

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 904 854**

(51) Int. Cl.:

G01N 30/88 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
C07D 207/26 (2006.01)
G01N 30/02 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)
G01N 1/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017 PCT/US2017/048320**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018 WO18039405**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017 E 17844382 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.10.2021 EP 3504546**

(54) Título: **Un método para identificar un fluido de hidrocarburos**

(30) Prioridad:

24.08.2016 US 201662379005 P

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

06.04.2022

(73) Titular/es:

**UNITED COLOR MANUFACTURING INC. (100.0%)
660 Newtown-Yardley Road
Newtown, PA 18940, US**

(72) Inventor/es:

**HINTON, MICHAEL, P. y
FREDERICO, JUSTIN, J.**

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 904 854 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

Un método para identificar un fluido de hidrocarburos

5 **Antecedentes de la invención**

El campo de la invención es de composiciones marcadoras para fluidos. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones marcadoras multicapas.

10 Un marcador es una sustancia que puede ser usada para etiquetar productos, normalmente productos petrolíferos, así como alcoholes y un cierto número de otros fluidos adecuados, para una posterior detección. El marcador normalmente se disuelve en un fluido que va a ser identificado, seguidamente es detectado con posterioridad realizando un ensayo físico o químico del fluido etiquetado. Por ejemplo, los marcadores son usados a veces por las autoridades oficiales para asegurar que se ha pagado la tasa apropiada sobre calidades particulares de combustibles. Las empresas petrolíferas marcan también sus productos para ayudar a identificar los que han diluido o alterado sus productos. Estas empresas frecuentemente hacen grandes gastos para asegurarse de que sus productos petrolíferos catalogados cumplen ciertas especificaciones relativas a la volatilidad y el índice de octano, por ejemplo, así como para proporcionar sus productos petrolíferos con envases de aditivos eficaces, que contienen detergentes y otros componentes. Los consumidores confían en los nombres de los productos y las denominaciones de calidad para asegurarse de que el producto que están adquiriendo es de la calidad deseada.

15 20 25 Es posible que personas con pocos escrúpulos aumenten los beneficios vendiendo un producto inferior al precio que los consumidores desean pagar un producto catalogado o considerado de alta calidad. Se pueden obtener también beneficios superiores simplemente diluyendo el producto catalogado con un producto inferior. El control de los minoristas/comerciantes, por ejemplo, que sustituyen un producto por otro o productos combinados catalogados con productos inferiores es difícil en el caso de la gasolina, porque los productos combinados mostrarán cualitativamente la presencia de cada componente en los productos catalogados. Los ingredientes clave de los productos catalogados generalmente están presentes en niveles tan bajos que los análisis cuantitativos para detectar la dilución con un producto inferior son complicados, requieren tiempo y son costosos.

30 35 40 Los sistemas marcadores para los productos petrolíferos que incluyen, pero sin limitación, combustibles, lubricantes, grasas, etc., han sugerido la existencia de diversos inconvenientes que hacen difícil su eficacia. Muchos marcadores actualmente disponibles no pueden ser usados como marcadores forenses, detectados, pero sin limitación, por análisis mediante cromatografía de gases (GC) y marcadores de ensayos de campos simples detectados, pero sin limitación, mediante el desarrollo o extracción del marcador. Muchos marcadores conocidos son fácilmente retirables del fluido al que han sido añadidos, destruyendo la integridad del sistema marcador. Muchos marcadores actualmente disponibles no pueden ser fácilmente combinados para detectar el producto marcador con un componente que no puede ser lavado del combustible. Además, los métodos actuales para el análisis de estos marcadores resultan muy costosos.

45 50 55 El documento US 5.358.873 se refiere a gasolinas para motores de automóviles reformuladas y de otro tipo, que pueden ser analizadas con gasolinas que contienen colorante de marcador de base de rodamina B, mezclando una muestra del combustible sospechoso en un vial que contiene una pequeña cantidad de gel de sílice sin unir. La presencia de este colorante marcador en la muestra sospechosa coloreará la sílice de rojo.

60 65 El documento WO 2001/00561 se dirige a compuestos incoloros para marcar o etiquetar diversos productos como combustibles o disolventes petrolíferos.

El documento US 2008/0139646 se refiere a una mezcla de al menos dos compuestos diferentes de ésteres alquilados de fenolftaleína y una composición marcadora que contiene dicha mezcla disuelta en un disolvente, la mezcla de al menos dos compuestos de ésteres de fenolftaleína alquilados diferentes puede ser usada para marcar o etiquetar diversos productos como combustibles derivados de petróleo.

70 75 80 El documento WO 2012/125120 describe un estuche de ensayo para marcar, verificar y/o detectar la alteración de un combustible que comprende un marcador y una sustancia que es capaz de interaccionar con un agente de lavado. Dicha sustancia es capaz, en particular, de interaccionar con el agente de lavado para proteger y evitar que el marcador sea absorbido, adsorbido o completamente retirado por el agente de lavado. El marcador y la sustancia pueden ser usados también para marcar un combustible.

85 90 95 El documento WO 2014/083156 se refiere a marcadores de naftaleno para fluidos de hidrocarburos como aceite mineral y queroseno. Los marcadores de naftaleno incluyen derivados de 2-metoxi, 2-etoxi y 2-isobutoxi-naftaleno y sus análogos deuterados. La combinación de isómeros deuterados puede ser añadida a un líquido con el fin de proporcionar al marcador una composición isotópica única, que puede codificar dicho líquido para una identificación y para fines de rastreo y localización. Las propiedades fragantes distintivas de los marcadores de alcoxinaftaleno pueden ser empleadas como un método selectivo para la detección de combustibles marcados en el campo, usando los sentidos del olfato de seres humanos o animales entrenados.

Considerando lo que antecede, sería deseable proporcionar una composición útil como un marcador y que pueda ser detectada no solamente en el campo, sino también en el laboratorio. Sería deseable combinar la técnica del ensayo de campo con las técnicas de cromatografía existentes, para proporcionar no solamente resultados de ensayo de campo sino también una confirmación en laboratorio de la presencia del marcador, usando técnicas de laboratorio comunes, como, pero sin limitación, un análisis mediante GC. Adicionalmente, el marcador debe ser capaz de realizar lo que antecede y mantener la resistencia a una extracción o supresión no deseada (lavado) por personas con pocos escrúpulos. Adicionalmente, sería deseable proporcionar una composición marcadora que pueda ser usada en una amplia diversidad de fluidos que incluyen, pero sin limitación, productos petrolíferos, alcoholes, etc. Los productos petrolíferos pueden incluir, pero sin limitación, alcoholes, lubricantes, grasas, etc. Sería deseable también proporcionar métodos de detección económicos que no requieran un entrenamiento avanzado del operario.

Sumario de la invención

- En un aspecto, la presente invención proporciona un método para identificar fluidos de hidrocarburos marcados que han sido lavados, en el que los fluidos de hidrocarburos marcados sin lavar contienen un marcador de cromatografía de gases y un marcador espectroscópico. El marcador de cromatografía de gases incluye una pirrolidinona. El método incluye: Un método para identificar fluidos de hidrocarburos marcados que han sido lavados, en el que los fluidos de hidrocarburos marcados no lavados contienen un marcador de cromatografía de gases y un marcador espectroscópico, incluyendo el marcador de cromatografía de gases una pirrolidinona, y comprendiendo el método: a) introducir una primera parte de una muestra de fluido de hidrocarburos que se sospecha que ha sido lavado en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra de fluido de hidrocarburos; b) analizar espectroscópicamente una segunda parte de la muestra de fluido de hidrocarburos, dando lugar así a un informe espectroscópico de la muestra de fluido de hidrocarburos; c) identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gases usando el informe de cromatografía de gases e identificando la presencia o ausencia del marcador espectroscópico usando el informe espectroscópico; y d) basándose en la identificación de la etapa c): si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están presentes, hay entonces una indicación de que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y sin lavar; si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases está presente y se comprueba que el marcador espectroscópico está ausente, entonces hay una indicación de que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y lavada; y si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están ausentes, entonces hay una indicación de que el fluido de hidrocarburos está sin marcar.
- En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para marcar un subconjunto de fluidos de hidrocarburos en circulación con un marcado y detectar la presencia del marcado. El método incluye: a) añadir un marcador de cromatografía de gases que comprende una pirrolidinona al subconjunto de los fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado; b) seleccionar una muestra de uno de fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado; c) introducir al menos una parte de la muestra de uno de los fluidos de hidrocarburos en circulación en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra y d) identificar la presencia o ausencia de la pirrolidinona en la muestra, usando el informe de cromatografía de gases, identificando así si la muestra está con o sin el subconjunto de fluidos de hidrocarburos.
- En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un método para identificar un fluido de hidrocarburos que contiene un marcador de cromatografía de gases que incluye una pirrolidinona. El método incluye: a) introducir una muestra del fluido de hidrocarburos en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra y b) identificar la presencia de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburos usando el informe de cromatografía de gases.
- Todavía en otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de marcadores. La composición de marcadores incluye: un marcador de cromatografía de gases que incluye una pirrolidinona y un disolvente. La pirrolidinona es una 1-alquil-2-pirrolidinona o una 1-alquenil-2-pirrolidinona, la 1-alquil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquilo no cíclico que tiene entre 3 y 7 átomos de carbono, entre 9 y 11 átomos de carbono o entre 13 y 24 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, la 1-alquenil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquenilo que tiene entre 2 y 24 átomos de carbono.
- Todavía en otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición marcadora. La composición marcadora incluye un marcador de cromatografía de gases que incluye una pirrolidinona y un marcador espectroscópico. La pirrolidinona es una 1-alquil-pirrolidinona o una 1-alquenil-2-pirrolidinona, la 1-alquenil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquilo no cíclico que tiene entre 3 y 7 átomos de carbono, entre 9 y 11 átomos de carbono o entre 13 y 24 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, la 1-alquenil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquenilo que tiene entre 2 y 24 átomos de carbono.
- En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un fluido de hidrocarburos marcado. El fluido de hidrocarburos marcado incluye un fluido de hidrocarburos y las composiciones marcadoras descritas en la presente

memoria descriptiva. La composición marcadora está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburos marcador de entre 0,1 ppm y 500 ppm, para proporcionar una concentración del marcador espectroscópico en el fluido de hidrocarburos marcador de entre 0,1 ppm y 500 ppm o una combinación de los mismos.

5 Incluso en otro aspecto, la presente descripción proporciona un estuche de ensayo. El estuche de ensayo incluye la composición marcadora descrita en la presente memoria descriptiva y un informe de cromatografía de gases de referencia para la pirrolidinona de la composición marcadora.

10 La composición marcadora, el fluido de hidrocarburos marcado y el estuche de ensayo no forman parte de la presente invención.

15 Incluso en un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un sistema para identificar fluidos de hidrocarburos marcados con un marcador de cromatografía de gases que incluye una pirrolidinona. El sistema incluye una cromatografía de gases con un sistema detector de nitrógeno-fósforo (GC-NPD) y un ordenador. El ordenador tiene un procesador y una memoria. La memoria tiene almacenado en la misma un informe de cromatografía de gases de referencia para la pirrolidinona e instrucciones que, cuando son ejecutadas por el procesador, provocan que el procesador reciba un informe de cromatografía de gases desde el sistema de GC-NPD e identifica la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gases, basándose en una comparación 20 con el informe de cromatografía de gases de referencia.

El sistema no forma parte de la presente invención.

25 Los aspectos y ventajas que anteceden y otros de la invención aparecerán a partir de la siguiente descripción. En la descripción, se hace referencia a los dibujos que se acompañan que forman parte de la misma y los que se muestran, a modo de ilustración, una realización preferida de la invención. Sin embargo, esta realización no representa necesariamente el alcance completo de la invención y, por tanto, se debe hacer referencia a las reivindicaciones y la presente memoria descriptiva para interpretar el alcance de la invención.

30 **Breve descripción de los dibujos**

Con el fin de ayudar a la comprensión de esta invención, se hará referencia seguidamente a los dibujos anejos, en los que los caracteres de referencia iguales se refieren a los mismos elementos. Los dibujos son solamente ejemplos y no deben ser concebidos como una limitación de la invención.

35 La Figura 1 es un sistema de acuerdo con diversos aspectos de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 Antes de que se describan los presentes materiales y métodos, debe entenderse que esta descripción no está limitada a la metodología, protocolos, materiales y reactivos, particulares descritos, ya que estos pueden variar. Debe entenderse también que la terminología usada en la presente memoria descriptiva es para la finalidad de describir realizaciones particulares solamente, y no está previsto que limite el alcance de la presente invención, que estará limitado solo por las reivindicaciones anexas.

45 Tal como se usan en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural, salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

50 Así mismo, los términos "uno", "uno o más" y "al menos uno" se pueden usar de forma intercambiable en la presente memoria descriptiva. Debe apreciarse también que las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene" se pueden usar de forma intercambiable.

55 Debe ser evidente para los expertos en la técnica que son posibles muchas modificaciones adicionales aparte de las ya descritas sin apartarse de los conceptos inventivos. En la interpretación de esa descripción, todos los términos deben ser interpretados de la manera más amplia posible congruente con el contexto. Las variaciones de las expresiones "que comprende", "que incluye" o "que tiene" deben ser interpretadas haciendo referencia a elementos, componentes o etapas de una manera no exclusiva, de forma que los elementos, componentes o etapas a los que se hace referencia pueden ser combinados con otros elementos, componentes o etapas a los que no se hace referencia expresamente. Las realizaciones que hacen referencia a "que comprende", "que incluye", "que tiene" ciertos elementos están también contempladas como "que consiste esencialmente en" y "que consiste en" esos elementos, salvo el contexto establezca claramente otra cosa. Debe apreciarse que los aspectos de la descripción que se describen con respecto a un sistema son aplicables a los métodos y viceversa, salvo que el contexto establezca explícitamente otra cosa.

65 Los intervalos numéricos descritos en la presente memoria descriptiva incluyen sus puntos extremos. Por ejemplo, un intervalo numérico entre 1 y 10 incluyen los valores 1 y 10. Cuando se describe una serie de intervalos

numéricos para un valor dado, la presente descripción contempla expresamente los intervalos que incluyen todas las combinaciones de los límites superiores e inferiores de esos intervalos. Por ejemplo, un intervalo numérico entre 1 y 10 o entre 2 y 9 está previsto que incluya los intervalos numéricos entre 1 y 9 y entre 2 y 10.

5 Salvo que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos y las abreviaturas usados en la presente memoria descriptiva tienen los mismos significados comúnmente entendidos por un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque pueden ser usados cualesquiera métodos y materiales análogos o equivalentes a los descritos en la presente memoria descriptiva en la práctica o los ensayos de la presente invención, se describen a continuación los métodos y materiales preferidos. Todas las publicaciones y patentes específicamente mencionadas en la presente memoria descriptiva, que incluyen, pero sin limitación las patentes de EE.UU. nº 5.498.808, 5.676.708, 5.672.182, 5.858.930, 6.002.056, 6.482.651, 7.157.563, 7.163.827 y 7.825.159 que describen productos químicos, instrumentos, análisis estadísticos y metodologías que pueden ser usados en relación con la invención. Todas las referencias citadas en esta memoria descriptiva deben tomarse como indicativas del nivel de los conocimientos en la técnica. Nada en el contenido de la presente memoria descriptiva debe ser concebido como una aceptación de que la invención no esté facultada para anticipar esta descripción a través de una invención anterior.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un “grupo alquilo” se refiere a un alcano al que le falta un solo hidrógeno e incluye grupos alquilo de cadena lineal, ramificada y cílicos. Por motivos de claridad, como se usa en la presente memoria descriptiva, un grupo alquilo con tres átomos de carbono incluye grupos isopropilo, salvo que el contexto indique claramente otra cosa, y lo mismo es válido para otros grupos alquilo. Análogamente, un grupo alquilo con seis átomos de carbono incluye grupos ciclohexilo, salvo que el contexto indique claramente otra cosa. Cuando se define el número de átomos de carbono en un grupo alquilo, se consideran todas las ramificaciones. Por tanto, un grupo isopropilo es un grupo alquilo que tiene tres átomos de carbono.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un “grupo alquenilo” se refiere a un alcano al que le falta un único hidrógeno e incluye grupos alquenilo de cadena lineal, ramificados y cílicos.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, “que comprende” es una expresión inclusiva e incluye los componentes o etapas del método citados y otros componentes o etapas del método no citados.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, “que consiste esencialmente en” debe tener la definición usada en la tramitación de patentes ante la oficina de patentes y marcas de los Estados Unidos en la fecha de presentación de esta solicitud. Una descripción o reivindicación que se describe que consiste esencialmente en ciertos componentes etapas de métodos debe estar limitada en el alcance a los componentes y etapas de métodos citados, y los que no afecten materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y nueva(s) de lo descrito en la invención reivindicada.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, “que consiste en” es una expresión exclusiva e incluye solamente los componentes o etapas de métodos citados, excluyendo otros componentes o etapas de métodos no citados.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un “grupo cicloalquilo” se refiere a un cicloalcano al que le falta un único hidrógeno e incluye grupos cicloalquilo sin sustituir y grupos cicloalquilo que tienen una o más sustituciones de grupos alquilo. Pueden estar presentes múltiples anillos en un único grupo cicloalquilo, incluidos anillos condensados.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un “marcador de cromatografía de gases” se refiere a una entidad química que puede ser detectada por un medio cromatográfico de gases que incluye, pero sin limitación, cromatografía de gases con detector de nitrógeno gaseoso, cromatografía de gases-espectrometría de masas y otros métodos cromatográficos de gases análogos, conocidos por los expertos en la técnica.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, “cromatografía de gases con marcador detector de nitrógeno-fósforo” se refiere a una entidad química que puede ser detectada mediante cromatografía de gases con un detector de nitrógeno-fósforo.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, un “grupo alquilo no cíclico” se refiere a un grupo alquilo que no incluye anillos cíclicos.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, una “no pirrolidinona” se refiere a un compuesto que excluye un grupo de pirrolidinona (a veces denominado un grupo pirrolidinona).

Como se usa en la presente memoria descriptiva, una “ftaleína se refiere a un compuesto formado mediante una reacción de un anhídrido ftálico con un fenol.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, una “pirrolidinona” se refiere a un compuesto que incluye un grupo pirrolidinona (también denominado a veces un grupo pirrolidinona).

Como se usa en la presente memoria descriptiva, "una composición no acuosa" se refiere a una composición en la que el agua está presente en una cantidad de menos de 1% en peso.

5 Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "colorante rojo" se refiere a un colorante que tiene un máximo de absorción de radiación electromagnética visible entre 500 nm y 580 nm.

10 Como se usa en la presente memoria descriptiva, un "marcador espectroscópico" se refiere a una entidad química que puede ser detectada por medios espectroscópicos que incluyen, pero sin limitación, espectroscopía de fluorescencia, espectroscopía de absorbancia, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarrojos cercano y otros métodos espectroscópicos conocidos por los expertos en la técnica en el campo espectroscópico. Debe apreciarse que, aunque un marcador espectroscópico se refiere a una entidad química que puede ser detectada por medios espectroscópicos, la presente descripción no está limitada realmente a detectar el marcador espectroscópico por estos medios. Por ejemplo, un marcador espectroscópico puede ser detectado por medios cromatográficos de modos que son comprendidos por los que tienen un conocimiento en las técnicas de química analítica.

15 Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "colorante amarillo" se refiere a un colorante que tiene un máximo de absorción de radiación electromagnética visible entre 400 nm y 475 nm.

20 Abreviaturas:

AFID - Detector de ionización de llama álcali

25 ECD - Detector de captura de electrones

FID - Detector de ionización de llama

30 GC - Cromatografía de gases

35 GC-MS - Cromatografía de gases-espectrometría de masas

GC-NPD - Cromatografía de gases con detector de nitrógeno-fósforo

35 GLP - Permeación de gel-líquido

40 HECD - Detector de conductividad electrolítica Hall

45 LC - Cromatografía líquida

40 LC-MS - Cromatografía líquida-espectrometría de masas

MS - Espectrometría de masas

45 NIR - Infrarrojos cercano

50 PID - Detector de fotoionización

UV-Vis - Ultravioleta-visible

55 Esta descripción se dirige a composiciones marcadoras multicapas que resuelven sustancialmente el problema de la capacidad de lavado o supresión de marcadores espectroscópicos de disolventes orgánicos que incluyen, pero sin limitación, productos petrolíferos, lubricantes o cualesquiera otros fluidos de hidrocarburos, introduciendo una composición marcadora multicapas que reduce la capacidad de uno para sustancialmente suprimir, o lavar, la composición del fluido marcado fácilmente o de una manera económica. Las composiciones marcadoras multicapas descritas en la presente memoria descriptiva combinan la capacidad de no solamente realizar ensayo de campo sencillos para determinar la presencia de la composición en el fluido marcado, sino hacer posible también un análisis de laboratorio más elaborado para detectar la composición en el fluido marcado.

60 La presente descripción proporciona una composición marcadora para marcar un fluido de hidrocarburos. La composición marcadora puede adoptar una diversidad de formas, que se pueden combinar como es comprendido por los expertos en la técnica.

65 En algunos casos, la composición marcadora puede incluir un marcador de cromatografía de gases (GC). En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente en el marcador de GC. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir en el marcador de GC.

- En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador de GC y un disolvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente en el marcador de GC y el disolvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir en el marcador de GC y el disolvente. En cada una de estas composiciones, el marcador de GC pueden estar presente en una cantidad en peso entre 1% y 99%, entre 25% y 75% o entre 40% y 60%. En cada una de estas composiciones, el disolvente puede estar presente en una cantidad en peso entre 1% y 99%, Entre 25% y 75% o entre 40% y 60%.
- En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador de GC y un marcador espectroscópico. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente en el marcador de GC y el marcador espectroscópico. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir en el marcador de GC y el marcador espectroscópico. En cada una de estas composiciones, el marcador de GC puede estar presente en una cantidad en peso entre 1% y 99%, entre 25% y 75% o entre 40% y 60%. En cada una de estas composiciones, el marcador espectroscópico puede estar presente en una cantidad en peso entre 1% y 99%, entre 25% y 75% o entre 40% y 60%.
- En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador de GC, el marcador espectroscópico y el disolvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente en el marcador de GC el marcador espectroscópico y el disolvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir en el marcador de GC, el marcador espectroscópico y el disolvente. En cada una de estas composiciones, el marcador de GC puede estar presente en una cantidad en peso entre 10% y 85%, entre 20% y 70% o entre 25% y 60%. En cada una de estas composiciones, el marcador espectroscópico puede estar presente en una cantidad en peso entre 5% y 80%, entre 10% y 50% o entre 15% y 25%. En cada una de estas composiciones, el disolvente puede estar presente en una cantidad en peso entre 10% y 85%, entre 20% y 70% o entre 25% y 60%.
- Cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede ser no acuosa.
- El marcador de GC en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede ser una cromatografía de gases con marcador detector de nitrógeno-fósforo (GC-NPD).
- El marcador de cromatografía de gases en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede incluir una pirrolidinona. El marcador de cromatografía de gases en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede consistir esencialmente en una pirrolidinona. El marcador de cromatografía en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede consistir en una pirrolidinona.
- En algunos casos, la pirrolidinona puede ser cualquier pirrolidinona que sea soluble en un fluido de hidrocarburos a niveles de 0,01 ppm a 500 ppm.
- En ciertas aplicaciones, las 1-alquil-2-pirrolidinonas, en las que el grupo alquilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores de cromatografía de gases incluidos marcadores de GC-NPD.
- En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso utilizar pirrolidinonas que tengan un peso molecular superior y/o que tengan una mayor sustitución alquílica. En estas aplicaciones, la pirrolidinona puede ser una 1-alquil-2-pirrolidinona en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo que tiene tres o más átomos de carbono incluidos, pero sin limitación, un grupo alquilo que tiene entre 3 y 40 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene entre 4 y 30 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene entre 8 y 16 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene 6 y 12 átomos de carbono.
- En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso que la pirrolidinona sea una 1-alquil-2-pirrolidinona, en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo que tiene tres átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono, 6 átomos de carbono o 7 átomos de carbono.
- En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso que la pirrolidinona sea una 1-alquil-2-pirrolidinona, en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo que tiene 9 átomos de carbono, 10 átomos de carbono, 11 átomos de carbono, 12 átomos de carbono, 13 átomos de carbono, 14 átomos de carbono, 15 átomos de carbono, 16 átomos de carbono, 17 átomos de carbono, 18 átomos de carbono, 19 átomos de carbono, 20 átomos de carbono, 21 átomos de carbono, 22 átomos de carbono, 23 átomos de carbono o 24 átomos de carbono.
- En ciertas aplicaciones, las 1-cicloalquil-2-pirrolidinonas, en las que el grupo cicloalquilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores de cromatografía de gases, incluidos marcadores de GC-NPD.
- En ciertas aplicaciones, la 1-alquenil-2-pirrolidinonas, en las que el grupo alquenilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores de GC, incluidos marcadores de GC-NPD.
- En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso utilizar una pirrolidinona seleccionada entre el grupo que consiste en

1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-octil-2-pirrolidinona, 1-dodecil-2-pirrolidinona, 1-octadecil-2-pirrolidinona y 1-vinil-2-pirrolidinona.

5 En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso utilizar una pirrolidinona seleccionada entre el grupo que consiste en 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-octadecil-2-pirrolidinona y 1-vinil-2-pirrolidinona.

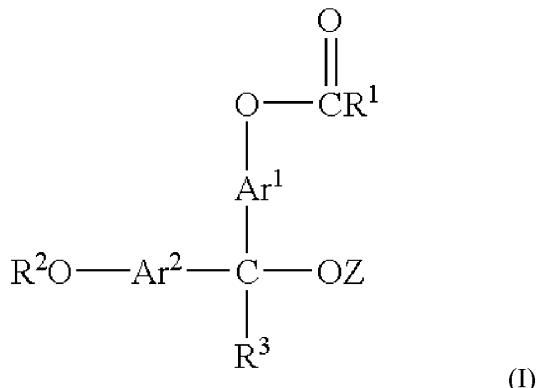
10 En algunos casos, el marcador de cromatografía de gases o el marcador de GC-NPD puede ser un compuesto que no es de pirrolidinona como pirrolinas, piperidonas, piperazinas, pirazina, piridazonas, imidazolidonas, 15 oxazoles, oxazolinas y oxazolidinas.

15 10 El marcador espectroscópico en cualquiera de las composiciones anteriormente mencionadas, que incluyen cualesquiera marcadores espectroscópicos conocidos que tienen una sal espectroscópica reproducible que es distingible de las señales espectroscópicas inherentes, relacionadas con el fluido de hidrocarburos que está siendo marcado. Por ejemplo, el marcador espectroscópico puede ser un colorante que tiene un espectro de absorción que es distingible del correspondiente al fluido de hidrocarburos que está siendo marcado. Como otro ejemplo, el marcador espectroscópico puede ser un colorante fluorescente que tiene un espectro de fluorescencia que es distingible del correspondiente al fluido de hidrocarburos que está siendo marcado.

20 20 En algunos casos, el marcador espectroscópico puede ser marcador espectroscópico que sea soluble en un fluido de hidrocarburos a niveles de 0,01 ppm a 500 ppm.

25 En algunas aplicaciones, el marcador espectroscópico puede ser un colorante rojo o un colorante amarillo. El marcador espectroscópico puede ser Solvent Red 164 o Solvent Yellow 124.

25 En algunas aplicaciones, el marcador espectroscópico es



30 30 en la que Ar^1 y Ar^2 representan cada uno independientemente un grupo fenílico sustituido o sin sustituir o un grupo naftileno sustituido o sin sustituir; R^1 representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ en la que R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo fenilo sustituido o sin sustituir o un grupo naftilo sustituido o sin sustituir y Z representa un átomo de hidrógeno o un grupo de átomos que se combinan con Ar^2 o R^3 para formar un anillo de lactona.

40 40 En algunas realizaciones, el marcador espectroscópico puede ser una ftaleína. El marcador espectroscópico puede ser un dibutirato de ftaleína. El marcador espectroscópico puede ser un éster de ftaleína. El marcador espectroscópico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en dibutirato de fluoresceína, cresolftaleína, dibutirato de o-cresolftaleína y timolftaleína. El marcador espectroscópico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un éster de dibutirato de cresolftaleína, éster de monobutirato de cresolftaleína, éster de diisopropilato de cresolftaleína, éster de di-n-propilato de cresolftaleína, éster de dihexanoato de cresolftaleína, éster de dipentanoato de cresolftaleína y éster de dilaurato de cresolftaleína. El marcador espectroscópico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en éster de dibutirato de naftolftaleína, éster de dibutirato de timolftaleína y éster de dipropanoato de timolftaleína. El marcador espectroscópico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en dibutirato de sec-butilfenolftaleína y éster de dibutirato de di-sec-butilfenolftaleína.

50 50 En algunos casos el disolvente puede ser un disolvente polar. En algunos casos, el disolvente puede ser un disolvente aprótico. En algunos casos, el disolvente se puede seleccionar entre el grupo que consiste en nafta de petróleo (con puntos de ebullición de 37,7° C a 121,1° C); alcoholes, que incluyen metanol, etanol, propanol, butanol y similares; glicol-éteres que incluyen etilenglicol-feniletil-éter, etilenglicol-dimetil-éter, etilenglicol-dietil-éter, etilenglicol-difenil-éter y similares; dimetilformamida, dimetilsulfóxido, xileno, tolueno, acetona, acetato de

etilo, un producto petrolífero que incluye gasolina, queroseno, combustible diésel, combustible para aviones y similares y sus combinaciones.

5 La presente descripción proporciona también fluidos de hidrocarburos marcados. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburos marcados comprenden un fluido de hidrocarburos y una o más composiciones marcadoras descritas en algún otro lugar en la presente memoria descriptiva. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburos marcados consisten esencialmente en un fluido de hidrocarburos y una o más de las composiciones marcadoras descritas en algún otro lugar en la presente memoria descriptiva. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburos marcados consisten en un fluido de hidrocarburos y una o más composiciones marcadoras descritas en algún otro lugar en la presente memoria descriptiva.

10 En cada uno de los fluidos de hidrocarburos marcados, la composición marcadora puede estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de pirrolidinona en el fluido de hidrocarburos marcados entre 0,1 ppm y 500 ppm, que incluye, pero sin limitación, una concentración entre 0,5 ppm y 100 ppm, entre 1 ppm y 50 ppm o entre 5 ppm y 25 ppm. En algunos casos, cuando está presente un marcador espectroscópico, la composición marcadora puede estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de marcadores espectroscópico en el fluido de hidrocarburos marcados entre 0,1 ppm y 500 ppm, que incluye, pero sin limitación, una concentración entre 0,5 ppm y 100 ppm, entre 1 ppm y 50 ppm o entre 5 ppm y 25 ppm.

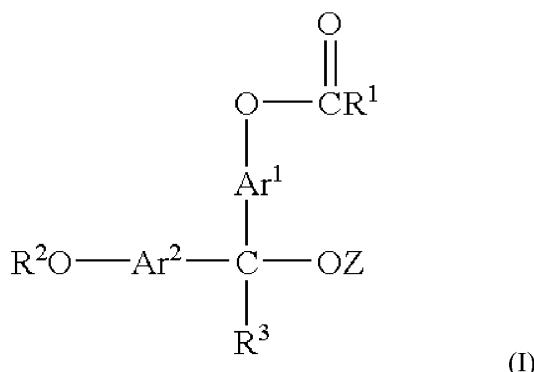
15 20 La presente descripción proporciona también estuches de ensayo. Los estuches de ensayo pueden incluir cualquiera de las composiciones marcadoras descritas en la presente memoria descriptiva y la información relativa a las propiedades de GC y/o propiedades espectroscópicas de la composición marcadora. La información puede incluir un informe de referencia de GC para la pirrolidinona. En los casos en que está presente un marcador espectroscópico, la información puede incluir un informe espectroscópico de referencia para el marcador espectroscópico.

25 30 Los marcadores usados en los productos petrolíferos como hidrocarburos líquidos, gasolina, combustible diésel, disolventes, lubricantes, fluidos para frenos, fluidos hidráulicos, gasohol, queroseno, combustible para aviones, aceite de calefacción, combustibles de calderas y otros fluidos como medios para asegurar la integridad de productos y marcas proporcionando un medio para detectar un producto adulterado. Las situaciones típicas de adulteración incluyen la sustitución del producto petrolífero con uno de calidad inferior o la mezcla del producto de alta calidad con una calidad inferior. Otras situaciones, incluyen el mal uso de combustibles subvencionados o con impuestos más bajos.

35 40 45 Las ftaleínas se describen que funcionan bien como marcadores para combustibles y lubricantes. Estos marcadores son añadidos a niveles de 0,5 a 50 ppm y hacen posible un ensayo cuantitativo satisfactorio. Los productos que contienen ftaleínas son difíciles de preparar en forma de soluciones concentradas debido a su solubilidad limitada, y son difíciles de disolver en productos petrolíferos. Estos problemas se resuelven usando codisolventes fuertes. A modo solamente de ejemplo, los disolventes polares-apróticos como 1-octilpirrolidinona, también conocida como n-octilpirrolidinona (NOP) son adecuados para esto ya que las ftaleínas son muy solubles en la NOP y, a su vez, la NOP es soluble en el producto petrolífero. Los productos comerciales distribuidos a los usuarios finales son formulados como mezclas de la ftaleína real, NOP y disolvente. La pirrolidinona proporciona no solamente una solubilidad mejorada a la ftaleína resultante en una formulación estable de ambos componentes, sino que mejora también la dispersabilidad de la ftaleína en el combustible u otro fluido.

50 55 60 Por ejemplo, estas composiciones de ftaleínas se preparan, por lo tanto, como mezclas de NOP, ftaleína y disolvente. Se encontró que las composiciones resultantes según las realizaciones de la presente descripción exhibían unos resultados sorprendentes e inesperados, en comparación con los marcadores espectroscópicos individualmente. Las composiciones nuevas y no obvias descritas en la presente memoria descriptiva dan lugar a una composición que no solamente es difícil de lavar, sino que también puede ser ensayada en el campo y en el laboratorio, para determinar si el combustible/fluido ha sido adulterado.

65 Además del uso de los marcadores espectroscópicos basados en ftaleína, pueden ser usados otros muchos tipos de marcadores en las realizaciones de las composiciones descritas. Los basados en ftaleína (que incluyen marcadores basados en otros productos químicos) incluyen, pero sin limitación, dibutirato de fluoresceína, cresolftaleína, dibutirato de o-cresol-ftaleína, timolftaleína y cualesquiera otros marcadores adecuados. Los marcadores espectroscópicos pueden incluir, pero sin limitación, éster de dibutirato de naftolftalína, éster de dibutirato de timolftaleína, éster de dipropionato de timolftaleína, éster de dibutirato de cresolftaleína, éster de monobutirato de cresolftaleína, éster de diisopropilato de cresolftaleína, éster de di-n-propilato de cresolftaleína, éster de dihexanoato de cresolftaleína, éster de dipentanoato de cresolftaleína, éster de dilaurato de cresolftaleína, éster de dibutirato de sec-butil-fenolftaleína y éster de dibutirato de di-sec-butilfenolftaleína. Por ejemplo, el marcador espectroscópico puede estar comprendido por el compuesto según la fórmula:



en la que Ar^1 y Ar^2 representan cada uno independientemente un grupo fenileno sustituido o sin sustituir o un grupo naftileno sustituido o sin sustituir; R^1 representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ en la que R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo fenilo sustituido o sin sustituir o un grupo naftilo sustituido o sin sustituir y Z representa un átomo de hidrógeno o un grupo de átomos que se combinan con Ar^2 o R^3 para formar un anillo de lactona.

Está previsto que muchos marcadores espectroscópicos que no son de ftaleína pueden ser usados en las realizaciones de las composiciones descritas. Además, se describen marcadores espectroscópicos en las patentes de EE.UU. Nº 5.498.808, 5.676.708, 5.672.182, 5.858.930, 6.002.056, 6.482.651, 7.157.563, 7.163.827 y 7.825.159.

Con el fin de adulterar combustibles y otros fluidos que contienen un marcador espectroscópico, habitualmente la primera etapa es un intento de suprimir el marcador. Este procedimiento es comúnmente conocido como lavado. El lavado se realiza usando una diversidad de técnicas que incluyen: tratamiento del combustible tratado con ácidos o bases, agentes blanqueantes y/o filtración a través de materiales como arcilla o carbón. La filtración es especialmente común ya que no usa productos químicos perjudiciales que de lo contrario destruirían el rendimiento del combustible u otro fluido y/o cambiarían las propiedades del combustible u otro fluido. Los marcadores que son fácilmente lavados no consiguen proteger el combustible/fluido, permitiendo así que se use de una manera no prevista.

Está demostrado que las pirrolidinonas no pueden ser completamente suprimidas, ni siquiera mediante las técnicas más elaboradas. Por tanto, si se formulan un marcador espectroscópico y pirrolidinona de forma cuantitativa para proporcionar concentraciones conocidas en el combustible, aditivo de combustible u otro fluido según una realización de esta descripción y, por lo tanto, el fluido al que son añadidos, incluso en el caso de que haya personas que hayan suprimido el componente de ftaleína del marcador, permanecen cantidades suficientes, si no la totalidad de la pirrolidinona, y podrá ser detectada usando un método de ensayo de GC. Este método de GC puede usar un detector de nitrógeno para proporcionar la sensibilidad y resolución necesarias para ver concentraciones de ppm bajas del NOP. La detección normal de FID y MS no son suficientes para conseguir los resultados necesarios para detectar el NOP de los componentes de combustibles/fluidos en un procedimiento de ensayo económicamente eficaz.

Por lo tanto, pueden ser preparadas composiciones según esta descripción que pueden experimentar un ensayo químico cuantitativo con reactivos álcalis estándar que proporcionen el desarrollo y extraigan resultados de ensayo para estos marcadores de ftaleína y, además, se puede realizar una determinación cuantitativa de la pirrolidinona mediante GC como un establecimiento forense del marcador en el fluido y como una prueba de que se produjo el lavado.

La descripción proporciona un método para identificar un fluido de hidrocarburos que comprende un marcador de cromatografía de gases. El método incluye: a) introducir una muestra del fluido de hidrocarburos en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra y b) identificar la presencia de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburos, usando el informe de cromatografía de gases. En algunos casos, el fluido de hidrocarburos puede comprender además un marcador espectroscópico. En estos casos, el método puede incluir adicionalmente: c) analizar espectroscópicamente una segunda muestra del fluido de hidrocarburos, dando lugar así a un informe espectroscópico de la segunda muestra y d) identificar la presencia del marcador espectroscópico en el fluido de hidrocarburos usando el informe espectroscópico.

Esta descripción proporciona también un método para marcar un subconjunto de fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado y detectar la presencia del marcador. El método incluye a) añadir un marcador de

cromatografía de gases que comprende una pirrolidinona al subconjunto de fluidos de hidrocarburos en circulación en mercado.; b) seleccionar una muestra de uno de los fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado; c) introducir la muestra de una de los fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra y d) identificar la presencia o ausencia de la pirrolidinona en la muestra usando el informe de cromatografía de gases, identificando así si la muestra es o no es del subconjunto de fluidos de hidrocarburos. La adición de la etapa a) puede incluir añadir el marcador de GC en una cantidad necesaria para proporcionar la pirrolidinona en el subconjunto de los fluidos de hidrocarburos en una cantidad entre 0,1 ppm y 500 ppm, incluidos, pero sin limitación, cualquier otro marcador de GC o intervalos de concentraciones de pirrolidinona descritos en la presente memoria descriptiva.

Este método puede incluir cualquiera de las características anteriormente descritas con respecto al método de identificar un fluido de hidrocarburos que contiene un marcador de cromatografía de gases. En algunos casos, el método puede incluir adicionalmente: e) añadir un marcador espectroscópico al subconjunto de los fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado; f) analizar espectroscópicamente al menos una segunda parte de la muestra de uno de los fluidos de hidrocarburos en circulación en el mercado, dando lugar así a un informe espectroscópico de la muestra y g) identificar la presencia o ausencia del marcador espectroscópico en la muestra, usando el informe espectroscópico, identificando así si la muestra es o no es del subconjunto de fluidos de hidrocarburos. La adición de la etapa e) puede incluir añadir el marcador espectroscópico en una cantidad necesaria para proporcionar el marcador espectroscópico en el subconjunto de los fluidos de hidrocarburos en una cantidad entre 0,1 ppm y 500 ppm incluidos, pero sin limitación, cualesquiera otros intervalos de concentraciones de marcador espectroscópico descrito en la presente memoria descriptiva.

La presente invención proporciona un método para identificar fluidos de hidrocarburos marcados que han sido lavados, en el que fluidos de hidrocarburos marcados sin lavar contienen un marcador de cromatografía de gases y un marcador espectroscópico. El método incluye: a) introducir una primera parte de una muestra de fluido de hidrocarburos que se sospecha que ha sido lavado en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra de fluido de hidrocarburos; b) analizar espectroscópicamente una segunda parte de la muestra de fluido de hidrocarburos, dando lugar así a un informe espectroscópico de la muestra de fluido de hidrocarburos; c) identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gases usando el informe de cromatografía de gases e identificar la presencia o ausencia del marcador espectroscópico usando el informe espectroscópico y d) basándose en la identificación de la etapa c): si se identifica que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están presentes, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y sin lavar; si se identifica que el marcador de cromatografía de gases está presente y se identifica que el marcador espectroscópico está ausente, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y lavada; y si se identifica que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están ausentes, entonces indicar que el fluido de hidrocarburos está sin marcar.

En cada uno de estos métodos, la introducción de una muestra o parte de un fluido en una etapa de sistema de GC puede incluir la introducción de la muestra o una parte de un fluido en un sistema de GC-NPD, dando lugar así a un informe de GC-NPD. El sistema de GC-NPD puede incluir un detector termiónico de llama o un detector de ionización de llama de álcali. En estos casos, el informe de GC que resulta de la etapa de introducción puede incluir un valor de intensidad que es proporcional a una cantidad de nitrógeno o fósforo en la muestra o fluido. Esta intensidad puede ser variable con el tiempo como una función de los tiempos de elución de los diversos componentes de la muestra o fluido.

En cada uno de estos métodos, en algunos casos, la introducción de una muestra o parte de un fluido en una etapa de sistema de GC puede incluir la introducción de la muestra o parte de un fluido en un sistema de GC-MS, un sistema de GC-NPD, que incluye un sistema de GC-NPD con un detector termiónico de llama (FTD) o un detector de ionización de llama de álcali (AFID), un detector de conductividad electrolítica de GC-Hall, un sistema de detector de ionización de GC-llama (FID), un sistema de detector de captura electrónica de GC (ECD), un sistema de detector de GC-fotoionización (PID) o una combinación de los mismos.

La introducción de una muestra o una parte de un fluido en la etapa de sistema de GC puede incluir también el uso de una columna de gel de sílice, una columna de polietilenglicol, una columna de cianopropilo, una columna de trifluoropropilo, una columna de polisiloxano sustituido o similar. La introducción de una muestra o parte de un fluido en la etapa de sistema de GC puede incluir el uso de un gas portador seleccionado entre el grupo que consiste en nitrógeno, helio y sus combinaciones. Otros parámetros de funcionamiento del sistema de cromatografía de gases pueden ser optimizados en formas que permitan la comprensión por los expertos en la técnica para los fines de mejorar la supresión entre el marcador de GC y los diversos componentes del fluido de hidrocarburos marcado.

En cada uno de estos métodos, las etapas de identificación que implican un informe de GC pueden incluir la verificación del valor de la intensidad en uno o más valores predeterminados de los tiempos de elución.

En cada uno de estos métodos, las etapas de análisis espectroscópico pueden incluir la realización de una espectroscopía de fluorescencia, espectroscopía de UV-Vis, espectroscopía Raman, espectroscopía de infrarrojos cercano, técnicas cromatográficas como cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC/MS), GLP

(permeación de gel-líquido) o una combinación de las mismas.

En cada uno de estos métodos, las etapas de identificación que implican un informe espectroscópico pueden incluir la comparación del informe espectroscópico con un espectro de referencia para el marcador espectroscópico.

- 5 Aunque puede ser posible que la ftaleína sea suprimida por personas sin escrúpulos, incluso bajo las condiciones más rigurosas, la pirrolidinona es solamente parcialmente suprimida, proporcionando una prueba absoluta de la presencia del marcador en la muestra de combustible/fluido.
- 10 Sustancialmente, la totalidad de las 1-alquil-pirrolidinonas funcionarán bien en estos métodos, proporcionando múltiples combinaciones de ftaleína y pirrolidinona que permiten una mayor flexibilidad de las composiciones escogidas para un usuario final. Por ejemplo, las pirrolidinonas pueden incluir, pero sin limitación, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-octil-2-pirrolidinona, 1-dodecil-2-pirrolidinona, octildecil-2-pirrolidinona y 1 vinil-2-pirrolidinona, o cualesquier otra pirrolidinona adecuada que incluye, por ejemplo, todas las alquil C₁ a C₁₆ pirrolidinonas.

15 Las composiciones según las realizaciones de la invención pueden comprender desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99% de marcador espectroscópico, más preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% e incluso más preferentemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50%; de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% de pirrolidinona, más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80% e incluso más preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70%; desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 99% de disolvente, más preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% e incluso más preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50%. Está previsto que, en todas las realizaciones de la invención, la composición comprenderá al menos un marcador espectroscópico y una pirrolidinona. El disolvente puede ser de cualquier tipo adecuado, y no está limitado al uso de disolvente nafta.

20 Haciendo referencia a la Fig. 1, la presente descripción proporciona un sistema 10. El sistema puede incluir un sistema 12 de GC y un ordenador 14. El sistema 12 de GC-NPD puede incluir una columna 16 de GC y un detector 18 de GC. El sistema 12 de GC puede incluir una fuente 20 de gas portador.

25 En algunos casos, el sistema de GC puede ser un sistema de GC-NPD. En algunos casos, el sistema 12 de GC puede ser un sistema de GC-MS.

30 35 La columna 16 de GC puede ser una columna de sílice fundida, una columna de polietilenglicol, una columna de cianopropilo, una columna de trifluoropropilo, una columna de polisiloxano sustituido u otra columna conocida por los expertos en las técnicas de cromatografía que sea adecuada para suprimir los marcadores de GC descritos en la presente memoria descriptiva de los fluidos de hidrocarburos. En algunos casos, el detector 18 de GC puede ser un NPD. En algunos casos, el detector 18 de GC puede ser un MS. En algunos casos, el detector 18 de GC 40 puede ser un NPD, incluido un FTD o un AFID, un MS, un HECD, un FID, un ECD, un PID o una combinación de los mismos. El detector de nitrógeno-fósforo puede ser un detector termiónico de llama, un detector de ionización de llama álcali u otros detectores de nitrógeno-fósforo conocidos por los expertos en las técnicas de cromatografía. La fuente 20 de gas portador puede ser una fuente de helio, una fuente de nitrógeno o sus combinaciones.

45 50 45 El ordenador 14 si puede incluir un procesador 22 y una memoria 24. El ordenador puede incluir también diversas pantallas, entradas y similares, como es comprendido por los expertos en las técnicas informáticas. La memoria puede tener instrucciones almacenadas en la misma que, cuando son ejecutadas por el procesador, provocan que el procesador reciba los informes de GC y/o los informes de espectroscopía y ejecute la etapa o las etapas de identificar cualquiera de los métodos descritos en la presente memoria descriptiva.

55 55 La memoria 24 puede tener almacenada en la misma uno o más informes de GC de referencia, correspondientes a marcadores de GC o pirrolidinonas destinados a ser analizados por el sistema 10.

60 El sistema 10 puede incluir además un sistema 26 de espectroscopía. El sistema 26 de espectroscopía puede incluir una fuente 28 de luz y un detector 30 de luz.

65 La memoria 24 puede tener almacenada en la misma uno o más informes espectroscópicos de referencia, correspondientes a los marcadores espectroscópicos destinados a ser analizados por el sistema.

65 65 El sistema 12 de GC y el sistema 26 de espectroscopía opcional pueden tener procesadores y memoria integrados, como es entendido por los expertos en la técnica. La comunicación entre el ordenador y el sistema 12 de GC y el sistema 26 de espectroscopía opcional puede ser alámbrica o inalámbrica usando cualquier protocolo de comunicación conocido por los expertos en las técnicas de comunicación.

65 Ejemplo 1. Ejemplos 1 a 24

En los experimentos 1 a 24, se prepararon formulaciones con tres ftaleínas diferentes, cuatro 1-alquilpirrolidinonas diferentes y dos concentraciones diferentes. La Tabla 1 muestra las formulaciones preparadas. Todas las formulaciones mostraron soluciones estables, definidas por ausencia de separación o precipitación, durante períodos de 1 mes, 3 meses y 6 meses.

5

Tabla 1

Número de experimento (formulación)	Ftaleína	Alquil-pirrolidinona	Pirrolidinona %	Estabilidad		
				1 mes	3 meses	6 meses
1	Cresolftaleína	Metilo	30%	Estable	Estable	Estable
2	Dibutirato de cresolftaleína	Metilo	30%	Estable	Estable	Estable
3	Timolftaleína	Metilo	30%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
4	Cresolftaleína	Octilo	30%	Estable	Estable	Estable
5	Dibutirato de cresolftaleína	Octilo	30%	Estable	Estable	Estable
6	Timolftaleína	Octilo	30%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
7	Cresolftaleína	Dodecilo	30%	Estable	Estable	Estable
8	Dibutirato de cresolftaleína	Dodecilo	30%	Estable	Estable	Estable
9	timolftaleína	Dodecilo	30%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
10	Cresolftaleína	Ciclohexilo	30%	Estable	Estable	Estable
11	Dibutirato de cresolftaleína	Ciclohexilo	30%	Estable	Estable	Estable
12	Timolftaleína	Ciclohexilo	30%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
13	Cresolftaleína	Metilo	60%	Estable	Estable	Estable
14	Dibutirato de cresolftaleína	Metilo	60%	Estable	Estable	Estable
15	Timolftaleína	Metilo	60%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
16	Cresolftaleína	Octilo	60%	Estable	Estable	Estable
17	Dibutirato de cresolftaleína	Octilo	60%	Estable	Estable	Estable
18	Timolftaleína	Octilo	60%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
19	Cresolftaleína	Dodecilo	60%	Estable	Estable	Estable
20	Dibutirato de cresolftaleína	Dodecilo	60%	Estable	Estable	Estable
21	Timolftaleína	Dodecilo	60%	Estable	Estable	Estable
				Estable	Estable	Estable
22	Cresolftaleína	Ciclohexilo	60%	Estable	Estable	Estable
23	Dibutirato de cresolftaleína	Ciclohexilo	60%	Estable	Estable	Estable
24	Timolftaleína	Ciclohexilo	60%	Estable	Estable	Estable

Ejemplo 2. Experimentos 25 a 27

10

Se prepararon curvas de calibración para tres pirrolidinonas. Los experimentos 25, 26 y 27 se realizaron con concentraciones estándar de la pirrolidinona a 1 ppm, 5 ppm y 10 ppm. Se preparó también una solución puntual de 0,5 ppm para la 1-octil-2-pirrolidinona. Se obtuvieron curvas de calibración de líneas rectas. La Tabla 2 proporciona los recuentos por área determinado para los tres experimentos a cada una de las concentraciones medidas y el "R²" o "valor de R al cuadrado" para cada curva de calibración. Los tiempos de retención reproducibles para las tres alquilpirrolidinonas se encontró que eran de 9,1 minutos, 10,0 minutos y 15,1 minutos, respectivamente, para las 1-ciclohexil, 1-octil y 1-dodecil-pirrolidinonas.

15

Tabla 2

20

Número de experimento	Identidad	PPM					Valor de R al cuadrado para la línea recta de mejor ajuste
		0,5	1	5	10		
25	Calibración para 1-octilpirrolidinona	38000	81000	432000	934000		0,9988
26	Calibración para 1-		126571	459429	843727		0,9995

	ciclohexilpirrolidinona					
27	Calibración para 1-dodecilpirrolidinona		109000	223000	393000	0,9976

Las condiciones de GC se describen como sigue (sistema de GC HP 6890 Series System)

Columna: columna de capilaridad, Restek Rx-1ms, 30m x 0,5 µm x 250 µl

- 5 Detector: detector de nitrógeno-fósforo Agilent 6890
- Modo de columna: flujo constante, sin fraccionamiento
- 10 Temperatura inicial: 120º C
- Temperatura de mantenimiento inicial: 0 min
- 15 Temperatura final: 250º C
- 15 Velocidad de subida: 10º C/min
- Tiempo de mantenimiento: 12 min
- 20 Volumen de inyección: 1 µl

Ejemplo 3. Experimentos 28 a 37

25 En los experimentos 28 a 37, se prepararon varias de las formulaciones indicadas en la Tabla 1 a una concentración de 20 ppm en combustible diésel. Los resultados de los experimentos se recogen en la Tabla 3. Se encontraron tiempos de retención esencialmente idénticos para la alquilpirrolidinona. Se obtuvieron concentraciones excelentes para las muestras. Las muestras de 20 ppm preparadas deberían contener 6 ppm de pirrolidinona para las formulaciones con 30% de pirrolidinona en las formulaciones y 12 ppm para las formulaciones que tenían 60% de pirrolidinona.

30 Tabla 3

Número de experimento	Formulación de la Tabla 1	Tiempo de retención para pico principal	Concentración de pirrolidinona
28	4	10,0	6
29	5	10,0	6
30	6	10,0	6
31	7	15,9	6
32	8	15,9	6
33	10	9,2	6
34	12	9,1	6
35	18	10,1	12
36	23	9,1	12
37	24	9,1	12

Ejemplo 4. Experimentos 38 a 53

35 Se realizaron estudios de lavado sobre muestras preparadas en combustible diésel y en gasolina. Para los experimentos 38 a 47, se prepararon las formulaciones descritas en la Tabla 1 a 10 y 20 ppm en gasolina y/o combustible diésel y se sometieron a cromatografía de columna que contenía carbón activado. La técnica usada fue análoga a la usada en lugares del mercado asiático, en los que se conoce que es un problema la supresión de marcadores de combustibles. En estos experimentos, se someten 300 ml de combustible marcado a una columna (rellena (diámetro interno de 11 mm) que contenía 7,5 gramos de carbón activado (Darco® malla 20-40, adquirido de la entidad Aldrich Cat # 242268). Se hizo pasar combustible a través de la columna a aproximadamente 1,4 ml por minuto hasta que se recuperaron aproximadamente 300 ml de combustible de la columna. La solución resultante se sometió a las mismas condiciones de GC anteriormente descritas. La Tabla 4 muestra los resultados de los experimentos 38 a 45 y los resultados de ensayos de GC. Contiene el porcentaje de pirrolidinona restante en el combustible después del tratamiento anteriormente mencionado con carbón. Debe apreciarse que, en ambos casos, la gasolina mostró una retención mejor que el combustible diésel y en ambos casos las soluciones de 20 ppm mostraron una mejor retención que las soluciones de 10 ppm.

50 Los experimentos 48 a 55 se hicieron realizando lavados clásicos cáusticos (4 partes de solución de combustible diésel más 1 parte de NaOH al 5%, agitadas vigorosamente) y ácidos (5 partes de combustible diésel más 1 parte

de ácido clorhídrico al 10%, agitadas vigorosamente) en soluciones de 20 ppm de una diversidad de formulaciones. La Tabla 5 (cáusticos) y 6 (ácidos) muestran la cantidad de pirrolidinona que permanece después del procedimiento de lavado. En la última columna, se muestra también la cantidad de ftaleína detectada en la muestra lavada. En todos los casos, el carbón y el lavado cáustico suprimieron la mayor parte o la totalidad de la ftaleína. Para el lavado de HCl, permaneció sustancialmente la totalidad de la ftaleína, como era esperado. El HCl se conoce que es un método deficiente para separar ftaleínas de combustibles.

5 Tabla 4 - Lavado con carbón

Ejemplo nº	Tipo de combustible	Conc. en ppm	Form. #	Pirrolidinona	% de marcador de GC restante	Ftaleína restante
38	Gasolina	10	5	NOP	52	0
39	Gasolina	20	5	NOP	41	0
40	Diésel	10	5	NOP	33	0
41	Diésel	20	5	NOP	67	0
42	Diésel	20	23	NCP	66	0
43	Diésel	20	20	NDP	79	0
44	Diésel	20	12	NCP	61%	0
45	Diésel	20	6	NOP	57%	0

10 Tabla 5 - lavado cáustico

Ejemplo nº	Tipo de combustible	Conc. en ppm	Form. #	Pirrolidinona	% de marcador de GC restante	Ftaleína restante
46	Diésel	20	20	NDP	85%	52
47	Diésel	20	12	NCP	no agotado	0
48	Diésel	20	6	NOP	no agotado	0
49	Diésel	20	8	NDP	no agotado	53

15 Tabla 6 - Lavado ácido

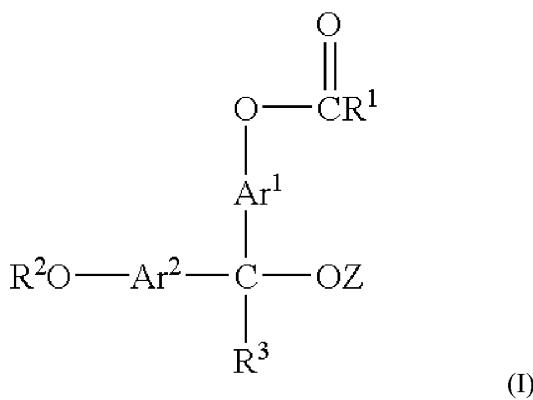
Ejemplo nº	Tipo de combustible	Conc. en ppm	Form. #	Pirrolidinona	% de marcador de GC restante	Ftaleína restante
50	Diésel	20	8	NDP	100%	100
51	Diésel	20	20	NDP	100%	99,5
52	Diésel	20	6	NOP	no agotado	87
53	Diésel	20	12	NCP	no agotado	86

20 Ejemplo 5. Experimento 54

Para verificar la asignación de los tiempos de retención para las tres pirrolidinonas usadas en las formulaciones 1 a 24, se usó GC/MS Quadropole. Usando las mismas condiciones de columna y temperaturas descritas para los ejemplos 25 a 27, los patrones de calibración se sometieron a un detector de MS/GC [detector selectivo de masas HP 5973]. Para la 1-ciclohexilpirrolidinona el ion M⁺ encontró a 167 mu (unidades de masa). Para la 1-octilpirrolidinona, el ion M⁺ se encontró a 197 mu. Para la 1-dodeciltripirrolidinona, el ion M⁺ se encontró a 253 mu. Estos iones M⁺ son lo que se espera, considerando los pesos moleculares de las pirrolidinonas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para identificar fluidos de hidrocarburos marcados que han sido lavados, en el que los fluidos de hidrocarburos marcados no lavados contienen un marcador de cromatografía de gases y un marcador espectroscópico, incluyendo el marcador de cromatografía de gases una pirrolidinona, y comprendiendo el método:
- 5 a) introducir una primera parte de una muestra de fluido de hidrocarburos que se sospecha que ha sido lavado en un sistema de cromatografía de gases, dando lugar así a un informe de cromatografía de gases de la muestra de fluido de hidrocarburos;
- 10 b) analizar espectroscópicamente una segunda parte de la muestra de fluido de hidrocarburos, dando lugar así a un informe espectroscópico de la muestra de fluido de hidrocarburos;
- 15 c) identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gases usando el informe de cromatografía de gases e identificando la presencia o ausencia del marcador espectroscópico usando el informe espectroscópico; y
- 20 d) basándose en la identificación de la etapa c):
- 25 si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están presentes, hay entonces una indicación de que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y sin lavar;
- 30 si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases está presente y se comprueba que el marcador espectroscópico está ausente, entonces hay una indicación de que la muestra de fluido de hidrocarburos está marcada y lavada; y
- 35 si se comprueba que el marcador de cromatografía de gases y el marcador espectroscópico están ausentes, entonces hay una indicación de que el fluido de hidrocarburos está sin marcar.
- 40 2. El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de cromatografía de gases es una cromatografía de gases con un sistema detector de nitrógeno-fósforo (GC-NPD) y la etapa a) es la introducción de la primera parte en el sistema de GC-NPD.
- 45 3. El método de la reivindicación 1, en el que la identificación de la presencia o ausencia de la parte del marcador específico de la etapa c) incluye comparar el informe espectroscópico con un espectro de referencia.
- 50 4. El método de la reivindicación 1, en el que el marcador espectroscópico es:



- 40 en la que Ar^1 y Ar^2 representan cada uno independientemente un grupo fenileno sustituido o sin sustituir o un grupo naftileno sustituido o sin sustituir; R^1 representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ en la que R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo fenilo sustituido o sin sustituir o un grupo naftilo sustituido o sin sustituir y Z representa un átomo de hidrógeno o un grupo de átomos que se combinan con Ar^2 o R^3 para formar un anillo de lactona.
- 45 5. El método de la reivindicación 1, en el que el marcador espectroscópico es un colorante rojo o un colorante amarillo.
- 50 6. El método de la reivindicación 5, en el que el marcador espectroscópico es Solvent Red 164 o Solvent Yellow

124.

7. El método de la reivindicación 1, en el que el marcador espectroscópico es una ftaleína.
- 5 8. El método de la reivindicación 1, en el que la pirrolidinona es una 1-alquil-2-pirrolidinona o una 1-alquenil-2-pirrolidinona.
9. El método de la reivindicación 8, en el que la pirrolidinona es la 1-alquil-2-pirrolidinona.
- 10 10. El método de la reivindicación 9, en el que la 1-alquil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquilo no cíclico que tiene entre 1 y 40 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene entre 4 y 40 átomos.
- 15 11. El método de la reivindicación 10, en el que el grupo alquilo no cíclico tiene entre 3 y 24 átomos de carbono y el grupo cicloalquilo tiene entre 4 y 24 átomos de carbono.
12. El método de la reivindicación 9, en el que la pirrolidinona se selecciona entre el grupo que consiste en 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-octil-2-pirrolidinona, 1-dodecil-2-pirrolidinona y sus combinaciones.
- 20 13. El método de la reivindicación 8, en el que la pirrolidinona es la 1-alquenil-2-pirrolidinona.
14. El método de la reivindicación 13, en el que la 1-alquenil-2-pirrolidinona incluye un grupo alquenilo que tiene entre 2 átomos de carbono y 40 átomos de carbono.
- 25 15. El método de la reivindicación 13, en el que la pirrolidinona es 1-vinil-2-pirrolidinona.

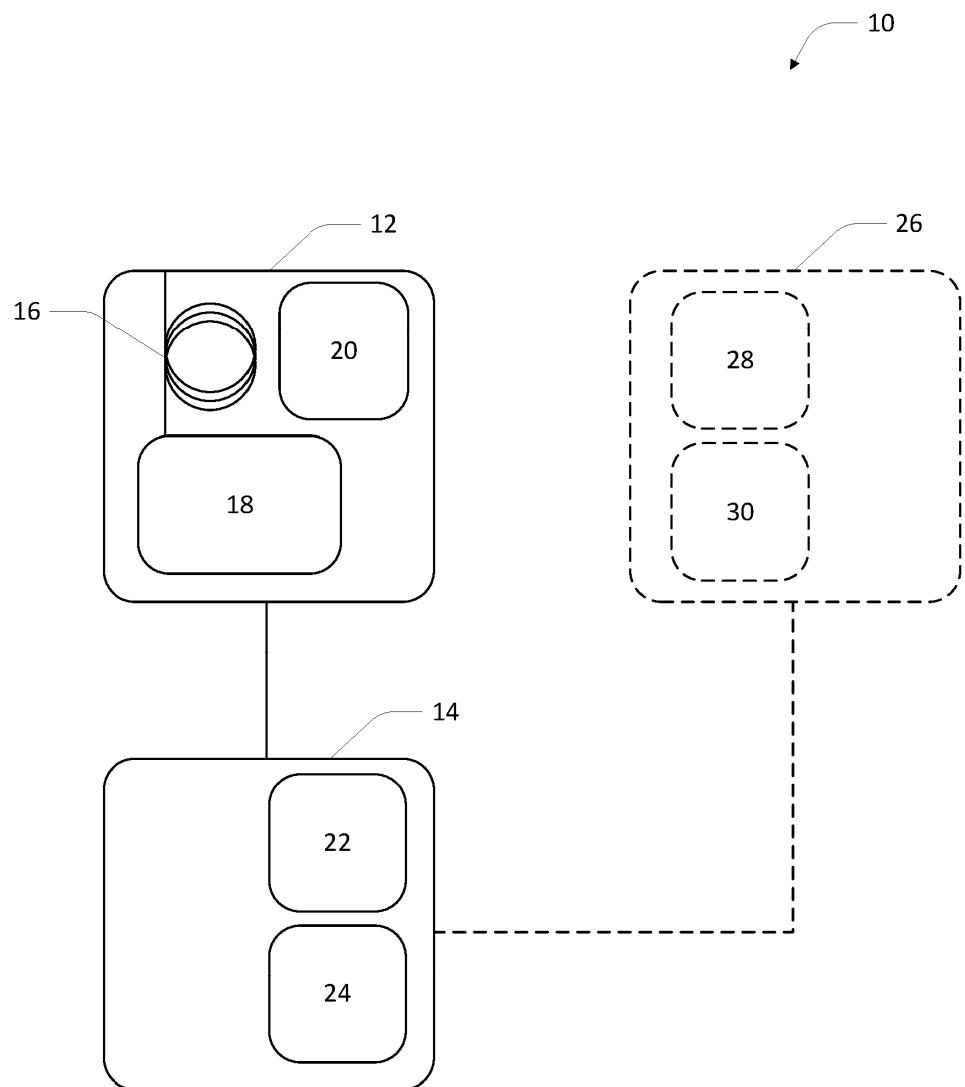


Fig. 1