

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

(21) **PI 1102239-6 A2**

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



(51) Int.Cl.:
C07C 15/16
C07C 43/205
C10L 1/18
C10L 1/16

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

(57) Resumo: COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL ETANOL. Um composto tendo a fórmula (1) em que (1) representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxi.

(30) Prioridade Unionista: 27/05/2010 US 61/348777

(73) Titular(es): Angus Chemical Company

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

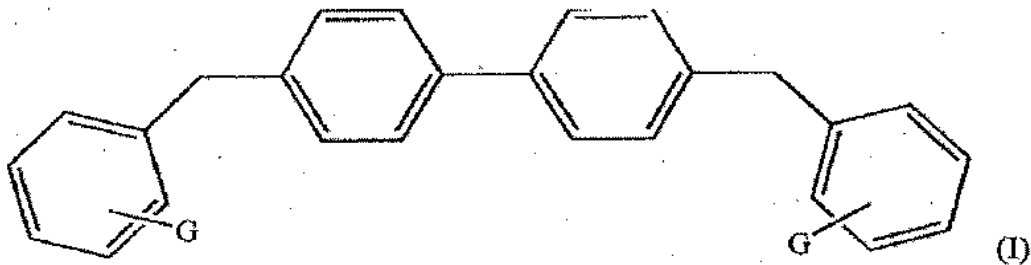
“COMPOSTO, E, MÉTODO PARA MARCAR UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO, COMBUSTÍVEL BIODIESEL OU COMBUSTÍVEL ETANOL”

Esta invenção refere-se aos compostos utilizáveis como marcadores químicos para hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos.

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

Descrição da Invenção

A presente invenção provê um composto tendo a fórmula (I)



em que G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxi.

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

Descrição Detalhada

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

substituído tendo de um a vinte e dois átomos de carbono em um arranjo linear ou ramificado. Preferivelmente, os compostos desta invenção contêm elementos em suas proporções isotópicas de ocorrência natural.

5 G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C_1 - C_{12} alquila e C_1 - C_{12} alcóxi, isto é, cada anel aromático contendo um substituinte "G" na fórmula (I) tem pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C_1 - C_{12} alquila e C_1 - C_{12} alcóxi. Preferivelmente, G representa um a três substituintes em cada anel aromático, que pode ser igual ou diferente, preferivelmente dois ou três
10 substituintes, preferivelmente dois ou três substituintes idênticos. No entanto, os substituintes representados por "G" são iguais nos dos anéis aromáticos substituídos por G, isto é, o composto é simétrico com um plano de simetria entre os anéis benzeno da porção bifenila central. Preferivelmente, G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo
15 de C_1 - C_6 alquila e C_1 - C_6 alcóxi, preferivelmente C_1 - C_4 alquila e C_1 - C_4 alcóxi, preferivelmente C_1 - C_4 alquila, preferivelmente C_1 - C_3 alquila, preferivelmente metila e etila.

No método desta invenção, preferivelmente a quantidade mínima de cada marcador é de pelo menos 0,01 ppm, preferivelmente pelo
20 menos 0,05 ppm, preferivelmente pelo menos 0,1 ppm, preferivelmente pelo menos 0,2 ppm. Preferivelmente, a quantidade máxima de cada marcador é de 50 ppm, preferivelmente 20 ppm, preferivelmente 15 ppm, preferivelmente 10 ppm, preferivelmente 5 ppm, preferivelmente 2 ppm, preferivelmente 1 ppm, preferivelmente 0,5 ppm. Preferivelmente, um composto marcador não é
25 detectável por meios visuais no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol marcados, isto é, não é possível determinar pela observação visual sem auxílio de cor ou outras características que o hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol contêm um composto marcador. Preferivelmente, um composto marcador é

um que não ocorre normalmente no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol ao qual é adicionado, ou como um constituinte do hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol sozinho, ou como um aditivo usado neste hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol.

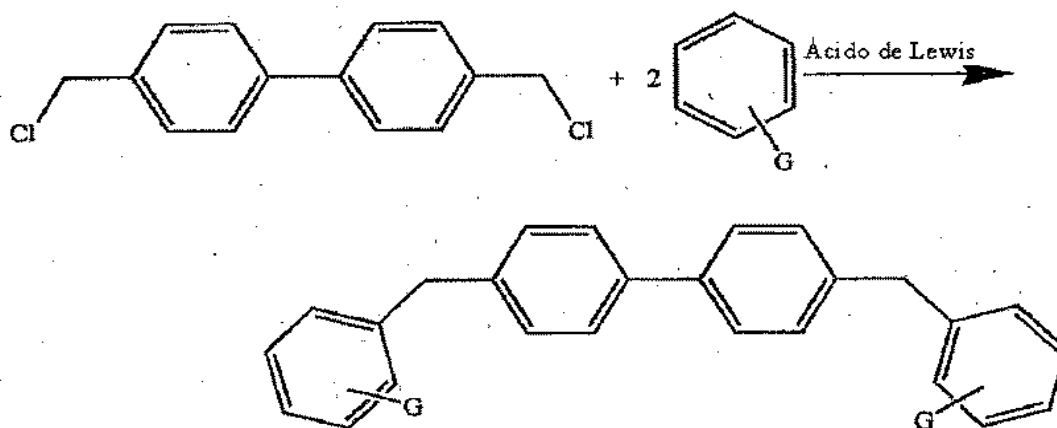
Preferivelmente, os compostos marcadores têm um valor de log P de pelo menos 3, onde P é o coeficiente de divisão 1-octanol/ água. Preferivelmente, os compostos marcadores têm um log P de pelo menos 4, preferivelmente pelo menos 5. Os valores log P que não foram determinados experimentalmente e relatados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

Em uma forma de realização da invenção, os compostos marcadores são detectados por pelo menos parcialmente separando os mesmos dos constituintes do hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol usando uma técnica cromatográfica, por exemplo, cromatografia a gás, cromatografia líquida, cromatografia de camada fina, cromatografia em papel, cromatografia de adsorção, cromatografia de afinidade, eletroforese capilar, troca de íons e cromatografia de exclusão molecular. A cromatografia é seguida por pelo menos um dentre: (i) análise espectral de massa, e (ii) FTIV. Identidades dos compostos marcadores preferivelmente são determinadas por análise espectral de massa. Preferivelmente, análise espectral de massa é usada para detectar os compostos marcadores no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol sem realizar qualquer separação. Alternativamente, os

compostos marcadores podem ser concentrados antes da análise, por exemplo, por destilação de alguns dos componentes mais voláteis de um hidrocarboneto de petróleo ou etanol.

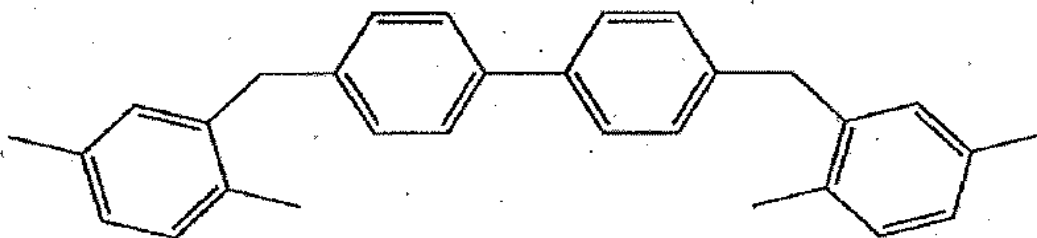
Preferivelmente, mais do que um composto marcador está presente. Uso de compostos marcadores múltiplos facilita a incorporação no hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol de informação codificada que pode ser usada para identificar a origem e outras características do hidrocarboneto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

Os compostos desta invenção podem ser preparados por métodos conhecidos na arte. Por exemplo, benzenos substituídos podem ser alquilados com 4,4'-bisclorometil-1,1'-bifenila de acordo com a seguinte equação



Ácidos de Lewis típicos para a alquilação de benzenos substituídos são apropriados para este processo. Preferivelmente, o benzeno substituído tem substituintes apenas nas posições 1,4 ou 1,3,5, que resulta em apenas um isômero posicional possível no produto da reação de alquilação.

- 5 Por exemplo, se o benzeno substituído é 1,4-dimetilbenzeno, o produto tem a seguinte estrutura em que os grupos metila no produto estão nas posições 2 e 5.



Exemplos

Exemplo 1: Preparação de 4,4'-bis(2,5-dimetilbenzil)-1,1'-bifenila

- 10 Um frasco de 100 mL foi carregado com 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenila (1,0 g) e p-xileno (25 mL). Para a solução límpida agitada em temperatura ambiente foi adicionado tetracloreto de titânio (6 gotas) e a mistura instantaneamente se tornou marrom escuro. Após agitação durante a noite em temperatura ambiente, etanol (2 mL) foi adicionado para matar o catalisador, e a mistura se tornou uma suspensão de cor creme claro.
- 15 A mistura foi transferida para um funil separador e lavada com HCl aquoso

diluído seguido por bicarbonato de sódio aquoso saturado. A camada orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio, e concentrada até secar sob vácuo em um evaporador rotativo. O sólido castanho foi recristalizado de tolueno dando um produto cristalino branco, p.f. = 144,6°C. CG/EM, HRMN, CRMN e IV foram todos consistentes com o produto desejado.

Exemplo 2: Preparação de 4,4'-bis(4-metilbenzil)-1,1'-bifenila

Um frasco de 500 mL foi carregado com 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenila (25,1 g) e tolueno (300 mL). Para a solução límpida agitada em temperatura ambiente foi adicionado tetracloreto de titânio (1 mL) e a mistura instantaneamente se tornou marrom escuro. Após 5 minutos, uma segunda alíquota de 1 mL de catalisador foi adicionada. Após agitação durante a noite em temperatura ambiente, etanol (10 mL) foi adicionado para matar o catalisador, e a mistura se tornou suspensão de cor creme claro. A camada orgânica foi concentrada até secar sob vácuo em um evaporador rotativo. O sólido castanho foi colocado em suspensão em 200 mL de tolueno em ebulição e tratado com MgSO₄. Filtração a vácuo através de papel de filtro de fibra de vidro deu uma solução límpida à qual 200 mL de heptano foram adicionados enquanto quentes. A solução levemente turva foi resfriada em temperatura ambiente, então em um congelador durante a noite para completar a cristalização. Cristais brancos, 17,4 g, p.f. = 161,8°C, foram recuperados. CG/EM, HRMN, CRMN e IV foram todos consistentes com o produto desejado.

Exemplo 3: Marcação de um combustível diesel comercial

4,4'-bis(2,5-Dimetilbenzil)-1,1'-bifenila foi adicionado em um combustível diesel comercial, comprado de um posto de abastecimento local de Marathon, em uma concentração de 0,1 ppm. O combustível marcado foi analisado por CG/EM usando uma coluna Agilent DB-35ms - 15 metros x 0,25 mm ID x 0,25 µm. As amostras foram analisadas usando um programa de temperatura começando a 100°C subindo em rampa a 20°C / min a 280°C

durante uma permanência de 10 minutos, seguido por uma subida em rampa de 20°C/min a 340°C com durante uma permanência de 6 minutos então finalmente uma subida em rampa de 20°C/min a 360°C com uma permanência de 1 minuto. O 4,4'-bis(2,5-dimetilbenzil)-1,1'-bifenila foi prontamente detectado com SIM:390. Análises em réplica (n = 6) demonstraram um desvio padrão relativo (RSD) de menos do que 5%.

Exemplo 4: Estabilidade e capacidade de extração de 4,4'-bis(2,5-dimetilbenzil)-1,1'-bifenila

A estabilidade e a capacidade de extração dos marcadores foi realizada usando soluções de xileno contendo entre 100 - 1000 ppm de marcadores e uma quantidade equivalente de padrão de referência interno de esqualeno usando os seguintes protocolos:

Lavagem de roupa:

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

Agentes para lavagem de roupa:

- 1) 5% ácido sulfúrico
- 2) 98% ácido sulfúrico
- 3) 5% solução de NaOH
- 4) 50% solução de NaOH
- 5) Carvão vegetal ativado (usar 98 partes de soluções de xilenos para 2 partes de carvão vegetal)
- 6) 5% de alvejante

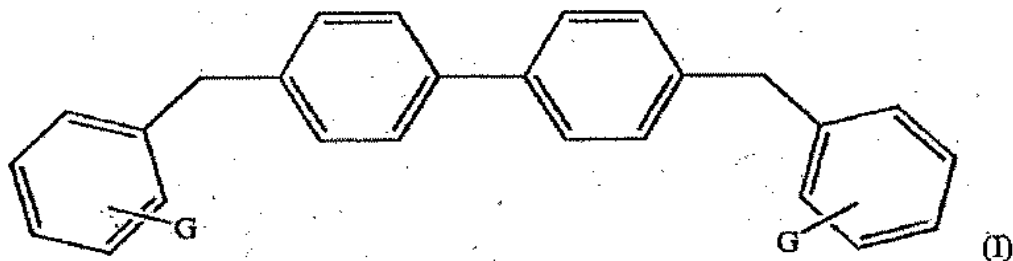
Para testar absorvidade de metal, 100 mL de solução de testes de xileno marcado são tratados com 5 gramas de aparas de metal em temperatura ambiente durante 8 horas. Análise de CG é novamente usada para

determinar qualquer perda de marcador na superfície de metal.

Amostra	Marcador de área	Área de padrão interno	Relação	Marcador	% de mudança
Controle	172357	189770	0,91	100,00	0,00
5% de NaOH	180432	193264	0,93	102,79	-2,79
50% de NaOH	174722	195774	0,89	98,26	-1,74
5% de H ₂ SO ₄	171384	192065	0,89	98,25	-1,75
98% de H ₂ SO ₄	180035	197296	0,91	100,47	0,47
2% de carvão vegetal	NA	NA	NA	94	-6
5% alvejante	NA	NA	NA	35	-65
Metais	NA	NA	NA	104	+4

REIVINDICAÇÕES

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



em que G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxi.

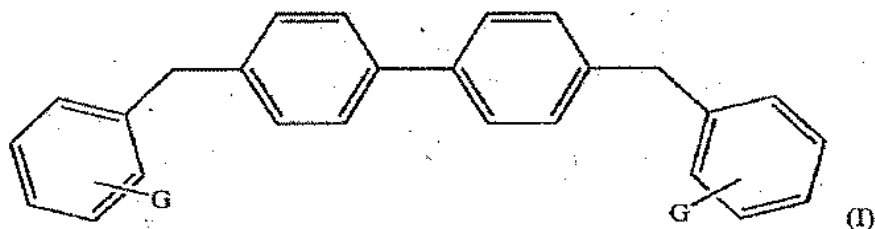
5 2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₆ alquila.

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

4. Composto de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três substituintes selecionados dentre o grupo consistindo de 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 biodiesel ou combustível etanol; caracterizado pelo fato de compreender adicionar ao referido hidrocarbonato de petróleo, combustível biodiesel ou combustível etanol pelo menos um composto tendo a fórmula (I)



em que G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxi.

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

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três substituintes selecionados dentre o grupo consistindo de C₁-C₆ alquila.

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

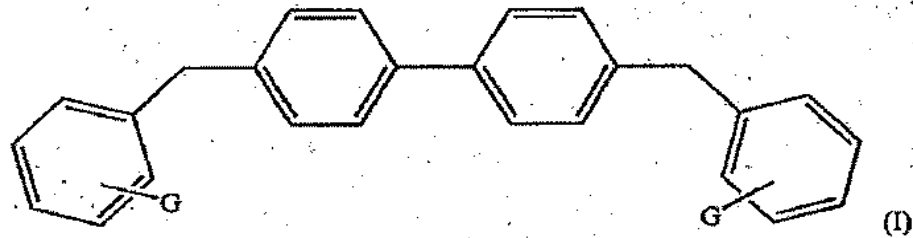
10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que G representa dois ou três grupos metila ou dois ou três grupos etila.

RESUMO

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

5

Um composto tendo a fórmula (I)



em que G representa pelo menos um substituinte selecionado dentre o grupo consistindo de C₁-C₁₂ alquila e C₁-C₁₂ alcóxi.