

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 507**

51 Int. Cl.:

G01N 30/46 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
G01N 30/72 (2006.01)
G01N 30/60 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)
G01N 30/04 (2006.01)
G01N 30/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2014 PCT/US2014/036492**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14179646**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2014 E 14728762 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2959290**

54 Título: **Método analítico para detectar marcadores de combustible**

30 Prioridad:

02.05.2013 US 201361818506 P

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

20.02.2018

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US y
ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:

GRAS, RONDA L.;
LUONG, JIM C. y
SMITH, WARREN E.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 507 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 analítico para detectar marcadores de combustible

Esta invención se refiere a un método analítico útil para detectar compuestos marcadores en una matriz líquida compleja.

- 5 El marcaje de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se han usado una variedad de compuestos para este fin, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.858.373 describe el uso de una variedad de compuestos orgánicos para uso en el marcaje de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Combinaciones de marcadores se
10 pueden usar como sistemas de marcaje digital, formando las relaciones de las cantidades un código para el producto marcado. Algunos compuestos marcadores para estos productos son difíciles de detectar en el combustible marcado por separación cromatográfica. El problema abordado por esta invención es encontrar un método para detectar compuestos marcadores en una matriz líquida compleja.

Declaración de la invención

- 15 La presente invención proporciona un método de cromatografía de gases para detectar un compuesto marcador en un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; comprendiendo dicho método: (a) introducir una muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en una primera columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con una fase estacionaria de polisiloxano y permitir que la muestra fluya a través de la primera columna capilar para producir una primera corriente de efluente;
20 (b) permitir que la primera corriente de efluente pase a través de un detector e identificar un intervalo de tiempo de retención en la primera corriente de efluente que incluye un tiempo de retención del compuesto marcador; (c) introducir solo una parte de la primera corriente de efluente que está dentro del intervalo de tiempo de retención en una segunda columna capilar que es una columna tubular abierta recubierta con (i) un sorbente iónico o (ii) un polietilenglicol, y permitir que dicha parte fluya a través de la segunda columna capilar para producir una segunda
25 corriente de efluente; y (d) permitir que la segunda corriente de efluente pase a través de un detector; en el que el compuesto marcador tiene la fórmula $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$, en donde Ar es un sistema de anillo aromático que tiene de seis a veinte átomos de carbono, R^1 es alquilo C_1-C_{12} o alqueno C_2-C_{12} , R^2 es alquilo C_1-C_{12} o alqueno C_3-C_{12} , m es un número entero de cero a cinco y n es un número entero de uno a tres; y en donde cada compuesto de fórmula $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$ está presente en el hidrocarburo de petróleo o en un combustible líquido de origen biológico a una
30 concentración de 0,01 ppm a 100 ppm.

Descripción detallada

- Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en °C, a menos que se especifique lo contrario. Los puntos de ebullición mencionados aquí se miden a presión atmosférica. Las concentraciones se expresan en partes por millón ("ppm") calculadas en base al peso / peso, o en una base peso / volumen (mg / L);
35 preferiblemente en una base de peso / volumen. La expresión "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 crudos así como productos derivados de procesos de refinación de petróleo; incluyen, por ejemplo, crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones y combustible para calefacción. Los
40 compuestos marcadores de esta invención se pueden agregar a un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; ejemplos de estos últimos son combustible biodiésel, etanol, butanol, etil terc.-butil éter o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera un líquido si está en estado líquido a 20 °C. Un combustible biodiésel es un combustible derivado biológicamente que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible biodiésel se produce típicamente por transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un
45 combustible de etanol es cualquier combustible que contenga etanol, en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ejemplo, "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal, ramificada o cíclica. Se permite la sustitución en grupos alquilo de uno o más grupos OH o alcoxi; otros grupos pueden ser permitidos cuando se
50 especifique en otra parte de esta memoria. Preferiblemente, los grupos alquilo no están sustituidos. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales o ramificados. Un grupo "alqueno" es un grupo alquilo que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los grupos alqueno tienen uno o dos dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente uno. Un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un compuesto de hidrocarburo aromático. Un grupo arilo tiene un total de seis a veinte átomos en el anillo, a menos que se especifique lo contrario, y tiene uno o
55 más anillos que están separados o fusionados.

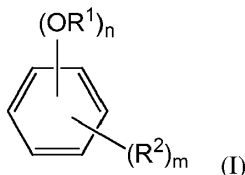
De acuerdo con la invención, los compuestos marcadores contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.

Una "columna capilar" es una columna adecuada para cromatografía de gases que tiene un diámetro interno de 75 a 750 μm , preferiblemente de 100 a 550 μm , preferiblemente de 150 a 400 μm , preferiblemente de 150 a 350 μm y una longitud de 5 a 100 m, preferiblemente de 7 a 60 m. Preferiblemente, cuando se usa un espectrómetro de masas como detector, el diámetro de la columna no es mayor que 400 μm , preferiblemente no es mayor que 350 μm , preferiblemente no es mayor que 330 μm . Preferiblemente, las columnas capilares están hechas de vidrio de sílice fundida recubierto con poliimida o metal pasivado. En el presente método, las columnas están en uno o más hornos del tipo usualmente usado en cromatógrafos de gases, y las entradas tienen la configuración típica; las muestras se introducen en las columnas en un gas portador inerte. Preferiblemente, la cantidad de muestra inyectada en el cromatógrafo de gases es de 0,2 a 5 μL , preferiblemente de 0,5 a 3 μL , preferiblemente de 0,8 a 2 μL . Preferiblemente, la muestra es hidrocarburo de petróleo sin diluir o combustible líquido derivado biológicamente. Preferiblemente, la inyección se divide de manera que la relación de inyección total a la cantidad enviada a la primera columna es de 25:1 a 15:1, preferiblemente de aproximadamente 20: 1. Preferiblemente, la temperatura del horno para la primera columna es inicialmente de 25 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C, preferiblemente de 40 a 100°C y luego aumenta a una temperatura de 300 a 450°C, preferiblemente de 325 a 425°C, preferiblemente de 350 a 400°C. Preferiblemente, la temperatura del horno para la segunda columna sigue el mismo perfil que para la primera columna. Preferiblemente, el caudal de gas portador (preferiblemente helio) es de 0,2 a 30 mL/min, preferiblemente de 0,5 a 20 mL/min, preferiblemente de 1 a 10 mL/min. Los expertos en la técnica apreciarán que los parámetros mencionados anteriormente están interrelacionados y no son críticos individualmente, pero se pueden ajustar juntos para lograr la separación óptima de los compuestos deseados.

Una fase estacionaria de "polisiloxano" es una que se basa en polidimetilsiloxano. Preferiblemente, la fase estacionaria de polisiloxano es un polidimetilsiloxano no sustituido o un polidimetilsiloxano sustituido con grupos fenilo, cianopropilo o trifluorometilo; preferiblemente fenilo o cianopropilo (no más de 30% en moles de sustitución de estos grupos para metilo, preferiblemente no más de 25% en moles, preferiblemente no más de 20% en moles); o un polidimetilsiloxano con grupos arilo incorporados, preferiblemente grupos fenileno (no más de 30% en moles). Preferiblemente, el sorbente iónico es una sal inorgánica o una mezcla de sales inorgánicas; preferiblemente sales de sodio o potasio o bario o una mezcla de las mismas; preferiblemente sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de bario, cloruros de sodio, potasio o bario, o una mezcla de los mismos. Sorbentes iónicos especialmente preferidos incluyen sulfato de sodio, sulfato de potasio, cloruro de bario, sulfato de bario o una mezcla de los mismos, preferiblemente sulfato de bario o sulfato de potasio. Preferiblemente, el polietilenglicol tiene un peso molecular medio numérico de 10.000 a 30.000, preferiblemente de 15.000 a 25.000. Un polietilenglicol especialmente preferido es CARBOWAX 20M. Preferiblemente, cuando se usa un espectrómetro de masas como detector, la segunda columna es una columna de polietilenglicol.

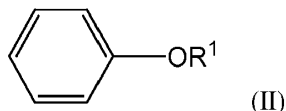
El efluente de la primera columna capilar pasa a través de un detector. El detector puede ser cualquiera capaz de detectar los componentes del combustible y el marcador; preferiblemente un detector de ionización de llama (FID), detector de emisión atómica, detector de ionización de helio de descarga pulsada, detector de barrera dieléctrica, detector de conductividad térmica, detector de ionización de helio, detector selectivo de masa (por ejemplo, un espectrómetro de masas (MS)); preferiblemente un FID o MS. El intervalo de tiempos de retención en el cual el marcador eluye se había determinado previamente mediante la inyección del propio marcador. Típicamente, el marcador (si está presente) se eluiría por debajo de los picos debido a los componentes del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. Preferiblemente, el intervalo de tiempos de retención es lo suficientemente amplio para asegurar que el marcador se habría eluido en este intervalo, pero lo suficientemente estrecho para evitar enviar la mayor parte del hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico a la segunda columna. El intervalo de tiempos de retención variará dependiendo de la temperatura del horno, el caudal y las características de la columna, pero preferiblemente, el intervalo de tiempos de retención es de 0,1 a 2 minutos, preferiblemente de 0,5 a 1 minuto, preferiblemente de 0,1 a 0,3 minutos. El efluente pasa a través de un detector (preferiblemente FID) para confirmar que los picos son consistentes con el intervalo de tiempos de retención que contiene el marcador. La parte del efluente de la columna que eluye durante el intervalo de tiempos de retención identificado que incluye el marcador se envía a la segunda columna capilar. El efluente de la segunda columna pasa a través de al menos un detector. En una realización preferida, se usa un espectrómetro de masas como detector y también permite la identificación del compuesto marcador. En otra realización preferida, no se usa un espectrómetro de masas y la muestra se identifica usando otro tipo de detector (preferiblemente FID o detector de conductividad térmica, preferiblemente FID), preferiblemente usando técnicas estándar internas o externas u otro método cuantitativo. Se puede usar cualquier dispositivo de conmutación estándar adecuado para usar en cromatografía de gases para desviar la parte del efluente de la primera columna que no se introduce en la segunda columna. Preferiblemente, se usa una válvula rotativa o deslizante activada neumáticamente o una válvula de conmutación sin contacto, preferiblemente un interruptor Deans. Los divisores estándar adecuados para su uso en cromatografía de gases, como la tecnología de flujo capilar o los dispositivos de microfluidos planos SilFlow, se pueden utilizar para enviar el efluente de la columna a más de un detector simultáneamente. Preferiblemente, al menos 60% en peso de la primera corriente efluente se desvía y no se introduce en la segunda columna, preferiblemente al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso. Preferiblemente, la porción de la primera corriente de efluente que no se envía a la segunda columna capilar se desvía a desperdicio.

Preferiblemente, R^1 es lineal o ramificado. Preferiblemente, R^2 es lineal o ramificado. Preferiblemente, R^1 es alquilo C_4-C_{12} o alqueno C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{10} . Preferiblemente, R^2 es alquilo C_1-C_6 o alqueno C_3-C_6 , preferiblemente alquilo C_1-C_6 , preferiblemente alquilo C_1-C_4 , preferiblemente metilo o etilo. Preferiblemente, n es uno o dos, preferiblemente uno. Preferiblemente, m es de cero a dos, preferiblemente cero o uno, preferiblemente cero. Preferiblemente, Ar representa un sistema de anillo de benceno y el compuesto de fórmula $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$ está descrito por la fórmula (I)



Preferiblemente, en la fórmula (I), R^1 es alquilo C_4-C_{12} o alqueno C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{10} ; preferiblemente R^2 es alquilo C_1-C_6 o alqueno C_3-C_6 , preferiblemente alquilo C_1-C_6 , preferiblemente alquilo C_1-C_4 , preferiblemente metilo o etilo. Preferiblemente, en la fórmula (I), m es de cero a dos, preferiblemente cero o uno, preferiblemente cero; preferiblemente, n es uno o dos, preferiblemente uno. En una realización preferida, en la fórmula (I), n es dos o tres, R^1 es metilo, R^2 es metilo o está ausente ($m = 0$) y m es cero o uno; preferiblemente n es dos o tres, R^1 es metilo y m es cero.

En una realización preferida, el compuesto de fórmula $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$ está descrito por la fórmula (II)



en la cual R^1 es alquilo C_4-C_{12} o alqueno C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{12} , preferiblemente alquilo C_4-C_{10} .

En una realización preferida, Ar tiene de 10 a 12 átomos de carbono, n es uno o dos, R^1 es metilo, R^2 es metilo o está ausente ($m = 0$) y m es cero o uno; preferiblemente Ar es un bifenilo o naftaleno sustituido (sustituido solo por $-OR^1$), n es uno o dos, R^1 es metilo y m es cero.

Al usar los compuestos descritos aquí como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadido a un líquido a marcar es al menos 0,05 ppm, preferiblemente al menos 0,1 ppm, preferiblemente al menos 0,2 ppm, preferiblemente al menos 0,3 ppm, preferiblemente al menos 0,4 ppm, preferiblemente al menos 0,5 ppm, preferiblemente al menos 1 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 8 ppm. Preferiblemente, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es 100 ppm, preferiblemente 70 ppm, preferiblemente 60 ppm, preferiblemente 50 ppm, preferiblemente 40 ppm, preferiblemente 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 16 ppm, preferiblemente 12 ppm, preferiblemente 10 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo marcado o el combustible derivado biológicamente líquido, es decir, no es posible determinar por observación visual sin ayuda de color u otras características que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no aparece normalmente en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido derivado biológicamente al que se agrega, ya sea como constituyente del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente en sí mismo, o como un aditivo usado en el mismo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor $\log P$ de al menos 3, donde P es el coeficiente de partición 1-octanol / agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un $\log P$ de al menos 4, preferiblemente al menos 5. Los valores del $\log P$ que no se han determinado experimentalmente y que se informan en la bibliografía pueden estimarse usando el método descrito en Meylan, W.M y Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, Vol. 84, pp. 83-92 (1995)) Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo o el combustible derivado biológicamente líquido es un hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo o combustible de biodiésel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente crudo, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones o combustible para calefacción; preferiblemente gasolina o diésel; preferiblemente combustible diésel.

Como marcadores adecuados para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites, se conocen compuestos de éter bifenol del documento WO2013/003573. Se pueden detectar mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Otro tipo de marcadores para productos derivados del petróleo es conocido por el documento WO93/15398, donde los marcadores son compuestos orgánicos que comprenden isótopos pesados, p. ej., deuterio. Se pueden detectar atrapando porciones de las corrientes efluentes de los cromatógrafos de gases y la posterior espectrometría de masas.

Preferiblemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o combustible biológicamente líquido derivado de información codificada que puede usarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o del combustible líquido de origen biológico. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden usar 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 ejemplo, marcadores detectados por espectrometría de absorción, que incluyen los descritos en la patente de EE.UU. No. 6.811.575; la publicación 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 directamente en el hidrocarburo de petróleo o combustible biológico líquido, o alternativamente, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se agrega al petróleo combustible hidrocarburo o derivado biológicamente líquido. El uso de más de un marcador puede ser útil para evitar la separación de un marcador por destilación. Preferiblemente, se usan al menos dos marcadores que difieren en el punto de ebullición en al menos 50°C, preferiblemente al menos 75°C, preferiblemente al menos 100°C, preferiblemente al menos 125°C.

Los compuestos marcadores se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, permitiendo que una sal de arilóxido reaccione con un haluro de alquilo para formar un aril-alquil-éter.

EJEMPLOS

Estudios Analíticos

20 Separación de los Marcadores de Combustible de la Matriz de Combustible Utilizando la cromatografía de gases de dimensiones únicas.

Metodologías:

25 Cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC / MS): Se compararon los tiempos de retención de GC de los tres isómeros de dimetoxibenceno, los 3 isómeros de trimetoxibenceno y el éter de butilfenilo con el del destilado de 50% en volumen de diésel utilizando las siguientes columnas de GC: DB-5, DB-35, DB-210 y DB-WAX. Con cada columna, el marcador coeluye con componentes en la matriz, es decir, el tiempo de retención de cada marcador candidato estaba dentro del tiempo de retención de la matriz de combustible. Se obtuvo una separación insuficiente en cada caso.

30 Detección Termoiónica (TID): este detector es sensible a compuestos que contienen nitrógeno (por ejemplo, aminas y compuestos nitro) y se usa para detectarlos en presencia de compuestos que no contienen nitrógeno. Fue posible detectar todos los marcadores candidatos en una matriz de combustible a concentraciones altas (% de nivel). Sin embargo, solo el 1,2,4-trimetoxibenceno podría detectarse a niveles tan bajos como 10 ppm en la matriz de destilado diésel. El nitrociclohexano no se pudo detectar en este nivel.

35 **Separación de los marcadores de combustible de la matriz de combustible mediante cromatografía de gases multidimensional y espectrometría de masas con GC-GC-MS o GC × GC-MS**

La capacidad de identificar / separar 1,2-dimetoxibenceno (veratrole), 1,3,5-trimetoxibenceno y butilfenil éter en ESSO Canadá y combustibles diésel FASTGAS se evaluó en el Centro Analítico Técnico de GC Center of Expertise, Dow Chemical Canadá.

Tres métodos fueron evaluados:

40 1) Cromatografía de gases bidimensional convencional (GC-GC / FID)

Columna GC de primera dimensión: 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm DB-5ms UI (WCOT)

Columna GC de segunda dimensión: 10m × 0.53mm id CP-Lowox (sorbente iónico / PLOT)

2) Cálculo bidimensional completo de flujo pulsado GC (PFM-GCxGC / FID) Columna GC de primera dimensión: polidimetilsiloxano 20m × 0.18mm × 0.4µm (DB-1, WCOT)

45 Columna GC de segunda dimensión: 5m × 0.25mm × 0.15µm HP-Innowax (WCOT)

3) Cromatografía de gases bidimensional convencional con MS (GC-GC / MSD en modo SCAN / SIM)

Columna GC de primera dimensión: polidimetiloxano 15m × 0.25 mm × 0.1 µm (DB-1HT, WCOT)

Columna GC de segunda dimensión: 23m × 0.25mm × 1µm, fase estacionaria: polietilenglicol 20,000 (VF-WAXms)

Si bien los tres métodos estudiados pueden separar los compuestos de la matriz, los mejores resultados se obtuvieron utilizando el método 3, que ofrece un alto grado de selectividad y sensibilidad, así como la capacidad de elucidación estructural. Los tres candidatos pueden separarse de las matrices de combustible diésel, con límites de detección en el intervalo de 100 ppb o menos. Las estadísticas sobre un conjunto de datos preliminares que comprende 7 análisis indicaron una desviación estándar relativa de la detección de menos del 4%.

D) Destilación / Detección en Destilados de Combustible

Se marcó una muestra de combustible diésel con 10 ppm de butilfenil éter, 10 ppm de 1,2-dimetoxibenceno y 2,5 ppm de marcador ACCUTRACE 3,4-10. El combustible se destiló de acuerdo con el procedimiento ASTM D-86, excepto que la destilación se detuvo después de destilar 50% en volumen de la carga inicial. La temperatura de destilación aérea alcanzó aproximadamente 280 °C al final del experimento. Se analizaron cuatro muestras, como se muestra a continuación, en cuanto a la presencia / ausencia de los marcadores. En base a las características de ebullición de los marcadores, anticipamos que la Muestra C contiene la gran mayoría del butilfenil éter y 1,2-dimetoxibenceno, y esencialmente ningún marcador ACCUTRACE 3,4-10. También anticipamos que la Muestra D contiene muy poco butilfenil éter o 1,2-dimetoxibenceno, y debe contener esencialmente todo el marcador ACCUTRACE 3,4-10.

- Muestra A - Combustible diésel virgen
- Muestra B - Combustible diésel virgen marcado con 10 ppm de butilfenil éter, 10 ppm de 1,2-dimetoxibenceno y 2,5 ppm de marcador ACCUTRACE 3,4-10

Se destiló una alícuota de 700 mL de la Muestra B usando una variante de los procedimientos de ASTM D-86 dando como resultado 2 fracciones casi iguales (en volumen), y estas son:

- Muestra C: destilado superior, 1^{er} 50% de los volátiles
- Muestra D - residuo destilado, 2^o 50% de los volátiles (no tomados por encima en este experimento).

Cuando las muestras fueron analizadas utilizando GC-GC / MSD en la técnica de monitoreo selectivo de iones (SIM), se obtuvieron los siguientes resultados:

Resultados analíticos (ppm)	BPE	BPE2	DMB	DMB2
Diésel virgen (muestra A)	ND	ND	ND	ND
Diésel marcado (muestra B)	10,0	10,0	10,0	10,0
50% OVHS, destilado (Muestra C)	20,2	20,6	20,7	20,6
Residuos destilados (Muestra D)	0,1	0,1	ND	ND

BPE = butil fenil éter

DMB = 1,2-Dimetoxibenceno

ND = no detectado, límite de detección: aprox.50 ppb

Demostración de Destilación de Marcadores a través del Intervalo de Ebullición del Combustible Diésel

Se preparó una mezcla equimolar de hexilfenil éter, octilfenil éter y decilfenil éter estándar mediante la técnica estándar de Williamson éter. El combustible diésel se enriqueció con la mezcla anterior para obtener aproximadamente 10 ppm de cada marcador en el combustible. También se añadieron 10 ppm de butil fenil éter al combustible.

Siguiendo el protocolo ASTM D-86 modificado para equipo de laboratorio disponible, el combustible diésel se destiló en 4 fracciones de masa aproximadamente igual:

Fracción	Intervalo de ebullición
Primeros 25% de gastos generales	170 - 235 °C
2 ^o 25% gastos generales	235 - 274 °C

ES 2 655 507 T3

Fracción	Intervalo de ebullición
3 ^{er} 25% gastos generales	274 - 303 °C
Residuo del recipiente	> 303 °C

5 Estas 4 muestras de combustible se analizaron después usando una técnica GC-GC-FID, con una primera columna de polidimetilsiloxano (DB-5ms UI, Agilent Technologies) y una segunda columna iónica (CP-Lowox, Agilent Technologies). Las áreas de los picos para cada marcador se normalizaron al 100%, y se calculó la cantidad relativa de marcador que aparece en las diversas fracciones. Los resultados se recopilan en la tabla:

Fracción #	butil fenil éter PE = 210 °C	hexil fenil éter PE = 240 °C	octil fenil éter PE = 285 °C	decil fenil éter PE = 318 °C
Fracción 1	62,4%	25,2%	9,3%	ND
Fracción 2	35,9%	49,6%	28,5%	29,3%
Fracción 3	1,7%	24,4%	46,4%	32,3%
Residuo del recipiente	ND	0,8%	15,9%	38,4%
ND significa <50ppb				

10 Como se puede ver a partir de los datos, tanto el hexil fenil éter como el octil fenil éter estaban claramente presentes en todas las fracciones. El butil fenil éter se había eliminado por completo del residuo del recipiente (fondos) y el decilfenil éter no se destilaba en la fracción más ligera. De este modo, cualquiera de los butil, hexil y octil fenil éteres podría añadirse al combustible diésel, y todas las fracciones de destilación podrían identificarse como que contienen el sistema marcador.

REIVINDICACIONES

1. Un método de cromatografía de gases para detectar uno o más compuestos marcadores en un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; comprendiendo dicho método:

5 (a) introducir el (los) compuesto (s) marcador (es) en una primera columna capilar que es una columna tubular abierta recubierta con una fase estacionaria de polisiloxano y permitir que el efluente de la columna pase a través de un detector para determinar un tiempo de retención del (de los) compuesto (s) marcador (es); (b) introducir una muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en la primera columna capilar y permitir que la muestra fluya a través de la primera columna capilar para producir una primera corriente de efluente; (c) introducir solo una parte de la primera corriente de efluente que está dentro de un intervalo de tiempo de retención para el (los) compuesto (s) marcador (es) en una segunda columna capilar que es una columna tubular abierta recubierta con (i) un sorbente iónico o (ii) un polietilenglicol, y permitir que dicha porción fluya a través de la segunda columna capilar para producir una segunda corriente de efluente; y (d) permitir que la segunda corriente de efluente pase a través de un detector; en donde el (los) compuesto (s) marcador (es) tiene (n) fórmula (s) $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$, en donde Ar es un sistema de anillo aromático que tiene de seis a veinte átomos de carbono, R^1 es alquilo C_1-C_{12} o alqueno C_2-C_{12} , R^2 es alquilo C_1-C_{12} o alqueno C_3-C_{12} , m es un número entero de cero a cinco y n es un número entero de uno a tres; en donde el (los) compuesto (s) marcador (es) contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales; y en donde cada compuesto de fórmula $Ar(R^2)_m(OR^1)_n$ está presente en el hidrocarburo de petróleo o en un combustible líquido de origen biológico en una concentración de 0,01 ppm a 100 ppm.

2. El método de la reivindicación 1, en el que Ar es un sistema de anillo de benceno.

3. El método de la reivindicación 2, en el que una parte de la primera corriente de efluente que no está dentro del intervalo de tiempos de retención para el (los) compuesto (s) marcador (es) se desvía de la segunda columna capilar usando un dispositivo de conmutación sin contacto.

25 4. El método de la reivindicación 3, en el que R^1 es alquilo C_4-C_{12} .

5. El método de la reivindicación 4, en el que uno o más compuesto (s) marcador (es) se identifican en la segunda corriente de efluente mediante espectrometría de masas.

6. El método de la reivindicación 5 en el que n es uno y m es cero.

30 7. El método de la reivindicación 6, en el que la segunda columna capilar está recubierta con un sorbente iónico que es una sal de sodio, potasio o bario, o una mezcla de las mismas.

8. El método de la reivindicación 7, en el que la fase estacionaria de polisiloxano es polidimetilsiloxano.