

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 439**

51 Int. Cl.:

**G01N 30/60** (2006.01)

**G01N 30/72** (2006.01)

**G01N 33/28** (2006.01)

**C10L 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2014 PCT/US2014/036493**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14179647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2014 E 14728763 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2959288**

54 Título: **Método analítico para detectar marcadores de combustible usando dos canales cromatográficos de gases con dos columnas dispuestas en serie cada uno**

30 Prioridad:  
**02.05.2013 US 201361818509 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.03.2018**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US y  
ROHM AND HAAS CHEMICALS LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**GRAS, RONDA L.;  
LUONG, JIM C. y  
SMITH, WARREN E.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 657 439 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 usando dos canales cromatográficos de gases con dos columnas dispuestas en serie cada uno

5 Esta invención se refiere a un método analítico útil para detectar dos compuestos marcadores en una matriz compleja de hidrocarburos líquidos.

10 El marcaje de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y petróleos con varias clases de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se ha 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. n° 7.858.373 y la solicitud de patente de EE.UU. 2003/096419 describen el uso de una variedad de compuestos orgánicos para usar en la marca de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y petróleos. Pueden usarse combinaciones de marcadores como sistemas de marca digitales, con las relaciones de cantidades formando un código para el producto marcado. Algunos compuestos marcadores para estos productos son difíciles de detectar en el combustible marcado mediante separación cromatográfica.

15 Se pueden encontrar ejemplos de métodos de detección cromatográfica para marcadores en fluidos hidrocarbonados en los documentos de patente DE 1130204 y EP 1775001, y en la publicación de Kolb, Wiedeking: "Zweikanal-Serien-Parallel-Anordnung von gas-chromatographischen Trennsäulen durch Säulenschaltung", *Chromatographia* 1 (1968). El problema que aborda esta invención es encontrar un método para detectar dos compuestos marcadores en una matriz compleja de hidrocarburos líquidos.

## Exposición de la invención

20 La presente invención proporciona un método cromatográfico de gases para detectar un primer compuesto marcador y un segundo compuesto marcador en un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente, caracterizado porque dicho método comprende proporcionar dos canales de análisis, (i) y (ii); en el que dicho canal (i) comprende una primera columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con una fase estacionaria de polisiloxano y una segunda columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con un polietilenglicol; y el canal (ii) comprende una tercera columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con un polimetilfenilsiloxano con al menos 30% en moles de sustitución con fenilo, y una cuarta columna capilar que es una columna tubular abierta desactivada, y comprendiendo dicho método las etapas de: (a) determinar los tiempos de retención del primer compuesto marcador en la primera y segunda columnas capilares, y el segundo compuesto marcador en la tercera y cuarta columnas capilares; (b) introducir una primera muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en el primer canal, y dejar que la primera muestra fluya a través de la primera columna capilar para producir una primera corriente efluente; (c) introducir solamente una parte de la primera corriente efluente con un intervalo de tiempo de retención que incluye el tiempo de retención del primer compuesto marcador en la segunda columna capilar, y dejar que dicha parte de la primera corriente efluente fluya a través de la segunda columna capilar, para producir una segunda corriente efluente; (d) dejar que la segunda corriente efluente pase a través de un espectrómetro de masas; (e) introducir una segunda muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en el segundo canal, y dejar que la muestra fluya a través de la tercera columna capilar para producir una tercera corriente efluente; (f) introducir solamente una parte de la tercera corriente efluente con un intervalo de tiempo de retención que incluye el tiempo de retención del segundo compuesto marcador en la cuarta columna capilar, y dejar que dicha parte de la tercera corriente efluente fluya a través de la cuarta columna capilar, para producir una cuarta corriente efluente; y (g) dejar que la cuarta corriente efluente pase a través de un espectrómetro de masas,

45 en el que el primer compuesto marcador tiene la fórmula  $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$ , en la que  $Ar^1$  es un sistema de anillos aromáticos con de seis a veinte átomos de carbono,  $R^1$  es alquilo  $C_1-C_{12}$  o alquenilo  $C_2-C_{12}$ ,  $R^2$  es alquilo  $C_1-C_{12}$  o alquenilo  $C_3-C_{12}$ , m es un número entero de cero a cinco y n es un número entero de uno a tres; el segundo compuesto marcador tiene tres o cuatro anillos de benceno sin fusionarse, un total de 20 a 60 átomos de carbono y al menos un sustituyente de alquilo o alcoxi con de uno a dieciocho átomos de carbono; y en el que cada compuesto marcador está presente en el hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente con un contenido de 0,01 ppm a 100 ppm.

## Descripción detallada

50 Los tantos por ciento son tantos por ciento en peso (% en peso) y las temperaturas están en °C, a menos que se especifique de otra manera. Los puntos de ebullición mencionados en la presente memoria se determinan a presión atmosférica. Las concentraciones se expresan o en partes por millón (ppm), calculadas sobre una base de peso/peso, o sobre una base de peso/volumen (mg/l), preferiblemente sobre una base de peso/volumen. La expresión "hidrocarburo de petróleo" hace referencia a productos con una composición principalmente de hidrocarburos, aunque pueden contener pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen petróleos brutos así como productos derivados de los procesos de refinado de petróleo; incluyen, por ejemplo, petróleo bruto, aceite lubricante, fluido hidráulico, fluido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para reactores y fueloil doméstico. Los compuestos marcadores de esta

invencción pueden añadirse a un hidrocarburo de petróleo o a un combustible líquido derivado biológicamente; los ejemplos del último son combustible de biodiésel, etanol, butanol, etil terc-butil éter, o sus mezclas. Una sustancia se considera un líquido si está en estado líquido a 20°C. Un combustible de biodiésel es un combustible derivado biológicamente que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible de biodiésel se prepara típicamente mediante transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contenga etanol, en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ejemplo, "gasohol". Un grupo de "alquilo" es un grupo de hidrocarbilo saturado sustituido o sin sustituir con de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal, ramificada o cíclica. La sustitución sobre grupos alquílicos con uno o más grupos OH o alcoxi está permitida; pueden permitirse otros grupos cuando se especifiquen en otra parte en la presente memoria. Preferiblemente, los grupos de alquilo están sin sustituir. Preferiblemente, los grupos de alquilo son lineales y ramificados. Un grupo de "alqueno" es un grupo alquílico con al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los grupos de alqueno tienen uno o dos dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente uno. Un grupo de "arilo" es un sustituyente derivado de un compuesto hidrocarbonado aromático. Un grupo de arilo tiene un total de seis a veinte átomos de anillo, a menos que se especifique de otra manera, y tiene uno o más anillos que están separados o fusionados. Preferiblemente, los compuestos marcadores contienen elementos en sus proporciones isotópicas que se producen en la naturaleza.

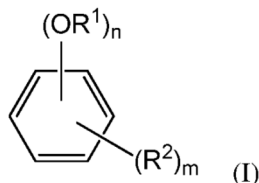
Una "columna capilar" es una columna adecuada para cromatografía de gases, con un diámetro interno de 75 a 750 µm, preferiblemente de 100 a 550 µm, preferiblemente de 150 a 400 µm, preferiblemente de 150 a 350 µm, y una longitud de 5 a 100 m, preferiblemente de 7 a 60 m. Preferiblemente, cuando se usa un espectrómetro de masas como detector, el diámetro de la columna no es mayor de 400 µm, preferiblemente no es mayor de 350 µm, preferiblemente no es mayor de 330 µm. Preferiblemente, las columnas capilares se hacen de vidrio de sílice fundida revestido de poliimida o metal pasivado. Una columna desactivada es una columna de vidrio que ha sido tratada para neutralizar los grupos de silanol activos y retirar las impurezas sobre la superficie del vidrio, preferiblemente mediante ataque químico alcalino (separación) o deposición química en fase de vapor. En el presente método, las columnas están en uno o más hornos del tipo usado usualmente en cromatógrafos de gases, y los inyectores son de 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 tal modo que la relación entre la inyección total y la cantidad enviada a la primera (o tercera) columna es de 25:1 a 15:1, preferiblemente alrededor de 20:1. Para el primer canal, con las columnas 1 y 2, preferiblemente, la temperatura del horno para las columnas es inicialmente de 25 a 200°C, preferiblemente de 40 a 150°C, preferiblemente de 50 a 100°C, y luego aumenta hasta una temperatura de 180 a 350°C, preferiblemente de 200 a 325°C, preferiblemente de 200 a 250°C. Para el segundo canal, con las columnas 3 y 4, preferiblemente, la temperatura del horno para las columnas es inicialmente de 25 a 200°C, preferiblemente de 40 a 150°C, preferiblemente de 50 a 100°C, y luego aumenta hasta una temperatura de 300 a 450°C, preferiblemente de 325 a 425°C, preferiblemente de 350 a 400°C. Preferiblemente, la primera y segunda columnas están en un primer horno y la tercera y la cuarta columnas están en un segundo horno. Preferiblemente, el caudal del 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 relacionados y no son fundamentales individualmente, pero pueden ajustarse conjuntamente para lograr una separación óptima de los compuestos deseados.

Una fase estacionaria de "polisiloxano" es una que está basada en polidimetilsiloxano. Preferiblemente, la fase estacionaria de polisiloxano es un polidimetilsiloxano sin sustituir o un polidimetilsiloxano sustituido con grupos de fenilo, cianopropilo o trifluorometilo; preferiblemente fenilo o cianopropilo (no superior a 30% en moles de estos grupos por metilo, preferiblemente no más de 25% en moles, preferiblemente no más de 20% en moles); o un polidimetilsiloxano con grupos arílicos insertados, preferiblemente grupos de fenileno (no más de 30% en moles). Preferiblemente, el polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 30.000, preferiblemente de 15.000 a 25.000. Un polietilenglicol preferido especialmente es el Carbowax 20M. Preferiblemente, cuando se usa un espectrómetro de masas como detector, la segunda columna es una columna de polietilenglicol. Un "polimetilfenilsiloxano con más de 30% en moles de sustitución con fenilo" es un polidimetilsiloxano en el que al menos 30% en moles de los grupos de metilo ha sido reemplazado con grupos de fenilo, preferiblemente al menos 40% en moles, preferiblemente al menos 50% en moles.

Los efluentes de la segunda y cuarta columnas capilares pasan a través de un espectrómetro de masas. El intervalo de tiempo de retención en el que cada marcador se eluye de cada columna se determina previamente por inyección de los propios marcadores en las mismas condiciones usadas para las etapas posteriores en el método. Pueden usarse otros detectores además del espectrómetro de masas, usando conmutadores para desviar los efluentes a más de un detector. Otros detectores adecuados incluyen detectores de ionización de llama (FID), detectores de emisión atómica, detectores de ionización de helio de descarga por pulsos, detectores de barrera dieléctrica, detectores de conductividad térmica y detectores de ionización de helio. En una realización preferida de la invencción, el efluente del segundo canal se envía tanto a un espectrómetro de masas como a un FID; en esta realización, se usa preferiblemente una quinta columna que es sustancialmente idéntica a la cuarta columna para llevar eluyente al FID, mientras que el efluente de la cuarta columna va al espectrómetro de masas. Típicamente, el primer marcador

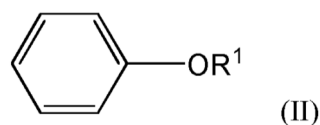
se eluye de la columna apolar a un tiempo de retención que tendría lugar bajo los picos debidos a los componentes del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente, donde no puede ser detectado, mientras que el segundo marcador se eluye a un tiempo de retención más largo que los de la mayor parte de los componentes del combustible. Preferiblemente, los intervalos de tiempo de retención son lo suficientemente amplios para asegurar que cada marcador (si está presente) se eluya en el intervalo objetivo, pero lo suficientemente estrechos para evitar enviar la mayor parte del hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente a la segunda columna. Los tiempos de retención variarán mucho dependiendo de las condiciones, pero pueden determinarse fácilmente para cada marcador y grupo de condiciones. Puede usarse cualquier dispositivo de conmutación convencional para uso en cromatografía de gases para desviar la parte de cualquier efluente que no ha de introducirse en otra columna. Preferiblemente, se usa una válvula rotatoria activada neumáticamente o una válvula corredera, o una válvula conmutadora sin contacto, preferiblemente un conmutador Deans. Preferiblemente, la parte de cualquier efluente que no ha de enviarse a otra columna capilar se desvía al residuo. Preferiblemente, las inyecciones en el primer y segundo canales se coordinan para que la segunda y cuarta corrientes efluentes puedan enviarse a un único espectrómetro de masas sin solapamiento. Preferiblemente, solamente se conecta un espectrómetro de masas al primer y segundo canales. Preferiblemente, en el primer canal, la primera columna se lava a contracorriente después de que la parte del primer efluente que contiene el primer marcador se haya eluido; esto se lleva a cabo neumáticamente o con una válvula rotatoria. El material descargado sale del sistema a través del conducto de ventilación de división. Preferiblemente, en el segundo canal, la mayor parte del tercer efluente se purga y no se transfiere a la cuarta columna, preferiblemente al menos 60% en peso se purga, preferiblemente al menos 70% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 85% en peso.

Para el primer marcador, preferiblemente,  $R^1$  es lineal o ramificado. Preferiblemente,  $R^2$  es lineal o ramificado. Preferiblemente,  $R^1$  es alquilo  $C_4-C_{12}$  o alquenilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{10}$ . Preferiblemente,  $R^2$  es alquilo  $C_1-C_6$  o alquenilo  $C_3-C_6$ , 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,  $Ar^1$  represente un sistema de anillo de benceno y el compuesto de fórmula  $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$  se describe mediante la fórmula (I):



Preferiblemente, en la fórmula (I),  $R^1$  es alquilo  $C_4-C_{12}$  o alquenilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{10}$ ; preferiblemente,  $R^2$  es alquilo  $C_1-C_6$  o alquenilo  $C_3-C_6$ , 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 no está ( $m = 0$ ), 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  $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$  se describe mediante la fórmula (II):

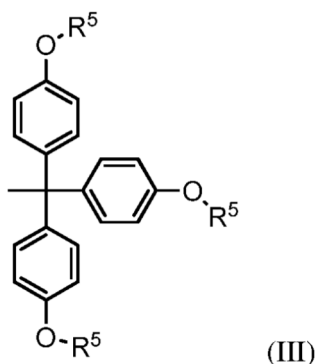


en la que  $R^1$  es alquilo  $C_4-C_{12}$  o alquenilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{12}$ , preferiblemente alquilo  $C_4-C_{10}$ .

En una realización preferida,  $Ar^1$  tiene de 10 a 12 átomos de carbono,  $n$  es uno o dos,  $R^1$  es metilo,  $R^2$  es metilo o no está ( $m = 0$ ) y  $m$  es cero o uno; preferiblemente  $Ar$  es un bifenilo o naftaleno sustituido (sustituido sólo con  $-OR^1$ ),  $n$  es uno o dos,  $R^1$  es metilo y  $m$  es cero.

El segundo compuesto marcador tiene preferiblemente de 22 a 55 átomos de carbono, preferiblemente de 25 a 50. Preferiblemente, hay al menos dos sustituyentes elegidos de alquilo y alcoxi; cada sustituyente tiene preferiblemente de uno a doce átomos de carbono. Preferiblemente, el segundo compuesto marcador tiene la fórmula  $(Ph_3C)_kAr^2(R^3)_j(OR^4)_i$ , en la que  $Ph$  representa un grupo de fenilo,  $Ar^2$  es un sistema de anillos aromáticos con de seis a veinte átomos de carbono,  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente alquilo  $C_1-C_{18}$ , alquenilo  $C_3-C_{18}$  o heteroalquilo  $C_4-C_{18}$ ,  $k$  es uno,  $j$  es un número entero de uno a cuatro, y  $i$  es un número entero de uno a tres.

- Ar<sup>2</sup> es un sistema de anillos aromáticos con de seis a veinte átomos de carbono, y cuyos sustituyentes incluyen grupos de Ph<sub>3</sub>C, R<sup>3</sup> y OR<sup>4</sup>, preferiblemente uno en el que los únicos sustituyentes son grupos Ph<sub>3</sub>C, R<sup>3</sup> y OR<sup>4</sup>. Preferiblemente, Ar<sup>2</sup> es un sistema hidrocarbólico de anillos aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Preferiblemente, Ar<sup>2</sup> es benceno, naftaleno, bifenilo, feniléter, difenilmetano o uno de los sistemas precedentes sustituidos con grupos de alquilo y/o alcoxi, preferiblemente benceno. Preferiblemente, i es uno o dos, preferiblemente uno. Preferiblemente, j es de uno a tres, preferiblemente uno o dos. Preferiblemente, R<sup>3</sup> es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heteroalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o heteroalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, preferiblemente sec-butilo, t-butilo o isopropilo. Preferiblemente, R<sup>3</sup> es saturado. Preferiblemente, R<sup>3</sup> es lineal o ramificado. Preferiblemente, R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heteroalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> o heteroalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heteroalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Preferiblemente, R<sup>4</sup> es saturado. Preferiblemente, R<sup>4</sup> es lineal o ramificado, preferiblemente ramificado.
- 15 Preferiblemente, el segundo marcador tiene la fórmula (III):



- en la que R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>. Preferiblemente, R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Preferiblemente, los sustituyentes alquilo, alqueno y aralquilo están sin sustituir. Preferiblemente, los grupos de alquilo y alqueno son lineales.

- Preferiblemente, la cantidad del primer marcador añadido al hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente es mayor que la cantidad del segundo marcador, preferiblemente al menos diez veces mayor, preferiblemente al menos 20 veces, preferiblemente al menos 50 veces. Preferiblemente, la cantidad del segundo marcador no es mayor de 50 ppm, preferiblemente no mayor de 20 ppm, preferiblemente no mayor de 15 ppm, preferiblemente no mayor de 10 ppm, preferiblemente no mayor de 7 ppm, preferiblemente no mayor de 5 ppm, preferiblemente no mayor de 3 ppm; preferiblemente al menos 0,02 ppm, preferiblemente al menos 0,05 ppm, preferiblemente al menos 0,1 ppm. Preferiblemente, la cantidad del primer marcador es al menos 0,2 ppm, preferiblemente al menos 0,5 ppm, preferiblemente al menos 1 ppm, preferiblemente al menos 2 ppm, preferiblemente al menos 3 ppm, preferiblemente al menos 5 ppm; preferiblemente no mayor de 100 ppm, preferiblemente no mayor de 70 ppm, preferiblemente no mayor de 50 ppm, preferiblemente no mayor de 30 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente marcado, es decir, no es posible determinar mediante observación visual sin ayuda de 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 derivado biológicamente a cual se añade, o como constituyente del propio hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente, o como un aditivo.

- Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de al menos 3, en el que P es el coeficiente de reparto de 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente de al menos 5. Los valores de log P que no se han determinado experimentalmente y descrito en la bibliografía pueden estimarse usando el método descrito en Meylan, W. M. y Howard, P. H., *J. Pharm. Sci.*, vol. 84, págs. 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente 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 petróleo bruto, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para reactores o fueloil doméstico; preferiblemente gasolina o combustible diésel; preferiblemente combustible diésel.

Puede estar presente más de un primer marcador y/o más de un segundo marcador en el combustible. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente de información codificada que puede usarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones fijas de números enteros, de los compuestos marcadores. Pueden usarse uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores conforme a esta invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados mediante espectrometría de absorción, que incluyen los descritos en la patente de EE.UU. nº 6.811.575, publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2004/0250469 y publicación de solicitud EP nº 1.479.749. Los compuestos marcadores se sitúan en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente directamente, o alternativamente, se sitúan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos para resistencia al desgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. El uso de más de un marcador puede ser útil para evitar la retirada de un marcador por destilación. Preferiblemente, se usan al menos dos marcadores que se diferencian en el punto de ebullición por al menos 50°C, preferiblemente al menos 75°C, preferiblemente al menos 100°C, preferiblemente al menos 125°C.

Los compuestos marcadores pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, por reacción de una sal de arilóxido con un haluro de alquilo para formar un aril alquil éter.

### Ejemplos

20 Condiciones analíticas:

Muestreadores automáticos para líquidos para los canales 1 y 2:

Tamaño de la inyección: 2 µl. Disolvente 1, lavado: 3 x 10 µl. Disolvente 2, lavado: 3 x 10 µl.

Enjuague de la muestra: 3 x 10 µl.

Bombeo de la muestra: 3 x 10 µl.

25 Espacio de aire: 0,2 µl.

Canal 1: (marcador destilable)

Entrada: División/sin división (en inglés Split/Splitless) en modo división (en inglés, split mode), relación de división (en inglés, split ratio): 20:1, purga del septum: 3 ml/min de helio

Temperatura de entrada: 300°C

30 Columna 1: 15 m x 0,25 mm d.i. x 0,1 µm, fase estacionaria: 100% de polidimetilsiloxano (DB-1HT); caudal: 1 ml/min de helio

Columna 2: 23,5 m x 0,25 mm d.i. x 1 µm, fase estacionaria: polietilenglicol 20.000 (VF-WAXms); caudal: 1 ml/min de helio

Ambas columnas en modo de flujo constante

35 Temperatura del horno: 100°C (0,5 min) a 10°C/min hasta 270°C (10 min)

Canal 2 (marcador no destilable)

Entrada: División/sin división en modo división, relación de división: 20:1, purga del septum: 3 ml/min

Temperatura de entrada: 300°C

40 Columna 3: 15 m x 0,25 mm d.i. x 0,15 µm, fase estacionaria: 50% de polidimetilsiloxano sustituido con fenilo (DB-17HT); caudal: 1 ml/min de helio

Columna 4: 2,7 m x 0,15 mm d.i., columna de sílice fundida pero desactivada sin revestir, conectada a MSD; caudal: 2 ml/min de helio

Columna 5: 2,0 m x 0,15 mm d.i., columna de sílice fundida pero desactivada sin revestir, conectada a FID; caudal: 2 ml/min de helio

45 Todas las columnas en modo de flujo constante

Temperatura del horno: 100°C (0,5 min) a 10°C/min hasta 360°C (10 min)

Condiciones del detector de ionización de llama:

Temperatura del detector: 350°C

Hidrógeno: 30 ml/min

Nitrógeno: 25 ml/min

5 Aire: 350 ml/min

Condiciones del espectrómetro de masas:

Temperatura de la línea de transferencia: 300°C

Temperatura de la fuente de iones: 325°C

Temperatura del cuadrupolo: 250 °C

10 Modo de operación: monitorización selectiva de iones (SIM)

Tiempo de residencia: 200 ms

15 El primer marcador fue n-butil fenil éter a concentraciones de 25 ppb a 5 ppm en combustible diésel comercial (ESSO Canada). Se eluyó del primer canal después de 8,37 minutos en las condiciones usadas. El segundo marcador, en algunas series, fue el 6,6'-((4-tritil-1,2-fenilen)bis(oxi)bis(hexan-1-ol) a concentraciones de 50 ppb a 10 ppm. Se eluyó del segundo canal después de 20,7 minutos. En otras series, el segundo marcador fue el 10,10'-((4-tritil-1,2-fenilen)bis(oxi)bis(decan-1-ol) a concentraciones de 50 ppb a 10 ppm, y se eluyó del segundo canal después de 24,4 minutos.

## REIVINDICACIONES

1. Un método cromatográfico de gases para detectar un primer compuesto marcador y un segundo compuesto marcador en un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente, caracterizado porque dicho método comprende proporcionar dos canales de análisis, (i) y (ii); en el que dicho canal (i) comprende una primera columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con una fase estacionaria de polisiloxano y una segunda columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con un polietilenglicol; y el canal (ii) comprende una tercera columna capilar que es una columna tubular abierta revestida con un polimetilfenilsiloxano con al menos 30% en moles de sustitución con fenilo, y una cuarta columna capilar que es una columna tubular abierta desactivada, y comprendiendo dicho método las etapas de: (a) determinar los tiempos de retención del primer compuesto marcador en la primera y segunda columnas capilares y el segundo compuesto marcador en la tercera y cuarta columnas capilares; (b) introducir una primera muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en el primer canal, y dejar que la primera muestra fluya a través de la primera columna capilar para producir una primera corriente efluente; (c) introducir solamente una parte de la primera corriente efluente con un intervalo de tiempo de retención que incluye el tiempo de retención del primer compuesto marcador en la segunda columna capilar, y dejar que dicha parte de la primera corriente efluente fluya a través de la segunda columna capilar, para producir una segunda corriente efluente; (d) dejar que la segunda corriente efluente pase a través de un espectrómetro de masas; (e) introducir una segunda muestra de un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente en el segundo canal, y dejar que la muestra fluya a través de la tercera columna capilar para producir una tercera corriente efluente; (f) introducir solamente una parte de la tercera corriente efluente con un intervalo de tiempo de retención que incluye el tiempo de retención del segundo compuesto marcador en la cuarta columna capilar, y dejar que dicha parte de la tercera corriente efluente fluya a través de la cuarta columna capilar, para producir una cuarta corriente efluente; y (g) dejar que la cuarta corriente efluente pase a través de un espectrómetro de masas,
- en el que el primer compuesto marcador tiene la fórmula  $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$ , en la que  $Ar^1$  es un sistema de anillos aromáticos con de seis a veinte átomos de carbono,  $R^1$  es alquilo  $C_1-C_{12}$  o alquenilo  $C_2-C_{12}$ ,  $R^2$  es alquilo  $C_1-C_{12}$  o alquenilo  $C_3-C_{12}$ , m es un número entero de cero a cinco y n es un número entero de uno a tres; el segundo compuesto marcador tiene tres o cuatro anillos de benceno sin fusionarse, un total de 20 a 60 átomos de carbono y al menos un sustituyente de alquilo o alcoxi con de uno a dieciocho átomos de carbono, y en el que cada compuesto marcador está presente en el hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente con un contenido de 0,01 ppm a 100 ppm.
2. El método de la reivindicación 1, en el que  $Ar^1$  es un sistema de anillo de benceno y  $R^1$  es alquilo  $C_4-C_{12}$ .
3. El método de la reivindicación 2, en el que una parte de la primera corriente efluente que no se introduce en la segunda columna capilar, y una parte de la tercera corriente efluente que no se introduce en la cuarta columna capilar se dividen usando un dispositivo conmutador sin contacto.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el segundo compuesto marcador tiene de 25 a 50 átomos de carbono, y al menos dos sustituyentes elegidos del grupo que consiste en alquilo y alcoxi; en el que cada sustituyente tiene de uno a doce átomos de carbono.
5. El método de la reivindicación 4, en el que la fase estacionaria de polisiloxano es polidimetilsiloxano; el polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 25.000; y el polimetilfenilsiloxano es un polidimetilsiloxano en el que al menos 40% en moles de grupos de metilo ha sido remplazado con grupos de fenilo.
6. El método de la reivindicación 5, en el que al menos 70% en peso del tercer efluente se purga y no se transfiere a la cuarta columna.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el segundo compuesto marcador tiene la fórmula  $(Ph_3C)_kAr^2(R^3)_j(OR^4)_i$ , en la que Ph representa un grupo de fenilo,  $Ar^2$  es un sistema de anillos aromáticos con de seis a veinte átomos de carbono,  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente alquilo  $C_1-C_{18}$ , alquenilo  $C_3-C_{18}$  o heteroalquilo  $C_4-C_{18}$ , k es uno, j es un número entero de uno a cuatro, y i es un número entero de uno a tres.