



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015026096-9 B1



(22) Data do Depósito: 02/05/2014

(45) Data de Concessão: 20/07/2021

(54) Título: MÉTODO PARA CROMATOGRAFIA GASOSA PARA A DETECÇÃO DE UM PRIMEIRO COMPOSTO MARCADOR E UM SEGUNDO COMPOSTO MARCADOR EM UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO OU UM COMBUSTÍVEL LÍQUIDO

(51) Int.Cl.: G01N 30/60; G01N 30/72; G01N 33/28; C10L 1/00.

(30) Prioridade Unionista: 02/05/2013 US 61/818,509.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC; ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): RONDA L. GRAS; JIM C. LUONG; WARREN E. SMITH.

(86) Pedido PCT: PCT US2014036493 de 02/05/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/179647 de 06/11/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/10/2015

(57) Resumo: MÉTODO PARA CROMATOGRAFIA GASOSA PARA A DETECÇÃO DE UM COMPOSTO MARCADOR EM UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO OU UM COMBUSTÍVEL LÍQUIDO Método para cromatografia gasosa para detecção de um composto em um primeiro marcador e um segundo marcador em um combustível em dois canais: (a) uma primeira coluna capilar revestida com uma fase estacionária com polisiloxano e uma segunda coluna capilar revestida com polietileno glicol, e (ii) uma terceira coluna capilar revestida com polimetilfenilsiloxano e uma quarta coluna capilar desativada. As etapas são: (a) introduzir uma amostra de combustível para dentro de uma primeira coluna para produzir um primeiro efluente; (b) introduzir somente uma porção do primeiro efluente em uma segunda coluna para produzir um segundo efluente; (c) permitir que o segundo efluente passe através de um espectrômetro de massa; (d) introduzir uma segunda amostra na terceira coluna para produzir um terceiro efluente; (e) introduzir somente uma porção do terceiro efluente na quarta coluna para produzir um quarto efluente; (f) permitir que o quarto efluente passe através de um espectrômetro de massa.

“MÉTODO PARA CROMATOGRAFIA GASOSA PARA A DETECÇÃO DE UM PRIMEIRO COMPOSTO MARCADOR E UM SEGUNDO COMPOSTO MARCADOR EM UM HIDROCARBONETO DE PETRÓLEO OU UM COMBUSTÍVEL LÍQUIDO”

[001] Esta invenção refere-se a um método analítico útil na detecção de dois compostos marcadores em uma matriz de hidrocarbonetos de líquido complexo.

[002] A marcação de hidrocarbonetos de petróleo e de outros combustíveis e óleos com diferentes tipos de marcadores químicos é bem conhecida na técnica. Uma variedade de compostos tem sido utilizada para este fim, bem como numerosas técnicas para a detecção dos marcadores, por exemplo, espectroscopia de absorção e espectrometria de massa. Por exemplo, a Patente U.S. No. 7.858.373 descreve a uso de uma variedade de compostos orgânicos para uso na marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos. As combinações de marcadores podem ser usadas como sistemas de marcação digitais, com as proporções de quantidades que formam um código de produto marcado. Alguns compostos marcadores para estes produtos são difíceis de detectar, no combustível marcado por separação cromatográfica. O problema abordado pela presente invenção consiste em encontrar um método para a detecção de dois compostos marcadores em uma matriz de hidrocarbonetos de líquido complexo.

DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO

[003] A presente invenção proporciona um método de cromatografia gasosa para a detecção de um primeiro composto marcador e um segundo composto marcador em um hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente; o dito método compreendendo: (a) prover dois canais de análise, (i) e (ii); em que o canal (i) compreende uma primeira coluna capilar, que é uma coluna tubular aberto revestido com uma fase estacionária de polissiloxano e uma segunda coluna capilar, que é uma coluna

tubular aberto revestido com um polietileno-glicol; e canal (ii) compreende uma terceira coluna capilar, que é uma coluna tubular aberto revestido com um polimetilfenilsiloxano tendo pelo menos por uma substituição de fenil de 30 moles e uma quarta coluna capilar, que é uma coluna tubular aberta desativada; e o dito método compreendendo os passos de: (a) determinar os tempos de retenção do primeiro composto marcador na primeira e segunda colunas capilares e o segundo composto marcador na terceira e quarta colunas capilares; (b) introdução de uma primeira amostra de um hidrocarboneto de petróleo ou um derivado biologicamente combustível líquido para dentro do primeiro canal e permitindo que a primeira amostra escoe através da primeira coluna capilar para produzir uma primeira corrente de efluente; (c) introdução de apenas uma porção da primeira corrente de efluente tendo uma faixa de tempo de retenção que inclui o tempo de retenção do primeiro composto marcador na segunda coluna capilar, e permitindo que a dita porção da primeira corrente de efluente escoe através da segunda coluna capilar para produzir uma segunda corrente de efluente; (d) permitir que a segunda corrente de efluente passe através de um espectrômetro de massa; (e) a introdução de uma segunda amostra de um hidrocarboneto de petróleo ou um derivado biologicamente combustível líquido para dentro do segundo canal e permitindo que a amostra flua através da terceira coluna capilar para produzir uma terceira corrente de efluente; (f) introduzir apenas uma porção da terceira corrente de efluente que tem um intervalo de tempo de retenção, que inclui o tempo de retenção do segundo composto marcador para a quarta coluna capilar e permitindo que a dita porção da terceira corrente de efluente a fluir através da quarta coluna capilar para produzir uma quarta corrente de efluente; e (g), permitir que a quarta corrente de efluente passe através de um espectrômetro de massa;

em que o primeiro marcador tem a fórmula $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$, em que o símbolo Ar^1 representa um sistema de anel aromático tendo seis a

vinte átomos de carbono, R¹ representa C₁-C₁₂ alquil ou C₂-C₁₂ alquênil, R² é C₁-C₁₂ alquil ou C₃-C₁₂ alquênil, m é um número inteiro de zero a cinco e n é um número inteiro de um a três; o segundo composto marcador têm três ou quatro anéis de benzeno não fundidos, um total de 20 a 60 átomos de carbono e pelo menos um substituinte alquil ou alcóxi tendo de uma a dezoito átomos de carbono; e em que cada um composto marcador se encontra presente no hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente a um nível de 0,01 ppm a 100 ppm.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[004] As porcentagens são porcentagens em peso (% em peso) e as temperaturas são em graus Celsius, a menos que especificado de outra forma. Pontos de ebulição aqui mencionados são medidos à pressão atmosférica. As concentrações são expressas em partes por milhão ("ppm"), calculado em uma base de peso/peso, ou em uma base de peso/volume (mg/L); preferivelmente, em uma base de peso/volume. O termo "hidrocarboneto de petróleo" refere-se a produtos tendo uma composição predominantemente hidrocarboneto, embora possam conter pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo; hidrocarbonetos de petróleo incluem óleos em bruto, bem como os produtos derivados de processos de refinação de petróleo; eles incluem, por exemplo, petróleo bruto, óleo, fluido hidráulico, fluido de freio, gasolina, óleo diesel, querosene, querosene de aviação e óleo para aquecimento lubrificante. Compostos marcadores da presente invenção podem ser adicionados a um hidrocarboneto de petróleo ou a um combustível líquido derivado biologicamente; Exemplos deste último são o biodiesel, o etanol, o butanol, acetato de terc-butil éter ou misturas dos mesmos. Uma substância é considerada um líquido se está no estado líquido a 20°C. Um biodiesel é um combustível derivado biologicamente contendo uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos, especialmente os metil ésteres. O combustível do biodiesel tipicamente é produzido por transesterificação de óleos vegetais, tanto virgens

quanto reciclados, embora também possam ser usadas gorduras animais. Um combustível de etanol é qualquer combustível contendo etanol, na forma pura, ou misturado com hidrocarbonetos de petróleo, por exemplo, "combustível diesel." Um grupo "alquil" é um grupo hidrocarbíl substituído ou não substituído, saturado, comportando de um a vinte e dois átomos de carbono em cadeia linear, arranjo ramificado ou cíclico. É permitida a substituição em grupos alquil com um ou mais grupos OH ou alcóxi; podem ser permitidos outros grupos quando especificado neste documento. Preferivelmente, os grupos alquil são não substituídos. Preferivelmente, os grupos alquil são de cadeia linear ou ramificada. Um grupo "alquenil" é um grupo alquil com dupla ligação, pelo menos, uma ligação dupla carbono-carbono. Preferivelmente, grupos alquenil têm uma ou duas ligações duplas carbono-carbono, preferivelmente uma. Um grupo "arila" é um substituinte derivado de um composto hidrocarboneto aromático. Um grupo arila tem um total de seis a vinte átomos de anel, a menos que especificado de outra forma, e tem um ou mais anéis, que são separados ou fundidos. Preferivelmente, os compostos marcadores conter elementos que ocorrem naturalmente nas suas proporções isotópicas.

[005] A "coluna capilar" é uma coluna adequada para cromatografia gasosa possuindo um diâmetro interno a partir de 75 para 750 μm , preferivelmente de 100 a 550 μm , preferivelmente a partir de 150 para 400 μm , preferivelmente de 150 para 350 μm e um comprimento de 5 a 100 μm , preferivelmente de 7 a 60 μm . Preferivelmente, quando um espectrómetro de massa é usada como um detector de o diâmetro da coluna não é superior a 400 μm , preferivelmente não maior que 350 μm , preferivelmente não superior a 330 μm . Preferivelmente, as colunas são feitas a partir de capilares revestidos por poli-imida vidro de sílica fundida de metal ou passivada. Uma coluna desativada é uma coluna de vidro que tenha sido tratada para neutralizar os grupos de silanol ativo e remover as impurezas na superfície do vidro,

preferivelmente, por decapagem alcalina (extração) ou deposição de vapor químico. No presente método, as colunas são em um ou mais fornos, do tipo normalmente utilizado em cromatógrafos a gás, e os injetores são da configuração típica. As amostras foram introduzidas nas colunas em um gás veicular inerte. Preferivelmente, a quantidade de amostra injetada no cromatógrafo a gás é de 0,2 a 5 mL, preferivelmente de 0,5 a 3 mL, preferivelmente de 0,8 a 2 mL. Preferivelmente, a amostra é de hidrocarbonetos de petróleo em concentrações elevadas ou combustível líquido derivado biologicamente. Preferivelmente, a injeção é dividida de tal modo que a proporção de injeção para a quantidade total de enviada para a primeira (ou terceira) coluna é de 25:1 a 15:1, preferivelmente cerca de 20: 1. Para o primeiro canal, com colunas 1 e 2, preferivelmente, a temperatura do forno para as colunas, inicialmente, é de 25 a 200°C, preferivelmente de 40 até 150°C, preferivelmente de 50 a 100°C e em seguida aumenta para uma temperatura de 180 até 350°C, preferivelmente de 200 a 325°C, preferivelmente de 200 a 250°C. Para o segundo canal, com colunas 3 e 4, preferivelmente, a temperatura do forno para as colunas inicialmente é de 25 a 200°C, preferivelmente de 40 a 150°C, preferivelmente de 50 a 100°C e, em seguida, aumenta para uma temperatura de 300 a 450°C, preferivelmente de 325 a 425°C, preferivelmente de 350 a 400°C. Preferivelmente, a primeira e segunda colunas estão em um primeiro forno e a terceira e quarta colunas estão em um segundo forno. Preferivelmente, a vazão do gás de transporte (preferivelmente hélio) é de 0,2 a 30 ml/min, preferivelmente de 0,5 a 20 ml/min, preferivelmente de 1 a 10 mL/min. Os peritos na técnica apreciarão que os parâmetros acima mencionados estão interligados e não são críticos individualmente, mas que podem ser ajustados em conjunto para conseguir uma ótima separação dos compostos pretendidos.

[006] A fase estacionária "polissiloxano" é um que se baseia em polidimetilsiloxano. Preferivelmente, a fase estacionária é um polissiloxano

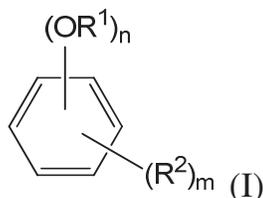
de polidimetilsiloxano não substituído ou substituído com um polidimetilsiloxano grupos fenil, cianopropil ou trifluorometil; preferivelmente fenil ou cianopropil (não superior a 30% em mol de substituição destes grupos de metil, preferivelmente não mais do que 25% molar, preferivelmente não mais do que 20% em moles); ou um polidimetilsiloxano com grupos arila, preferivelmente incorporados grupos fenileno (não mais do que 30% em moles). Preferivelmente, o polietilenoglicol tem um peso molecular médio de 10.000 a 30.000, preferivelmente de 15.000 a 25.000. Um polietileno-glicol especialmente preferido é o Carbowax 20. Preferivelmente, quando um espectrómetro de massa é usado como um detector, a segunda coluna é uma coluna de polietileno glicol. Um "polimetilfenilsiloxano tendo mais do que 30% em moles por substituição de fenil" é um polidimetilsiloxano em que pelo menos 30% em moles dos grupos metil foi substituído com grupos fenil, em preferivelmente pelo menos 40% em moles, em preferivelmente pelo menos 50% em moles.

[007] Os efluentes das segunda e quarta colunas capilares passar através de um espectrômetro de massa. O intervalo de tempo de retenção, em que cada marcador é eluído a partir de cada coluna é determinada previamente por injeção dos próprios marcadores nas mesmas condições utilizadas para os passos subsequentes do método. Outros detectores podem ser utilizados para além do espectrómetro de massa, utilizando divisores de efluentes para desviar mais do que um detector. Outros detectores adequados incluem detectores de ionização de chama (FID), detectores de emissão atômica, detectores de ionização de hélio a alta pulsados, detectores de barreira dielétrica, detectores de condutividade térmica e detectores de hélio de ionização. Numa forma de realização preferida do invento, o efluente do segundo canal é enviado tanto para um espectrómetro de massa e o FID. Nesta forma de realização preferivelmente uma quinta coluna, que é

substancialmente idêntico ao da quarta coluna é utilizado para transportar o efluente a FID, enquanto o efluente da quarta coluna vai para o espectrômetro de massa. Tipicamente, o primeiro marcador de elui a partir da coluna não polar em um tempo de retenção que o colocaria sob os picos devido aos componentes do hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido biologicamente derivado, onde não pode ser detectado, enquanto que o segundo marcador eluiu a um tempo de retenção mais longo do que os da maior parte dos componentes do combustível. Preferivelmente, os intervalos de tempo de retenção são de largura suficiente para assegurar que cada marcador (se estiver presente) se eluir no intervalo alvo, mas suficientemente estreita para evitar o envio de mais do hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente para a segunda coluna. Os tempos de retenção vai variar muito, dependendo das condições, mas pode ser facilmente determinada para cada marcador e um conjunto de condições. Qualquer dispositivo de comutação padrão adequado para utilização em cromatografia em fase gasosa pode ser usado para desviar a porção de qualquer efluente, que não deve ser introduzido na outra coluna. Preferivelmente, uma válvula rotativa ou deslizante pneumaticamente ativada ou de um não contato de comutação da válvula, preferivelmente um interruptor *Deans* é usado. Preferivelmente, a porção de qualquer efluente, que não está a ser enviada para outra coluna capilar é desviada para o lixo. Preferivelmente, as injeções para dentro do primeiro e segundo canais são coordenados de modo que os segundo e quarto correntes de efluentes pode ser enviada para um único espectrômetro de massa sem sobreposição. Preferivelmente, apenas um único espectrômetro de massa é ligado ao primeiro e segundo canais. Preferivelmente, no primeiro canal, a primeira coluna é retro lavada após a porção do primeiro efluente contendo o primeiro marcador foi eluída; isto é realizado tanto pneumática ou com uma válvula rotativa. O material corado sai do sistema através do orifício de divisão.

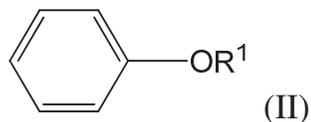
Preferivelmente, no segundo canal, a maior parte do terceiro efluente não é ventilada e transferida para a quarta coluna, preferivelmente pelo menos 60% em peso é ventilada, preferivelmente, pelo menos, 70% em peso, preferivelmente, pelo menos, 80% em peso, preferivelmente pelo menos 85% em peso.

[008] Para o primeiro marcador, preferivelmente, R^1 é linear ou ramificada. Preferivelmente, R^2 é linear ou ramificado. Preferivelmente R^1 representa um grupo C_4 - C_{12} alquil ou C_4 - C_{12} alquenil, preferivelmente C_4 - C_{12} alquil, preferivelmente C_4 - C_{10} alquil. Preferivelmente, R^2 é C_1 - C_6 alquil ou C_3 - C_6 alquenil, preferivelmente C_1 - C_6 alquil, preferivelmente C_1 - C_4 alquil, preferivelmente metil ou etil. Preferivelmente n é um ou dois, preferivelmente um. Preferivelmente m é de zero a dois, preferivelmente zero ou um preferivelmente zero. Preferivelmente Ar^1 representa um sistema de anel de benzeno e o composto da fórmula $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$ é descrito pela fórmula (I)



[009] Preferivelmente, na fórmula (I), R^1 representa um grupo C_4 - C_{12} alquil ou C_4 - C_{12} alquenil, preferivelmente C_4 - C_{12} alquil, preferivelmente C_4 - C_{10} alquil; preferivelmente R^2 é C_1 - C_6 alquil ou C_3 - C_6 alquenil, preferivelmente C_1 - C_6 alquil, preferivelmente C_1 - C_4 alquil, preferivelmente metil ou etil. Preferivelmente, na fórmula (I), m é de zero a dois, preferivelmente zero ou um, preferivelmente zero; preferivelmente n é um ou dois, preferivelmente um. Em uma modalidade preferida, na fórmula (I), n é dois ou três, R^1 é metil, R^2 é metil ou está ausente ($m = 0$) e o símbolo m representa zero ou um; preferivelmente n é dois ou três, R^1 é metil e m é zero.

[0010] Em uma modalidade preferida, o composto da fórmula $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$ é descrito pela fórmula estrutural (II)



em que R^1 representa um grupo C_4-C_{12} alquil ou C_4-C_{12} alquenil, preferivelmente C_4-C_{12} alquil, preferivelmente C_4-C_{10} alquil.

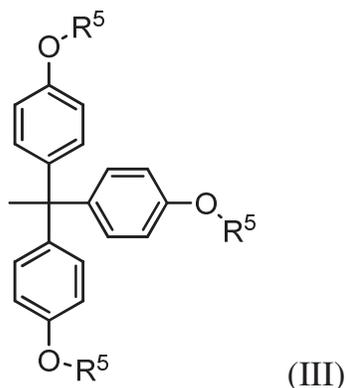
[0011] Em uma modalidade preferida, Ar^1 tem de 10 a 12 átomos de carbono, n é um ou dois, R^1 é metil, R^2 é metil ou está ausente ($m = 0$) e o símbolo m representa zero ou um; preferivelmente Ar^1 é um substituído (substituído apenas por OR^1) bifenil ou naftaleno, n é um ou dois, R^1 é metil e m é zero.

[0012] O segundo composto marcador tem preferivelmente 22 a 55 átomos de carbono, preferivelmente 25 a 50. Preferivelmente, existem pelo menos dois substituintes escolhidos de entre alquil e alcóxi; preferivelmente cada um dos substituintes tem de um a doze átomos de carbono. Preferivelmente, o segundo composto marcador tem a fórmula $(Pri_3C) KAr^2 (R^3) J (OR^4) i$, em que Ph representa um grupo fenil, Ar^2 é um sistema de anel aromático tendo seis a vinte átomos de carbono, R^3 e R^4 são independentemente C_1-C_{18} alquil, C_3-C_{18} alquenil ou C_4-C_{18} heteroalquil, k é um ou dois, j é um inteiro de um a quatro e i é um número inteiro de um a três.

[0013] Ar^2 representa um sistema de anel aromático tendo seis a vinte átomos de carbono e cujos substituintes incluem Ph_3C , R^3 e os grupos de fórmula geral OR^4 , preferivelmente um em que os substituintes são únicos grupos Ph_3C , R^3 e OR^4 . Preferivelmente, Ar^2 representa um sistema de anel aromático C_6-C_{12} hidrocarbíl. Preferivelmente, Ar^2 é benzeno, naftaleno, bifenil, fenil éter, difenilmetano ou um dos sistemas anteriores, substituídos com alquil e/ou grupos alcóxi; preferivelmente benzeno. Preferivelmente, i é um ou dois, preferivelmente um. Preferivelmente, k é um. Preferivelmente, J é um a três, preferivelmente um ou dois. Preferivelmente, R^3 é C_2-C_{12} alquil, C_3-C_{12} alquenil ou C_4-C_{12} heteroalquil; preferivelmente C_2-C_{12} alquil,

preferivelmente C₃-C₈ alquil ou C₄-C₈ heteroalquil, preferivelmente C₂-C₈ alquil, preferivelmente C₃-C₈ alquil, preferivelmente C₃-C₆ alquil, preferivelmente C₂-C₆ alquil, preferivelmente C₂-C₅ alquil, preferivelmente sec-butila, t-butila ou isopropila. Preferivelmente, R³ é saturado. Preferivelmente, R³ é linear ou ramificada.

[0014] Preferivelmente, o segundo marcador tem a fórmula (III)



em que R⁵ é C₁-C₁₂ alquil, C₃-C₁₂ alquênil ou C₇-C₁₂ aralquil. Preferivelmente R é C₁-C₁₀ alquil, C₃-C₁₂ alquênil ou C₇-C₁₂ aralquil; preferivelmente C₂-C₁₀ alquil, C₃-C₁₀ alquênil ou C₇-C₁₂ aralquil; preferivelmente C₂-C₁₀ alquil ou C₃-C₁₀ alquênil; preferivelmente C₂-C₁₀ alquil; preferivelmente C₃-C₁₀ alquil; preferivelmente C₄-C₁₀ alquil; preferivelmente C₄-C₈ alquil. Preferivelmente alquil, alquênil e aralquil substituintes são não substituídos. Preferivelmente, os grupos alquil e alquênil são lineares.

[0015] Preferivelmente, a quantidade do primeiro marcador adicionado ao hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente é maior do que a quantidade do segundo marcador, preferivelmente, pelo menos, dez vezes mais larga, preferivelmente pelo menos 20 vezes, preferivelmente pelo menos 50 vezes. Preferivelmente, a quantidade do segundo marcador não é maior do que 50 ppm, preferivelmente não superior a 20 ppm, preferivelmente não maior que 15 ppm,

preferivelmente não maior que 10 ppm, preferivelmente não maior do que 7 ppm, preferivelmente não maior do que 5 ppm, preferivelmente não superior a 3 ppm; preferivelmente pelo menos 0,02 ppm, preferivelmente pelo menos 0,05 ppm, preferivelmente pelo menos 0,1 ppm. Preferivelmente, a quantidade do primeiro marcador é de pelo menos 0,2 ppm, preferivelmente pelo menos 0,5 ppm, preferivelmente pelo menos 1 ppm, preferivelmente pelo menos 2 ppm, preferivelmente pelo menos 3 ppm, preferivelmente de pelo menos 5 ppm; preferivelmente não superior a 100 ppm, preferivelmente não superior a 70 ppm, preferivelmente não superior a 50 ppm, preferivelmente não superior a 30 ppm. Preferivelmente, um composto marcador não é detectável por meios visuais no hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido marcado biologicamente derivado, ou seja, não é possível determinar, por observação visual sem ajuda de cor ou outras características que contém um composto marcador. Preferivelmente, um composto marcador é uma que não ocorre normalmente no hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido derivado biologicamente ao qual é adicionado, quer como um componente de hidrocarboneto de petróleo ou o líquido combustível em si biologicamente derivado, ou como um aditivo utilizado no mesmo.

[0016] Preferivelmente, os compostos de marcação têm um valor de $\log P$ de pelo menos 3, em que P é o coeficiente de partição água/1-octanol. Preferivelmente, os compostos marcadores têm um $\log P$ de pelo menos 4, preferivelmente pelo menos 5. Os valores de $\log P$ que não foram experimentalmente determinados e comunicados na literatura podem ser estimados utilizando o método descrito em Meylan, WM & Howard, Ph, J. Pharm. SCI., Vol. 84, págs. 83-92 (1995). Preferivelmente, o hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido derivado biologicamente é um hidrocarboneto de petróleo, combustível biodiesel ou etanol combustível; preferivelmente um hidrocarboneto de petróleo ou biodiesel; preferivelmente um hidrocarboneto de petróleo; preferivelmente óleo cru, gasolina, óleo

diesel, querosene, combustível de aviação ou combustível de aquecimento; preferivelmente gasolina ou diesel combustível; combustível preferivelmente diesel.

[0017] Mais do que um primeiro marcador e/ou mais do que um segundo marcador pode estar presente no combustível. O uso de vários compostos marcadores facilita a incorporação em hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido derivado biologicamente de informação codificada que podem ser usadas para identificar a origem e outras características do hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido derivado biologicamente. O código inclui as identidades e quantidades relativas, por exemplo, índices inteiros fixos, dos compostos marcadores. Uma, duas, três ou mais compostos marcadores podem ser utilizados para formar o código. Compostos marcadores de acordo com a presente invenção podem ser combinados com outros tipos de marcadores, por exemplo, marcadores detectados por espectrometria de absorção, incluindo aqueles descritos na Pat. No. 6.811.575; Patente U.S.. App. Bar. No. 2004/0250469 e EP App. Bar. No. 1.479.749. Compostos marcadores são colocados no hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido biologicamente derivada diretamente ou alternativamente, colocado em um pacote de aditivos contendo outros compostos, por exemplo, aditivos antidesgaste, detergentes para lubrificantes para gasolina, etc., e o pacote de aditivos é adicionado ao hidrocarboneto de petróleo ou combustível líquido derivado biologicamente. O uso de mais do que um marcador pode ser útil para evitar a remoção de um marcador por meio de destilação. Preferivelmente, pelo menos, dois marcadores são usados, os quais diferem em ponto de ebulição de pelo menos 50°C, preferivelmente pelo menos 75°C, preferivelmente pelo menos 100°C, preferivelmente pelo menos 125°C.

[0018] Os compostos marcadores podem ser preparados por métodos conhecidos na técnica, por exemplo, permitir que um sal aril-óxido reaja com

um haleto de alquila para formar um alquil aril éter.

EXEMPLOS

Condições analíticas

[0019] Amostras líquidas automatizadas para o canal 1 e 2:

Tamanho injeção: 2 mL de solvente de lavagem 1: 3 x 10 µL.

Solvente de lavagem 2: 3x 10 µL

Amostra rinsagem: 3 x 10 µL

Bomba de amostra: 3x 10 µL

Interstício de ar: 0,2 µL

Canal 1: (Marcador Destilável)

Entrada: Divisão/Sem Divisão no modo de divisão, razão de divisão: 20:1, purga de septo: 3 mL / min de hélio

Temperatura de entrada: 300°C

Coluna 1: 15m x 0,25 mm id x 0,1 µm, fase estacionária: 100% de polidimetilsiloxano (DB-1HT); fluxo: 1 ml /min de hélio

Coluna 2: 23,5 m x 0,25 mm id x 1 µm, fase estacionária: polietilenoglicol 20000 (VF-WAXms); fluxo: 1 ml/min de hélio

Ambas as colunas em modo de fluxo constante

Temperatura do forno: 100C (0,5 min) @10C /min a 270C (10 min)

Canal 2: (marcador não destilável)

Entrada: Divisão/Sem Divisão no modo de divisão, razão de divisão: 20:1, purga de septo: 3 mL/min de hélio

Temperatura de entrada: 300°C

Coluna 3: 15m x 0,25 mm-id x 0.15 µm; fase estacionária: 50% de polidimetilsiloxano com fenil substituído (DB-17HT); fluxo: 1 ml/min de hélio

Coluna 4: 2,7 m x 0,15 mm-id não revestido mas com coluna de sílica fundida desativada conectada a MSD; fluxo: 2 ml/min de hélio

Coluna 5: 2,0m x 0,15 mm-id não revestidos, mas com coluna de sílica fundida desativada, ligado ao FID; fluxo: 2 ml/min com hélio

Todas as colunas em modo de fluxo constante

Temperatura do forno: 100°C (0,5 min) @10C/min a 360°C (10 min)

Condições do detector de ionização chama:

Temperatura do detector: 350°C

Hidrogênio: 30 mL/min

Nitrogênio: 25 mL/min

Ar: 350 mL/min

Condições espectrômetro de massa:

Temperatura da linha de transferência: 300°C

Fonte de temperatura de Íon: 325°C

Temperatura de Polo Quádruplo: 250°C

Modo de funcionamento: Monitoramento Seletivo de Íons (SIM)

Tempo de Residência 200 ms

[0020] O primeiro marcador foi n-butil fenil éter em concentrações de 25 ppb a 5 ppm em combustível diesel comercial (ESSO Canadá). Este elui a partir do primeiro canal após 8,37 minutos, sob condições utilizadas. O segundo marcador em algumas corridas foi 6,6'-((4-tritil-1,2-fenileno)bis(oxi))bis(1-hexan-1-ol) em concentrações de 50 ppb a 10 ppm. Este elui a partir do segundo canal após 20,7 minutos. Em outras execuções, o segundo marcador foi de 10,10'-((4-tritil-1,2-fenileno)bis(oxi))bis(decane-1-ol) em concentrações de 50 ppb a 10 ppm, e este elui a partir do segundo canal após 24,4 minutos.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para cromatografia gasosa para a detecção de um primeiro composto marcador e um segundo composto marcador em um hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente; dito método caracterizado pelo fato de que compreende prover dois canais de análise, (i) e (ii); em que o canal (i) compreende uma primeira coluna capilar, que é uma coluna tubular aberta revestida com uma fase estacionária de polissiloxano e uma segunda coluna capilar, que é uma coluna tubular aberta revestida com um polietilenoglicol; e o canal (ii) compreende uma terceira coluna capilar, que é uma coluna tubular aberta revestida com um polimetilfenilsiloxano tendo pelo menos 30% em moles de substituição por fenila e uma quarta coluna capilar, que é uma coluna tubular aberta desativada; e o dito método compreendendo as etapas de: (a) determinar os tempos de retenção do primeiro composto marcador na primeira e segunda colunas capilares e o segundo composto marcador na terceira e quarta colunas capilares; (b) introduzir uma primeira amostra de um hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente no primeiro canal e permitir que a primeira amostra flua através da primeira coluna capilar para produzir uma primeira corrente de efluente; (c) introduzir apenas uma porção da primeira corrente de efluente tendo uma faixa de tempo de retenção que inclui o tempo de retenção do primeiro composto marcador na segunda coluna capilar e permitir que a dita porção da primeira corrente de efluente escoe através da segunda coluna capilar para produzir uma segunda corrente de efluente; (d) permitir que a segunda corrente de efluente passe através de um espectrômetro de massa; (e) introduzir uma segunda amostra de um hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente no segundo canal e permitir que a amostra flua através da terceira coluna capilar para produzir uma terceira corrente de efluente; (f) introduzir apenas uma porção da terceira corrente de

efluente que tem um intervalo de tempo de retenção que inclui o tempo de retenção do segundo composto marcador na quarta coluna capilar e permitir que a dita porção da terceira corrente de efluente flua através da quarta coluna capilar para produzir uma quarta corrente de efluente; e (g) permitir que a quarta corrente de efluente passe através de um espectrômetro de massa;

em que o primeiro marcador tem a fórmula $Ar^1(R^2)_m(OR^1)_n$, em que o símbolo Ar^1 representa um sistema de anel aromático tendo de seis a vinte átomos de carbono, R^1 representa C_1-C_{12} alquil ou C_2-C_{12} alquênil, R^2 é C_1-C_{12} alquil ou C_3-C_{12} -alquênil, m é um número inteiro de zero a cinco e n é um número inteiro de um a três; o segundo composto marcador têm três ou quatro anéis de benzeno não fundidos, um total de 20 a 60 átomos de carbono e pelo menos um substituinte alquil ou alcóxi tendo de um a dezoito átomos de carbono; e em que cada composto marcador se encontra presente no hidrocarboneto de petróleo ou um combustível líquido derivado biologicamente a um nível de 0,01 ppm a 100 ppm.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Ar^1 é um sistema de anel de benzeno e R é C_4-C_{12} alquil.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que uma porção da primeira corrente de efluente a qual não é introduzida em uma segunda coluna capilar e uma porção da terceira corrente de efluente que não é introduzida em uma quarta coluna capilar são desviadas usando um dispositivo de comutação sem contato.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o segundo composto marcador tem de 25 a 50 átomos de carbono e pelo menos dois substituintes escolhidos do grupo consistindo em alquil e alcóxi; em que cada substituinte tem a partir de um a doze átomos de carbono.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a fase estacionária de polissiloxano é polidimetilsiloxano; o polietilenoglicol tem um peso molecular médio de 15.000 a 25.000; e o

polimetilfenilsiloxano é um polidimetilsiloxano no qual pelo menos 40% em moles dos grupos metil foram substituídos por grupos fenil.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos 70% em peso do terceiro efluente não é ventilado e não é transferido para a quarta coluna.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o segundo composto marcador tem a fórmula $(\text{Ph}_3\text{C})_k\text{Ar}^2(\text{R}^3)_j(\text{OR}^4)_i$, em que Ph representa um grupo fenil, Ar^2 é um sistema de anel aromático tendo de seis a vinte átomos de carbono, R^3 e R^4 são independentemente $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquil, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alquenil ou $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ heteroalquil, k é um, j é um número inteiro de um a quatro e i é um número inteiro de um a três.