



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1102238-8 A2**

(22) Data de Depósito: 26/05/2011  
(43) Data da Publicação: 06/11/2012  
(RPI 2183)



(51) *Int.Cl.:*  
C10L 1/185  
C10L 1/23  
G01N 30/00

(54) **Título:** MÉTODOS PARA MARCAR E PARA IDENTIFICAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL ETANOL

(30) **Prioridade Unionista:** 27/05/2010 US 61/348778

(73) **Titular(es):** Angus Chemical Company

(72) **Inventor(es):** George David Green, Raymond John Swedo

(57) **Resumo:** MÉTODOS PARA MARCAR E PARA IDENTIFICAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL ETANOL. Um método para marcar um hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol por adicionar ao hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol pelo menos um composto tendo a fórmula (I) em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi e nitro; e R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente representam hidrogênio, metila ou etila.

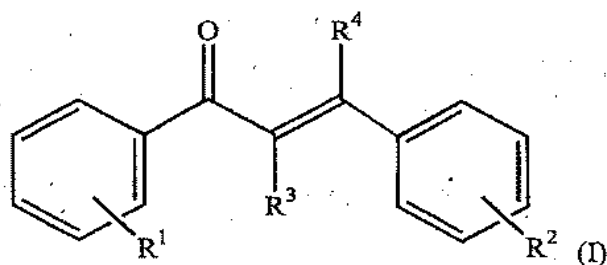
“MÉTODOS PARA MARCAR E PARA IDENTIFICAR UM  
HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU  
COMBUSTÍVEL ETANOL”

Esta invenção refere-se a um método para marcar  
5 hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos.

Marcação de hidrocarbonetos de petróleo e outros  
combustíveis e óleos com vários tipos de marcadores químicos é bem  
conhecida na técnica. Vários compostos foram usados para este propósito,  
assim como numerosas técnicas para a detecção dos marcadores, por  
10 exemplo, espectroscopia de absorção e espectroscopia de massa. Por exemplo,  
pedido de patente US publicado 2007/0184555 descreve o uso de uma  
variedade de compostos orgânicos para uso em marcação de hidrocarbonetos  
líquidos e outros combustíveis e óleo. No entanto, há sempre uma necessidade  
para compostos marcadores adicionais para estes produtos. As combinações  
15 dos marcadores podem ser usadas como os sistemas de marcação digital, com  
as relações de quantidades formando um código para o produto marcado.  
Compostos adicionais utilizáveis como marcadores de combustível e  
lubrificantes seriam desejáveis para maximizar os códigos disponíveis. O  
problema endereçado por esta invenção consiste em encontrar marcadores  
20 adicionais utilizáveis para marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros  
combustíveis e óleos.

### **DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

A presente invenção provê um método para marcar um  
hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol;  
25 referido método compreendendo adicionar aos referidos hidrocarbonetos de  
petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol pelo menos um  
composto tendo a fórmula (I)



em que  $R^1$  e  $R^2$  independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio,  $C_1$ - $C_{12}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi e nitro; e  $R^3$  e  $R^4$  independentemente representam hidrogênio, metila ou etila.

## 5 DESCRIÇÃO DETALHADA

As percentagens são expressas em percentagens em peso (%) e temperaturas são expressas em  $^{\circ}C$ , salvo indicado em contrário. As concentrações são expressas ou em partes por milhões ("ppm") calculadas em uma base peso/peso, ou em uma base peso/volume (mg/L); preferivelmente em uma base peso/volume. O termo "hidrocarboneto de petróleo" refere-se aos produtos tendo uma composição de hidrocarboneto predominantemente, apesar de eles poderem conter quantidades menores de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo; hidrocarbonetos de petróleo incluem óleos brutos, assim como produtos derivados de processos de refino de petróleo; eles incluem, por exemplo, óleo bruto, óleo lubrificante, fluido hidráulico, fluido de freio, gasolina, combustível diesel, querosene, combustível de jato e óleo para aquecimento. Os compostos marcadores desta invenção podem ser adicionados a um hidrocarboneto de petróleo, um combustível biodiesel, um combustível etanol, ou uma mistura dos mesmos. Um combustível biodiesel é um combustível biologicamente derivado contendo uma mistura de ésteres alquílicos de ácido graxo, especialmente ésteres metílicos. Combustível biodiesel tipicamente é produzido por transesterificação de ou óleos virgens ou vegetais reciclados, apesar de gorduras animais também poderem ser usadas. Um combustível etanol é qualquer combustível contendo etanol, na forma pura, ou misturada com hidrocarbonetos de petróleo, por exemplo,

"gasool." Um grupo "alquila" é um grupo hidrocarboneto substituído ou não substituído tendo de um a vinte e dois átomos de carbono em um arranjo linear ou ramificado. Preferivelmente, os compostos desta invenção contêm elementos em suas proporções isotópicas de ocorrência natural.

5 Cada dentre  $R^1$  e  $R^2$  independentemente pode representar hidrogênio,  $C_1$ - $C_{12}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi e nitro. Cada pode representar mais do que um tipo de substituinte e/ou mais do que um substituinte dentro de certo tipo. Preferivelmente,  $R^1$  e  $R^2$  independentemente podem representar pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de

10 hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$  alquila,  $C_1$ - $C_4$  alcóxi e nitro; preferivelmente hidrogênio,  $C_1$ - $C_{12}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi e nitro; preferivelmente hidrogênio, metila, metóxi e nitro. Preferivelmente pelo menos um dentre  $R^1$  e  $R^2$  representam um substituinte diferente de hidrogênio. Preferivelmente,  $R^1$  é hidrogênio e  $R^2$

15  $R^2$  representa um substituinte que não é hidrogênio. Os substituintes especialmente preferidos incluem metóxi e nitro, especialmente 4-metóxi e 3-nitro. Preferivelmente,  $R^3$  e  $R^4$  independentemente representam hidrogênio ou metila, preferivelmente um dentre  $R^3$  e  $R^4$  representam hidrogênio e o outro metila, preferivelmente  $R^4$  é hidrogênio e  $R^3$  é hidrogênio ou metila,

20 preferivelmente ambos  $R^3$  e  $R^4$  são hidrogênio.

No método desta invenção, preferivelmente a quantidade mínima de cada marcador é de pelo menos 0,01 ppm, preferivelmente pelo menos 0,05 ppm, preferivelmente pelo menos 0,1 ppm, preferivelmente pelo menos 0,2 ppm. Preferivelmente, a quantidade máxima de cada marcador é de

25 50 ppm, preferivelmente 20 ppm, preferivelmente 15 ppm, preferivelmente 10 ppm, preferivelmente 5 ppm, preferivelmente 2 ppm, preferivelmente 1 ppm, preferivelmente 0,5 ppm. Preferivelmente, um composto marcador não é detectável por meios visuais no hidrocarboneto de petróleo marcado, combustível biodiesel ou combustível etanol, isto é, não é possível determinar

pela observação visual sem auxílio de cor ou outras características que o hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol contêm um composto marcador. Preferivelmente, um composto marcador é um que não ocorre normalmente no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol ao qual é adicionado, ou como um constituinte do hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol sozinho, ou como um aditivo usado neste hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol.

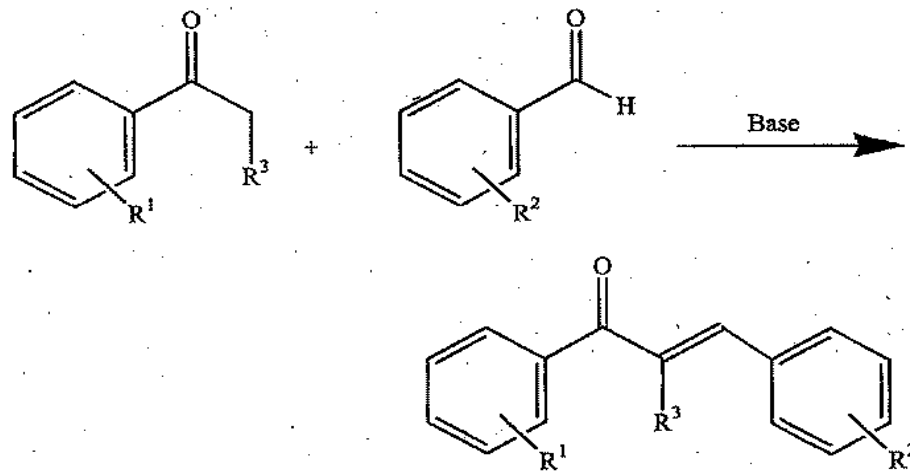
Preferivelmente, os compostos marcadores têm um valor de  $\log P$  de pelo menos 3, onde  $P$  é o coeficiente de divisão de 1-octanol/ água. Preferivelmente, os compostos marcadores têm um  $\log P$  de pelo menos 4, preferivelmente pelo menos 5. Os valores  $\log P$  que não foram determinados experimentalmente e relatados na literatura podem ser estimados usando o método descrito em Meylan, W.M & Howard, P. H., *J. Pharm. Sci.*, vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferivelmente o hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol é um hidrocarboneto de petróleo ou combustível biodiesel; preferivelmente um hidrocarboneto de petróleo; preferivelmente óleo bruto, gasolina, combustível diesel, querosene, combustível de jato ou óleo para aquecimento; preferivelmente gasolina.

Em uma forma de realização da invenção, os compostos marcadores são detectados por pelo menos parcialmente separando os mesmos dos constituintes do hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol usando uma técnica cromatográfica, por exemplo, cromatografia a gás, cromatografia líquida, cromatografia de camada fina, cromatografia em papel, cromatografia de adsorção, cromatografia de afinidade, eletroforese capilar, troca de íon e cromatografia de exclusão molecular. A cromatografia é seguida por pelo menos um dentre: (i) análise espectral de massa, e (ii) FTIV. Identidades dos compostos marcadores preferivelmente são determinadas por análise espectral de massa.

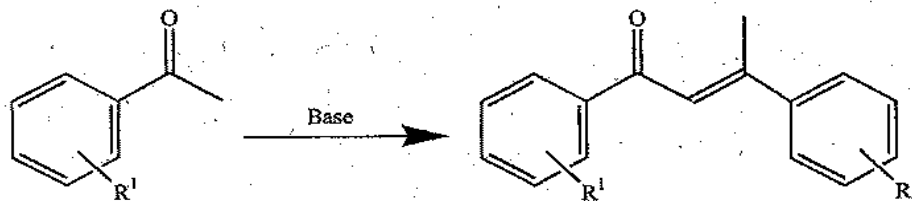
Preferivelmente, análise espectral de massa é usada para detectar os compostos marcadores no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol sem realizar qualquer separação. Alternativamente, os compostos marcadores podem ser concentrados antes da análise, por destilação de alguns dos componentes mais voláteis de um hidrocarboneto de petróleo ou etanol.

Preferivelmente, mais do que um composto marcador está presente. Uso de compostos marcadores múltiplos facilita a incorporação no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol de informação codificada que pode ser usada para identificar a origem e outras características do hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol. O código compreende as identidades e quantidades relativas, por exemplo, relações fixas de números inteiros, dos compostos marcadores. Um, dois, três ou mais compostos marcadores podem ser usados para formar o código. Os compostos marcadores de acordo com esta invenção podem ser combinados com os marcadores de outros tipos, por exemplo, os marcadores detectados por espectrometria de adsorção, incluindo os descritos na patente US 6.811.575; pedido de patente US publicado 2004/0250469 e pedido EP publicado 1.479.749. Os compostos marcadores são colocados no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol diretamente, ou alternativamente, colocados em uma embalagem de aditivos contendo outros compostos, por exemplo, aditivos anti-desgaste para lubrificantes, detergentes para gasolina, etc., e a embalagem de aditivos é adicionada ao hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol.

Os compostos desta invenção são conhecidos e se acredita serem comercialmente disponíveis. Em qualquer evento, os compostos podem ser preparados por métodos bem conhecidos na técnica. Por exemplo, acetofenonas ( $R^3 = H$ ) ou seus homólogos superiores ( $R^3 = \text{metila, etila}$ ) podem ser condensados com benzaldeídos de acordo com a seguinte equação



Preferivelmente, uma acetofenona é usada. Acetofenonas ou homólogos superiores podem ser auto-condensadas para produzir compostos mais altamente substituídos. Por exemplo, a seguinte equação ilustra auto-condensação de uma acetofenona.



## 5 EXEMPLOS

### Exemplo 1: Estabilidade e a capacidade de extração de compostos marcadores

A estabilidade e a capacidade de extração de dois marcadores de fórmula I ( $R^1=H$ ,  $R^2=4-OCH_3$ ; e  $R^1=H$ ,  $R^2=3-NO_2$ ) foram realizadas usando soluções de xileno contendo entre marcadores 100 - 1000 ppm e uma quantidade equivalente de padrão de referência interno de esqualeno usando os seguintes protocolos:

#### Lavagem de roupa:

Misturar 95 partes de xilenos marcados com 5 partes de agente para lavagem de roupas em um frasco de 100 mL. Misturar suavemente durante 8 horas usando uma barra de agitação magnética. Parar a mistura e remover uma alíquota de solução de xileno. Analisar por CG e comparar a resposta do marcador para amostra de referência (não lavada).

Agentes para lavagem de roupa:

- 1) 5% ácido sulfúrico
- 2) 98% ácido sulfúrico
- 3) 5% solução de NaOH
- 4) 50% solução de NaOH

5

$R^1=H$ ,  $R^2=4-OCH_3$  (composto Ia)

Amostra	Área marcadora	Área de padrão interno	Relação	Marcador	% de mudança
Controle	130123	205460	0,63	100,00	0,00
5% NaOH	136571	212846	0,64	101,31	1,31
50% NaOH	136577	212973	0,64	101,26	1,26
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93479	211968	0,44	69,63	-30,37
98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	213708	0,00	0,00	-100,00

$R^1=H$ ,  $R^2=3-NO_2$  (composto Ib)

Amostra	Área marcadora	Área de padrão interno	Relação	Marcador	% de mudança
Controle	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58276	201231	0,29	62,04	-37,96
98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	203517	0,00	0,00	-100,00

### Exemplo 2: Detecção de compostos Ia e Ib na gasolina

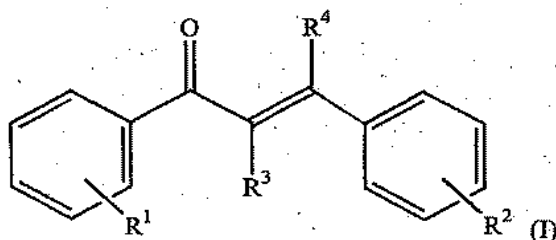
Os compostos Ia e Ib foram adicionados para separar as amostras de uma gasolina comercial, comprada de um posto de abastecimento local de Marathon (octanagem 87), em uma concentração de 0,1 ppm. O combustível marcado foi analisado por CG/EM usando uma coluna Agilent DB-35ms - 15 metros x 0,25 mm ID x 0,25 µm. As amostras foram analisadas usando um programa de temperatura começando a 100°C subindo em rampa a 20°C/min a 280°C durante uma permanência de 10 minutos, seguido por uma subida em rampa de 20°C/min a 340°C com uma permanência de 6 minutos então finalmente uma subida em rampa de 20°C/min a 360°C com uma permanência de 1 min. O composto Ia foi prontamente detectado com SIM:238 e o composto IB foi prontamente detectado com SIM:253.

10

15

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para marcar um hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol, caracterizado pelo fato de compreender adicionar ao referido hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol pelo menos um composto tendo a fórmula (I)



em que  $R^1$  e  $R^2$  independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio,  $C_1$ - $C_{12}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi e nitro; e  $R^3$  e  $R^4$  independentemente representam hidrogênio, metila ou etila.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que  $R^4$  é hidrogênio e  $R^3$  é metila ou hidrogênio.

15 3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que  $R^1$  e  $R^2$  independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$  alquila,  $C_1$ - $C_4$  alcóxi e nitro.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que  $R^3$  é hidrogênio.

20 5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que cada composto de fórmula (I) está presente em um nível de 0,05 ppm a 20 ppm.

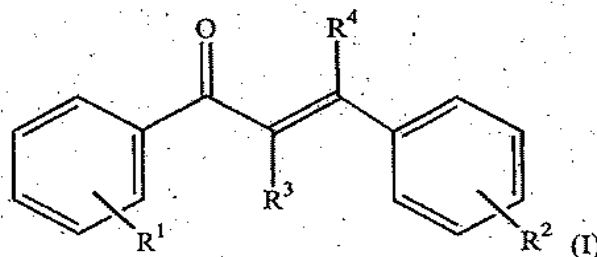
6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dentre  $R^1$  e  $R^2$  representa um substituinte diferente de hidrogênio.

25 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que  $R^1$  e  $R^2$  independentemente representam pelo menos um

substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi e nitro.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que cada composto de fórmula (I) está presente em um nível de 0,1 ppm a 10 ppm.

9. Método para identificar um hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol marcado com pelo menos um composto tendo a fórmula (I)



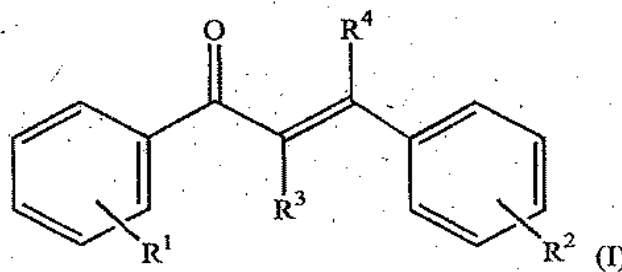
em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi e nitro; e R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente representam hidrogênio, metila ou etila; em que cada composto de fórmula (I) está presente em um nível de 0,05 ppm a 20 ppm, caracterizado pelo fato de compreender separar cada composto de fórmula (I) usando um método cromatográfico e identificar cada composto de fórmula (I) por análise espectral de massa.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> são hidrogênio, pelo menos um dentre R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> representam um substituinte diferente de hidrogênio e R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcóxi e nitro.

RESUMO

“MÉTODOS PARA MARCAR E PARA IDENTIFICAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL ETANOL”

- 5 Um método para marcar um hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol por adicionar ao hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol pelo menos um composto tendo a fórmula (I)



- 10 em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi e nitro; e R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente representam hidrogênio, metila ou etila.