



(21)申請案號：100115555

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl. : C10L1/16 (2006.01)

C10L1/18 (2006.01)

C10L1/22 (2006.01)

G01N31/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/27 美國

61/348,778

(71)申請人：安古斯化學公司(美國) ANGUS CHEMICAL COMPANY (US)
美國(72)發明人：葛瑞 喬治 大衛 GREEN, GEORGE DAVID (US)；史威多 羅門 約翰 SWEDO,
RAYMOND JOHN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

EP 0310319A2

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

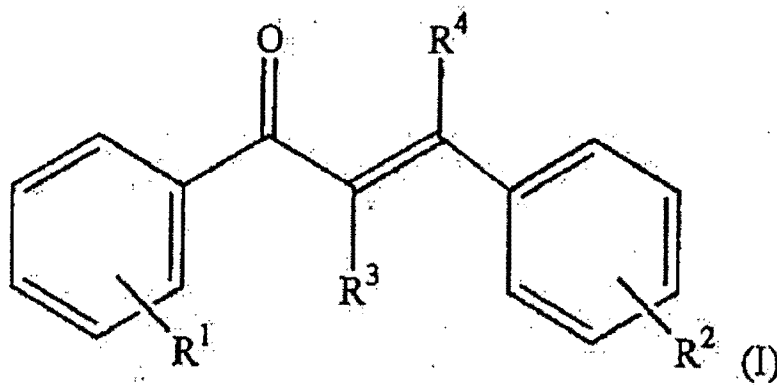
(54)名稱

標記液體碳氫化合物及其他燃料與油之方法

METHOD FOR MARKING LIQUID HYDROCARBONS AND OTHER FUELS AND OILS

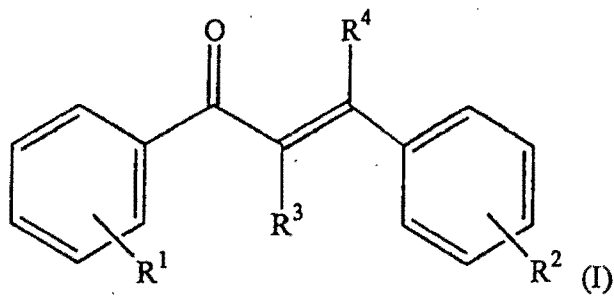
(57)摘要

本發明係提供一種藉由將至少一種具有式(I)之化合物加入石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中以標記石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，

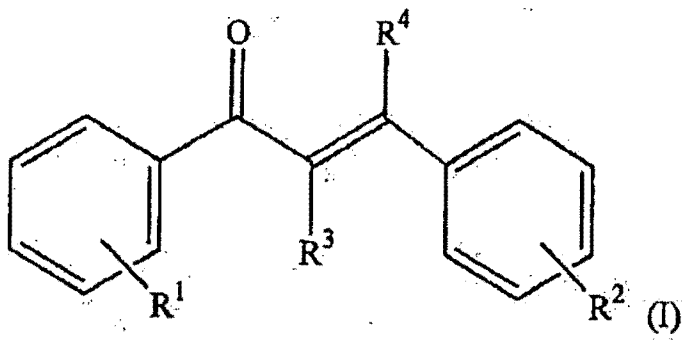


其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基所組成群組之取代基；以及 R^3 與 R^4 係獨立表示氫、甲基或乙基。

A method for marking a petroleum hydrocarbon, biodiesel fuel or ethanol fuel by adding to the petroleum hydrocarbon, biodiesel fuel or ethanol fuel at least one compound having formula (I)



wherein R^1 and R^2 independently represent at least one substituent selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy and nitro; and R^3 and R^4 independently represent hydrogen, methyl or ethyl.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100 115 555

C10L 1/16 (2006.01)

※申請日：100. 5. 4

※IPC 分類：

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

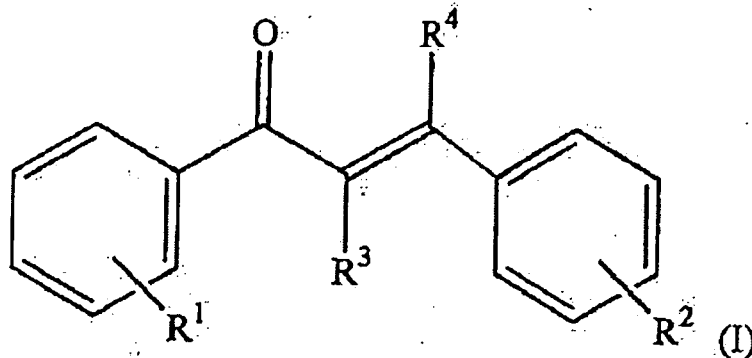
一、發明名稱：(中文/英文)

標記液體碳氫化合物及其他燃料與油之方法

METHOD FOR MARKING LIQUID HYDROCARBONS AND OTHER
FUELS AND OILS

二、中文發明摘要：

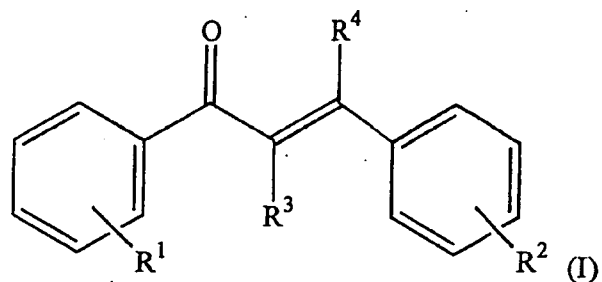
本發明係提供一種藉由將至少一種具有式(I)之化合物加入石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中以標記石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，



其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基所組成群組之取代基；以及 R^3 與 R^4 係獨立表示氫、甲基或乙基。

三、英文發明摘要：

A method for marking a petroleum hydrocarbon, biodiesel fuel or ethanol fuel by adding to the petroleum hydrocarbon, biodiesel fuel or ethanol fuel at least one compound having formula (I)



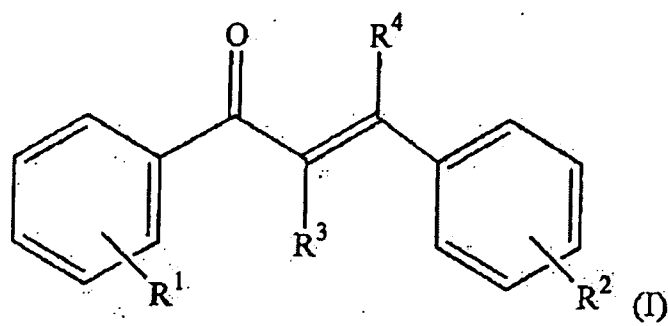
wherein R^1 and R^2 independently represent at least one substituent selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy and nitro; and R^3 and R^4 independently represent hydrogen, methyl or ethyl.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

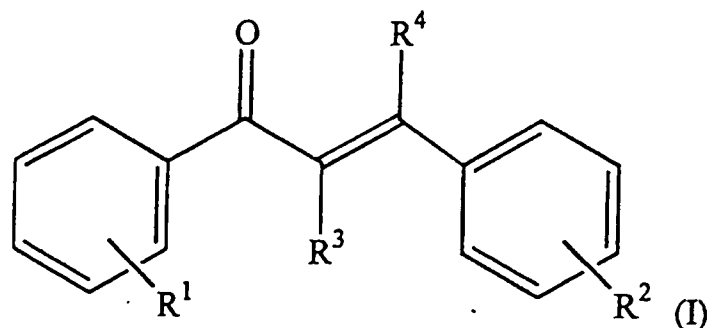
本發明係關於標記液體碳氫化合物及其他燃料與油之方法。

【先前技術】

以各種化學標記物對石油碳氫化合物及其他燃料與油進行標記係於本領域為眾所皆知者。各種化合物以及大量用於偵檢該等標記物之技術已用於此目的，該等技術係例如：吸收光譜學、質譜學。例如：美國申請案公開第 2007/0184555 號揭露使用各種用於標記液態碳氫化合物及其他燃料與油之有機化合物。然而，對於用於此等產物之額外的標記物化合物一直有所需求。標記物的組合可用作數位標記系統，而以該等標記物之用量比例構成經標記產物之代碼。其他可用作燃料及潤滑劑標記物之化合物係所欲者以增加可用代碼至最大值。本發明欲解決之問題為尋找可用於標記液體碳氫化合物及其他燃料與油之額外標記物。

【發明內容】

本發明係提供一種標記石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，該方法係包含將至少一種具有式(I)之化合物加入該石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中，其中該式(I)表示如下：



其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基所組成群組之取代基；以及 R^3 與 R^4 係獨立表示氫、甲基或乙基。

【實施方式】

除非另外說明，否則百分比為重量百分比(wt%)且溫度為 $^{\circ}C$ 。濃度係以重量/重量為基準或以重量/容量(毫克(mg)/公升(L))為基準所計算之每百萬分之分數(ppm)來表示；較佳以重量/容量為基準。術語“石油碳氫化合物”係指具有碳氫化合物組成為主之產物，然而其可含有少量氧、氮、硫或磷；石油碳氫化合物包含原油類以及從石油精煉過程衍生之產物；其包括，舉例而言，原油、潤滑油、液壓油、煞車油、汽油、柴油燃料、煤油、噴射機燃料及燃料油。可將本發明之標記物化合物加入石油碳氫化合物、生質柴油燃料、乙醇燃料，或其混合物中。生質柴油燃料為從生物衍生之含有脂肪酸烷酯(特別係甲酯)之混合物之燃料。生質柴油燃料係典型地藉由將原生(virgin)或回收(recycled)植物油進行轉酯反應而產生，雖然亦可使用動物脂肪。乙醇燃料為任何含有純形式之乙醇或與石油碳氫化合物混合之乙醇(如“酒精汽油(gasohol)”)之燃料。

“烷基”為具有一個至二十二個以直鏈或分支鏈排列之碳原子之經取代或未經取代之烴基(hydrocarbyl)。較佳地，本發明之化合物係含有以其天然之同位素比例存在的元素。

R^1 與 R^2 可個別獨立表示氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基。各可表示超過一種類型之取代基及/或某種類型之超過一個之取代基。較佳地， R^1 與 R^2 可獨立表示選自由氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基及硝基所組成群組之至少一個取代基；較佳選自由氫、 C_1 - C_2 烷基、 C_1 - C_2 烷氧基及硝基所組成群組之至少一個取代基；較佳選自由氫、甲基、甲氧基及硝基所組成群組之至少一個取代基。較佳地， R^1 與 R^2 之至少一者係表示非氫取代基。較佳地， R^1 係氫且 R^2 係表示至少一個非氫取代基，較佳地， R^2 係表示一個非氫取代基。尤其較佳之取代基係包括甲氧基及硝基，尤其是 4-甲氧基及 3-硝基。較佳地， R^3 與 R^4 係獨立表示氫或甲基，較佳地， R^3 與 R^4 之一者係表示氫且另一者係甲基，較佳地， R^4 為氫且 R^3 為氫或甲基，較佳地， R^3 與 R^4 兩者皆為氫。

於本發明之方法中，較佳地，每種標記物之最小量為至少 0.01ppm，較佳至少 0.05ppm，較佳至少 0.1ppm，較佳至少 0.2ppm。較佳地，每種標記物之最大量為 50ppm，較佳 20ppm，較佳 15ppm，較佳 10ppm，較佳 5ppm，較佳 2ppm，較佳 1ppm，較佳 0.5ppm。較佳為標記物化合物無法經由視覺手段於經標記之石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中偵檢，亦即不可能經由未受幫助之顏色或其

他特徵之肉眼觀察，而決定該石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料含有標記物化合物。較佳地，標記物化合物為一種通常不作為石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料本身之成分，或不作為用於該石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之添加劑存在於其所添加之石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中之標記物化合物。

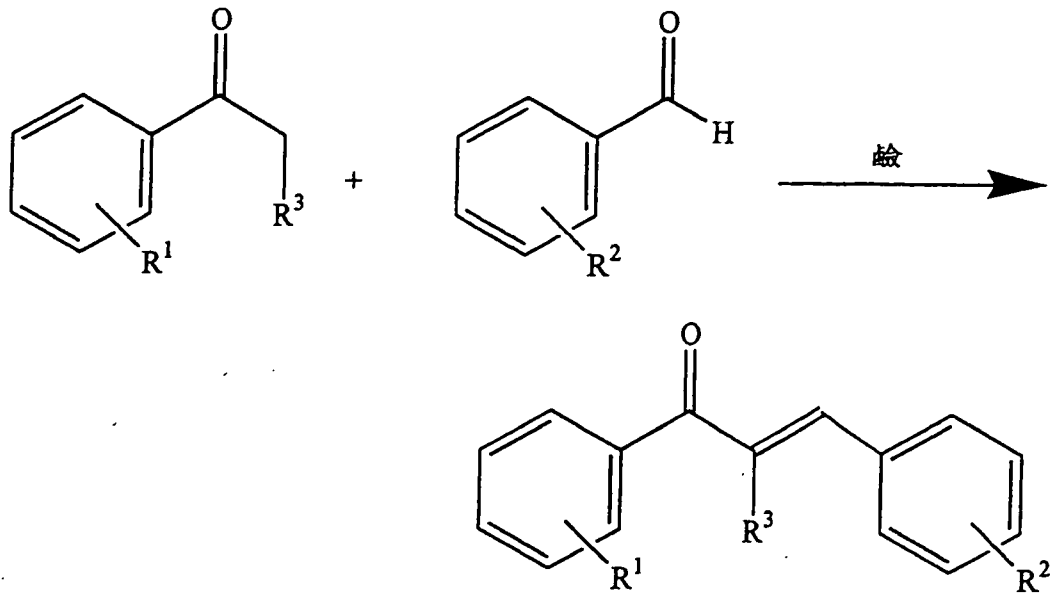
較佳地，該標記物化合物係具有至少 3 之 $\log P$ 值，其中 P 為 1-辛醇/水分配係數(partition coefficient)。較佳地，該標記物化合物具有至少 4、較佳至少 5 之 $\log P$ 值。未曾以實驗方式測定且未於文獻中發表之 $\log P$ 值可使用 Meylan, W.M. & Howard, P. H., *J. Pharm Sci.*, vol. 84, pp. 83-92 (1995) 中揭露之方法進行估計。較佳地，該石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料為石油碳氫化合物或生質柴油燃料；較佳為石油碳氫化合物；較佳為原油、汽油、柴油燃料、煤油、噴射機燃料或燃料油；較佳為汽油。

本發明一項具體例中，此等標記物化合物係經由使用層析(chromatographic)技術(例如：氣相層析法、液相層析法、薄層層析法、紙層析法、吸附層析法、親和層析法、毛細管電泳、離子交換及分子排除層析法)將其從石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之成分至少部分分離而予以偵檢。層析法後接著進行下列至少一者：(i)質譜分析，及(ii)傅立葉轉換紅外光譜分析(FTIR)。較佳係經由質譜分析測定標記物化合物之身份(identity)。較佳地質

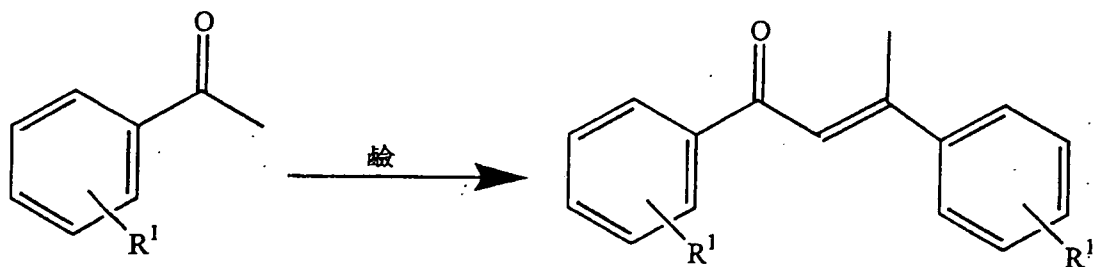
譜分析係用以偵檢石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中之標記物化合物，而無須進行任何分離。或者，標記物化合物可於分析前濃縮，例如：經由蒸餾除去石油碳氫化合物或乙醇之某些較具揮發性之成分。

較佳地，存在超過一種標記物化合物。多重標記物化合物之使用促進將可用於識別石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之來源與其他特徵之經編碼資訊併入石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中。此代碼包含標記物化合物之身份與相對量，例如：固定整數比。一、二、三或更多種標記物化合物可用於形成該代碼。依據本發明之標記物化合物可與其他類型之標記物組合，其他類型之標記物例如，可由吸收光譜法偵檢之標記物，包括美國專利案第 6,811,575 號；美國專利申請案公開第 2004/0250469 號及歐洲申請案公開第 1,479,749 號中揭露之標記物。標記物化合物係直接置於石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中，或置於含有其他化合物之添加劑包裝（例如，潤滑劑之抗磨損添加劑、汽油之清潔劑等等）中，再將該添加劑包裝添加於石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中。

本發明之化合物係已知者，且咸信其可商業購得。於任何事件中，此等化合物可藉由本領域中眾所皆知之方法製備之。舉例而言，苯乙酮(R^3 為 H)或其更高級同系物(R^3 為甲基、乙基)可與苯甲醛根據下式縮合：



較佳係使用苯乙酮。苯乙酮或更高級同系物可與自身縮合，以產生更高度取代之化合物。舉例而言，下式例示性說明苯乙酮之自身縮合。



[實施例]

實施例 1：標記物化合物之安定性及可萃取性

使用含有 100 至 1000ppm 之標記物以及等量之鯊烯內參考標準品的二甲苯溶液以下述方法(protocol)施行兩種式(I)之標記物($R^1=H$, $R^2=4-OCH_3$; 以及 $R^1=H$, $R^2=3-NO_2$)的安定性及可萃取性：

洗滌：

將 95 份經標記之二甲苯與 5 份洗滌劑於 100 毫升 (mL) 小瓶中混合。使用磁力攪拌棒溫和混合 8 小時。停止攪拌，取出二甲苯溶液之等分分裝物。藉由 GC 分析，並比較標記物相對於參考(未洗滌)樣本之反應。

洗滌劑：

- 1) 5% 硫酸
- 2) 98% 硫酸
- 3) 5% NaOH 溶液
- 4) 50% NaOH 溶液

$R^1=H$ ， $R^2=4-OCH_3$ (化合物 Ia)

樣本	標記物 面積	內標準品 面積	比	標記物	%變化
控制組	130123	205460	0.63	100.00	0.00
5% NaOH	136571	212846	0.64	101.31	1.37
50% NaOH	136577	212973	0.64	101.26	1.26
5% H ₂ SO ₄	93479	211968	0.44	69.63	-30.37
98% H ₂ SO ₄	0	213708	0.00	0.00	-100.00

$R^1=H$ ， $R^2=3-NO_2$ (化合物 Ib)

樣本	標記物 面積	內標準品 面積	比	標記物	%變化
控制組	93767	200860	0.47	100.00	0.00
5% NaOH	93666	202256	0.46	99.20	-0.80
50% NaOH	91328	193723	0.47	100.99	0.99
5% H ₂ SO ₄	58276	201231	0.29	62.04	-37.96
98% H ₂ SO ₄	0	203517	0.00	0.00	-100.00

實施例 2：化合物 Ia 及化合物 Ib 於汽油中之偵檢

以 0.1 ppm 濃度將化合物 Ia 及化合物 Ib 加入自地方 Marathon 加油站購買之商用汽油(87 辛烷)的分開樣本中。藉由使用 Agilent DB-35ms 柱(15 公尺×0.25mm ID×0.25 μ m)之 GC/MS 分析經標記之燃料。使用下述溫度程式(program)分析該等樣本：起始於 100°C，以 20°C/分鐘之升溫速度升至 280°C，於 280°C 保持 10 分鐘，之後以 20°C/分鐘之升溫速度升至 340°C，於 340°C 保持 6 分鐘，隨後以 20°C/分鐘之升溫速度最終升至 360°C，於 360°C 保持 1 分鐘。使用 SIM: 238 輕易地偵檢出化合物 Ia，使用 SIM: 253 輕易地偵檢出化合物 Ib。

【圖式簡單說明】

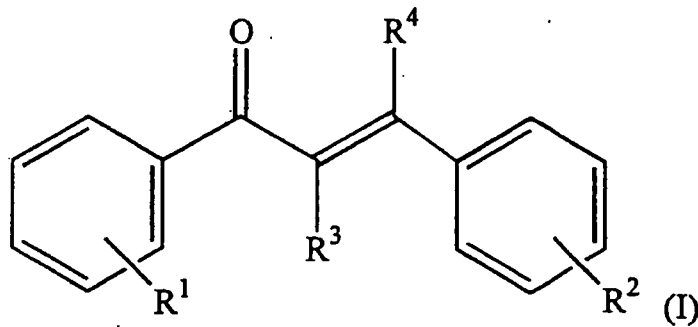
無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種標記石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，該方法包括將至少一種具有式(I)之化合物加入該石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料中，

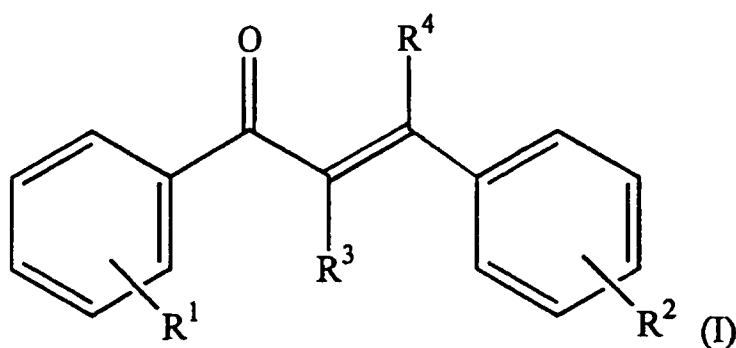


其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基所組成群組之取代基；以及 R^3 與 R^4 係獨立表示氫、甲基或乙基，

其中，每種式(I)之化合物係以 0.01 至 50ppm 之濃度存在。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中， R^4 係氫及 R^3 係甲基或氫。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基及硝基所組成群組之取代基。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中， R^3 係氫。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中，每種式(I)之化合物係以 0.05ppm 至 20ppm 之濃度存在。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中， R^1 與 R^2 之至少一者係表示非氫取代基。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_2 烷基、 C_1 - C_2 烷氧基及硝基所組成群組之取代基。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中，每種式(I)之化合物係以 0.1ppm 至 10ppm 之濃度存在。
9. 一種識別經至少一種具有式(I)之化合物標記之石油碳氫化合物、生質柴油燃料或乙醇燃料的方法，該式(I)係如下所示：



- 其中， R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基及硝基所組成群組之取代基；以及 R^3 與 R^4 係獨立表示氫、甲基或乙基；其中，每種式(I)之化合物係以 0.05ppm 至 20ppm 之濃度存在，該方法係包含使用層析方法分離每種式(I)之化合物，以及藉由質譜分析識別每種式(I)之化合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中， R^3 及 R^4 係氫， R^1 與 R^2 之至少一者係表示非氫取代基以及 R^1 與 R^2 係獨立表示至少一個選自由氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基及硝基所組成群組之取代基。