

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 311**

51 Int. Cl.:

C10L 1/185 (2006.01)

C07C 43/20 (2006.01)

C10M 129/16 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2012 PCT/US2012/043718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12177987**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012 E 12731272 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2707467**

54 Título: **Éteres tritilados y métodos para marcar combustibles líquidos**

30 Prioridad:

24.06.2011 US 201161500648 P

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

13.07.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**GREEN, GEORGE D. y
SWEDO, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 624 311 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

Éteres tritilados y métodos para marcar combustibles líquidos

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

5 La marcación de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos es bien conocida en la técnica. Se ha utilizado una variedad de compuestos para este propósito, al igual que numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ej., espectroscopia de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos Núm. 7.858.373 describe el uso de una
 10 variedad de compuestos orgánicos para su uso en la marcación de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. La Patente US 5.981.283 describe un método para el etiquetado de un material a granel de hidrocarburo líquido en donde se añaden hidrocarburos aromáticos polinucleares tales como trifenilmetano como agentes de etiquetado en combustibles de hidrocarburos líquidos; las concentraciones de etiqueta de custodia de 0,5 a 500, de 10 a 100 ppb, dan buenos resultados, se pueden detectar, por medio de un cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas; se puede fabricar un gran número de etiquetas de custodia únicas con etiquetas de
 15 custodia que contienen por lo menos 2 agentes de etiquetado seleccionados de una colección de tamaño moderado de agentes de etiquetado; los agentes de etiquetado utilizados son compuestos orgánicos, en cantidades pequeñas, compatibles con el uso del combustible y solubles en él.

Sin embargo, siempre hay una necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Se pueden utilizar combinaciones de marcadores como sistemas de marcado digital, con las relaciones de cantidades que forman un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustible y lubricante para maximizar los códigos disponibles. El problema abordado por esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y
 20 aceites.

Declaración de la invención

25 La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; dicho método comprende la adición a dicho hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico de por lo menos un compuesto que tiene la fórmula
 30 $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$, en donde Ph representa un grupo fenilo, Ar es un sistema de anillos aromáticos que tiene de seis a veinte átomos de carbono, R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, m es uno o dos, y n es un número entero de uno a cuatro, en donde cada compuesto que tiene la fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$ está presente en un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención proporciona un compuesto adecuado para su uso en el método del primer aspecto, dicho compuesto tiene la fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$, en donde Ph representa un grupo
 35 fenilo, Ar es un sistema de anillos de benceno, R es alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, m es uno o dos, y n es dos.

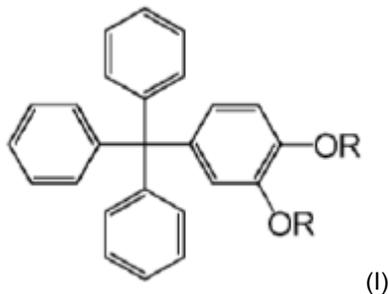
Descripción detallada

Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en °C, a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones se expresan o bien en partes por millón ("ppm") calculadas sobre una base peso/peso, o en una base de peso/volumen (mg/L); preferiblemente en una base de peso/volumen. El término
 40 "hidrocarburo de petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente hidrocarbonada, aunque pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen aceites brutos al igual que productos derivados de procesos de refinación de petróleo; incluyen, por ejemplo, aceite bruto, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones y combustible para calefacción. Los compuestos marcadores de esta
 45 invención se pueden añadir a un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; los ejemplos de este último son combustible biodiésel, etanol, butanol, éter terc-butílico de etilo o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera un líquido si está en el estado líquido a 20°C. Un combustible biodiésel es un combustible de origen biológico que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, en especial ésteres de metilo. El combustible biodiésel típicamente se produce por medio de la transesterificación de aceites
 50 vegetales o bien vírgenes o reciclados, aunque también se pueden utilizar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contiene etanol, en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ej., "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal o ramificada. Está permitida la sustitución de grupos alquilo de uno o más grupos hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo son saturados y no sustituido. Un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un compuesto hidrocarbonado aromático. Un grupo arilo tiene un total de desde seis a
 55 veinte átomos en el anillo, a menos que se especifique lo contrario, y tiene uno o más anillos que están separados o fusionados. Está permitida la sustitución en grupos arilo de uno o más grupos alquilo o alcoxi. Un grupo "aralquilo" es un grupo "alquilo" sustituido por un grupo "arilo". Preferiblemente, los compuestos de esta invención

contienen elementos en sus proporciones isotópicas de origen natural.

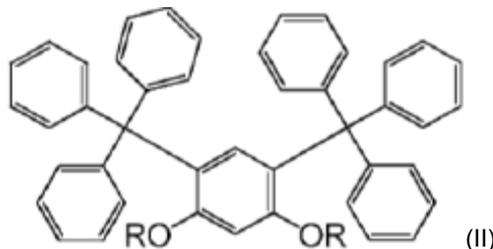
Ar es un sistema de anillos aromáticos que tiene de seis a veinte átomos de carbono y cuyos sustituyentes incluyen Ph_3C y grupos OR, preferiblemente uno en el que los únicos sustituyentes son Ph_3C y grupos OR. Preferiblemente, Ar es un sistema de anillos aromáticos de hidrocarbilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$. Preferiblemente, Ar es benceno, naftaleno, bifenilo, fenil éter, difenilmetano o uno de los sistemas precedentes sustituidos con grupos alquilo y/o alcoxi; preferiblemente benceno. Preferiblemente, n es de uno a tres, preferiblemente dos o tres, preferiblemente dos. Preferiblemente, R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_9$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_9$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{16}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$.

10 Preferiblemente, el compuesto de esta invención está representado por la fórmula (I)



en donde R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{15}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{16}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$.

Preferiblemente, el compuesto de esta invención está representado por la fórmula (II)



15 en donde R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{16}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$.

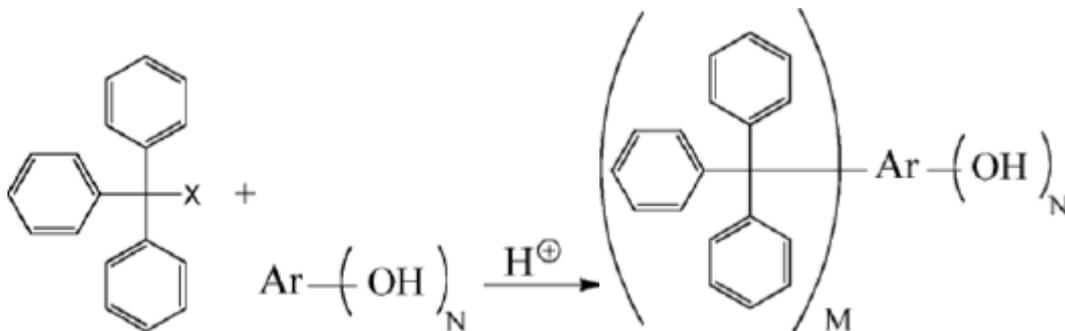
En el uso de los compuestos de esta invención como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadida a un líquido a marcarse es por lo menos 0,01 ppm, preferiblemente por lo menos 0,02 ppm, preferiblemente por lo menos 0,05 ppm, preferiblemente por lo menos 0,1 ppm, preferiblemente por lo menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 5 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es 100 ppm, preferiblemente 70 ppm, preferiblemente 50 ppm, preferiblemente 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 12 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 8 ppm, preferiblemente 6 ppm, preferiblemente 4 ppm, preferiblemente 3 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico marcado, es decir, no es posible determinar por observación visual sin ayuda del color u otras características que contenga un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no se produce normalmente en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico al que se añade, o bien como constituyente del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico en sí, o como aditivo utilizado en el mismo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de registro P de por lo menos 3, en el que P es el coeficiente de partición 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un registro P de por lo menos 4, preferiblemente por lo menos 5. Los valores de registro P que no se han determinado de manera experimental e informados en la bibliografía se pueden estimar por el uso del método descrito en Meylan, W.M & Howard, P.H., J. Pharm. Sci., vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferiblemente el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico es un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiésel o combustible de etanol; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo o combustible biodiésel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente aceite bruto, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones o combustible para calefacción; preferiblemente gasolina.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan por lo menos al separarlos en forma parcial de los constituyentes del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico por el uso de una técnica cromatográfica, por ej., cromatografía de gases, cromatografía líquida, 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 por al menos uno de: (i) análisis de espectro de masas, y (ii) Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR, por su sigla en inglés). Las identidades de los compuestos marcadores preferiblemente se determinan por medio de análisis de espectro de masas. Preferiblemente, el análisis de espectro de masas se utiliza para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico sin llevar a cabo ninguna separación. En forma alternativa, los compuestos marcadores se pueden concentrar antes del análisis, por ej., por medio de la destilación de algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico.

Preferiblemente, más de un compuesto marcador está presente. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico de información codificada que se puede utilizar para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico. El código comprende las identidades y las cantidades relativas, por ej., relaciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden utilizar uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores de acuerdo con esta invención se pueden combinar con marcadores de otros tipos, por ej., marcadores detectados por espectrometría de absorción, que incluyen los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.811,575; la Publicación de Patente de los Estados Unidos de Solicitud Núm. 2004/0250469 y EP Publicación de Solicitud Núm. 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico directamente, o en forma alternativa, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ej., aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar por medio de métodos conocidos en la técnica, por ej., la alquilación de fenoles o polihidroxiaromáticos con haluro de tritilo o alcohol, seguido por alquilación con haluros orgánicos en presencia de una base. Por ejemplo, se pueden preparar éteres fenólicos tritilados de acuerdo con el siguiente esquema de reacción,



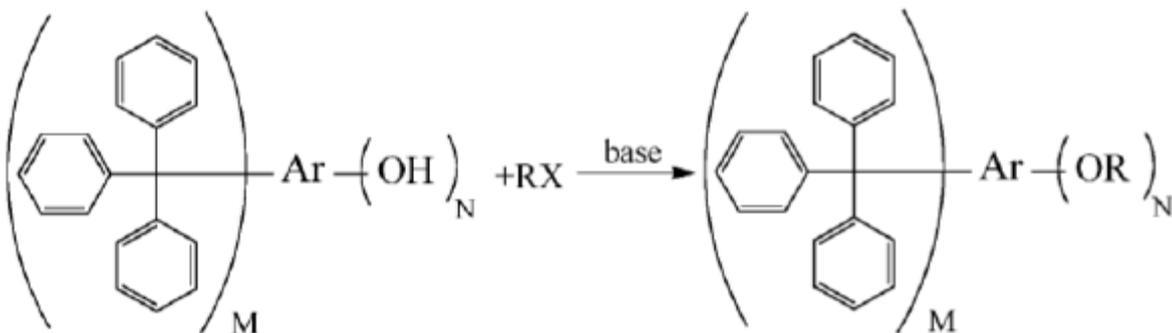
Alcohol/haluro

Fenol

Fenol tritilado

de tritilo

X=OH, halo



Fenol tritilado

Éter de fenol tritilado

en donde M es uno o dos y n es 1 a| 4.

Ejemplos

El procedimiento típico de síntesis de fenol monotritilado se ilustra por medio del siguiente ejemplo:

5 4-Tritilbenceno-1,2-diol 16331-97-11 (TritCatp): Se equipó un matraz de 3 bocas de 1 L con un agitador mecánico, un condensador de reflujo con una capa de nitrógeno, y una manta calefactora con un controlador de temperatura y un termopar. Se cargó el matraz con 78,20 gramos (0,30 moles) de alcohol de tritilo, 39,39 gramos (0,36 moles) de catecol, y 250 ml de ácido acético glacial. Se agitó la mezcla bajo nitrógeno mientras se calentaba a aproximadamente 80°C. Se obtuvo una solución ámbar transparente. A esta solución se le añadieron 16,73 gramos (0,06 moles) de cloruro de tritilo en una porción. El cloruro se disolvió rápidamente. Se llevó la mezcla a reflujo. Después de aproximadamente 30 minutos a reflujo, los sólidos comenzaron a filtrarse. Se continuó el reflujo durante otras 5 horas antes de enfriarse a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción, y se lavaron los sólidos grises en el filtro con varias porciones de ácido acético glacial. Se secó el producto – primero en aire y por último en un horno de vacío a 60°C durante 2 horas. El rendimiento del producto fue 92,0 gramos (72,5%), que tuvo un punto de fusión de 245 - 248°C. La estructura se confirmó por medio de IR, ¹H- y ¹³C-NMR, y análisis de GC/MS.

15 El procedimiento típico de síntesis de fenol bistrilado se ilustra por medio del siguiente ejemplo:

4,6-Ditritilbenceno-1,3-diol (Bis-Trit-Res): Se equipó un matraz de 3 bocas de 1 L con un agitador mecánico, un condensador de reflujo con una capa de nitrógeno, y una manta calefactora con un controlador de temperatura y un termopar. Se cargó el matraz con 12,39 gramos (0,0475 moles) de alcohol de tritilo, 15,03 gramos (0,054 moles) de cloruro de tritilo, 5,53 gramos (0,05 moles) de resorcinol, y con 50 ml de ácido acético glacial. Se agitó la mezcla bajo nitrógeno mientras se calentaba a reflujo. A aproximadamente 80°C, Se obtuvo una solución ámbar transparente. Los sólidos comenzaron a filtrarse después de aproximadamente 30 minutos. Se continuó el reflujo durante un total de aproximadamente 34 horas. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, luego se filtró. Se lavaron los sólidos blancos en el filtro con varias porciones de ácido acético glacial. Se secó el producto, primero en aire durante aproximadamente 2 horas, y luego en un horno de vacío a 50°C durante 3 horas. El rendimiento del producto fue 15,27 gramos (95%), que tuvo un punto de fusión de 272 - 274°C. La estructura se confirmó por medio de IR, ¹H- y ¹³C-NMR, y análisis de GC/MS.

El procedimiento típico de síntesis de éter de fenol monotritilado se ilustra por medio del siguiente ejemplo:

3,4-bis(hexiloxi)-1-tritil benceno (((3,4-Bis(hexiloxi)fenil)metanetritil)tribenceno) (BHex-TCatp): Se equipó un matraz de 3 bocas de 100 ml con un agitador magnético, un condensador de reflujo con una capa de nitrógeno, y una manta calefactora con un controlador de temperatura y un termopar. Se cargó el matraz con 3,52 gramos (0,01 moles) de 4-tritilbenceno-1,2-diol, 1,32 gramos (0,02 moles, 85 % en peso) de pélets de hidróxido de potasio, y con 25 ml de dimetilsulfóxido. Se agitó la mezcla bajo nitrógeno mientras se calentaba a 105°C. Después de aproximadamente 20 minutos, todo el hidróxido de potasio se había disuelto, y se enfrió la mezcla a 70°C. Luego se añadió 1-Bromohexano (3,30 gramos, 0,02 moles) en una porción. Se observó una exotermia a aproximadamente 88°C. Después de que cesó la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 75°C durante aproximadamente 1,5 horas. Una muestra extraída para el análisis de GPC en este punto no mostró fenol tritilado restante, lo que indicó que se completó la reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a < 50°C y se vertió en 500 ml de agua. Se precipitaron los sólidos. Después de agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 1,5 horas, se filtró la mezcla, y se lavaron los sólidos beis en el filtro con varias porciones de agua, luego se secaron al aire. El rendimiento del producto fue 3,35 gramos (64%), que tuvo un punto de fusión de 75 - 77°C. La estructura se confirmó por medio de IR, ¹H- y ¹³C-NMR, y análisis de GC/MS.

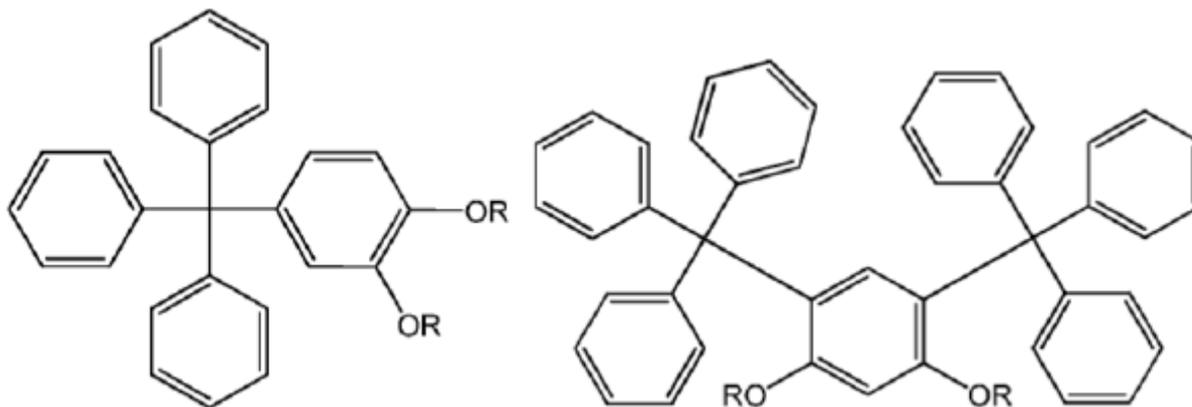
El filtrado de arriba fue lechoso, y contuvo un producto adicional que podría haberse aislado por medio de extracción. En aquellos casos en los que, luego del enfriamiento rápido de la mezcla de reacción en agua, el producto se separó como aceite, se utilizó extracción con éter etílico en lugar de filtración.

45 El procedimiento típico de síntesis de éter de fenol bistrilado se ilustra por medio del siguiente ejemplo:

4,6-bis(hexiloxi)-1,3-bistril benceno (((4,6-Bis(hexiloxi)-1,3-fenileno)bis(metanetritil))hexabenceno) (BHex-BTRes): Se equipó un matraz de 3 bocas de 100 ml con un agitador magnético, un condensador de reflujo con una capa de nitrógeno, y una manta calefactora con un controlador de temperatura y un termopar. Se cargó el matraz con 5,95 gramos (0,01 moles) de 4,6-ditritilbenceno-1,3-diol(Bis-Trit-Res), 1,32 gramos (0,02 moles, 85 % en peso) de pélets de hidróxido de potasio, y con 25 ml de dimetilsulfóxido. Se agitó la mezcla bajo nitrógeno mientras se calentaba a 105°C. Después de aproximadamente 20 minutos, todo el hidróxido de potasio se había disuelto, y se enfrió la mezcla a 70°C. Luego se añadió 1-Bromohexano(3,30 gramos, 0,02 moles) en una porción. Se observó una exotermia a aproximadamente 88°C. Después de que cesó la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 75°C durante aproximadamente 1,5 horas. Una muestra extraída para el análisis de GPC en este punto no mostró fenol tritilado restante, lo que indicó que se completó la reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a < 50°C y se vertió en 500 ml de agua. Se precipitaron los sólidos. Después de agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 1,5 horas, se filtró la mezcla, y se lavaron los sólidos beis en el filtro con varias porciones de agua, luego se secaron al aire. El rendimiento del producto fue 4,37 gramos (84%), que tuvo un punto de fusión de 164 - 166 C. La

estructura se confirmó por medio de IR, ¹H- y ¹³C-NMR, y análisis de GC/MS.

Por el uso del procedimiento anterior, se prepararon los siguientes éteres de catecol tritilados:



Éteres de catecol monotritilados

Éteres de resorcinol bistrilados

5

TABLA 1: Datos de síntesis para Éteres de catecol tritilados

| Éteres de catecol monotritilados: R= | % de rendimiento | MP, °C. |
|--------------------------------------|------------------|-----------|
| n-C ₄ H ₉ | 77,4 | 79 a 80,5 |
| n-C ₅ H ₁₁ | 92,5 | (aceite) |
| n-C ₆ H ₁₃ | 64 | 75 a 77 |
| n-C ₇ H ₁₅ | 88 | 67 a 69 |
| n-C ₈ H ₁₇ | 79,7 | 58 a 62 |
| | | |
| Éteres de resorcinol bistrilados: R= | % de rendimiento | MP, °C |
| n-C ₆ H ₁₃ | 94 | 272 a 274 |

TABLA 2: Datos de Estabilidad y Extractibilidad* para el Candidato de Marcador de Combustible BHex-TCatp

| Muestra | % del área de marcadores | % del área de Patrón Interno C30 | Relación | % del marcador | % de cambio |
|--|--------------------------|----------------------------------|----------|----------------|-------------|
| muestra estándar | 292845 | 347044 | 0,84 | 100,00 | 0,00 |
| 5 % de NaOH | 284966 | 347629 | 0,82 | 97,15 | -2,85 |
| 50 % de NaOH | 300708 | 354885 | 0,85 | 100,42 | 0,42 |
| 5 % de H ₂ SO ₄ | 300688 | 353739 | 0,85 | 100,73 | 0,73 |
| 98 % de H ₂ SO ₄ | 166305 | 362121 | 0,46 | 54,43 | -45,57 |
| 2 % de Carbón vegetal | 294103 | 347771 | 0,85 | 100,22 | 0,22 |
| 5 % de blanqueado | 295119 | 349006 | 0,85 | 100,21 | 0,21 |
| 2 % de especificaciones del metal | 288374 | 346719 | 0,83 | 98,57 | -1,43 |

* Protocolos de prueba: se fabricaron 2000 mg/kg de una solución con patrón interno en xilenos, luego se dosificó con 5% en peso de 5% de NaOH, 50% de NaOH, 5% de ácido sulfúrico y 98% de ácido sulfúrico. También se sometió a prueba con 2% de carbón vegetal 5% de blanqueado y 2% de especificaciones del metal en peso/peso.

ES 2 624 311 T3

Datos de Sensibilidad GC y Repetibilidad para BHex-TCatp

Evaluación del método para BHex-TCatp en el Diésel 2:

| Reserva | Reserva (mg/ml) | SubReserva (µg/ml) |
|------------|-----------------|--------------------|
| BHex-TCatp | 0,26 | 5,11 |

6,39mg en 25 ml de DCM, 0,5 ml de Reserva en 25 ml de Diésel

| Patrón | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| SubReserva (µl) | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| BHex-TCatp (µg/L) | 102 | 204 | 307 | 409 | 511 |

5

Linealidad y Precisión:

| Patrón | Conc. (ppb) | Área (520+443) | Conc. (ppb) | % de recuperación |
|--------|-------------|----------------|-------------|-------------------|
| 1 | 102 | 52537 | 101,9 | 99,7 |
| 1 | 102 | 50989 | 98,9 | 96,7 |
| 2 | 204 | 102479 | 198,5 | 97,1 |
| 2 | 204 | 107034 | 207,3 | 101,4 |
| 3 | 307 | 159596 | 309,0 | 100,7 |
| 3 | 307 | 161848 | 313,4 | 102,2 |
| 4 | 409 | 213638 | 413,5 | 101,1 |
| 4 | 409 | 212133 | 410,6 | 100,4 |
| 5 | 511 | 263991 | 511,0 | 100,0 |
| 5 | 511 | 259911 | 503,1 | 98,4 |

Repetibilidad y Precisión:

| Concentración | 307ppb | | | |
|---------------|--------|-------------|-------------------|--|
| Rep. | Área | Conc. (ppb) | % de recuperación | |
| 1 | 155936 | 301,9 | 98,4 | |
| 2 | 155981 | 302,0 | 98,5 | |
| 3 | 157936 | 305,8 | 99,7 | |
| 4 | 157497 | 304,9 | 99,4 | |
| 5 | 152073 | 294,5 | 96,0 | |
| 6 | 157354 | 304,7 | 99,3 | |
| Promedio | 156130 | 302,3 | 98,6 | |
| Desv. Est. | 2152 | 4,16 | 1,36 | |
| RSD | 1,38 | 1,38 | 1,38 | |

Notas:

1. SIM: 520+443

2. Disolvente: combustible diésel comercial

3. Método:

AGILENT DB-35 - 15 metros x 0,25 mm x 0,25 μ m

tamaño de la muestra = 3 μ l

tasa de flujo = 1,5 ml / min.

temperatura inicial = 100°C

tasa 1 = 20°C / min.

temperatura final 1 = 280°C

retención = 10 min.

tasa 2 = 20°C / min.

temperatura final 2 = 340°C

retención = 6 min

temperatura de entrada = 280°C

Horno: 100-20°C/min.-280(10)-20°C/min.-340(4), 3 μ l,

Retardo de la viscosidad: 1 seg.

Retardo del disolvente: 18 min.

Apertura de división: 16 min.

Área de esquematización (y) contra la concentración (x) a partir de los datos de linealidad anteriores dio una línea recta con la ecuación $y = 516,9259x + 135,9$, con $R^2 = 0,9991$.

REIVINDICACIONES

1. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; dicho método comprende la adición a dicho hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico de por lo menos un compuesto que tiene la fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$, en donde Ph representa un grupo fenilo, Ar es un sistema de anillos aromáticos que tiene de seis a veinte átomos de carbono, R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, m es uno o dos, y n es un número entero de uno a cuatro, en donde cada compuesto que tiene la fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$ está presente en un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm, calculado sobre una base peso/peso.
2. El método de la reivindicación 1 en el que Ar es un sistema de anillos aromáticos de hidrocarbilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.
3. El método de la reivindicación 2 en el que n es un número entero de uno a tres.
4. El método de la reivindicación 3 en el que R es alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$.
5. El método de la reivindicación 4 en el que Ar es un sistema de anillos de benceno, n es dos, y R es alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$.
6. Un compuesto adecuado para su uso en el método de la reivindicación 1, dicho compuesto tiene la fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_m\text{Ar}(\text{OR})_n$, en donde Ph representa un grupo fenilo, Ar es un sistema de anillos de benceno, R es alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, m es uno o dos, y n es dos.