

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 726**

51 Int. Cl.:

C10L 1/18	(2006.01)	C10L 1/23	(2006.01)
C10L 1/22	(2006.01)		
G01N 33/28	(2006.01)		
C10L 1/00	(2006.01)		
C10M 133/32	(2006.01)		
C10M 171/00	(2006.01)		
C10L 1/02	(2006.01)		
C10L 1/04	(2006.01)		
C10L 1/185	(2006.01)		
C10M 129/24	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011** **E 11165057 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2390305**

54 Título: **Método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites**

30 Prioridad:

27.05.2010 US 348778 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.12.2014

73 Titular/es:

ANGUS CHEMICAL COMPANY (100.0%)
1500 E. Lake Cook Road
Buffalo Grove, IL 60089, US

72 Inventor/es:

GREEN, GEORGE DAVID y
SWEDO, RAYMOND JOHN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 524 726 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

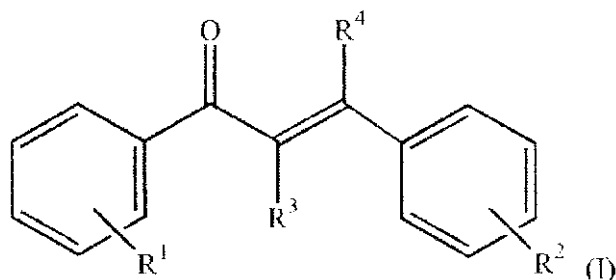
Método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites

Esta invención se refiere a un método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

El marcado de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se han usado para este propósito varios compuestos, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopia de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la solicitud de publicación de EE.UU. No. 2007/0184555 describe el uso de varios compuestos orgánicos para uso en el marcado de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre se necesitan compuestos marcadores adicionales para estos productos. Se pueden usar combinaciones de marcadores como sistemas de marcado digital, formando las relaciones de cantidades un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustibles y lubricantes para maximizar los códigos disponibles. El problema abordado por esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Exposición de la invención

La presente invención proporciona un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 representan, independientemente, por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} y nitro; y R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno, metilo o etilo.

Descripción detallada

Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en $^{\circ}\text{C}$, a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones se expresan en partes por millón ("ppm") calculadas sobre una base peso/peso, o sobre una base peso/volumen (mg/l); preferentemente sobre una base de peso/volumen. La expresión "hidrocarburo de petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburo, aunque pueden contener cantidades minoritarias de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen petróleos brutos así como productos derivados de procesos de refinado de petróleo; que incluyen, por ejemplo, petróleo bruto, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones y combustible para calefacción. Los compuestos marcadores de esta invención se pueden añadir a un hidrocarburo de petróleo, un combustible biodiésel, un combustible de etanol, o una de sus mezclas. Un combustible biodiésel es un combustible de origen biológico que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible biodiésel se produce típicamente por transesterificación de aceites vegetales, ya sea vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contiene etanol, en forma pura o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ejemplo, "gasohol." Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo substituido o no substituido que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal o ramificada. Preferentemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.

Cada uno de R^1 y R^2 puede representar independientemente hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} y nitro. Cada uno puede representar más de un tipo de sustituyente y/o más de un sustituyente dentro de un cierto tipo. Preferentemente, R_1 y R_2 pueden representar independientemente por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 y nitro; preferentemente hidrógeno, alquilo de C_1 - C_2 , alcoxi de C_1 - C_2 y nitro; preferentemente hidrógeno, metilo, metoxi y nitro. Preferentemente, por lo menos uno de R^1 y R^2 representa un sustituyente distinto de hidrógeno. Preferentemente, R^1 es hidrógeno y R^2 representa por lo menos un sustituyente que no es hidrógeno, preferentemente R^2 representa un sustituyente que no es hidrógeno. Especialmente los sustituyentes preferidos incluyen metoxi y nitro, especialmente 4-metoxi y 3-nitro. Preferentemente, R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno o metilo, preferentemente uno de R^3 y R^4

representa hidrógeno y el otro metilo, preferentemente R^4 es hidrógeno y R^3 es hidrógeno o metilo, preferentemente ambos R^3 y R^4 son hidrógeno.

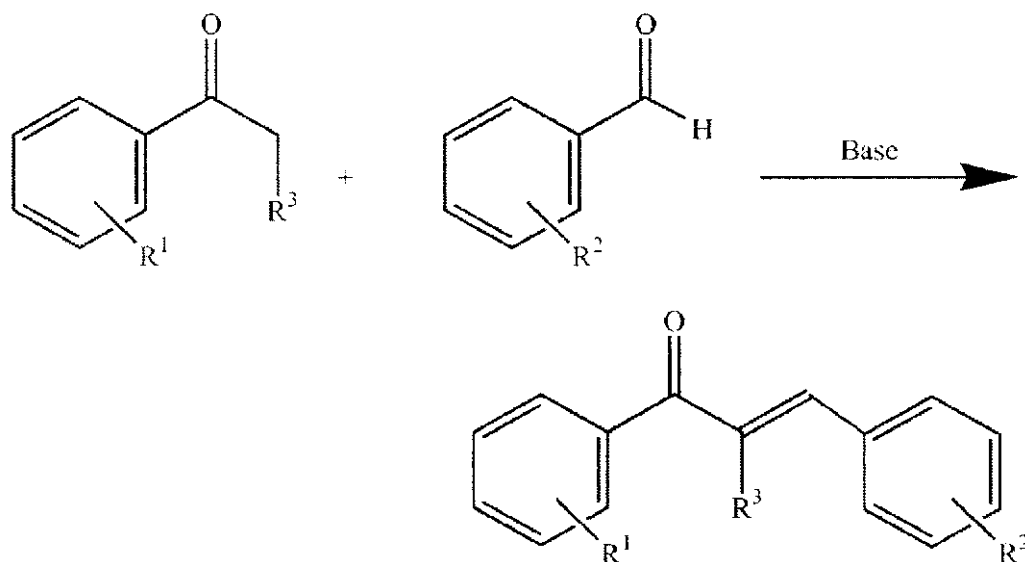
En el método de esta invención, preferentemente la cantidad mínima de cada marcador es por lo menos 0,01 ppm, preferentemente por lo menos 0,05 ppm, preferentemente por lo menos 0,1 ppm, preferentemente por lo menos 0,2 ppm. Preferentemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferentemente 20 ppm, preferentemente 15 ppm, preferentemente 10 ppm, preferentemente 5 ppm, preferentemente 2 ppm, preferentemente 1 ppm, preferentemente 0,5 ppm. Preferentemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol marcados, es decir, no es posible determinar por observación visual sin ayuda del color u otras características que el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o etanol combustible contiene un compuesto marcador. Preferentemente, un compuesto marcador es uno que no se está presente normalmente en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol al que se añade, ya sea como un constituyente del propio hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol, o como un aditivo utilizado en ese hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol.

Preferentemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de por lo menos 3, en la que P es el coeficiente de reparto 1-octanol/agua. Preferentemente, los compuestos marcadores tienen un log P de por lo menos 4, preferentemente por lo menos 5. Los valores de log P, que no han sido determinados experimentalmente y publicados en la bibliografía se pueden estimar usando el método descrito en Meylan, W.M. & Howard, P.H., J. Pharm. Sci., vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferentemente, el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol es un hidrocarburo de petróleo o combustible biodiésel; preferentemente un hidrocarburo de petróleo; preferentemente petróleo bruto, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones o combustible para calefacción; preferentemente gasolina.

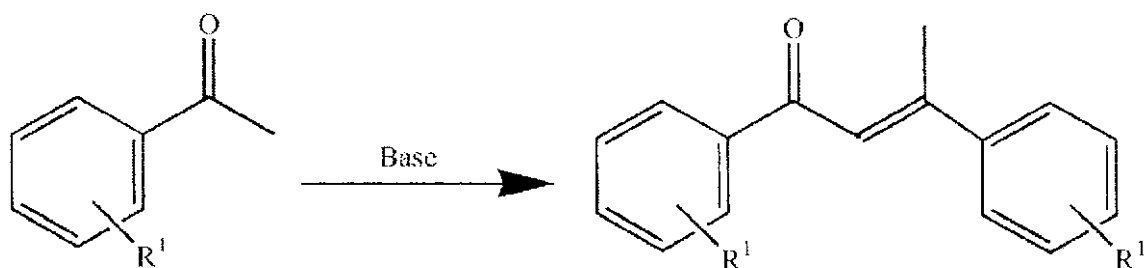
En una realización de la invención, los compuestos marcadores se detectan separándolos por lo menos parcialmente de los constituyentes de hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol usando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, intercambio iónico y cromatografía de exclusión molecular. La cromatografía es seguida de por lo menos uno de: (i) análisis del espectro de masas, y (ii) FTIR. Las identidades de los compuestos marcadores preferentemente se determinan por análisis del espectro de masas. Preferentemente, el análisis del espectro de masas se usa para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol sin realizar ninguna separación. Alternativamente, los compuestos marcadores se pueden concentrar antes del análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o etanol.

Preferentemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol de información codificada que se puede usar para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones de números enteros fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden usar para formar el código uno, dos, tres o más compuestos marcadores. Los compuestos marcadores según esta invención se pueden combinar con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por espectrometría de absorción, que incluyen los descritos en la patente de EE.UU. No. 6.811.575; La publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2004/0250469 y la publicación de solicitud de patente europea No. 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol directamente, o alternativamente, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos anti-desgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol.

Los compuestos de esta invención son conocidos y se cree que están comercialmente disponibles. En cualquier caso, los compuestos se pueden preparar por métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden condensar acetofenonas ($R^3=H$) o sus homólogos superiores ($R^3=$ metilo, etilo) con benzaldehídos según la siguiente ecuación



- 5 Preferentemente, se usa una acetofenona. Las acetofenonas u homólogos superiores se pueden auto-condensar para producir compuestos más altamente sustituidos. Por ejemplo, la siguiente ecuación ilustra la auto-condensación de una acetofenona.



Ejemplos

Ejemplo 1: Estabilidad y extractabilidad de compuestos marcadores

- 10 La estabilidad y la extractabilidad de dos marcadores de fórmula I ($R^1=H$, $R^2=4-OCH_3$; y $R^1=H$, $R^2=3-NO_2$) se realizó usando disoluciones de xileno que contienen entre 100-1.000 ppm de marcadores y una cantidad equivalente de estándar de referencia interna de escualeno usando los siguientes protocolos:

Lavado:

- 15 Mezclar 95 partes de xilenos marcados con 5 partes de agente de lavado en un vial de 100 ml. Mezclar suavemente durante 8 horas usando una barra de agitación magnética. Dejar de mezclar y retirar una alícuota de disolución de xileno. Analizar por GC y comparar la respuesta del marcador con la muestra de referencia (sin lavar).

Agentes de lavado:

- 20 1) ácido sulfúrico al 5%
2) ácido sulfúrico al 98%
3) disolución de NaOH al 5%
4) disolución de NaOH al 50%

$R^1=H$, $R^2=OCH_3$ (Compuesto Ia)

Muestra	Área del marcador	Área del estándar interno	Relación	Marcador	% de cambio
Control	130123	205460	0,63	100,00	0,00
NaOH al 5%	136571	212846	0,64	101,31	1,31
NaOH al 50%	136577	212973	0,64	101,26	1,26
H ₂ SO ₄ al 5%	93479	211968	0,44	69,63	-30,37
H ₂ SO ₄ al 98%	0	213708	0,00	0,00	-100,00

$R^1=H$, $R^2=3-NO_2$ (Compuesto Ib)

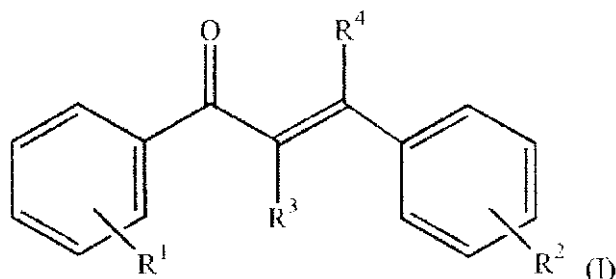
Muestra	Área del marcador	Área del estándar interno	Relación	Marcador	% de cambio
Control	97376	200860	0,47	100,00	0,00
NaOH al 5%	93666	202256	0,46	99,20	-0,80
NaOH al 50%	91328	193723	0,47	100,99	0,99
H ₂ SO ₄ al 5%	58276	201231	0,29	62,04	-37,96
H ₂ SO ₄ al 98%	0	203517	0,00	0,00	-100,00

5 Ejemplo 2: Detección de compuestos Ia y Ib en gasolina

Los compuestos Ia y Ib se añadieron a muestras separadas de una gasolina comercial, comprada en una estación Marathon local (87 octanos), con una concentración de 0,1 ppm. El combustible marcado se analizó por GC/MS usando una columna Agilent DB-35ms – 15 m x 0,25 mm de DI x 0,25 µm. Las muestras se analizaron usando un programa de temperatura que comienza a 100°C con una rampa de 20°C/min hasta 280°C con un tiempo de espera de 10 minutos, seguido de una rampa de 20°C/min hasta 340°C con un tiempo de espera de 6 minutos y a continuación finalmente una rampa de 20°C/min hasta 360°C con un tiempo de espera de 1 minuto. El compuesto Ia se detectó fácilmente con SIM:238 y el compuesto Ib se detectó fácilmente con SIM:253.

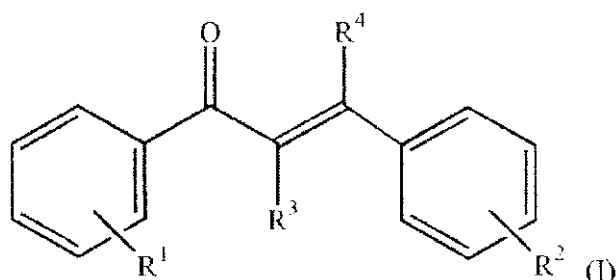
REIVINDICACIONES

1. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (I)



en la que R^1 y R^2 independientemente representan por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} y nitro; y R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno, metilo o etilo.

2. El método de la reivindicación 1 en el que R^4 es hidrógeno y R^3 es metilo o hidrógeno.
3. El método de la reivindicación 2 en el que R^1 y R^2 independientemente representan por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 y nitro.
4. El método de la reivindicación 3 en el que R^3 es hidrógeno.
5. El método de la reivindicación 4 en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente en una concentración de 0,05 ppm a 20 ppm.
6. El método de la reivindicación 5 en el que por lo menos uno de R^1 y R^2 representa un sustituyente distinto de hidrógeno.
7. El método de la reivindicación 6 en el que R^1 y R^2 independientemente representan por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_2 , alcoxi de C_1 - C_2 y nitro.
8. El método de la reivindicación 7 en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente en una concentración de 0,1 ppm a 10 ppm.
9. Un método para identificar un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol marcado con por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (I)



- en la que R^1 y R^2 independientemente representan por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} y nitro; y R^3 y R^4 independientemente representan hidrógeno, metilo o etilo; en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente en una concentración de 0,05 ppm a 20 ppm; comprendiendo dicho método separar cada compuesto de fórmula (I) usando un método cromatográfico e identificar cada compuesto de fórmula (I) por análisis del espectro de masas.
10. El método de la reivindicación 9 en el que R^3 y R^4 son hidrógeno, por lo menos uno de R^1 y R^2 representa un sustituyente distinto de hidrógeno y R^1 y R^2 independientemente representan por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 y nitro.