

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 190**

51 Int. Cl.:

C10L 1/185 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2019** **PCT/US2019/023849**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2019** **WO19195013**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2019** **E 19715796 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3775109**

54 Título: **Xantenos como marcadores de combustible**

30 Prioridad:

05.04.2018 US 201862652946 P

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

06.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WRIGHT, ROBERT J.;
JAZDZEWSKI, BRIAN A.;
SMITH, WARREN E.;
REYES, JEREMY CHRIS;
ASIF, ZAHID;
CUMMINS, CLARK H. y
WINNIFORD, WILLIAM L.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 978 190 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

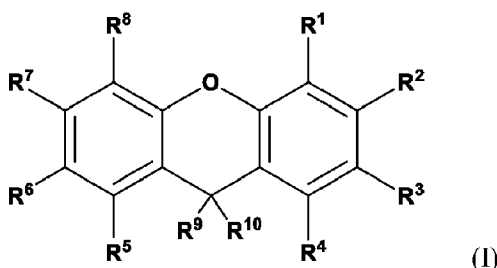
Xantenos como marcadores de combustible

5 La presente invención se refiere a un nuevo método para producir hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites, así como nuevos compuestos útiles para este fin.

Se conoce bien en la técnica el marcado de hidrocarburos del petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos. Se ha utilizado diversos compuestos para este fin, así como numerosas técnicas para la
 10 detección de marcadores, por ejemplo, espectroscopia de absorción y espectrometría de masas. Véase, por ejemplo, Pattwat Maneewattanapinyo, "Synthesis and utilization of xanthene dyes as diesel markers", Tesis, Universidad de Chulalongkom, Facultad de Ciencias, 2002, XP002792207, donde se someten a prueba derivados de hidroxilo con capacidad de disolución creciente en gasóleo por grupos éter y éster-éter, y derivado de amino obtenido a partir de compuesto dicloro por reacción de hidroxilo y aminas. La patente estadounidense n.º 9.587.187 describe el uso de éteres de tritilarilo para su uso en el marcado de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre
 15 existe la necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Las combinaciones de marcadores se pueden usar como sistemas de marcado digital, formándose un código para el producto marcado con las proporciones de las cantidades. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustible y lubricantes para maximizar los códigos disponibles. El problema que aborda la presente invención es encontrar marcadores adicionales
 20 útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Declaración de la invención

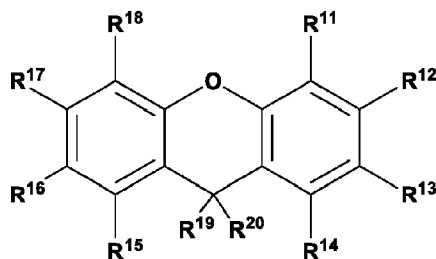
La presente invención proporciona un método para marcar un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido
 25 de origen biológico; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido de origen biológico al menos un compuesto de fórmula (I)



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo, arilo
 40 o arilo; donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm, y

donde un grupo "hidrocarbilo" es un sustituyente derivado de un hidrocarburo alifático, que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi o que puede no estar sustituido; donde un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un hidrocarburo aromático que puede tener átomos de
 45 carbono alifáticos así como átomos de carbono aromáticos y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi; y donde un grupo "hidrocarbilo" o "arilo" es un sustituyente formado mediante la adición de un átomo de oxígeno en el punto de unión de un grupo hidrocarbilo o arilo, respectivamente.

La presente invención proporciona además un compuesto de fórmula (II)



donde R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ son hidrógeno; R¹¹ y R¹⁸ independientes son hidrógeno o alquilo C₇-C₁₆ donde al menos uno de R¹¹ o R¹⁸ es alquilo C₈-C₁₆; R¹⁹ y R²⁰ son alquilo C₁-C₄; siempre que R¹¹, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ contengan colectivamente menos de 20 átomos de carbono; donde "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado sustituido o no
 60 sustituido que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica.

Descripción detallada

Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas son en °C, a menos se especifique de cualquier otra manera. El trabajo experimental se lleva a cabo a temperatura ambiente (20-25 °C), a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones expresadas en partes por millón ("ppm") se calculan sobre una base de peso/volumen (mg/L). La expresión "hidrocarburo del petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburo, aunque pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos del petróleo incluyen los crudos, así como los productos derivados de los procesos de refinado del petróleo; incluyen, por ejemplo, crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para aviación y gasóleo para calefacción. Los compuestos marcadores de la presente invención pueden añadirse a un hidrocarburo del petróleo o a un combustible líquido de origen biológico; algunos ejemplos de los anteriores son biodiésel, etanol, butanol, éter etílico de *terc*-butilo o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera líquida si se encuentra en estado líquido a 20 °C. Un biodiésel es un combustible de origen biológico que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El biodiésel normalmente se produce por transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contiene etanol, en forma pura o mezclado con hidrocarburos del petróleo, por ejemplo, "gasohol". Un grupo "hidrocarbilo" es un sustituyente obtenido a partir de un hidrocarburo alifático que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo están sin sustituir. Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado sustituido o sin sustituir que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los grupos alquilo pueden tener uno o más sustituyentes arilo, hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo están sin sustituir. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales o ramificados, es decir, acíclicos. Preferiblemente, cada sustituyente alquilo no es una mezcla de diferentes grupos alquilo, es decir, comprende al menos un 98 % de un grupo alquilo concreto. Un grupo "alquenilo" es un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene una disposición lineal, ramificada o cíclica y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los grupos alquenilo tienen no más de tres dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente no más de dos, preferiblemente uno. Los grupos alquenilo pueden tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquenilo están sin sustituir. Preferiblemente, los grupos alquilo y alquenilo son lineales o ramificados, es decir, acíclicos. Un grupo "arilo" es un sustituyente procedente de un hidrocarburo aromático que puede tener átomos de carbono alifáticos, así como átomos de carbono aromáticos. Un grupo arilo puede estar unido a través de un átomo de carbono de anillo aromático o a través de un átomo de carbono alifático. Los grupos arilo pueden tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Un grupo "hidrocarbiloxi", "alcoxi", "alqueniloxi" o "ariloxi" es un sustituyente formado añadiendo un átomo de oxígeno en el punto de unión de un grupo hidrocarbilo, alquilo, alquenilo o arilo, respectivamente (por ejemplo, entre un grupo alquilo y un átomo de carbono de dibenzofurano). El número de átomos de carbono en un sustituyente incluye cualesquiera átomos de carbono que pueden encontrarse en los sustituyentes alquilo o alcoxi de los mismos. Preferiblemente, los compuestos de la presente invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas de origen natural.

Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ contienen colectivamente al menos un átomo de carbono, preferiblemente al menos dos, preferiblemente al menos tres, preferiblemente al menos cuatro. Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ colectivamente no tienen más de 60 átomos de carbono, preferiblemente no más de 50, preferiblemente no más de 40, preferiblemente no más de 35. Preferiblemente, al menos uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tiene al menos dos átomos de carbono, preferiblemente al menos tres, preferiblemente al menos cuatro, preferiblemente al menos cinco, preferiblemente al menos seis. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo son grupos alquilo o alquenilo, preferiblemente grupos alquilo. Preferiblemente, los grupos hidrocarbiloxi son grupos alcoxi o alqueniloxi, preferiblemente grupos alcoxi.

Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₃₀, hidrocarbiloxi C₁-C₃₀, arilo C₆-C₃₅ o ariloxi C₆-C₃₅; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₃₀, arilo C₆-C₃₀ o ariloxi C₆-C₃₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alquenilo C₂-C₃₀, arilo C₆-C₂₀ o ariloxi C₆-C₂₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀ o alquenilo C₂-C₃₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅ o alquenilo C₂-C₂₅; preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₅; preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₂. Preferiblemente, los grupos alquilo que tienen al menos 3 átomos de carbono son lineales o ramificados, es decir, no cíclicos. En una realización preferida de la invención, al menos uno de R¹, R⁸, R⁹ y R¹⁰ es alquilo, y R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son hidrógeno.

En el uso de los compuestos descritos en la presente memoria como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadido a un líquido que se va a marcar es al menos 0,01 ppm, preferiblemente al menos 0,02 ppm, preferiblemente al menos 0,05 ppm, preferiblemente al menos 0,1 ppm, preferiblemente al menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 5 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es de 100 ppm, preferiblemente 70 ppm, preferiblemente 50 ppm, preferiblemente 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 12 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 8 ppm, preferiblemente 6 ppm, preferiblemente 4 ppm, preferiblemente 3 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico marcado, es decir, no es posible determinar mediante observación visual no asistida del color u otras características que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no se produce normalmente en

el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico al que se añade, ya sea como un componente del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico en sí, o como un aditivo utilizado en el mismo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de al menos 3, donde P es el coeficiente de partición de 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente al menos 5. Los valores de log P que no se han determinado e indicado experimentalmente en la bibliografía se pueden estimar utilizando el método descrito en Meylan, W.M. & Howard, P.H., J. Pharm. Sci., vol. 84, págs. 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico es un hidrocarburo del petróleo, biodiésel o etanol; preferiblemente, un hidrocarburo del petróleo o biodiésel; preferiblemente, un hidrocarburo del petróleo; preferiblemente, crudo, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para aviación o gasóleo para calefacción; preferiblemente, gasolina. Preferiblemente, el compuesto marcador se añade en forma de solución en un disolvente, preferiblemente un disolvente de hidrocarburo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan separándolos al menos parcialmente de los componentes del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico utilizando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, intercambio iónico y cromatografía de exclusión por tamaño molecular. La cromatografía va seguida de al menos uno de los siguientes: (i) análisis por espectrometría de masas, y (ii) FTIR. Las identidades de los compuestos marcadores se determinan preferiblemente mediante análisis por espectrometría de masas. Preferiblemente, el análisis por espectrometría de masas se utiliza para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico sin realizar ningún tipo de separación. Como alternativa, los compuestos marcadores pueden concentrarse antes de su análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo del petróleo o de un combustible líquido de origen biológico.

Preferiblemente, hay presencia de más de un compuesto marcador. El uso de compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo del petróleo o en el combustible líquido de origen biológico de información codificada que puede utilizarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico. El código comprende las identidades y las cantidades relativas, por ejemplo, proporciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Para formar el código, pueden usarse uno, dos, tres o más compuestos marcadores. Los compuestos marcadores según la presente invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados mediante espectrometría de absorción, incluidos los divulgados en la patente estadounidense n.º 6.811.575; el documento de publ. de sol. de patente estadounidense n.º 2004/0250469 y el documento de publ. de sol. EP n.º 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan directamente en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico, o como alternativa, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos anti desgaste para lubricantes, detergentes para la gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo del petróleo o al combustible líquido de origen biológico.

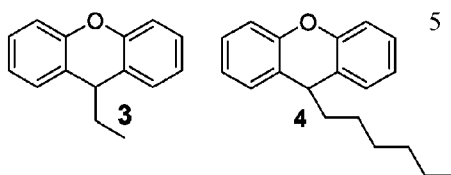
En el compuesto de fórmula (II), R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} son hidrógeno. Preferiblemente, los grupos alquilo que tienen al menos 3 átomos de carbono son lineales o ramificados, es decir, no cíclicos. En la invención, al menos tres de R^{11} , R^{18} , R^{19} y R^{20} son alquilo, y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son hidrógeno. Al menos uno de R^{11} y R^{18} tiene al menos ocho átomos de carbono, preferiblemente al menos nueve átomos de carbono. R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} contienen colectivamente menos de 20 átomos de carbono, preferiblemente menos de 19 átomos de carbono, preferiblemente menos de 18, preferiblemente menos de 17, preferiblemente menos de 16. En la invención, R^{19} y R^{20} son alquilo C_1 - C_4 y al menos uno de R^{11} o R^{18} es alquilo C_8 - C_{16} .

Los compuestos de esta invención se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, permitiendo que el xanteno o un xanteno sustituido (por ejemplo, 9,10-dimetilxanteno) reaccione con una base fuerte (por ejemplo, alquil-litios) para formar un precursor desprotonado, permitiendo a continuación que dicho precursor reaccione con un compuesto que tiene un enlace carbono-halógeno.

Ejemplos

Síntesis de marcadores

Síntesis de 9-etil-9H-xanteno (3) y 9-hexil-9H-xanteno (4)

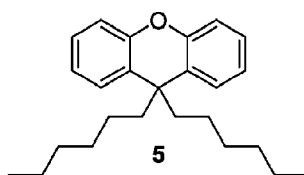


Se cargó un matraz Schlenk de 150 mL con xanteno (2 g, 11 mmol) y THF (75 mL). La solución agitada se enfrió en un baño de hielo y se añadió lentamente n-BuLi (1,6 M en hexano, 7,5 mL) durante 2 minutos. La mezcla se agitó a 0 °C durante 30 min y se añadió yoduro de etilo (2,05 g, 13,17 mmol). La reacción se dejó agitar durante 1

h. La reacción se inactivó con H₂O (150 mL). El contenido se colocó en un embudo de decantación y se extrajo con Et₂O (250 mL). La fase orgánica se aisló, se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró a presión reducida. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente. La masa del producto aislado fue de 1,15 gramos (49,8 %). RMN ¹H (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7,22 - 7,13 (m, 4H), 7,08 - 6,98 (m, 4H), 3,92 (t, *J* = 5,7 Hz, 1H), 1,75 (qd, *J* = 7,4, 5,7 Hz, 2H), 0,72 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 152,47, 128,77, 128,73, 127,55, 125,28, 123,14, 116,40, 116,34, 40,11, 33,60, 9,86.

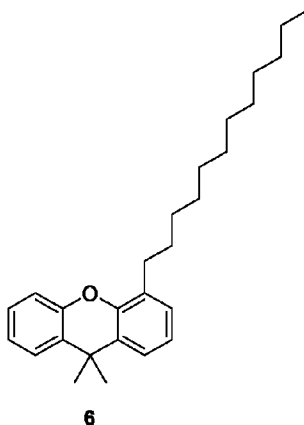
La síntesis de 9-hexil-9H-xanteno (**4**) se realizó de la misma manera pero con bromuro de hexilo. Rendimiento = 1,60 gramos (54,8 %). RMN ¹H (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7,23 - 7,11 (m, 4H), 7,09 - 6,97 (m, 4H), 3,92 (t, *J* = 6,1 Hz, 1H), 1,67 (dt, *J* = 8,3, 6,0 Hz, 2H), 1,38 - 1,04 (m, 8H), 0,79 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 152,40, 128,72, 127,49, 125,89, 123,14, 116,42, 40,96, 39,22, 31,85, 29,42, 25,60, 22,77, 14,19.

Síntesis de 9,9-dihexil-9H-xanteno (**5**)



El Compuesto 5 se sintetizó como se indica en el Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry, 52(19), 2815-2821; 2014

Síntesis de 4-dodecil-9,9-dimetil-9H-xanteno (**6**)



Se cargó un matraz Schlenk de 150 mL con 9,9-dimetilxanteno (3 g, 14,26 mmol), una barra de agitación y THF (75 mL; anhidro y desgasificado). El matraz se enfrió a -78 °C en un baño de hielo seco-acetona. Al matraz, se añadió n-BuLi (9,8 mL de n-BuLi en hexano; 1,6 M) a través de una jeringa durante 2 min. El matraz se retiró cuidadosamente del baño de hielo seco-acetona y se dejó agitar durante 30 minutos. A continuación, el matraz se volvió a sumergir en el baño de hielo seco-acetona. Al matraz, se añadió yoduro de dodecilo (4,42 g, 14,26 mmol) durante 1 min a través de una jeringa. La reacción se dejó agitar y se calentó a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se inactivó con agua (150 mL) y la mezcla se extrajo con CH₂Cl₂ (250 mL). La fracción orgánica se secó (Na₂SO₄), se filtró y el disolvente se retiró en un evaporador rotatorio. El producto se purificó mediante cromatografía en columna en una columna Biotage de 340 g de sílice usando un gradiente de 0-5 % de CH₂Cl₂ en hexano como eluyente. Masa del producto como líquido incoloro = 0,8 g (14,8 %)

Lavado de 5 y análisis

Se realizó una muestra de 5 a una concentración de 3 mg/l en diésel que se trató con alúmina básica y se filtró. La muestra de diésel marcado se mezcló con un agente de lavado en las proporciones deseadas. Se añadió una barra de agitación magnética a la muestra y se dispuso sobre una placa de agitación magnética multiposición. Todas las muestras se agitaron durante 4 horas a 200 rpm. Después de cuatro horas, se dejaron reposar todas las muestras durante 30 minutos. Se tomó una alícuota de la parte superior y se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 micrómetros. Las muestras lavadas junto con los controles no expuestos al lavado se analizaron por GC/MS con los parámetros a continuación

Cromatógrafo de gases Agilent 6890

Automuestreador: Serie Agilent 7683B

Detector: Detector de espectrometría de masas Agilent MSD 5973N

Columna: DB-35MS, 15 m × 0,25 mm de DI, película de 0,25 µm

5 Estufa: Temperatura inicial: ≤ 100 °C

Rampa 1 a 10 °C/minuto a 280 °C, manteniendo 0 min

Rampa 2 a 10 °C/minuto a 320 °C, manteniendo 5 min

10 Puerto de inyección: 280 °C

Línea de transferencia: 280 °C

15 Modo de inyección: Sin división

Gas portador: Helio

Caudal de la columna: 1,4 ml/min, modo de flujo constante

20 Tiempo de purga: 20 min

Caudal de purga: 20 ml/min

25 Retraso de viscosidad: 1

Volumen de inyección: 1 µL

Modo de adquisición: SIM

30 Retraso del disolvente: 13 min

EM cuad.: 200 °C

35 Fuente de EM: 250 °C

	Agente de lavado	Comentarios	5
40	Óxido de Al neutro	5 % p/v	93,5
	Óxido de Al básico	5 % p/v	103,4
	Bentonita	5 % p/v	107,8
	HCl conc.	5 % p/v	101,2
45	Tierra de Fuller	5 % p/v	99,5
	H ₂ O ₂ -30 %	50 v/v	96,1
	Gel de sílice	5 % p/v	100,6
	NaOCl (5 %-blanqueador)	5 % p/v	101,6
50	Carbón activado	5 % p/v	95,8
	Metanol	50 % v/v	106,3
	Acetonitrilo	50 % v/v	103,9
	H ₂ SO ₄ conc.	5 % p/v	107,1
	HNO ₃ conc.	5 % p/v	106,8

60 Lavado y análisis de xanteno (1), 9,9-dimetil-9H-xanteno (2), 3, 4 y 6

Las muestras se realizaron a una concentración de 10 mg/l en diésel que se trató con alúmina básica y se filtró. Las muestras de diésel marcado se mezclaron con agente de lavado en las proporciones deseadas. Se añadió una barra de agitación magnética a la muestra y se dispuso sobre una placa de agitación magnética multiposición. Todas las muestras se agitaron durante 4 horas a 200 rpm. Después de cuatro horas, se dejaron reposar todas las

65

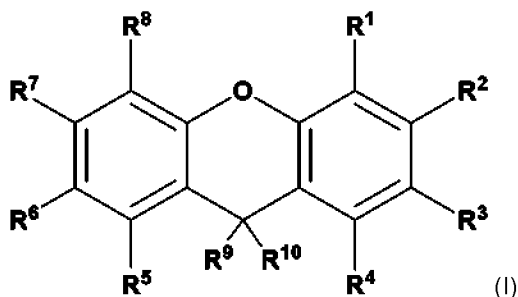
muestras durante 30 minutos. Se extrajo una alícuota de la parte superior y se filtró a través de una jeringa con un filtro de PTFE de 0,45 micrómetros. Las muestras lavadas, junto con el control que no se había expuesto al lavado, se analizaron mediante CG/EM como se describe a continuación.

- 5 El análisis cuantitativo y la separación de los marcadores del combustible de la matriz del combustible se logró mediante un método de cromatografía de gases bidimensional de fracciones parciales (“heartcutting”). Para obtener la capacidad de separación de fracciones parciales en la estufa, se utiliza un interruptor Dean basado en la tecnología de flujo capilar. En el método se emplea una columna DB-17HT (15 m × 250 µm × 0,15 µm) en la primera dimensión (D1) y una columna VF-WAXms (30 m × 250 µm × 1,0 µm) en la segunda dimensión (D2). Se utilizó un detector de ionización por llama (FID) como detector en la D1 y un detector de masas selectivo (MSD) para la detección de bajo nivel de los marcadores en la columna de la D2 usando el modo de supervisión de ion único (SIM). Los tiempos de retención de los marcadores en la D1 que determinan el tiempo de separación de fracciones parciales se obtuvieron utilizando patrones en xilenos. Los espectros de masas completos de los marcadores individuales se obtuvieron para determinar el fragmento de ion más selectivo que proporcionó la mejor sensibilidad y selectividad para el análisis de los marcadores en la matriz de combustible. La cuantificación se realizó utilizando calibración externa multipunto.

Agente de lavado	Comentarios	1	2	3	4	6
Adsorbentes						
Óxido de Al neutro	5 % p/v	95 %	100 %	100 %	97 %	97 %
Óxido de Al básico	5 % p/v	99 %	99 %	102 %	98 %	101 %
Bentonita	5 % p/v	96 %	102 %	105 %	99 %	92 %
Gel de sílice	5 % p/v	89 %	94 %	100 %	97 %	95 %
Tierra de Fuller	5 % p/v	99 %	100 %	100 %	100 %	87 %
Carbón activado	5 % p/v	90 %	96 %	48 %	95 %	100 %
Bases						
KOH (40 %)	5 % p/v	104 %	103 %	107 %	110 %	93 %
NaOH (40 %)	5 % p/v	104 %	103 %	105 %	105 %	100 %
NaOMe (30 % en peso) en MeOH	5 % p/v	102 %	102 %	78 %	98 %	91 %
KOH y MPEG 350 (0,5 % en peso)	5 % p/v	92 %	100 %	50 %	90 %	91 %
Ácidos						
H ₂ SO ₄ conc.	5 % p/v	59 %	94 %	12 %	100 %	95 %
HNO ₃ conc.	5 % p/v	2 %	95 %	2 %	2 %	94 %
HCl conc.	5 % p/v	102 %	102 %	109 %	103 %	101 %
Oxidantes						
H ₂ O ₂ al 30 %	5 % v/v	95 %	101 %	106 %	102 %	106 %
Lejía (comercial)	5 % v/v	90 %	101 %	61 %	92 %	107 %
Disolventes						
Metanol	50 % v/v	106 %	102 %	108 %	103 %	103 %
Acetonitrilo	50 % v/v	97 %	76 %	97 %	100 %	106 %
Temperatura						
-30 C	4 h y filtro	96 %	100 %	107 %	101 %	108 %
60 C	4 h y filtro	100 %	101 %	104 %	100 %	100 %

REIVINDICACIONES

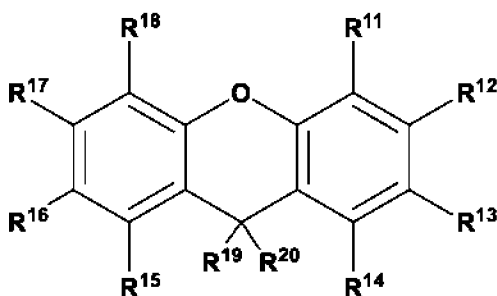
1. Un método para marcar un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido de origen biológico; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido de origen biológico al menos un compuesto de fórmula (I)



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo, arilo o arilo; donde cada compuesto de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm, y

donde un grupo "hidrocarbilo" es un sustituyente derivado de un hidrocarburo alifático, que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi o que puede no estar sustituido; donde un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un hidrocarburo aromático que puede tener átomos de carbono alifáticos así como átomos de carbono aromáticos y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi; y donde un grupo "hidrocarbilo" o "arilo" es un sustituyente formado mediante la adición de un átomo de oxígeno en el punto de unión de un grupo hidrocarbilo o arilo, respectivamente.

2. El método de la reivindicación 1, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₃₀, hidrocarbilo C₁-C₃₀, arilo C₆-C₃₅ o arilo C₆-C₃₅.
3. El método de la reivindicación 2, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tienen colectivamente al menos un átomo de carbono.
4. El método de la reivindicación 3, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, arilo C₆-C₂₀ o arilo C₆-C₂₀; donde "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado sustituido o sin sustituir que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica; donde "alqueno" es un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene una disposición lineal, ramificada o cíclica y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono; y donde "alcoxi" y "alqueno" son sustituyentes formados mediante la adición de un átomo de oxígeno en el punto de unión de los sustituyentes "alquilo" o "alqueno", respectivamente.
5. El método de la reivindicación 4 en donde el compuesto de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 10 ppm.
6. El método de la reivindicación 5, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₅.
7. El método de la reivindicación 6, en donde al menos uno de R¹, R⁸, R⁹ y R¹⁰ es alquilo, y R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son hidrógeno.
8. Un compuesto de fórmula (II)



donde R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son hidrógeno; R^{11} y R^{18} son independientemente hidrógeno, o alquilo C_7-C_{16} donde al menos uno de R^{11} o R^{18} es alquilo C_8-C_{16} ; R^{19} y R^{20} son alquilo C_1-C_4 ; siempre que R^{11} , R^{18} , R^{19} y R^{20} contengan colectivamente menos de 20 átomos de carbono; donde "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado sustituido o sin sustituir que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica.