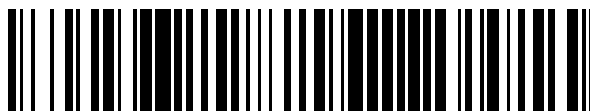


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 227**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/18** (2006.01)

**C10L 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2012 PCT/EP2012/052067**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12107454**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2012 E 12703781 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2673345**

54 Título: **Utilización de composiciones líquidas para marcar carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos y proceso de detección de estos marcadores**

30 Prioridad:

**08.02.2011 FR 1151007**

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

**15.03.2019**

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE MARKETING (100.0%)  
24 Cours Michelet  
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**AMBLARD, BÉNÉDICTE;  
FADEL, DENIS;  
MERCIER, JEAN-PAUL;  
TORT, FRÉDÉRIC y  
TREMOLIERE, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 704 227 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

Utilización de composiciones líquidas para marcar carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos y proceso de detección de estos marcadores

**Campo técnico**

5 Esta invención se refiere a la utilización de compuestos químicos específicos como marcadores de productos hidrocarbonados líquidos o hidrocarburos líquidos, tal como los carburantes y los combustibles líquidos hidrocarbonados, de crudo de petróleo. Estos marcadores se pueden utilizar bien directamente en el producto hidrocarbonado, bien a través de un paquete de aditivos que se incorpora entonces al carburante o combustible.

10 Estos marcadores están destinados a marcar el hidrocarburo líquido para que este pueda identificarse rápidamente en lo que respecta a su fuente, su integridad y concretamente qué aditivos tiene incorporados. Cuando los marcadores químicos se mezclan previamente con uno o varios aditivos (normalmente denominado en la profesión como "paquete de aditivos") permiten la identificación del tipo y de la cantidad de paquete incorporado en el hidrocarburo líquido.

**Técnicas anteriores**

15 Se han utilizado numerosas técnicas para marcar los productos hidrocarbonados líquidos con el objetivo de identificar su fuente y su integridad, que implican típicamente la incorporación de pequeñas cantidades de aditivos o marcadores en el hidrocarburo.

20 La detección de los marcadores puede realizarse por un cierto número de técnicas analíticas convencionales como colorimetría, IR, espectroscopía UV o UV-visible, espectrometría de masas, espectroscopía de adsorción atómica, cromatografía de gases y/o cromatografía líquida (algunas de estas técnicas de detección y análisis pueden acoplarse eventualmente entre ellas).

25 Cuando un hidrocarburo líquido, tal como crudo de petróleo, una base petrolera procedente del refinado, un carburante o un combustible, que contienen un marcador, se vierte accidentalmente al medio ambiente (por ejemplo fugas de hidrocarburos que se escapan de recipientes de almacenamiento, depósitos de estaciones de servicio, tuberías, etc.), la detección del marcador permite identificar la fuente del hidrocarburo.

30 Por otro lado, la presencia y la concentración de los aditivos incorporados en los carburantes y combustibles para mejorar los rendimientos pueden deducirse midiendo la concentración del marcador añadido bien en el carburante o el combustible, o bien en el aditivo o en el paquete de aditivos. El carburante o el combustible hidrocarbonado marcados pueden controlarse por toda su red de distribución con el fin de verificar su integridad. Puede asegurarse también que el carburante o combustible no ha experimentado contaminación o dilución con otros líquidos hidrocarbonados; esto permite verificar también que no hay una sub- o sobre-dosis de aditivos en el carburante o combustible comercial. Cuando se incluye un marcador en el paquete de aditivos en una cantidad dada, la concentración del paquete en el carburante o combustible hidrocarbonado puede deducirse determinando la cantidad de marcador en el carburante o combustible hidrocarbonado final implementando una técnica de análisis cuantitativo, fiable y precisa.

35 Se han utilizado marcadores radioactivos a base de tritio, yodo 131 o azufre 35 para trazar el crudo de petróleo y carburante en tuberías y en instalaciones de almacenamiento.

40 Por razones esencialmente fiscales, cada tipo de carburante o combustible destinado al gran público está aditivado con un marcador específico, denominado trazador aduanero, que en general es un colorante particular añadido en una cantidad determinada por la reglamentación del país de comercialización.

45 El documento US 4 141 692 describe la utilización de hidrocarburos clorados que tienen al menos 3 átomos de cloro, al menos dos átomos de carbono y una razón de átomos Cl/C de al menos 1 a 3 como marcadores de hidrocarburos. La detección de estos marcadores se realiza por un detector de captura de electrones después de una separación por cromatografía en fase gaseosa. La utilización de hidrocarburos clorados como marcadores de carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos presenta inconvenientes, en concreto una cierta toxicidad (desprendimiento de cloro gaseoso y/o aumento de las emisiones de hidrocarburos clorados potencialmente generadores de gas con efecto invernadero).

50 El documento US 4 209 302 describe la utilización de 1-(4-morfolino)-3-(alfa o beta-naftilamino)propano a razón de 0,5 al 12 ppm como marcador de carburantes de tipo gasolina. Estos marcadores no colorean la gasolina; para detectarlos, es necesario proceder a una extracción química seguido de un tratamiento con 2-cloro-4-nitroanilina dinitrogenada que conduce a una disolución de color rosa, color que puede medirse por colorimetría. El inconveniente principal de esta técnica de detección es la etapa de extracción química preliminar que puede acarrear un aumento de los errores de medición.

El documento FR 2 212 390 o el documento US 3 862 120 describen colorantes diazoicos para líquidos no miscibles

5 con agua, en concreto carburantes del petróleo y un proceso que permite detectar cuantitativamente su presencia en dichos líquidos por adsorción IR o por cromatografía en capa fina. El documento US 5 234 475 propone utilizar como marcadores de hidrocarburos líquidos (gasolina, diésel, combustible para reactores,...) uno o varios fulerenos en cantidades que van de 0,01 a 100 ppm, detectables por espectroscopía de masas o por espectroscopía UV-visible. La fabricación de los fulerenos no es actualmente realmente industrial, por lo que estas moléculas son bastante más caras para incorporarlas en los carburantes y combustibles básicos destinados al gran público.

10 El documento EP 512 404 describe la utilización, a modo de marcadores de hidrocarburos líquidos, de compuestos químicos que tienen un ciclo aromático sustituido por 2 restos NO<sub>2</sub> y un resto amida o éster, detectables por cromatografía en fase gaseosa. Estos marcadores se pueden incorporar directamente en el carburante o bien a través del paquete de aditivos. Estos compuestos se hidrolizan en presencia de trazas de agua en el hidrocarburo, haciendo que su utilización sea poco fiable para el marcado y detección cuantitativa precisa del carburante.

El documento EP 1 699 907 describe paquetes de aditivos para carburantes o lubricantes que comprenden derivados de antraquinona como marcadores y la utilización de estos paquetes en los carburantes y lubricantes.

15 El documento EP 1 816 181 describe marcadores para carburantes etanolados que son compuestos aromáticos sustituidos, que tienen un eje de simetría ternario y contienen N, O, P, B utilizables preferiblemente entre 0,01 ppm y 50 ppm de masa en los carburantes etanolados.

El documento WO 2010/039152 describe un proceso de marcado de carburantes en un objetivo de autenticación, con el fin de asegurar, por ejemplo, su origen y/o sus posibles mezclas o diluciones. La naturaleza química de los marcadores no se detalla y solamente se indica que los marcadores pueden ser colorantes o isótopos no radiactivos.

20 El documento US 5 984 983 describe la utilización de compuestos carbonilados como marcadores de carburantes. Estos marcadores pueden seleccionarse entre cetonas, aldehídos, ésteres incluyendo lactonas), amidas (incluyendo lactamas e imidas, anhídridos y ácidos carboxílicos). La presencia de estos marcadores es detectable por absorción por IR de las funciones carbonilo. El único ejemplo se refiere a un carburante de gasolina marcado con dibutil ftalato (pico de absorbancia a 1740 cm<sup>-1</sup>) y de acetofenona (pico de absorbancia 1700 cm<sup>-1</sup>).

## 25 **Compendio de la invención**

La presente invención se refiere a la utilización de al menos una composición líquida para marcar los carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos en los que esta se ha incorporado, comprendiendo dicha composición líquida:

a) al menos un marcador, seleccionado entre los siguientes compuestos alifáticos o cicloalifáticos:

- 30
- isobutirato de triciclodecenilo (3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5 (o 6)-ilo) (CAS 67634-20-2)
  - propionato de triciclodecenilo (CAS 17511-60-3)
  - acetato de cis 3-hexenilo (CAS 3681-71-8)
  - linalool de etilo (CAS 10339-55-6)
  - acetato de prenilo (CAS 1191-16-8)

35

  - miristato de etilo (CAS 124-06-1)
  - acetato de para *terc* butil ciclohexilo (CAS 32210-23-4)
  - acetato de butilo (CAS 123-86-4)
  - acetato de triciclodecenilo (4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-) (CAS 5413-60-5)
  - caprato de etilo (CAS 110-38-3)

40 b) un disolvente o una mezcla de disolventes

45 c) y eventualmente uno o varios aditivos funcionales para carburantes y/o combustibles hidrocarbonados líquidos, seleccionados entre detergentes, dispersantes, mejoradores de la combustión, anti-espumantes, mejoradores de la conductividad, aditivos anti-corrosión, aditivos de lubricación, agentes anti-desgaste y/o modificadores del rozamiento, agentes quelantes y/o secuestrantes de metales, desemulsionantes, colorantes, aditivos de resistencia al frío, pasivadores de metales, neutralizadores de la acidez, marcadores diferentes de los marcadores a).

Los marcadores a) para las composiciones hidrocarbonadas líquidas definidas a continuación satisfacen las siguientes condiciones:

- tener una estabilidad suficiente en las condiciones de utilización habituales de la composición hidrocarbonada

líquida,

- mantener las propiedades físico-químicas del carburante o del combustible,
  - ser compatible con los componentes del paquete de aditivos y con los del carburante y del combustible
  - tener una estabilidad suficiente para poder ser utilizados en forma de disoluciones concentradas,
- 5
- poder ser utilizados en baja cantidad y ser detectables por técnicas de detección sencillas, rápidas, precisas y fiables,
  - distinguirse de los marcadores reglamentarios y legales.

De manera ventajosa, algunos de los marcadores a) definidos anteriormente presentan, aparte de las propiedades de marcado enunciadas anteriormente, propiedades o rendimientos complementarios; este es por ejemplo el caso del 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5 (o 6)-il isobutirato, del triclododecenil propionato y del 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato, que mejoran el olor y/o las propiedades bactericidas de los carburantes y combustibles a los que se incorporan, véase por ejemplo el documento EP 1 591 514; el acetato de butilo, el linalool de etilo tienen igualmente propiedades odorantes, véanse, por ejemplo, los documentos WO 01/363544 y US 2008/096790.

15 El (o los marcadores) a) se añade en cantidad suficiente para asegurar su detección, y preferiblemente su cuantificación, después de que se ha añadido al carburante o al combustible. Típicamente cada marcador a) se añade a una concentración que en general va de 1 a 500 partes por millón en masa (ppm m/m) con respecto a la masa total de carburante o combustible líquido hidrocarbonado aditivado, y preferiblemente a una concentración que va de 1 a 50 ppm m/m. Típicamente, el umbral de detección mínima de estos marcadores a) en general es de 1 ppm m/m para una detección cualitativa (es decir, que permita identificar la presencia del marcador a) y de 2 a 3 ppm m/m para una detección cuantitativa.

20 El (o los disolventes) b) en los que son solubles el o los marcadores a) y los otros posibles aditivos c) de la composición líquida, comprenden en general hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o mezclas de hidrocarburos, por ejemplo fracciones de gasolina, de queroseno, decano, pentadecano, tolueno, xileno y/o etilbenceno y/o mezclas de disolventes comerciales como por ejemplo Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR y eventualmente adyuvantes de disolución polares, como el 2-etilhexanol, decanol, isodecanol y/o isotridecanol.

De manera no exhaustiva, el o los aditivos funcionales c) pueden seleccionarse entre:

- 30 ❖ aditivos que mejoran la combustión; para los carburantes de tipo gasóleo, pueden citarse aditivos de procetano, en concreto (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados entre nitratos de alquilo, preferiblemente nitrato de 2-etilhexilo, peróxido de aroilo, preferiblemente peróxido de bencilo y peróxidos de alquilo, preferiblemente peróxido de di *terc*-butilo; para los carburantes de tipo gasolina, se pueden citar aditivos que mejoran el índice de octano; para combustibles tales como fuelóleo doméstico, fuelóleo pesado, fuelóleo marino, se puede citar metilciclopentadienil manganeso tricarbonilo (MMT);
- 35 ❖ aditivos antioxidantes, tales como aminas alifáticas, aromáticas, fenoles con impedimentos, tales como BHT, BHQ;
- ❖ desemulsionantes;
- ❖ aditivos anti-estáticos o mejoradores de la conductividad;
- ❖ colorantes;
- 40 ❖ aditivos anti-espuma, en concreto (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados por ejemplo entre polisiloxanos, polisiloxanos oxialquilados, amidas de ácido graso procedentes de aceites vegetales o animales; se dan ejemplos de tales aditivos en los documentos EP 861 182, EP 663 000, EP 736 590;
- 45 ❖ aditivos, detergentes o dispersantes, en concreto (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados del grupo constituido por aminas, succinimidas, succinamidas, alquenilsuccinimidas, polialquilaminas, polialquilos poliaminas, poliéteraminas, bases de Mannich; se dan ejemplos de tales aditivos en el documento EP 938 535;
- ❖ aditivos anti-corrosión tales como las sales de amonio de ácidos carboxílicos;
- ❖ agentes quelantes y/o agentes secuestrantes de metales, tales como triazoles, disaliciliden alquilen diaminas, y en concreto N,N' bis (saliciden)propano diamina;
- 50 ❖ aditivos de lubricación, agentes anti-desgaste y/o modificadores del rozamiento, en concreto (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados del grupo constituido por ácidos grasos y sus derivados éster o amida,

en concreto monooleato de glicerol y derivados de ácidos carboxílicos mono- y policíclicos; se dan ejemplos de tales aditivos en los siguientes documentos EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR 2 772 783, FR 2 772 784;

- 5 ❖ aditivos de resistencia al frío y en concreto aditivos que mejoran el punto de turbidez, en concreto (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados del grupo constituido por terpolímeros de olefina de cadena larga/éster (met)acrílico/maleimida, y polímeros de ésteres de ácidos fumárico/maleico. Se dan ejemplos de tales aditivos en los documentos EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP 1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367; aditivos anti-sedimentación y/o dispersantes de parafinas, en concreto
- 10 (aunque sin que ello pretenda ser limitante) seleccionados del grupo constituido por copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo amidificado por una poliamina, alqueniilsuccinimidias de poliamina, derivados de ácido ftalámico y amina grasa de doble cadena; resinas alquil fenol/aldehído; se dan ejemplos de tales aditivos en los documentos EP 261 959, EP 593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172; US 2005/0223631; US 5 998 530; WO 93/14178; aditivos polifuncionales con operabilidad en frío seleccionados, en concreto, del grupo constituido por polímeros a base de olefina y de nitrato de alqueno tales como los
- 15 descritos en el documento EP 573 490;
- ❖ otros aditivos que mejoran la resistencia al frío y la filtrabilidad (CFI), tales como copolímeros de EVA y/o EVP;
- ❖ pasivadores de metales, tales como triazoles, benzotriazoles alquilados;
- ❖ neutralizadores de la acidez, tales como alquilaminas cíclicas;
- 20 ❖ otros marcadores distintos de los correspondientes a la definición de los marcadores a) y, en concreto, los marcadores impuestos por la reglamentación, por ejemplo colorantes específicos de cada tipo de carburante o combustible.

Los aditivos funcionales c) en general se añaden a la composición hidrocarbonada líquida (carburante o combustible) en una cantidad que va de 5 a 1000 ppm mediante al menos una composición líquida según la invención y/o se incorporan mediante otro paquete de aditivos y/o directamente en la composición hidrocarbonada.

- 25 Los carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos comprenden destilados medios de temperatura de ebullición comprendida entre 100 y 500 °C; su temperatura de comienzo de cristalización TCC a menudo es superior o igual a -20 °C, en general comprendida entre -15 °C y +10 °C. Estos destilados son mezclas de bases que pueden seleccionarse, por ejemplo, entre destilados obtenidos por destilación directa del petróleo o hidrocarburos en bruto, destilados a vacío, destilados hidrotratados, destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidrofracqueo de
- 30 destilados a vacío, destilados resultantes de procesos de conversión de tipo ARDS (por desulfuración de residuos atmosféricos) y/o de visco-reducción.

Los carburantes y combustibles líquidos pueden contener igualmente cortes ligeros como gasolinas procedentes de la destilación, de unidades de craqueo catalítico o térmico, de unidades de alquilación de isomerización, de desulfuración, unidades de craqueo al vapor.

- 35 Los carburantes y combustibles líquidos pueden contener igualmente nuevas fuentes de destilados, entre los cuales pueden citarse, en concreto:
- cortes más pesados procedentes de procesos de craqueo y de visco-reducción concentrados en parafinas pesadas, que comprenden más de 18 átomos de carbono,
  - destilados sintéticos procedentes de la transformación del gas, tales como aquellos procedentes del proceso de Fischer Tropsch,
  - destilados sintéticos resultantes del tratamiento de la biomasa de origen vegetal y/o animal, como en concreto NexBTL, ya sea en solitario o mezclado. La biomasa vegetal o animal y los aceites vegetales o animales pueden estar hidrotratados o hidrodeshidrogenados,
  - gasóleos de coquizador,
  - 45 - alcoholes, tales como metanol, etanol, butanoles, éteres (MTBE, ETBE,...) en general utilizados mezclados con carburantes de gasolina, aunque también con carburantes más pesados de tipo gasóleo,
  - aceites vegetales y/o animales y/o sus ésteres, tales como los ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales (EMHV, EEHV),
  - aceites vegetales y/o animales hidrotratados y/o hidrofracqueados y/o hidrodeshidrogenados (HDO)
  - 50 - y/o incluso biodiesel de origen animal y/o vegetal.

Estas nuevas bases carburantes y combustibles se pueden utilizar en solitario o mezcladas con destilados medios

del petróleo clásicos como base de carburante y/o combustible; comprenden, en general, cadenas largas parafínicas superiores o iguales a 10 átomos de carbono y preferiblemente de C14 a C30.

5 En general, el contenido de azufre de los carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos aditivados listos para su utilización es inferior a 5000 ppm m/m, preferiblemente inferior a 500 ppm m/m, y más preferiblemente inferior a 50 ppm m/m, incluso más inferior a 10 ppm m/m y ventajosamente sin azufre, en concreto para los carburantes de tipo gasóleo y para reactor.

Para los destilados de tipo fuelóleo doméstico el contenido de azufre es inferior a 1000 ppm m/m.

Los carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos pueden ser productos comerciales, en concreto:

- carburantes de gasolina cuya temperatura de ebullición en general está comprendida entre 20 y 200 °C,
- 10 - carburantes para reactor,
- gasóleo o carburantes diésel,
- fuelóleos domésticos,
- fuelóleos pesados cuya temperatura de ebullición está comprendida entre 120 y 500 °C, preferiblemente entre 140 y 400 °C.

15 La presente invención se refiere, igualmente, a un proceso de análisis de carburante o combustible hidrocarbonado líquido aditivado con al menos un marcador a) que puede estar contenido o no en una composición líquida, tal como la definida anteriormente, para detección y eventualmente análisis cuantitativo del o de los marcadores a) añadidos al carburante o al combustible líquido hidrocarbonado.

El proceso según la invención, comprende las siguientes etapas:

- 20 • análisis de una muestra de composición líquida hidrocarbonada que contiene al menos un marcador a) por un método analítico sencillo, fiable y robusto,
- después, detección de uno o varios marcadores a)
- y eventualmente medición de la concentración de cada uno de los marcadores a) detectados en el seno del carburante o combustible líquido hidrocarbonado.

25 Los métodos analíticos de detección de los marcadores a) implementados en el marco del proceso según la invención incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, cromatografía en fase gaseosa o líquida acoplada a uno o varios detectores de marcadores a) tal como un detector de captura de electrones, un espectrómetro de masas y/o un detector de ionización de llama.

30 La cromatografía en fase gaseosa es uno de los métodos analíticos preferidos para la implementación del proceso según la invención; permite separar productos químicos según su interacción con la fase estacionaria de la columna cromatográfica, bien a una temperatura dada constante, bien según un programa dado de temperaturas. Cada compuesto químico interactúa de forma diferente con una fase estacionaria dada en la condición de temperatura y en condiciones definidas de tiempo de retención dado. Una vez determinado, el tiempo de retención se puede utilizar para identificar el marcador a) mientras que el área de pico puede utilizarse para determinar la concentración del marcador. La cromatografía de gases clásica (GC) y la cromatografía de gases multidimensional del tipo "corte de corazón " (GC-GC) acoplada a un espectrómetro de masas (MS) son los métodos analíticos preferidos, la cromatografía de gases multidimensional del tipo "corte de corazón" (GC-GC), que permite una mejor separación, es particularmente preferida.

40 Puede citarse igualmente la cromatografía bidimensional (GC\*GC o GC2D), estando disponible una descripción detallada de la misma en el artículo titulado "*Apport de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Chromatographie en phase gazeuse, GCxGC, chromatographie bidimensionnelle*", disponible en [www.spectrabiology.com/Documents/SA247\\_26-31.pdf](http://www.spectrabiology.com/Documents/SA247_26-31.pdf).

### Maneras de realizar la invención

45 Cuando el proceso de análisis según la invención utiliza un método de cromatografía en fase gaseosa, las fases estacionarias utilizadas para separar e identificar los marcadores a) según la invención, en general, son polímeros siliconados derivados de polisiloxano. Esta fase está injertada en la columna de sílice. La polaridad de la columna se puede modificar sustituyendo un resto fenilo o cianopropilo por un resto metilo.

Existen otras fases mucho más polares a base de polietilenglicol. Están injertadas en las paredes de sílice de la columna. Las columnas utilizadas en general son columnas capilares.

50 Los detectores acoplados a la cromatografía son preferiblemente detectores de espectrometría de masas. La

espectrometría de masas es una técnica muy sensible y específica que permite detectar, a partir de iones de la molécula que se va a dosificar, un contenido muy bajo (típicamente hasta 1 ppm m/m), pudiendo estos iones ser específicos de los marcadores a) según la invención.

Las condiciones operativas de la cromatografía multidimensional GC-GC, en general, son las siguientes:

- 5 1) inyección en 1ª columna cromatográfica de una mezcla líquida que comprende una composición hidrocarbonada líquida (por ejemplo un carburante o un combustible líquido que contiene la composición de aditivos definida anteriormente) y uno o varios marcadores a);
- 2) separación del o los marcadores a) y de otros eventuales compuestos contenidos en la mezcla;
- 10 3) inyección de la fracción en una 2ª columna cromatográfica para asegurar la separación completa de todos los compuestos, incluidos los marcadores a), que después de pasar por un espectrómetro de masas, permiten la identificación de forma específica de cada compuesto (incluido cada marcador a)) y su cuantificación eventual.

La longitud de la 1ª columna en general está comprendida entre 5 y 60 metros, y preferiblemente es más corta que la 2ª columna, que en general va de 10 a 60 metros.

15 El inyector se mantiene una temperatura suficiente para asegurar la vaporización de todos los compuestos de la mezcla, estando esta temperatura comprendida típicamente entre 200 y 350 °C para las mezclas hidrocarbonadas a base de carburante o de combustible líquido tales como gasolina, queroseno, gasóleo, fuelóleo) y más importante en el caso de aceites lubricantes.

20 El análisis puede efectuarse a temperatura constante, pudiendo variar esta temperatura entre 10 °C y 300 °C. El análisis puede realizarse también utilizando programación de temperatura. En este caso, el programa de temperatura se desarrollará para cada tipo de muestra analizada, gasolina, gasóleo...

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

25 En este ejemplo, se compara el espectro de la cromatografía de gases GC-GC de un carburante comercial de tipo gasóleo EN 590 y este mismo carburante de gasóleo aditivado con 7 ppm m/m de 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato (CAS 5413-60-5) (marcador a)). Para el carburante aditivado con el marcador a), el espectrograma muestra un pico de retención a 23,3 min, pico que no existe para el carburante que no contiene el marcador a).

30 Con ayuda de un espectrómetro de masas acoplado a la GC-GC, se mide una concentración de marcador 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato (CAS 5413-60-5) a) de 6,7 ppm m/m (media obtenida a partir de 3 mediciones; repetitividad: 10%).

#### Ejemplo 2

En este ejemplo, se compara el espectro de la cromatografía de gases GC-GC de un carburante comercial de tipo gasolina EN 228 y de este mismo carburante de gasolina aditivado con cantidades variables de acetato de butilo (CAS 123-86-4) (marcador a)) que van de 1 a 20 ppm m/m.

35 Para concentración de marcador a), se mide la área de pico; el conjunto de datos se reúne en la tabla a continuación.

Concentración de marcador a) en el carburante de gasolina (ppm m/m)	Superficie del pico
1	2.688
5	18.997
10	45.446
15	73.669
20	99.343

40 A partir de los datos de esta tabla, se construye una línea de calibrado (área de pico = f (concentración del marcador a)) que permite calcular, para un área de pico dada, la concentración de marcador a)) correspondiente. La línea de calibrado correspondiente puede estar representada por la siguiente ecuación:

$$Y = 5175,8 *x - 4764,3 \quad R^2 = 0,9979$$

El valor del coeficiente de correlación de la línea muestra una buena linealidad en el intervalo considerado.

Ejemplo 3

5 Se preparan diferentes muestras de gasóleo comercial EN 590 aditivadas con cantidades variables de 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato (CAS 5413-60-5) (marcador a) que van de 1 a 20 ppm m/m. Para cada concentración de marcador a), se mide el área de pico y se construye una línea de calibrado (área de pico = f (concentración del marcador a)) que puede estar representada por la siguiente ecuación:

$$Y = 0,00155 *x - 0,66999 \quad R^2 = 0,99895$$

Se prepara igualmente una mezcla del mismo gasóleo comercial al que se añaden 8,9 ppm m/m. Esta muestra se almacena entonces en un frasco cerrado herméticamente a temperatura ambiente durante 3 meses.

10 Al cabo de los 3 meses de almacenamiento, se realiza una nueva medición de laboratorio para conocer por GC / MS el contenido del trazador 4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-, acetato (CAS 5413-60-5) en la muestra y, con ayuda de la línea de calibrado, el contenido de marcador a) al cabo de los 3 meses es igual a 8,65 ppm m/m.

15 Este ejemplo demuestra que el marcador incorporado al carburante permanece perfectamente detectable en el tiempo y permanece también perfectamente cuantificable.

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a un hidrocarburo líquido de tipo gasolina EN 228 que contiene 2 marcadores a) diferentes según la presente invención: acetato de butilo (CAS 123-86-4) y caprato de etilo (CAS 110-38-3) y un proceso de análisis de estos 2 marcadores por GC/MS.

20 El carburante EN228 que contiene los 2 marcadores a) se analiza por cromatografía de gases clásica equipada con una columna capilar polar y acoplada a un detector de MS (GC/MS).

A partir de los datos del cromatograma y del espectrograma reunidos en la tabla a continuación, se puede atribuir el tiempo de retención a cada uno de los 2 marcadores a):

Marcador a)	Tiempo de retención
acetato de butilo (CAS 123-68-4)	7 minutos
caprato de etilo (CAS 110-38-3)	27 minutos

25 Se constata que los 2 marcadores se distinguen perfectamente el uno del otro por su tiempo de retención diferente pero también de otras moléculas contenidas en el carburante.

Ejemplo 5

30 Este ejemplo ilustra la utilización del marcador a) según la invención en una gasolina comercial de tipo EN 228. El marcador se añade a través de un paquete de aditivos que mejoran los rendimientos y se analiza siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4.

35 El marcador, caprato de etilo (CAS 110-38-3) (marcador a) se incorpora en un paquete de aditivos de rendimiento comercial para carburante de gasolina que contiene un detergente polimérico; un aceite portador sintético y una mezcla de agentes desemulsionantes. El paquete aditivado con el marcador a) resultante se incorpora en un carburante de gasolina sin plomo comercial EN 228 a una dosificación de 500 ppm m/m). Por análisis por cromatografía de gases clásica acoplada a un detector de espectrómetro de masas (GC/MS) según las condiciones del ejemplo 4, el caprato de etilo (CAS 110-38-3) se detecta a los 27 minutos después de la inyección. Todos los otros componentes de la gasolina detectables por el espectrómetro de masas han atravesado la columna cromatográfica bien antes o bien después del marcador a), por lo tanto con tiempos de retención bastante diferentes.



## REIVINDICACIONES

1. Utilización de al menos una composición líquida para marcar carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos en los que está incorporada, comprendiendo dicha composición líquida:

a) al menos un marcador, seleccionado entre los siguientes compuestos alifáticos o cicloalifáticos:

- 5
  - isobutirato de triclododecenilo (3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5 (o 6)-ilo) (CAS 67634-20-2)
  - propionato de triclododecenilo (CAS 17511-60-3)
  - acetato de cis 3-hexenilo (CAS 3681-71-8)
  - linalool de etilo (CAS 10339-55-6)
  - acetato de prenilo (CAS 1191-16-8)
- 10
  - miristato de etilo (CAS 124-06-1)
  - acetato de para *terc* butil ciclohexilo (CAS 32210-23-4)
  - acetato de butilo (CAS 123-86-4)
  - acetato de triclododecenilo (4,7-metano-1H-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-) (CAS 5413-60-5)
  - caprato de etilo (CAS 110-38-3)

15 b) un disolvente o una mezcla de disolventes,

c) y eventualmente uno o varios aditivos funcionales para carburantes y/o combustibles hidrocarbonados líquidos, seleccionados entre detergentes, dispersantes, mejoradores de la combustión, anti-espumantes, mejoradores de la conductividad, aditivos anti-corrosión, aditivos de lubricación, agentes anti-desgaste y/o modificadores del rozamiento, agentes quelantes y/o secuestrantes de metales, desemulsionantes, colorantes, aditivos de resistencia al frío, pasivadores de metales, neutralizadores de la acidez, marcadores diferentes de los marcadores a),...

20

2. Proceso de detección cualitativa de al menos un marcador a) tal como el definido en la reivindicación 1, en un carburante o combustible hidrocarbonado líquido que comprende las siguientes etapas:

- análisis de una muestra de carburante o combustible líquido que contiene al menos un marcador a) por un método analítico,
- 25 • después, detección de uno o varios marcadores a).

3. Proceso de detección según la reivindicación 2, en el que el método analítico es una cromatografía de gases.

4. Proceso de detección según la reivindicación 3, en el que la cromatografía de gases es una cromatografía de gases multidimensional.

30 5. Proceso de detección según una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la detección se efectúa por espectrometría de masas.

6. Proceso de detección cualitativa y cuantitativa según una de las reivindicaciones 2 a 5, que comprende una etapa final de medición de la concentración de cada uno de los marcadores a) detectado en el seno del carburante o combustible líquido hidrocarbonado.

35 7. Proceso de detección según la reivindicación 6, en el que la medición de la concentración de cada uno de los marcadores a) se efectúa por espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases.

8. Proceso de detección cualitativa y eventualmente cuantitativa de al menos un marcador a) según la reivindicación 6 o 7 por cromatografía multidimensional acoplada a un espectrómetro de masas, que comprende las siguientes etapas:

- 40 1) inyección en una 1ª columna cromatográfica de una mezcla líquida que comprende una composición hidrocarbonada líquida que contiene uno o varios marcadores a);
- 2) separación del o de los marcadores a) y de otros eventuales compuestos contenidos en la mezcla;
- 3) inyección de la fracción en una 2ª columna cromatográfica para asegurar la separación completa de todos los compuestos, incluidos los marcadores a),
- 4) después, paso por un espectrómetro de masas que permite la identificación de forma específica de cada

compuesto (incluido cada marcador a)) y su cuantificación eventual.