

COMPOSICIONES MARCADORAS QUE COMPRENDEN PIRROLIDINONA Y FTALEÍNA

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

- [1] Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con No. de Serie 62/379,005 presentada el 24 de agosto de 2016 y titulada "Composiciones Marcadoras, y Métodos para Fabricar y Usar las Mismas", cuyo contenido completo se incorpora acá por referencia.

DECLARACIÓN RELACIONADA CON INVESTIGACION PATROCINADA FEDERALMENTE

- [2] n/a
- [3] El campo de la invención es composiciones marcadoras para fluidos. Más particularmente, la invención se relaciona con composiciones marcadoras multicapa.
- [4] Un marcador es una sustancia que puede ser usada para etiquetar productos, típicamente productos de petróleo, así como alcoholes y un número de otros fluidos adecuados, para detección posterior. El marcador normalmente se disuelve en un fluido a ser identificado, luego posteriormente es detectado al realizar una prueba física o química en el fluido etiquetado. Por ejemplo, los marcadores algunas veces son usados por autoridades gubernamentales para asegurar que se ha pagado el impuesto adecuado en grados particulares de combustible. Las compañías petroleras también marcan sus productos para ayudar a identificar a quienes han diluido o alterado sus productos. Estas compañías a menudo tienen unos altos costos para asegurar que sus productos de petróleo de marca cumplen ciertas

especificaciones con relación a volatilidad y número de octanos, por ejemplo, así como para suministrar a sus productos con empaques aditivos efectivos que contienen detergentes y otros componentes. Los consumidores confían en los nombres del producto y las designaciones de calidad para asegurar que el producto que está siendo comprado tiene la calidad deseada.

[5] Es posible que personas inescrupulosas aumenten sus ingresos al vender un producto inferior al precio que los consumidores están dispuestos a pagar por un producto designado o de marca de alta calidad. También se pueden obtener mayores ingresos simplemente al diluir el producto de marca con un producto inferior. Vigilar minoristas/distribuidores, por ejemplo, que sustituyen un producto por otro o que mezclan productos de marca con productos inferiores, es difícil en el caso de la gasolina debido a que los productos mezclados mostrarán cualitativamente la presencia de cada componente de los productos de marca. Los ingredientes claves de los productos de marca están generalmente presentes en niveles tan bajos que hacer un análisis cuantitativo para detectar dilución con un producto inferior es muy difícil, consume mucho tiempo y es costoso.

[6] Sistemas marcadores para productos de petróleo, incluyendo, pero no limitados a, combustibles, lubricantes, grasas, etc., han sido sugeridos pero han existido varios inconvenientes los cuales han obstaculizado su efectividad. Varios marcadores actualmente disponibles no pueden ser usados como marcadores forenses, detectados por, pero ni limitados al análisis por Cromatografía de Gas (GC), y marcadores de prueba de campo simple detectados por, pero no limitado a, desarrollo o extracción del marcador. Varios marcadores conocidos son fácilmente removidos del fluido

al cual se adicionan destruyendo la integridad del sistema marcador. Varios marcadores actualmente disponibles no pueden ser fácilmente combinados para detectar el producto marcador con un componente que no puede ser lavado del combustible. Y los métodos actuales de análisis de laboratorio de estos marcadores terminan siendo muy costosos.

[7] En vista de lo anterior, sería deseable suministrar una composición útil como un marcador y que pueda ser detectada no sólo en el campo, sino también en el laboratorio. Sería deseable combinar tecnología de prueba de campo con técnicas existentes de cromatografía para suministrar no sólo resultados de prueba de campo sino también una confirmación de laboratorio de la presencia del marcador, usando técnicas comunes de laboratorio, tales como, pero no limitadas a, análisis por GC. Adicionalmente, el marcador debe ser capaz de lograr lo anterior y permanecer resistente a extracción o remoción indeseada (lavado) por parte de personas inescrupulosas. Adicionalmente, sería deseable suministrar una composición marcadora que pueda ser usada en una amplia variedad de fluidos, incluyendo, pero no limitado a, productos de petróleo, alcoholes, etc. Los productos de petróleo pueden incluir, pero no se limitan a, combustibles, lubricantes, grasas, etc. También sería deseable suministrar métodos de detección económicos que no requieran entrenamiento avanzado del operador.

RESUMEN DE LA INVENCION

[8] En un aspecto, la presente divulgación suministra un método para identificar fluidos de hidrocarburo marcados que han sido lavados, en donde los fluidos de hidrocarburo marcados sin lavar contienen un marcador de cromatografía

de gas y un marcador espectroscópico. El marcador de cromatografía de gas incluye una pirrolidinona. El método incluye: a) introducir una primera porción de una muestra de fluido de hidrocarburo que se sospecha que ha sido lavada en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de gas de la muestra de fluido de hidrocarburo; b) analizar espectroscópicamente una segunda porción de la muestra de fluido de hidrocarburo, resultando de esta forma en un reporte espectroscópico de la muestra de fluido de hidrocarburo; c) identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gas usando el reporte de cromatografía de gas e identificar la presencia o ausencia del marcador espectroscópico usando el reporte espectroscópico; y d) con base en la identificación del paso c): si el marcador de cromatografía de gas y el marcador espectroscópico son identificados como presentes, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburo es marcada y no lavada; si el marcador de cromatografía de gas se identifica como presente y el marcador espectroscópico se identifica como ausente, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburo es marcada y lavada; si el marcador de cromatografía de gas y el marcador espectroscópico se identifican como ausentes, entonces indicar que el fluido de hidrocarburo no es marcado.

- [9] En otro aspecto, la presente divulgación suministra un método para marcar un subconjunto de fluidos de hidrocarburo en circulación dentro de un mercado y detectar la presencia del marcador. El método incluye: a) adicionar un marcador de cromatografía de gas que comprende una pirrolidinona al subconjunto de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado; b) seleccionar una muestra de uno de los fluidos de hidrocarburo en

circulación dentro del mercado; c) introducir por lo menos una porción de la muestra de uno de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de gas de la muestra; y d) identificar la presencia o ausencia de la pirrolidinona en la muestra usando el reporte de cromatografía de gas, identificando de esta forma si la muestra es de dentro o sin el subconjunto de fluidos de hidrocarburo.

[10] En un aspecto adicional, la presente divulgación suministra un método para identificar un fluido de hidrocarburo que contiene un marcador de cromatografía de gas que incluye una pirrolidinona. El método incluye: a) introducir una muestra del fluido de hidrocarburo en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de gas de la muestra; y b) identificar la presencia de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburo usando el reporte de cromatografía de gas.

[11] En otro aspecto, la presente divulgación suministra una composición marcadora. La composición marcadora incluye: un marcador de cromatografía de gas que incluye una pirrolidinona; y un solvente. 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.

[12] En un aspecto adicional, la presente divulgación suministra una composición marcadora. La composición marcadora incluye: un marcador de cromatografía de gas que incluye una pirrolidinona; y un marcador espectroscópico. La pirrolidinona es una 1-alkil-2-pirrolidinona o una 1-alkenil-2-pirrolidinona, la 1-alkil-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-alkenil-2-pirrolidinona incluye un grupo alqueno que tiene entre 2 y 24 átomos de carbono.

[13] En un aspecto adicional, la presente divulgación suministra un fluido de hidrocarburo marcado. El fluido de hidrocarburo marcado incluye un fluido de hidrocarburo y las composiciones marcadoras como se describen acá. La composición marcadora está presente en una cantidad suficiente para suministrar una concentración de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburo marcado de entre 0.1 ppm y 500 ppm, para suministrar una concentración del marcador espectroscópico en el fluido de hidrocarburo marcado de entre 0.1 ppm y 500 ppm, o una combinación de los mismos.

[14] En otro aspecto, la presente divulgación suministra un kit. El kit incluye la composición marcadora como se describe acá y un reporte de cromatografía de gas de referencia para la pirrolidinona de la composición marcadora.

[15] En un aspecto adicional, la presente divulgación suministra un sistema para identificar fluidos de hidrocarburo marcados con un marcador de cromatografía de gas que incluye una pirrolidinona. El sistema incluye una cromatografía de gas con sistema detector de fósforo de nitrógeno (GC-

NPD); y un computador. El computador tiene un procesador y una memoria. La memoria tiene almacenado en ella un reporte de cromatografía de gas de referencia para la pirrolidinona e instrucciones que, cuando se ejecutan por el procesador, hacen que el procesador reciba un reporte de cromatografía de gas del sistema GC-NPD e identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gas con base en una comparación con el reporte de cromatografía de gas de referencia.

[16] Los anteriores y otros aspectos y ventajas de la invención surgirán de la siguiente descripción. En la descripción, se hace referencia a las figuras adjuntas las cuales forman parte de la misma, y en las cuales se muestra a modo de ilustración una modalidad preferida de la invención. Dicha modalidad no representa necesariamente todo el alcance de la invención, y, por lo tanto, se hace referencia a las reivindicaciones acá para interpretar el alcance de la invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

[17] Con el fin de ayudar a entender esta invención, ahora se hará referencia a las figuras adjuntas, en las cuales los numerales de referencia similares se refieren a elementos similares. Las figuras son únicamente ejemplares, y no deben ser interpretadas como limitantes de la invención.

[18] La Figura 1 es un sistema, de acuerdo con varios aspectos de la presente divulgación.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

[19] Antes de describir los presentes materiales y métodos, se entiende que esta divulgación no está limitada a la metodología, protocolos, materiales, y reactivos particulares descritos, ya que estos pueden variar. También se debe entender que la terminología utilizada acá es para el propósito de describir modalidades particulares únicamente, y no pretende limitar el alcance de la presente invención el cual estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

[20] Como se usa acá y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “uno”, y “el” incluyen referencia plural a menos que el contexto claramente indique lo contrario. Así mismo, los términos “un” (o “uno”), “uno o más” y “por lo menos un” pueden ser usados de forma intercambiable acá. También se debe notar que los términos “que comprende”, “que incluye”, y “que tiene” pueden ser usados de forma intercambiable.

[21] Debe ser evidente para el experto en la materia que varias modificaciones adicionales aparte de las descritas, son posibles sin salirse de los conceptos inventivos. En la interpretación de esta divulgación, todos los términos deben ser interpretados en la forma más amplia posible consistente con el contexto. Las variaciones del término “que comprende”, “que incluye”, o “que tiene” se deben interpretar como que se refieren a elementos, componentes, o pasos en una forma no exclusiva, de modo que los elementos, componentes, o pasos referenciados pueden ser combinados con otros elementos, componentes, o pasos que no están referenciados expresamente. Las modalidades referencias como “que comprenden”, “que incluyen”, o “que tienen” ciertos elementos también están contempladas

como “que consisten esencialmente de” y “que consisten de” esos elementos, a menos que el contexto claramente indique lo contrario. Se debe apreciar que los aspectos de la divulgación que se describen con respecto a un sistema son aplicables a los métodos, y viceversa, a menos que el contexto explícitamente indique lo contrario.

[22] Los rangos numéricos divulgados acá son inclusivos de sus extremos. Por ejemplo, un rango numérico de entre 1 y 10 incluye los valores 1 y 10. Cuando una serie de rangos numéricos se divulga para un valor dado, la presente divulgación expresamente contempla rangos que incluyen todas las combinaciones de los límites superior e inferior de esos rangos. Por ejemplo, un rango numérico de entre 1 y 10 o entre 2 y 9 pretende incluir los rangos numéricos entre 1 y 9 y entre 2 y 10.

[23] A menos que se defina lo contrario todos los términos y abreviaciones técnicas y científicas usados acá tienen los mismos significados a lo que es comúnmente entendido por un experto en la materia a la cual pertenece esta invención. Aunque se puede utilizar cualquier método y material similar o equivalente a los descritos acá en la práctica o prueba de la presente invención, los métodos y materiales preferidos son descritos ahora. Todas las publicaciones y patentes específicamente mencionados acá, incluyendo pero no limitados a, 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 se incorporan por referencia para todos los propósitos incluyendo describir y divulgar los químicos, instrumentos, análisis estadístico y metodologías que están reportadas en las publicaciones que pueden ser usadas en conexión con la invención. Todas las referencias citadas en esta descripción se deben

tomar como que indican el nivel del experto en la materia. Nada acá se debe interpretar como una admisión que la invención no pretende anticipar dicha divulgación en virtud de una invención previa.

[24] Como se usa acá, un “grupo alquilo” se refiere a un alcano que carece de un hidrógeno simple e incluye grupos alquilo ramificados y cíclicos de cadena recta. Para claridad, como se usa acá, un grupo alquilo con tres átomos de carbono incluye grupos isopropilo, a menos que el contexto claramente indique lo contrario, y lo mismo es verdad para otros grupos alquilo. De forma similar, un grupo alquilo con seis átomos de carbono incluye grupos ciclohexilo, a menos que el contexto claramente indique lo contrario. Cuando se define el número de átomos de carbono en un grupo alquilo, se consideran todas las ramificaciones. Así, un grupo isopropilo es un grupo alquilo que tiene tres átomos de carbono.

[25] Como se usa acá, un “grupo alquenilo” se refiere a un alqueno que carece de un hidrógeno simple e incluye grupos alquenilo ramificados y cíclicos de cadena recta.

[26] Como se usa acá, “que comprende” es un término inclusive e incluye los componentes o pasos de método definidos y otros componentes o pasos de método no recitados.

[27] Como se usa acá, “que consiste esencialmente de” tendrá la definición usada en trámite de patentes ante la Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos a la fecha de presentación de esta solicitud. Una descripción o reivindicación describa como que consiste esencialmente de ciertos componentes o pasos de método estará limitada en alcance a los componentes o pasos de método recitados y aquellos que no afectan

materialmente las características básicas y novedosas de la invención descrita o reivindicada.

[28] Como se usa acá, “que consiste de” es un término exclusivo e incluye únicamente los componentes o pasos de método recitados, excluyendo otros componentes o pasos de método no recitados.

[29] Como se usa acá, “un grupo cicloalquilo” se refiere a un cicloalcano que carece de un hidrógeno simple e incluye grupos cicloalquilo no sustituidos y grupos cicloalquilo que tienen una o más sustituciones de grupo alquilo. Múltiples anillos pueden estar presentes en un grupo cicloalquilo simple, incluyendo anillos fusionados.

[30] Como se usa acá, un “marcador de cromatografía de gas” se refiere a una entidad química que puede ser detectada mediante un medio de cromatografía de gas, incluyendo pero no limitado a, cromatografía de gas con detector de fósforo de nitrógeno, cromatografía de gas-espectrometría de masa, y otros métodos de cromatografía de gas conocidos para los expertos en la materia.

[31] Como se usa acá, una “cromatografía de gas con marcador detector de fósforo de nitrógeno” se refiere a una entidad química que puede ser detectada por cromatografía de gas con detector de fósforo de nitrógeno.

[32] Como se usa acá, un “grupo alquilo no cíclico” se refiere a un grupo alquilo que no incluye anillos cíclicos.

[33] Como se usa acá, una “no pirrolidinona” se refiere a un compuesto que excluye un grupo pirrolidinona (algunas veces también referido como un grupo pirrolidona).

- [34] Como se usa acá, una “ftaleína” se refiere a un compuesto formado por una reacción de anhídrido ftálico con un fenol.
- [35] Como se usa acá, una “pirrolidinona” se refiere a un compuesto que incluye un grupo pirrolidinona “algunas veces también referido como un grupo pirrolidona).
- [36] Como se usa acá, una composición “no acuosa” se refiere a una composición donde el agua está presente en una cantidad de menos de 1% en peso.
- [37] Como se usa acá, el término “tinte rojo” se refiere a un tinte que tiene una absorción de radiación electromagnética visible máxima de entre 500 nm y 580 nm.
- [38] Como se usa acá, “un “marcador espectroscópico” se refiere a una entidad química que puede ser detectada por medios espectroscópicos, incluyendo pero no limitado a, espectroscopía de fluorescencia, espectroscopía de absorbanza, espectroscopía Raman, espectroscopía cercana a infrarrojo, y otros métodos espectroscópicos conocidos para los expertos en las artes espectroscópicas. Se debe apreciar que aunque un marcador espectroscópico se refiere a una entidad química que puede ser detectada por medios espectroscópicos, la presente divulgación no está limitada a actualmente detectar el marcador espectroscópico por dichos medios. Por ejemplo, un marcador espectroscópico puede ser detectado por medios cromatográficos en formas entendidas por los expertos en la materia en las artes de química analítica.

- [39] Como se usa acá, el término “tinte amarillo” se refiere a un tinte que tiene una absorción de radiación electromagnética visible máxima de entre 400 nm y 475 nm.
- [40] Abreviaciones:
- [41] AFID – Detector de Ionización de Llama Álcali
- [42] ECD – Detector de Captura de Electrón
- [43] FID – Detector de Ionización de Llama
- [44] GC – Cromatografía de Gas
- [45] GC-MS – Cromatografía de Gas-Espectrometría de Masa
- [46] GC-NPD – Cromatografía de Gas con Detector de Fósforo de Nitrógeno
- [47] GLP – Permeación Líquida de Gel
- [48] HECD – Detector de Conductividad Electrolítica de Hall
- [49] LC – Cromatografía Líquida
- [50] LC-MS – Cromatografía Líquida-Espectrometría de Masa
- [51] MS – Espectrometría de masa
- [52] NIR – Cercano a Infrarrojo
- [53] PID – Detector de Fotoionización
- [54] UV-Vis – Ultravioleta-Visible
- [55] Esta divulgación está dirigida a composiciones marcadoras multicapa que resuelven sustancialmente el problema de lavado, o remoción, de marcadores espectroscópicos de solventes orgánicos, incluyendo pero no limitado a, productos de petróleo, lubricantes, y cualquier otros fluido de hidrocarburo, al introducir una composición marcadora multicapa que reduce la capacidad de remover sustancialmente, o lavar, la composición del fluido

marcado fácilmente o en una forma económica. Las composiciones marcadoras multicapa novedosas y no obvias divulgadas acá combinan la capacidad de no sólo realizar pruebas de campo simples para determinar la presencia de la composición en el fluido marcado, sino también permite análisis de laboratorio más sofisticado para detectar la composición en el fluido marcado.

[56] La presente divulgación suministra una composición marcadora para marcar un fluido de hidrocarburo. La composición marcadora puede tomar una variedad de formas, las cuales pueden ser combinadas como es entendido por los expertos en la materia.

[57] En algunos casos, la composición marcadora puede incluir un marcador de cromatografía de gas (GC). En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente del marcador GC. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir del marcador GC.

[58] En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador GC y un solvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente del marcador GC y el solvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir del marcador GC y el solvente. En cada una de estas composiciones, el marcador GC puede estar presente en una cantidad en peso de entre 1% y 99%, entre 25% y 75%, o entre 40% y 60%. En cada una de estas composiciones, el solvente puede estar presente en una cantidad en peso de entre 1% y 99%, entre 25% y 75%, o entre 40% y 60%.

[59] En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador GC y un marcador espectroscópico. En algunos casos, la

composición marcadora puede consistir esencialmente del marcador GC y el marcador espectroscópico. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir del marcador GC y el marcador espectroscópico. En cada una de estas composiciones, el marcador GC puede estar presente en una cantidad en peso de 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 de entre 1% y 99%, entre 25% y 75%, o entre 40% y 60%.

[60] En algunos casos, la composición marcadora puede incluir el marcador GC, el marcador espectroscópico, y el solvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir esencialmente del marcador GC, el marcador espectroscópico, y el solvente. En algunos casos, la composición marcadora puede consistir del marcador GC, el marcador espectroscópico, y el solvente. En cada una de estas composiciones, el marcador GC puede estar presente en una cantidad en peso de 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 de entre 5% y 80%, entre 10% y 50%, o entre 15% y 25%. En cada una de estas composiciones, el solvente puede estar presente en una cantidad en peso de entre 10% y 85%, entre 20% y 70%, o entre 25% y 60%.

[61] Cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede ser no acuosa.

[62] El marcador GC en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede ser una cromatografía de gas con marcador detector de fósforo de nitrógeno (GC-NDP).

[63] El marcador de cromatografía de gas en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede incluir una pirrolidinona. El marcador de cromatografía de gas en cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede consistir esencialmente de una pirrolidinona. El marcador de cromatografía de gas de cualquiera de las composiciones marcadoras anteriormente mencionadas puede consistir de una pirrolidinona.

[64] En algunos casos, la pirrolidinona puede ser cualquier pirrolidinona que es soluble en un fluido de hidrocarburo en niveles de 0.01 ppm a 500 ppm.

[65] En ciertas aplicaciones, 1-alkil-2-pirrolidinonas, donde el grupo alquilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores de cromatografía de gas, incluyendo marcadores GC-NPD.

[66] En ciertas aplicaciones, puede ser beneficioso utilizar pirrolidinonas que tienen un peso molecular más alto y/o que tienen una sustitución de alquilo más larga. En estas aplicaciones, la pirrolidinona puede ser una 1-alkil-2-pirrolidinona, en donde el grupo alquilo es un grupo alquilo que tiene 3 o más átomos de carbono, incluyendo pero no limitado a, 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, un grupo alquilo que tiene entre 8 y 16 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene entre 6 y 12 átomos de carbono.

[67] En ciertas aplicaciones, puede ser beneficioso para la pirrolidinona ser una 1-alkil-2-pirrolidinona, en donde el grupo alquilo es un grupo alquilo que

tiene 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono, 6 átomos de carbono, o 7 átomos de carbono.

[68] En ciertas aplicaciones, puede ser beneficioso para la pirrolidinona ser una 1-alquil-2-pirrolidinona, en donde 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.

[69] En ciertas aplicaciones, 1-cicloalquil-2-pirrolidinonas, donde el grupo cicloalquilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores de cromatografía de gas, incluyendo marcadores GC-NPD.

[70] En ciertas aplicaciones, 1-alquénil-2-pirrolidinonas, donde el grupo alquénilo es de cualquier longitud, pueden ser útiles como marcadores GC, incluyendo marcadores GC-NPD.

[71] En ciertas aplicaciones, puede ser beneficioso utilizar una pirrolidinona seleccionada del grupo que consiste de 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.

[72] En ciertas aplicaciones, puede ser beneficioso utilizar una pirrolidinona seleccionada del grupo que consiste de 1-ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-octadecil-2-pirrolidinona, y 1-vinil-2-pirrolidinona.

[73] En algunos casos, el marcador de cromatografía de gas o el marcador GC-NPD puede ser un compuesto no pirrolidinona, tal como pirolinas,

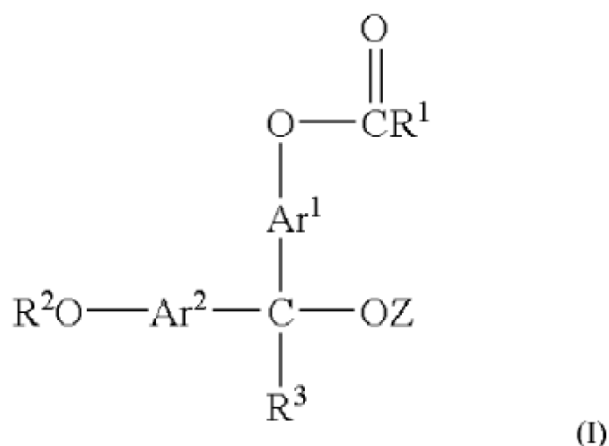
piperidonas, pipirizinas, pirazinas, piridazonas, imidazolidonas, oxazolas, oxazolinas, y oxazolidinas.

[74] El marcador espectroscópico en cualquiera de las composiciones anteriormente mencionadas incluye cualquier marcador espectroscópico que se conoce que tiene una señal espectroscópica reproducible que se distingue de las señales espectroscópicas inherentes relacionadas con el fluido de hidrocarburo que es marcado. Por ejemplo, el marcador espectroscópico puede ser un tinte que tiene un espectro de absorción que se distingue del fluido de hidrocarburo que es marcado. Como otro ejemplo, el marcador espectroscópico puede ser un tinte fluorescente que tiene un espectro de fluorescencia que se distingue del fluido de hidrocarburo que es marcado.

[75] En algunos casos, el marcador espectroscópico puede ser cualquier marcador espectroscópico que es soluble en un fluido de hidrocarburo en niveles de 0.01 ppm a 500 ppm.

[76] En ciertas aplicaciones, el marcador espectroscópico puede ser un tinte rojo o un tinte amarillo. El marcador espectroscópico puede ser derivados de 1-[[4-(fenilazo)fenil]azo]-, ar-heptil ar',ar''-Me o N-etil-N-[2-[1-(2-metilpropoxi)etoxi]etil]-4-fenildiazenilnilina.

[77] En ciertas aplicaciones, el marcador espectroscopio es:



[78] en donde Ar^1 y Ar^2 cada uno independientemente representa un grupo fenileno sustituido o no sustituido o un grupo naftileno sustituido o no sustituido; R^1 representa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 22 átomos de carbono; R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula $C(O)R^4$ donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 22 átomos de carbono; R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo naftilo sustituido o no sustituido; 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.

[79] En ciertas aplicaciones, 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 del grupo que consiste de dibutirato de fluoresceína, cresolftaleína, dibutirato de o-cresolftaleína, y timolftaleína. El marcador espectroscópico se puede seleccionar del grupo que consiste de 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 del grupo que consiste de éster de dibutirato de naftolftaleína, éster de dibutirato de timolftaleína, y éster de dipropanoato de timolftaleína. El marcador espectroscópico se puede

seleccionar del grupo que consiste de éster de dibutirato de sec-butilfenolftaleína y éster de dibutirato de di-sec-butilfenolftaleína.

[80] En algunos casos, el solvente puede ser un solvente polar. En algunos casos, el solvente puede ser un solvente aprótico. En algunos casos, el solvente se puede seleccionar del grupo que consiste de nafta de petróleo (punto de ebullición de 100°F a 250°F); alcoholes, incluyendo metanol, etanol, propanol, butanol, y similares; éteres de glicol, incluyendo éter de feniletil de etilenglicol, éter de dimetil de etilenglicol, éter de dietil de etilenglicol, éter de difenil de etilenglicol, y similares; formamida de dimetilo; sulfóxido de dimetilo; xileno; tolueno; acetona; acetato de etilo; un producto de petróleo, incluyendo gasolina, queroseno, combustible diésel, combustible de avión, y similares; y combinaciones de los mismos.

[81] La presente divulgación también suministra fluidos de hidrocarburo marcados. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburo marcados comprenden un fluido de hidrocarburo y una o más de las composiciones marcadoras descritas en otro lugar acá. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburo marcados consisten esencialmente de un fluido de hidrocarburo y una o más de las composiciones marcadoras descritas en algún lugar acá. En algunos casos, los fluidos de hidrocarburo marcados consisten de un fluido de hidrocarburo y una o más composiciones marcadoras descritas en algún lugar acá.

[82] En cada uno de los fluidos de hidrocarburo marcado, la composición marcadora puede estar presente en una cantidad suficiente para suministrar una concentración de pirrolidinona en el fluido de hidrocarburo marcado de entre 0.1 ppm y 500 ppm, incluyendo pero no limitado a, una concentración

de entre 0.5 ppm y 100 ppm, entre 1 ppm y 50 ppm, o entre 5 ppm y 25 ppm. En algunos casos, donde un marcador espectroscópico está presente, la composición marcadora puede estar presente en una cantidad suficiente para suministrar una concentración de marcador espectroscópico en el fluido de hidrocarburo marcado de entre 0.1 ppm y 500 ppm, incluyendo pero no limitado a, una concentración de entre 0.5 ppm y 100 ppm, entre 1 ppm y 50 ppm, o entre 5 ppm y 25 ppm.

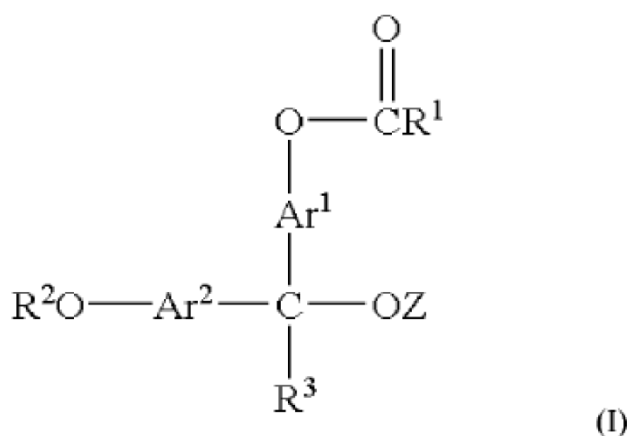
[83] La presente divulgación también suministra kits. Los kits pueden incluir cualquiera de las composiciones marcadoras descritas acá e información relacionada con las propiedades GC y/o las propiedades espectroscópicas de la composición marcadora. La información puede incluir un reporte GC de referencia para la pirrolidinona. En casos donde un marcador espectroscópico está presente, la información puede incluir un reporte espectroscópico de referencia para el marcador espectroscópico.

[84] Los marcadores son usados en productos de petróleo tales como hidrocarburos líquidos, gasolina, combustible diésel, solventes, lubricantes, fluido de frenos, fluido hidráulico, gasohol, queroseno, combustible de avión, aceite calentador, combustibles de búnker, y otros fluidos como un medio para asegurar la integridad del producto y de la marca al suministrar un medio para detectar productos alterados. Los escenarios típicos de adulteración incluyen la sustitución del producto premium con uno de menor calidad o la mezcla del producto premium con uno de grado menor. Otros escenarios incluyen el mal uso de combustibles subsidiados o con menor impuesto.

[85] Se describen ftaleínas que funcionan bien como marcadores para combustibles y lubricantes. Estos marcadores son adicionados a niveles de 0.5 ppm a 50 ppm y permiten pruebas cuantitativas satisfactorias. Los productos que contienen ftaleínas son difíciles de preparar como soluciones concentradas debido a la solubilidad limitada, y son difíciles de disolver en productos de petróleo. Estos problemas son resueltos usando co-solventes fuertes. A modo de ejemplo únicamente, solventes polar-apróticos como 1-octilpirrolidinona, también conocido como n-octilpirrolidinona (NOP), son bien adecuados para esto ya que las ftaleínas son muy solubles en el NOP, y a su vez el NOP es soluble en el producto de petróleo. Los productos comerciales comercializados a los usuarios finales sin formulados como mezclas de la ftaleína actual, NOP, y solvente. La pirrolidinona suministra no sólo solubilidad mejorada a la ftaleína que resulta en una formulación estable de ambos componentes sino también una dispersión mejorada de la ftaleína en el combustible u otro fluido.

[86] Por ejemplo, estas composiciones de ftaleína, por lo tanto, son preparadas como mezclas de NOP, ftaleína, y solvente. Se encontró que las composiciones resultantes de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación exhibieron resultados sorprendentes e inesperados, en comparación con los marcadores espectroscópicos individualmente. Las composiciones novedosas y no obvias divulgadas acá resultan en una composición que no sólo es difícil de lavar, sino que también puede ser probada en el campo y en el laboratorio para determinar si el combustible/fluido ha sido adulterado.

[87] Adicional al uso de marcadores espectroscópicos a base de ftaleína, se pueden usar varios otros tipos de marcadores en modalidades de las composiciones divulgadas. Los marcadores a base de ftaleína (incluyendo marcadores a base de otros químicos) incluyen, pero no se limitan a, dibutirato de fluoresceína, cresolftaleína, dibutirato de ftaleína o-Cresol, timolftaleína, y cualquier otro marcador adecuado. Los marcadores espectroscópicos pueden incluir, pero no se limitan a, éster de dibutirato de naftolftaleína, éster de dibutirato de timolftaleína, éster de dipropanoato 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-butilfenolftaleína y éster de dibutirato de di-sec-butilfenolftaleína. Por ejemplo, el marcador espectroscópico puede estar comprendido del compuesto de acuerdo con la fórmula:



[88] en donde Ar¹ y Ar² cada uno representa independientemente un grupo fenileno sustituido o no sustituido o un grupo naftileno sustituido o no sustituido; R¹ representa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 22 átomos de carbono; R² representa un átomo de hidrógeno o un

grupo de la fórmula $C(O)R^4$ donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 22 átomos de carbono; R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo naftilo sustituido o no sustituido; 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.

[89] Se prevé que varios marcadores espectroscópicos no ftaleína pueden ser usados en las modalidades de las composiciones divulgadas. Adicionalmente, los marcadores espectroscópicos descritos 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 se incorporan acá por referencia para todos los propósitos.

[90] Con el fin de adulterar combustibles y otros fluidos que contienen un marcador espectroscópico, rutinariamente el primer paso es un intento por remover el marcador. Este proceso es conocido comúnmente como lavado. El lavado es logrado usando una variedad de técnicas que incluyen: tratamiento del combustible marcado con ácidos o bases; agentes blanqueadores; y/o filtración a través de materiales tales como arcilla o carbón. La filtración es especialmente común ya que no utiliza químicos dañinos que de otra forma destruirían el desempeño del combustible u otro fluido y/o cambiar las propiedades del combustible u otro fluido. Los marcadores que son fácilmente lavados fallan en proteger el

combustible/fluido, permitiéndole así ser usado en una forma mal intencionada.

[91] Se ha demostrado que las pirrolidinonas no se remueven completamente, incluso por las técnicas más sofisticadas. Así, si se formula un marcador espectroscópico y pirrolidinona de forma cuantitativa para suministrar concentraciones conocidas en el combustible, aditivo de combustible, u otro fluido de acuerdo con una modalidad de esta divulgación, y por lo tanto, el fluido al cual ellos se vana a adicionar, incluso en casos donde personas han removido el componente de ftaleína del marcador, cantidades suficientes, si no toda la pirrolidinona permanece y puede ser detectada usando un método de prueba de GC. Este método GC puede usar un detector de nitrógeno para suministrar la sensibilidad y resolución necesarias para ver concentraciones bajas en ppm del NOP. La detección normal de FID y MS no es suficiente para lograr los resultados necesarios para detectar el NOP de los componentes de combustible/fluido en un procedimiento de prueba eficiente en costos.

[92] Las composiciones de acuerdo con esta divulgación pueden, por lo tanto, ser preparadas para someterse a prueba química cuantitativa con reactivos álcali estándar que suministran el desarrollo y resultados de prueba de extractante para estos marcadores de ftaleína, y adicional se puede realizar una determinación cuantitativa de la pirrolidinona por GC como una conformación forense del marcador en el fluido y como prueba que ha ocurrido lavado.

[93] Esta divulgación suministra un método para identificar un fluido de hidrocarbano que comprende un marcador de cromatografía de gas. El

método incluye: a) introducir una muestra del fluido de hidrocarburo en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de gas de la muestra; y b) identificar la presencia de la pirrolidinona en el fluido de hidrocarburo usando el reporte de cromatografía de gas. En algunos casos, el fluido de hidrocarburo puede además comprender un marcador espectroscópico. En estos casos, el método puede además incluir: c) analizar espectroscópicamente una segunda muestra del fluido de hidrocarburo, resultando de esta forma en un reporte espectroscópico de la segunda muestra; y d) identificar la presencia del marcador espectroscópico en el fluido de hidrocarburo usando el reporte espectroscópico.

[94] Esta divulgación también suministra un método para hacer un subconjunto de fluidos de hidrocarburo en circulación dentro de un mercado y detectar la presencia del marcado. El método incluye: a) adicionar un marcador de cromatografía de gas que comprende una pirrolidinona al subconjunto de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado; b) seleccionar una muestra de uno de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado; c) introducir la muestra de uno de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de la muestra; y d) identificar la presencia o ausencia de la pirrolidinona en la muestra usando el reporte de cromatografía de gas, identificando de esta forma si la muestra es de dentro o sin el subconjunto de fluidos de hidrocarburo. La adición del paso a) puede incluir adicionar el marcador GC en una cantidad necesaria para suministrar la pirrolidinona en

el subconjunto de los fluidos de hidrocarburo en una cantidad de entre 0.1 ppm y 500 ppm, incluyendo pero no limitado a, cualquier otro rango de concentración de marcador GC o pirrolidinona divulgado acá. Este método puede incluir cualquiera de las características descritas anteriormente con respecto al método de identificación de un fluido de hidrocarburo que contiene un marcador de cromatografía de gas. En algunos casos, el método puede además incluir: e) adicionar un marcador espectroscópico al subconjunto de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado; f) analizar espectroscópicamente por lo menos una segunda porción de la muestra de uno de los fluidos de hidrocarburo en circulación dentro del mercado, resultado de esta forma en un reporte espectroscópico de la muestra; y g) identificar la presencia o ausencia del marcador espectroscópico en la muestra usando el reporte espectroscópico, identificando de esta forma si la muestra está dentro o sin el subconjunto de fluidos de hidrocarburo. La adición del paso e) puede incluir adicionar el marcador espectroscópico en una cantidad necesaria para suministrar el marcador espectroscópico en el subconjunto de los fluidos de hidrocarburo en una cantidad de entre 0.1 ppm y 500 ppm, incluyendo pero no limitado a, cualquier otro rango de concentración de marcador espectroscópico divulgado acá.

[95] Esta divulgación también suministra un método para identificar fluidos de hidrocarburo marcados que han sido lavados, en donde los fluidos de hidrocarburo marcados no lavados contienen un marcador de cromatografía de gas y un marcador espectroscópico. El método incluye: a) introducir una primera porción de una muestra de fluido de hidrocarburo que se sospecha

que ha sido lavada en un sistema de cromatografía de gas, resultando de esta forma en un reporte de cromatografía de gas de la muestra de fluido de hidrocarburo; b) analizar espectroscópicamente una segunda porción de la muestra de fluido de hidrocarburo, resultando de esta forma en un reporte espectroscópico de la muestra de fluido de hidrocarburo; c) identificar la presencia o ausencia del marcador de cromatografía de gas usando el reporte de cromatografía de gas e identificar la presencia o ausencia del marcador espectroscópico usando el reporte espectroscópico; y d) con base en la identificación del paso c): si el marcador de cromatografía de gas y el marcador espectroscópico son identificados como presentes, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburo es marcada y sin lavar; si el marcador de cromatografía de gas se identifica como presente y el marcador espectroscópico se identifica como ausente, entonces indicar que la muestra de fluido de hidrocarburo es marcada y lavada; y si el marcador de cromatografía de gas y el marcador espectroscópico se identifican como ausentes, entonces indicar el fluido de hidrocarburo como sin marcar.

[96] En cada uno de estos métodos, el paso de introducción de una muestra o porción de un fluido en un sistema GC puede incluir introducir la muestra o porción de un fluido en un sistema GC-NPD, resultando de esta forma en un reporte GC-NPD. El sistema GC-NPD puede incluir un detector termiónico de llama o un detector de ionización de llama álcali. En estos casos, el reporte GC que resulta del paso 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 en tiempo como

una función de los tiempos de elución de los varios componentes de la muestra o fluido.

[97] En cada uno de estos métodos, en algunos casos, el paso de introducción de una muestra o porción de un fluido en un sistema GC puede incluir introducir la muestra o porción de un fluido en un sistema GC-MS, un sistema GC-NPD con un detector termiónico de llama (FTD) o un detector de ionización de llama álcali (AFID), un sistema detector de conductividad electrolítica GC-Hall (HECD), un sistema detector de ionización de llama GC (FID), un sistema detector de captura de electrón GC (ECD), un sistema detector de fotoionización GC (PID), o una combinación de los mismos.

[98] El paso de introducción de una muestra o porción de un fluido en el sistema GC puede también incluir el uso de una columna de sílice fundida, una columna de polietilenglicol, una columna de ciano propilo, una columna de trifluoropropilo, una columna de polisiloxano sustituido, o similares. El paso de introducción de una muestra o porción de un fluido en el sistema GC puede incluir el uso de un gas portador seleccionado del grupo que consiste de nitrógeno, helio, y combinaciones de los mismos. Otros parámetros operacionales del sistema de cromatografía de gas pueden ser optimizados en formas entendidas por los expertos en la materia para el propósito de mejorar la separación entre el marcador GC y los varios componentes del fluido de hidrocarburo marcado.

[99] En cada uno de estos métodos, los pasos de identificación que involucran un reporte GC pueden incluir monitorear el valor de intensidad en uno o más tiempos de elución predeterminados.

[100] En cada uno de estos métodos, los pasos de analizar espectroscópicamente pueden incluir realizar espectroscopía de fluorescencia, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía Raman, espectroscopía cercana a infrarrojo, técnicas cromatográficas, tales como cromatografía líquida-espectrometría de masa (LC/MS), GLP (permeación de líquido gel), o una combinación de los mismos.

[101] En cada uno de estos métodos, los pasos de identificar que involucran un reporte espectroscópico pueden incluir comparar el reporte espectroscópico a un espectro de referencia para el marcador espectroscópico.

[102] Aunque puede ser posible que la ftaleína pueda ser removida por personas inescrupulosas, incluso bajo las condiciones más rigurosas, la pirrolidinona es removida sólo parcialmente suministrando prueba absoluta de la presencia del marcador en la muestra de combustible/fluido.

[103] Sustancialmente todas las pirrolidinonas 1-alquilo trabajarán bien en estos métodos suministrando múltiples combinaciones de ftaleína y pirrolidinona permitiendo mayor flexibilidad de las composiciones seleccionadas para un usuario final. Por ejemplo, las pirrolidinonas pueden incluir, pero no se limitan a 1-Metil-2-pirrolidinona, 1-Etil-2-pirrolidinona, 1-Ciclohexil-2-pirrolidinona, 1-Octil-2-pirrolidinona, 1-Dodecil-2-pirrolidinona, ocildecil-2-pirrolidinona, y 1-Vinil-2-pirrolidinona, o cualquier otra pirrolidinona adecuada, incluyendo, por ejemplo, todas las pirrolidinonas de alquilo C₁ a C₁₆.

[104] Las composiciones de acuerdo con las modalidades de esta divulgación pueden comprender de aproximadamente 1 a aproximadamente

99% de marcador espectroscópico, más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 60%, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 15 a aproximadamente 50%; aproximadamente 1 a aproximadamente 99% de pirrolidinona, más preferiblemente entre aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 20 a aproximadamente 70%; de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% de solvente, más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 60%, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50%. Se contempla que en algunas modalidades de la divulgación, la composición comprenderá por lo menos un marcador espectroscópico y una pirrolidinona. El solvente puede ser de cualquier tipo adecuado, y no está limitado al uso de solvente nafta.

[105] Con relación a la Figura 1, la presente divulgación suministra un sistema 10. El sistema puede incluir un sistema GC 12 y un computador 14. El sistema GC-NPD 12 puede incluir una columna GC 16 y un detector GC 18. El sistema GC 12 puede incluir una fuente de gas portador 20.

[106] En algunos casos, el sistema GC 12 puede ser un sistema GC-NPD. En algunos casos, el sistema GC 12 puede ser un sistema GC-MS.

[107] La columna GC 16 puede ser una columna de sílice fusionada, una columna de polietilenglicol, una columna de ciano glicol, una columna de trifluoropropilo, una columna de polisiloxano sustituido, u otra columna conocida para los expertos en las artes de cromatografía para ser adecuada para separar los marcadores GC descritos acá de los fluidos de hidrocarburo. En algunos casos, el detector GC 18 puede ser un NPD. En algunos casos el

detector GC 18 puede ser un MS. En algunos casos, el detector GC 18 puede ser un NPD, incluyendo un FTD o un AFID, un MS, un HECD, un FID, un ECD, un PID, o una combinación de éstos. El detector de fósforo de nitrógeno puede ser un detector termiónico de llama, un detector de ionización de llama álcali, o otros detectores de fósforo de nitrógeno conocidos para los expertos en la materia de cromatografía. La fuente de gas portador 20 puede ser una fuente de helio, una fuente de nitrógeno, o una combinación de los mismos.

[108] El computador 14 puede incluir un procesador 22 y una memoria 24. El computador también puede incluir varias salidas, entradas, y similares, como es entendido por un experto en la materia de computación. La memoria puede tener almacenado allí instrucciones que, cuando se ejecutan por el procesador, hacen que el procesador reciba reportes GC y/o reportes de espectroscopía y ejecuten el paso o pasos de identificación de cualquiera de los métodos descritos acá.

[109] La memoria 24 puede tener almacenada en la misma uno o más reportes GC de referencia, que corresponden a marcadores GC o pirrolidinonas destinadas a ser analizadas por el sistema 10.

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

[111] La memoria 24 puede tener almacenado en ella uno o más reportes espectroscópicos de referencia, que corresponden a los marcadores espectroscópicos destinados a ser analizados por el sistema.

[112] El sistema GC 12 y el sistema de espectroscopía opcional 26 pueden tener procesadores incluidos y memorias, como es entendido por los expertos en la materia. La comunicación entre el computador y el sistema GC 12 y el sistema de espectroscopía opcional 26 puede ser cableado o inalámbrico, usando cualquier protocolo de comunicaciones conocido por los expertos en el arte de las comunicaciones.

[113] **Ejemplo 1. Experimentos 1 a 24.**

[114] En los experimentos 1 a 24, se prepararon formulaciones con tres ftaleínas diferentes, 4 1-alkilpirrolidinonas diferentes, y 2 concentraciones diferentes. La Tabla 1 muestra las formulaciones preparadas. Todas las formulaciones mostraron soluciones estables, definidas por ninguna separación o precipitación, por periodos de tiempo de 1 mes, 3 meses, y 6 meses.

Tabla 1

				Estabilidad		
Número de experimento (Formulación)	Ftaleína	Alquil-pirrolidinona	% Pirrolidinona	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

[115] **Ejemplo 2. Experimentos 25 a 27.**

[116] Se prepararon curvas de calibración para tres pirrolidinonas. Los experimentos 25, 26 y 27 fueron realizados con concentraciones estándar de la pirrolidinona a 1 ppm, 5 ppm, y 10 ppm. También se preparó una solución de punto de 0.5 ppm para la 1-octil-2-pirrolidinona. Se obtuvieron curvas de calibración de línea recta. La Tabla 2 da los conteos de área determinados para tres experimentos en cada una de las concentraciones medidas y el “R²” o “valor de R cuadrado” para cada curva de calibración. Los tiempos de retención reproducibles para las tres alquilpirrolidinonas se encontraron en 9.1 minutos, 10.0 minutos, y 15.1 minutos respectivamente para las pirrolidinonas 1-ciclohexilo, 1-octilo, y 1-dodecilo.

Tabla 2

		PPM				
Número de experimento	Identidad	0.5	1	5	10	Valor R cuadrado para mejor ajuste de línea recta
25	Calibración para 1-octilpirrolidinona	38000	81000	432000	934000	0.9988
26	Calibración para 1-ciclohexilpirrolidinona		126571	459429	843727	0.9995
27	Calibración para 1-dodecilpirrolidinona		109000	223000	393000	0.9976

[117] Las condiciones de GC se describen a continuación (Sistema GC HP Serie 6890)

[118] Columna: Columna Capilar, Restek Rxi-1mx, 30m x 0.5 µm x 250 µl

[119] Detector: Detector de Fósforo de Nitrógeno Agilent 6890

[120] Modo de Columna: Flujo Constante, Sin Divisiones

[121] Temperatura Inicial: 120°C

[122] Mantenimiento de temperatura inicial: 0 min

[123] Temperatura Final: 250°C

[124] Tasa de rampa: 10°C/min

[125] Tiempo de espera: 12 min

[126] Volumen de Inyección 1 µl

[127] **Ejemplo 3. Experimentos 28 a 37.**

[128] En los experimentos 28 a 37, varias de las formulaciones como se indican en la Tabla 1, fueron preparadas a una concentración de 20 ppm en combustible diésel. Los resultados de los experimentos se tabulan 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 como se prepararon debe contener 6 ppm de pirrolidinona para esas formulaciones con 30% de pirrolidinona en las formulaciones y 12 ppm para esas formulaciones que tienen 60% de pirrolidinona.

Tabla 3

Número de experimento	Formulación de la Tabla 1	Tiempo de retención de 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

[129] **Ejemplo 4. Experimentos 38 a 53.**

[130] Se realizaron estudios de lavado en muestras preparadas en combustible diésel y en gasolina. Para los experimentos 38 a 47, se prepararon as formulaciones como se describe en la Tabla 1 a 10 ppm y 20 ppm en gasolina y/o combustible diésel y se sometieron a cromatografía de columna que contiene carbón activado. La técnica utilizada fue similar a la usada en Mercados Asiáticos donde la remoción de Marcadores de Combustible se conoce que es un problema. En estos experimentos, 300 ml de combustible marcado se sometió a una columna (empacada, diámetro interno de 11 mm) que contiene 7.5 gramos de carbón activado (Darco®, 20-40 malla, comprado de Aldrich, Cat # 242268). El combustible se pasó a través de la columna a aproximadamente 1.5 ml por minuto hasta que aproximadamente 300 ml del combustible fueron recuperados de la columna. La solución resultante se sometió a las mismas condiciones de GC descritas previamente. La Tabla 4 muestra los resultados de los Experimentos 38 a 45, los resultados de la prueba de GC. Esta contiene el porcentaje de pirrolidinona restante en el combustible después del tratamiento anteriormente mencionado con carbón. Vale la pena notar que en ambos casos, la gasolina mostró mejor retención que el combustible diésel y en

ambos casos las soluciones de 20 ppm mostraron mejor retención que las soluciones de 10 ppm.

[131] Los experimentos 48 a 55 se hicieron al realizar lavados clásicos cáustico (4 partes de solución de combustible diésel más 1 parte de 5% de NaOH, agitado vigorosamente) y ácido (5 partes de combustible diésel más 1 parte de 10% de ácido clorhídrico, agitado vigorosamente) en soluciones de 20 ppm de una variedad de formulaciones. Las Tablas 5 (cáustico) y 6 (ácido) muestran la cantidad de pirrolidinona que permanece después del procedimiento de lavado. En la última columna, también se muestra la cantidad de ftaleína detectada en la muestra lavada. En todos los casos, el Lavado con Carbón y Cáustico removieron bastante o toda la ftaleína. Para el lavado con HCl, esencialmente toda la ftaleína permaneció, como se esperaba. El HCl es conocido por ser un método pobre para remover ftaleínas de combustible.

Tabla 4 – Lavado con carbón

Exp. #	Tipo de combustible	Conc. en ppm	Form. #	Pirrolidinona	% marcador 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

Tabla 5 – Lavado cáustico

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

Tabla 6 – Lavado con ácido

Exp. #	Tipo de combustible	Conc. en ppm	Form. #	Pirrolidinona	% marcador 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 ejecutado	87
53	Diésel	20	12	NCP	No ejecutado	86

[132] **Ejemplo 5. Experimento 54.**

[133] Para verificar la asignación de los tiempos de retención para las tres pirrolidinonas usadas en las formulaciones 1 a 24, se utilizó Quadropole GC/MS. Usando la misma columna y condiciones de temperatura descritas para los experimentos 25 a 27, se sometieron estándares de calibración al detector MS/GC [Detector Selectivo de Masa HP 5973]. Para 1-ciclohexilpirrolidinona se encontró el ion M⁺ a 167 mu (Unidades de Masa). Para 1-octilpirrolidinona se encontró el ion M⁺ a 197 mu. Para la 1-dodecilpirrolidinona, se encontró el ion M⁺ a 253 mu. Estos iones M⁺ son lo que se esperaba debido a los pesos moleculares de las pirrolidinonas.

[134] La presente invención ha sido descrita en términos de una o más modalidades preferidas, y se debe apreciar que varios equivalentes,

alternativas, variaciones, y modificaciones, aparte de las indicadas de forma expresa, son posibles y se encuentran dentro del alcance de la invención.