



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

(21) PI 1103905-1 A2

(22) Data do Depósito: 10/10/2011

(43) Data da Publicação: 20/10/2015

(RPI 2337)



(54) Título: COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL DE BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL DE ETANOL

(51) Int. Cl.: C10L 1/00; C07C 43/263; C10L 1/185; C10M 171/00

(52) CPC: C10L 1/003; C07C 43/263; C10L 1/1852; C10M 171/007; C10M 2207/04; C10N 2240/56

(30) Prioridade Unionista: 14/10/2010 US 61/393018

(73) Titular(es): ANGUS CHEMICAL COMPANY

(72) Inventor(es): GEORGE DAVID GREEN, RAYMOND JOHN SWEDO

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA.

(57) Resumo: COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL DE BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL DE ETANOL. Um composto de fórmula (I) onde G representa, pelo menos, um substituinte selecionado do grupo composto por C1-C12 alquila e C1-C12 alcóxila

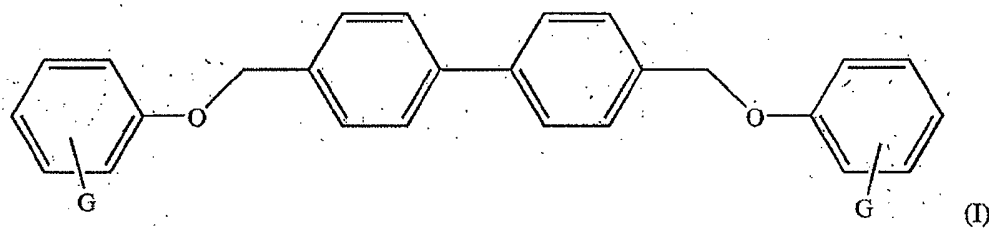
“COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL DE BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL DE ETANOL”

Esta invenção se refere a compostos úteis para uso como marcadores químicos de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos.

A marcação de hidrocarbonetos de petróleo e outros combustíveis e óleos com vários tipos de marcadores químicos é muito conhecida na área. Uma variedade de compostos tem sido utilizada para esse fim, assim como numerosas técnicas para detecção dos marcadores, por exemplo, espectroscopia de absorção e espectroscopia de massa. Por exemplo, a patente U.S. Pub. App. Nr. 2007/0184555 divulga o uso de uma variedade de compostos orgânicos para uso na marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos. No entanto, sempre há a necessidade de compostos marcadores adicionais para esses produtos. Combinações de marcadores podem ser usadas como sistemas de marcação digital, onde as proporções das quantidades formam um código para o produto marcado. Compostos adicionais úteis para o uso como marcadores de combustíveis e lubrificantes são desejáveis para a maximização da quantidade de códigos disponíveis. A questão abordada por esta invenção é encontrar marcadores adicionais úteis para uso na marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um composto de fórmula (I)



onde G representa, no mínimo, um substituinte selecionado do grupo

composto por C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcoila.

A presente invenção fornece ainda um método para marcação de um hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol; tal método consistindo na adição a tal hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol de pelo menos um composto de fórmula (I), onde G representa hidrogênio, C₁-C₁₂ alquila ou C₁-C₁₂ alcoila.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os valores percentuais são percentuais em peso (%p) e as temperaturas estão em °C, salvo especificação em contrário. As concentrações são expressas em partes por milhão (ppm) calculadas em base peso/peso, ou em base peso/volume (mg/L); preferencialmente em base peso/volume. O termo “hidrocarboneto de petróleo” se refere a produtos que têm uma composição predominantemente de hidrocarbonetos, apesar de também poderem ter pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo; hidrocarbonetos de petróleo incluem tanto óleo cru como produtos derivados de processos de refino do petróleo; eles incluem, por exemplo, óleo cru, óleo lubrificante, fluido hidráulico, fluido de freio, gasolina, diesel combustível, querosene, combustível de aviação e óleo para aquecimento. Os compostos marcadores desta invenção podem ser adicionados a um hidrocarboneto de petróleo, a um combustível de biodiesel, a um combustível de etanol ou a uma mistura destes. Um combustível de biodiesel é um combustível derivado biologicamente que contém uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, especialmente ésteres metílicos. Combustível de biodiesel é produzido, tipicamente, pela transesterificação de óleos vegetais virgens ou reciclados, apesar de também poderem ser usadas gorduras animais. Um combustível de etanol é qualquer combustível que contém etanol em forma pura ou misturado com hidrocarbonetos de petróleo, p. ex., uma mistura de gasolina e etanol (*gasohol*). Um grupo alquila é um grupo

hidrocarbila substituído ou não, que tem de um a vinte dois átomos de carbono em um arranjo linear ou ramificado. Preferencialmente, os compostos da presente invenção contêm elementos nas proporções isotópicas de ocorrência natural.

5 No composto da presente invenção, G representa pelo menos um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcoxila, isto é, cada anel aromático que possui um substituinte "G" na fórmula (I) tem pelo menos um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcoxila. Preferencialmente, G representa um a
10 três substituintes em cada anel aromático, que podem ser iguais ou diferentes, preferencialmente dois ou três substituintes, preferencialmente dois ou três substituintes idênticos. No entanto, o substituinte, ou substituintes, representados por "G" são os mesmos nos dois anéis aromáticos que contem substituintes G, isto é, o composto é simétrico com um plano de simetria entre
15 os anéis de benzeno da fração difenil central. Preferencialmente, G representa pelo menos um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₆ alquila e C₁-C₆ alcoxila, preferencialmente C₂-C₆ alquila e C₁-C₆ alcoxila, preferencialmente C₁-C₄ alquila e C₁-C₄ alcoxila, preferencialmente C₂-C₄ alquila e C₁-C₄ alcoxila, preferencialmente C₁-C₄ alquila, preferencialmente
20 C₂-C₄ alquila. Preferencialmente os substituintes G estão localizados na posição 2- e/ou 4- dos anéis fenoxi. Preferencialmente G representa dois ou três substituintes selecionados de C₁-C₆ alquila, preferencialmente de C₁-C₄ alquila, preferencialmente de metila e etila, isto é, cada grupo fenoxi tem dois ou três substituintes selecionados dos grupos indicados.

25 No método da presente invenção, preferencialmente a quantidade mínima de cada marcador é de pelo menos 0,01 ppm, preferencialmente de pelo menos 0,05 ppm, preferencialmente de pelo menos 0,1 ppm, preferencialmente de pelo menos 0,2 ppm. Preferencialmente, a quantidade máxima de cada marcador é 50ppm, preferencialmente 20 ppm,

preferencialmente 15 ppm, preferencialmente 10 ppm, preferencialmente 5 ppm, preferencialmente 2 ppm, preferencialmente 1 ppm, preferencialmente 0,5 ppm. Preferencialmente, o composto marcador não é detectável visualmente no hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou
5 combustível de etanol marcados, isto é, não é possível determinar, por observação visual a olho nu da cor ou de outras características do hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol, a presença de um composto marcador. Preferencialmente, um composto marcador é um composto que não ocorre normalmente no
10 hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol ao qual ele é adicionado, seja como constituinte do hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol propriamente ou como um aditivo usado naquele hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol.

15 Preferencialmente, o composto marcador tem um valor de log P de pelo menos 3, onde P é o coeficiente de partição 1-octanol/água. Preferencialmente o composto marcador tem um log P de pelo menos 4, preferencialmente pelo menos 5. Valores de log P que não foram determinados experimentalmente e relatados na literatura podem ser
20 estimados usando o método descrito em Meylan, W.M. & Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, vol 84, PP 83-92 (1995). Preferencialmente o hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol é um hidrocarboneto de petróleo ou combustível de biodiesel; preferencialmente um hidrocarboneto de petróleo; preferencialmente óleo cru, gasolina, diesel
25 combustível, querosene, combustível de aviação ou óleo para aquecimento; preferencialmente gasolina.

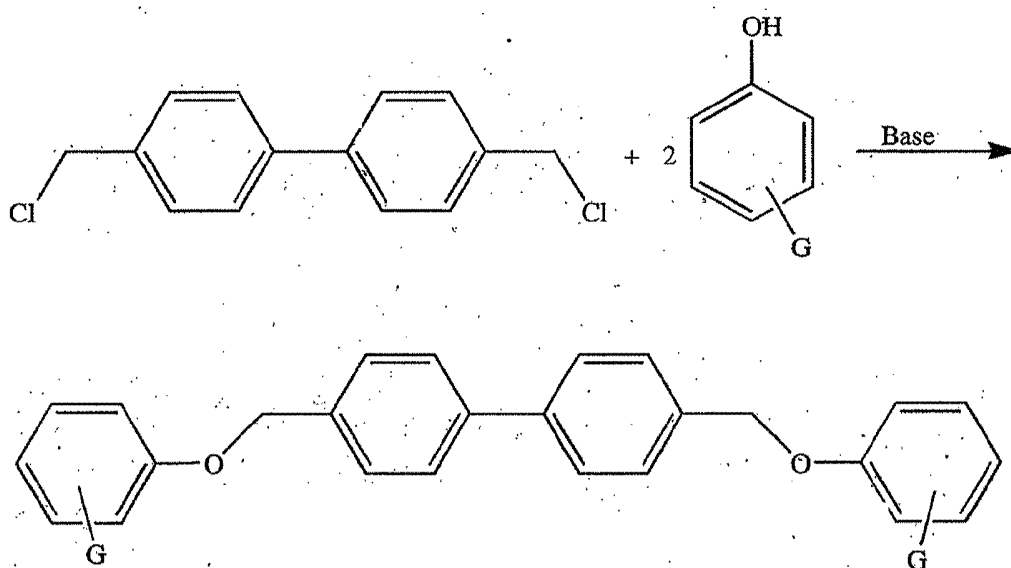
Em uma configuração da invenção, os compostos marcadores são detectados por, ao menos, uma separação parcial dos mesmos dos constituintes do hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou

combustível de etanol por técnicas de cromatografia, por exemplo, cromatografia gasosa, cromatografia líquida, cromatografia em camada fina (ou delgada), cromatografia em papel, cromatografia de adsorção, cromatografia de afinidade, eletroforese capilar, cromatografia de troca iônica e de exclusão molecular. A cromatografia é seguida de, pelo um dos: (i) análise por espectrometria de massa, e (ii) FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier). A identificação dos compostos marcadores é preferencialmente feita por análise por espectrometria de massa. Preferencialmente, a análise por espectrometria de massa é usada para detectar compostos marcadores no hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol sem que seja feita nenhuma separação. Alternativamente, compostos marcadores podem ser concentrados antes da análise, por exemplo, pela destilação de algum dos componentes mais voláteis de um hidrocarboneto de petróleo ou etanol.

Preferencialmente, mais de um composto marcador está presente. O uso de múltiplos compostos marcadores facilita a incorporação ao hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol da informação codificada que pode ser usada para identificar a origem e outras características do hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol. O código é constituído pelas identidades e quantidades relativas, por exemplo, uma proporção de números inteiros, dos compostos marcadores. Podem ser usados um, dois, três ou mais compostos marcadores para formação do código. Compostos marcadores de acordo com a presente invenção podem ser combinados com marcadores de outros tipos, p. ex., marcadores detectados por espectrometria de absorção, inclusive aqueles descritos na U.S. Pat Nr. 6.811.575; U.S. Pat App. Nr. 2004/0250469 e EP App. Pub. Nr. 1.479.794. Compostos marcadores são colocados no hidrocarboneto de petróleo, no combustível de biodiesel ou combustível de etanol ou, alternativamente, colocados em pacotes de aditivos contendo outros

compostos, p. ex., aditivos de redução de atrito para lubrificantes, detergentes para gasolina, etc., e o pacote de aditivos é adicionado ao hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol.

Os compostos desta invenção podem ser preparados por métodos conhecidos na área. Por exemplo, 4,4'-diclorometil-1,1'-difenil pode ser colocado para reagir com fenóis substituídos de acordo com a seguinte equação:



O(s) substituinte(s) G pode(m) estar em qualquer(qualsquer) posição(ções) no fenol, incluindo, p. ex., 2-, 3-, 4-, 2,4-, 2,6- 2,4,6-, 3-, 5-, 3,5-, 3,4-, 2,3-, etc. Preferencialmente, o fenol substituído tem substituintes apenas nas posições 2- e/ou 4-. Pode ser usado fenol não-substituído para a preparação do composto no qual G=H.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Preparação de 4,4'-di(3-metilfenoximetil)-1,1'-difenil

Um frasco de 250 ml com gargalo equipado com manta de aquecimento, agitação mecânica e manta de N₂ foi carregado com grânulos de KOH (7,26 g, 0,11 mol com base em 85% de ativos), DMSO (100 ml) e m-cresol (12,0 g, 0,11 mol). Com agitação, a mistura foi aquecida até 100 °C durante 2 horas, durante as quais os grânulos de KOH se dissolveram e a mistura se tornou marrom escura. Foi adicionado à solução 4,4'-diclorometil-

1,1'-difenil (12,6 g, 0,05 mol) durante um período de 5 minutos. Durante a
adição a manta de aquecimento foi removida para facilitar o resfriamento por
ar e a taxa de adição limitada de modo que a exotermia da reação não fizesse
com que a temperatura interna excedesse 115 °C. A mistura reacional
5 rapidamente se tornou uma lama espessa. Após a massa reacional ter sido
mantida a 100 °C durante 4 horas adicionais, a mistura foi agitada a
temperatura ambiente durante a noite, quando então a lama se tornou mais
fluida. A massa reacional foi despejada em um béquer contendo 300 ml de
água agitada rapidamente, resultando na precipitação imediata do produto e
10 na dissolução do KCl subproduto. O produto sólido foi coletado por filtração
a vácuo e bem lavado com água. A pasta de cor castanha clara foi seca em
uma estufa com circulação forçada de ar a 70 °C durante várias horas,
fornecendo 19,2 g (97,5%) de produto cru. Análise por GPC (cromatografia
de permeação por gel) usando um detector de UV mostrou uma pureza muito
15 elevada (>99%). Caso desejado, o produto pode ser re-cristalizado em tolueno
(250 ml) produzindo 18,0 g (91,4% de rendimento) de cristais finos.
Espectros de RNM ^1H e ^{13}C (ressonância nuclear magnética de hidrogênio e
de carbono 13), IR (infravermelho), GC/MS (cromatografia
gasosa/espectroscopia de massa) confirmam a identidade e a pureza do
20 produto. Ponto de fusão (MP) = 151°C.

Exemplos 2 – 5

Após procedimento idêntico, isômeros orto e para do cresol
foram substituídos no lugar do isômero meta. Em cada caso os espectros de
RNM ^1H e ^{13}C , IR, GC/MS foram consistentes com a identidade e a pureza do
25 produto. Também foi preparado o benzil éter do p-t-butilfenol.

4,4'-di(4-metilfenoximetil)-1,1'-difenil (isômero para); MP =
206 °C, 93,9% de rendimento após recristalização a partir de xilenos.

4,4'-di(2-metilfenoximetil)-1,1'-difenil (isômero orto); MP =
209 °C, 93,5% de rendimento após recristalização a partir do tolueno.

4,4'-di(4-t-butilfenoximetil)-1,1'-difenil; MP = 218 °C, 93,5% de rendimento após recristalização a partir do tolueno.

4,4'-di(fenoximetil)-1,1'-difenil; MP = 176 °C, após recristalização a partir do tolueno.

5 Exemplo 6: Marcação de um Diesel Combustível Comercial

4,4'-di(4-metilfenoximetil)-1,1'-difenil foi adicionado a um diesel combustível comercial, comprado de um posto de abastecimento local Marathon, em uma concentração de 0.2 ppm. O combustível marcado foi analisado por GC/MS usando uma coluna Agilent DB-35ms – 15 metros x 0,25 mm ID x 0,25 µm. As amostras foram analisadas utilizando um programa de temperatura com temperatura inicial de 100 °C, com elevação a uma taxa de 20 °C/min até 280 °C, com um platô de 10 minutos, seguido de nova elevação de 20 °C/min até 360 °C, com um platô de 1 minuto. O 4,4'-di(4-metilfenoximetil)-1,1'-difenil foi prontamente detectado com SIM:394.

15 A replicação das análises (n = 10) apresentou um desvio padrão relativo (DPR) inferior a 6%. A repetição desse experimento com o marcador 4,4'-di(2-metilfenoximetil)-1,1'-difenil adicionado ao combustível a 0,2 ppm com 10 replicações das análises também demonstrou um desvio padrão relativo (DPR) inferior a 6%.

20 Exemplo 7: Estabilidade e Extratabilidade do 4,4'-di(fenoximetil)-1,1'-difenil

A estabilidade e extratabilidade de um marcador representativo foi feita usando soluções de xileno contendo entre 100 a 1.000 ppm de marcador e uma quantidade equivalente de esqualeno como padrão de referência interna, usando os seguintes protocolos:

25 Lavagem

Misture 95 partes de xilenos marcados com 5 partes de agente de lavagem em um frasco de 100 ml. Misture suavemente por 8 horas usando uma barra de agitação magnética. Interrompa a agitação e remova uma alíquota da solução de xileno. Analise por GC e compare a resposta do

marcador com uma amostra de referência (não-lavada).

Agentes de lavagem:

- 1) Ácido sulfúrico a 5%
- 2) Ácido sulfúrico a 98%
- 5 3) Solução de NaOH a 5%
- 4) Solução de NaOH a 50%

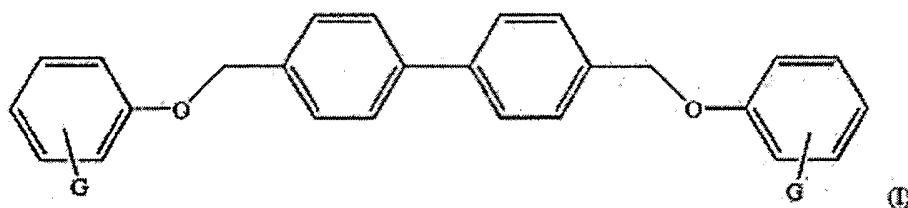
Para testar a adsorvidade metálica, 100 ml de soluções teste de xileno marcado são tratados com 5 g de aparas de metal em temperatura ambiente durante 8 horas. Novamente é usada a análise por GC para a

10 determinação de qualquer perda de marcador para a superfície metálica.

Amostra	Área do Marcador	Área do Padrão Interno	Razão	Marcador	Variação %
Controle	117026	189727	0,62	100,00	0,00
NaOH 5%	121621	197156	0,62	100,01	0,01
NaOH 50%	126410	201213	0,63	101,85	1,85
H ₂ SO ₄ 5%	103511	196264	0,53	85,51	-14,49
H ₂ SO ₄ 98%	0	203658	0,00	0,00	-100,00
Metais	ND	ND	ND	104	+4

REIVINDICAÇÕES

1. Composto caracterizado pelo fato de ser da fórmula (I)



em que G representa, no mínimo, um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcoxila.

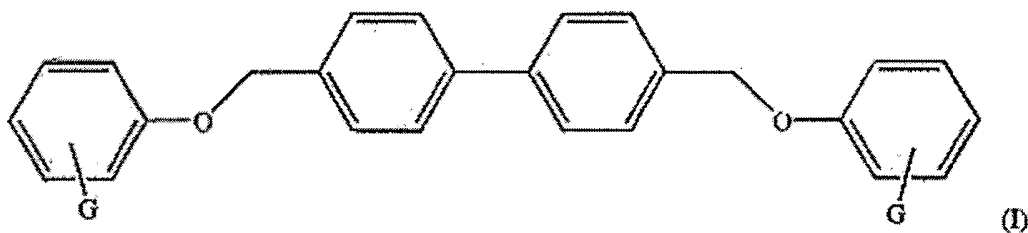
5 2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que G representa pelo menos um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₆ alquila e C₁-C₆ alcoxila.

10 3. Composto de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três substituintes selecionados do grupo constituído por C₁-C₆ alquila.

4. Composto de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três substituintes selecionados do grupo constituído por C₁-C₄ alquila.

15 5. Composto de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três grupos metila ou dois ou três grupos etila.

20 6. Método para marcar um hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol; caracterizado pelo fato de que compreende adicionar o dito hidrocarboneto de petróleo, combustível de biodiesel ou combustível de etanol de pelo menos um composto de fórmula (I).



em que G representa hidrogênio ou pelo menos um substituinte selecionado do grupo composto por C₁-C₁₂ alquila ou C₁-C₁₂ alcoila.

5 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que cada composto de fórmula (I) está presente em um nível variando de 0,05 a 20 ppm.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que G representa hidrogênio ou, pelo menos, um substituinte selecionado do grupo constituído por C₁-C₆ alquila e C₁-C₆ alcoila.

10 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três substituintes selecionados do grupo constituído por C₁-C₄ alquila.

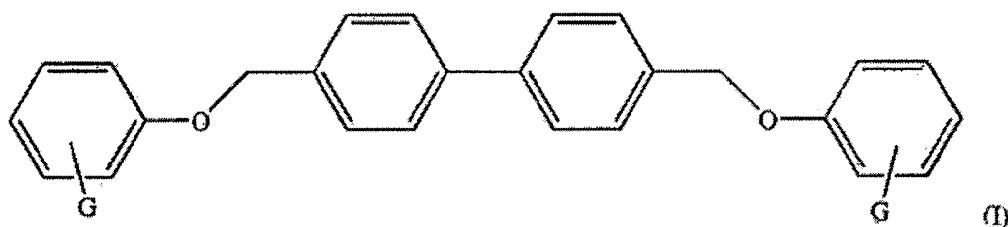
10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três grupos metila ou dois ou três grupos etila.

RESUMO

“COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL DE BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL DE ETANOL”

5

Um composto de fórmula (I)



onde G representa, pelo menos, um substituinte selecionado do grupo composto por C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxila.