda edición.
- 3.- R. Rivero. *El Reto* **1995**, II: 5, 8. Revista de PEMEX -Refinación. Refinería "Miguel Hidalgo."
- 4.- S. Salazar. *El Reto* **1996**, III: 3, 14. Revista de PEMEX -Refinación. Refinería "Miguel Hidalgo."
- 5.- R.J. Peyla Chevron Research & Technology Co. *Oil & Gas Journal* **1991**, 53-57.
- 6.- R.J. Peyla Chevron Research and Technology Company. *Automotive Engineering* **1991**, **99**: 9, 29-32.
- 7.- G. J. Kautsky. Chevron Research Company. *United States Patent Office* **1969**, 3 443 918.
- 8.- T. J. Karol. Texaco Inc. *United States Patent Office* **1985**, 4 501 597.
- 9.- T. F. Buckley. *United States Patent Office* **1985**, 4 614 522.
- 10.- R. L. Sung. Texaco Inc. *United States Patent Office* **1987**, 4 643 737.
- 11.- R. H. Wollenberg, *United States Patent Office* **1987**, 4 645 515.
- 12.- A.G. Paul. Mobil Oil Corporation. *European Patent Application* **1989**, 0 376 578.
- 13.- R. Kummer and D. Franz, *United States Patent Office* **1989**, 4 832 702.
- 14.- G. P. Abramo and N. L. Jeffrey, *United States Patent Office* **1992**, 5 089 028.
- 15.- J. Matthews and M. Derek, *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT)* **1993**, WO 93/20170.
- 16.- D. J. Malfer. Ethyl Petroleum Additives.t/A: *Patent Application* **1993**, GB 2261441 A.
- 17.- R. E. Cherpeck, *United States Patent Office* **1993**, 5 192 335.

- 18.- P. Russell and J.Trevor. *International Application Published Under Cooperation Treaty (PCT)* **1993**, WO 93/20170.
- 19.- M. M. Mohamed and H. H. Abou, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1993**, 56, 347-354.
- 20.- C. Koch and M. Paolo, *European Patent Specifwation* **1994**, 0 393 769 Bl.
- 21.- H. Ashjian and M. Miller, *United States Patent* **1994**, 5 334 228.
- 22.- E. T. Sabourin. Chevron Co. *United States Patent* 1995, 5 455 358.
- 23.- W. D. Carlisle. *European Patent Specifwation* **1996**, 0 450 873 Bl
- 24.- D. Binet and P. Gateau. *Demande de Brevet Europeen* **1996**, EP 0 727 445 A1.
- 25.- D. Binet. Institutí Francais du Pétrole. *Demande de Brevet Europeen* **1997**, EP 0 785 219 A1.
- 26.- J. J. Harrison. Chevron Chemical Company. *United States Patent* **1998**, 5 716912.
- 27.- T. J. Henly. Ethyl Corporation. *United States Patent* **1998**, 5 752 989.
- 28.- M. U. Velasco, Pierre y Mehrenberger. *Los polímeros Síntesis y Caracterización*. Ed. Limusa, 198 y 174.
- 29.- F. J. Welcher. *StandardMethods of Chemical Analysis*, Sixth Edition, Volume Three, Part A, 661-663.
- 30.- Induction System Deposit **1986**. *Método 500I Fed. STD*, 791 C.
- 31.-R.A. Marín y S. A. Hernández. *Patente Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial* **1992**, 184372.
- 32- R. Silvertein and G Blassler. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Fifth Edition.
- 33.- LO. Alemán, J. R. Villagómez y D. Aguirre. *Patente Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial* **1999**, 993092.