

MARCAJE DE PRODUCTOS DE HIDROCARBUROS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo técnico del marcaje de productos de hidrocarburo (HP, por sus siglas en inglés) y un método para marcar HP con al menos dos marcadores que contienen al menos un mismo átomo y/o grupo funcional para asegurar la determinación cualitativa así como cuantitativa de la adulteración del producto HP marcado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El marcaje de un producto se describe como el proceso de añadir una etiqueta o un marcador de seguridad, que puede ser una molécula, un átomo o un compuesto químico, a un producto que permita rastrear su origen o evitar su adulteración a lo largo de la cadena de suministro. A lo largo de toda la cadena de suministro de HP, diversos productos tales como petróleo crudo, aceite mineral, aceite combustible, gasolina, gasóleo, etc. pueden someterse a marcajes para permitir la trazabilidad de su origen o para evitar su adulteración con productos de menor calidad o con productos sometidos a impuestos inferiores o nulos. Muchos de estos productos pueden estar expuestos a un proceso de destilación con la intención maliciosa de eliminar marcadores del producto de hidrocarburo marcado y de esta manera eliminar la trazabilidad.

Por ejemplo, en muchos países el diésel está subvencionado para determinados sectores industriales tales como la agricultura o la minería, mientras que se comercializa con un alto nivel de impuestos para el sector automotriz. El resultado es una diferencia de precios muy significativa debido al diferente nivel de impuestos, lo que se convierte en un incentivo para el fraude, es decir, la venta de combustible agrícola como combustible para automóviles. Para detectar este tipo de fraude, los gobiernos marcan el combustible agrícola; si el marcador se detecta en las estaciones de servicio que venden combustible para automóviles, puede demostrarse que el combustible se estaba vendiendo ilegalmente. Los delincuentes usan la destilación para eliminar el marcador y después venden el producto obtenido libre del marcador al precio del combustible de automoción con el consiguiente impacto en los ingresos fiscales.

En otro ejemplo, en países o regiones, el combustible generalmente está fuertemente subsidiado y en algunos centros de distribución locales el precio de venta del HP es significativamente más bajo que el precio del mercado

internacional. Por lo tanto, existe un claro incentivo para comprar combustible local subsidiado y exportarlo ilegalmente para después venderlo a precios internacionales con el beneficio económico, lo que impacta las arcas del país productor. En estos casos, el combustible local se marca y se controla en las
5 fronteras. Se detecta fraude o adulteración si la carga exportada muestra la presencia del marcador. Las redes de contrabando vuelven a usar la destilación como método de blanqueo del producto. Incluso cuando el marcador no se elimina por completo y las autoridades logran detectarlo en un envío sospechoso, la latencia de la concentración debido al proceso de destilación no permite a las
10 autoridades hacer una cuantificación justa de cuánto producto se ha confiscado y, por lo tanto, es imposible aplicar la legislación actual que generalmente impone sanciones y multas en función del daño causado al arcas públicas.

Dado que la mayoría de los productos presentes en la cadena de distribución de hidrocarburos son mezclas complejas de hidrocarburos, todos
15 ellos presentan una curva o un perfil de destilación en un amplio intervalo de temperaturas, lo que hace imposible medirse homogéneamente por un solo marcador. Como resultado, a través de un proceso de destilación el marcador se distribuye de forma no homogénea en las diferentes fracciones, perdiendo completamente la concentración original del marcador y dejando muchas
20 fracciones completamente libres de marcador. O en el peor caso, el marcador se somete a una degradación completa dando como resultado productos de destilación que están completamente libres de marcador. Por lo tanto, la detección cualitativa así como cuantitativa de marcadores en el producto marcado es importante ya que ayuda a prevenir actividades ilícitas para obtener
25 beneficios monetarios.

Croud et. al. (Fuel Processing Technology, 144, (2016), 341-347) desvela un método para marcar diésel con un único marcador que es resistente a la destilación. Por lo tanto, los intentos fraudulentos de separar el diésel del marcador están condenados al fracaso, ya que el marcador puede detectarse
30 mediante CG-EM en todas las fracciones de destilación del diésel marcado. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de no permitir la cuantificación de la adulteración a menos que se requiera un proceso de calibración complejo y que requiera mucho tiempo.

El documento US 9688930 B2 desvela el uso de varios marcadores con
35 diferentes puntos de ebullición para cubrir todo el intervalo del producto de

hidrocarburo marcado. Por consiguiente, se detectan intentos de destilación fraudulentos ya que todas las fracciones de destilación comprenderán al menos uno de los marcadores. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que la cuantificación de la adulteración solo puede realizarse mediante procesos de calibración y validación complejos y que requieren mucho tiempo.

El documento US 10808192 B2 desvela el uso de dos marcadores: uno con un punto de ebullición bajo (A) y otro con un punto de ebullición alto (B). La muestra se marca con una proporción A/B determinada. Se realiza un fraccionamiento mediante destilación del producto de hidrocarburo marcado para determinar la proporción A/B en cada fracción de destilación. Cuando se analiza una muestra desconocida, se mide la concentración de A y B, y la proporción A/B puede calcularse y correlacionarse con las relaciones determinadas anteriormente. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que no puede realizarse ninguna correlación con las proporciones determinadas previamente en caso de que solo se detecte y se mida uno de los marcadores A o B en el producto adulterado.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar método adecuado, conveniente y robusto para marcar un producto de hidrocarburo, que no solo descubra intentos fraudulentos de adulteración, particularmente mediante destilación y/o dilución, sino que también permita una fácil detección de marcadores así como su cuantificación.

SUMARIO DE LA INVENCION

En un primer aspecto la invención se refiere a un método para marcar un producto de hidrocarburo (HP) que comprende las etapas de:

- A. seleccionar un HP para marcar y registrar el perfil de destilación de HP para determinar la temperatura inicial $T(BpL)$ y la temperatura final $T(BpE)$ a la que se produce la destilación;
- B. seleccionar al menos dos marcadores compatibles y destilables (M1, M2) para marcar el HP, comprendiendo dichos marcadores al menos un mismo átomo y/o grupo funcional a analizar mediante una técnica analítica adecuada, en donde M1 y M2 tienen individualmente diferentes puntos de ebullición y/o diferentes perfiles de destilación, en donde uno de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición $T(BpM1)$ que es inferior a $T(BpL)$ o uno de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición que está dentro del intervalo de temperatura de

- destilación de HP [$T(\text{BpL}) < T(\text{BpM1}) < T(\text{BpE})$] y siendo como máximo un 20 % superior a $T(\text{BpL})$, y
- 5 en donde uno de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición $T(\text{BpM2})$ superior a $T(\text{BpE})$ o el otro de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición que está dentro del intervalo de temperatura de destilación de HP [$T(\text{BpL}) < T(\text{BpM2}) < T(\text{BpE})$] y siendo como máximo un 20 % inferior a $T(\text{BpE})$;
- C. selección de un valor C_t de concentración de átomo total, en donde el valor de C_t se selecciona basándose en la técnica analítica y el al menos un
- 10 mismo átomo y/o grupo funcional a analizar mediante dicha técnica analítica, seleccionado en la etapa B);
- D. preparación de soluciones individuales n_1 y n_2 de los marcadores M1 y M2 en el HP, respectivamente, preferentemente en el valor de C_t y determinar antes de la destilación fraccionada la concentración inicial y la masa total
- 15 inicial de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional en n_1 y n_2 mediante la técnica analítica seleccionada en la etapa B);
- E. realizar una destilación fraccionada por separado de las soluciones n_1 y n_2 para obtener fracciones F;
- F. determinar la concentración y la masa total de al menos un mismo átomo
- 20 y/o grupo funcional en cada fracción F mediante la técnica analítica seleccionada en la etapa B);
- G. calcular el porcentaje de la cantidad de masa de átomos (%) con respecto a la masa total inicial de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional determinado en la etapa D) en cada fracción F y determinar el porcentaje
- 25 de cantidad de masa de átomos acumulativo para cada fracción F;
- H. determinar una porción de átomo que se origina a partir de marcadores individuales M1 y M2 en una mezcla de marcadores M_x realizando un análisis de regresión para determinar una relación entre el porcentaje de
- 30 cantidad de masa atómica acumulada para cada fracción F como se determina en la etapa G) para cada una de las soluciones n_1 y n_2 y el perfil de destilación de HP determinado en la etapa A) para al menos parte del intervalo de temperatura de destilación de HP;
- I. calcular una composición M_x de mezcla de marcadores basada en la porción de átomo determinada en la etapa H) para cada marcador M1 y M2,
- 35 la fracción en peso de cada átomo y/o grupo funcional en cada marcador

M1 y M2 y la pureza de los marcadores M1 y M2;

- J. preparar la mezcla de marcadores M_x mezclando las cantidades de marcador determinadas en la etapa I) y añadiéndola al producto de hidrocarburo HP a aproximadamente el valor de C_t .

5 En un segundo aspecto la invención se refiere a un combustible marcado mediante el método descrito en el presente documento.

En otro aspecto la invención se refiere a un método para detectar adulteración en un producto de hidrocarburo (HP) que comprende las etapas de:

- 10 a) tomar muestras de un HP marcado de acuerdo con el método descrito en el presente documento, teniendo dicho HP un valor de C_t predeterminado;
- b) detectar y calcular el valor de C_t en el HP muestreado mediante una técnica analítica adecuada;
- c) evaluar la posible adulteración del HP comparando el valor de C_t determinado en la etapa b) con el valor de C_t predeterminado de la etapa
- 15 a).

En un aspecto final la invención se refiere a un método para detectar adulteración en un producto de hidrocarburo (HP) que comprende las etapas de:

- a) muestrear un primer HP;
- b) detectar y, si está presente, cuantificar un átomo y/o grupo funcional
- 20 mediante una técnica analítica adecuada;
- c) determinar la cantidad de un segundo HP marcado de acuerdo con el método descrito en el presente documento, basado en el átomo y/o grupo funcional cuantificado de la etapa b).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS/LAS FIGURAS

25 Las Fig. 1a-c ilustran las curvas de destilación del ejemplo E1, en particular el perfil de destilación del producto de hidrocarburo puro HP1 (gasolina) (fig. 1a), los perfiles de destilación de las tres soluciones de los tres marcadores E1-M1, E1-M2 o E1-M3, cada uno disuelto en HP1 (fig. 1b) y los perfiles de destilación del producto de hidrocarburo puro HP1 y el perfil de

30 destilación de una mezcla marcadora M_x que incluye fracciones de E1-M1, E1-M2 y E1-M3 en HP1 (fig. 1c) según se calcula mediante análisis de regresión.

Las Fig. 2a-c ilustran las curvas de destilación del ejemplo E2, en particular el perfil de destilación del producto de hidrocarburo puro HP2 (diésel) (fig. 2a), los perfiles de destilación de las cuatro soluciones de los cuatro

35 marcadores E2-M1, E2-M2, E2-M3 o E2-M4, cada uno disuelto en HP2 (fig. 2b)

y los perfiles de destilación del producto de hidrocarburo puro HP2 y el perfil de destilación de una mezcla marcadora M_x que incluye fracciones de E2-M1, E2-M2, E2-M3 y E2-M4 en HP2 (fig. 2c) según se calcula mediante análisis de regresión.

- 5 Las Fig. 3a-c ilustran las curvas de destilación del ejemplo E3, en particular el perfil de destilación del producto de hidrocarburo puro HP3 (queroseno) (fig. 3a), los perfiles de destilación de las tres soluciones de los tres marcadores E3-M1, E3-M2 o E3-M3, cada uno disuelto en HP3 (fig. 3b) y los perfiles de destilación del producto de hidrocarburo puro HP3 y el perfil de
10 destilación de una mezcla marcadora M_x que incluye fracciones de E3-M1, E3-M2 y E3-M3 en HP3 (fig. 3c) según se calcula mediante análisis de regresión.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

- Las siguientes definiciones han de usarse para interpretar el significado
15 de los términos y las expresiones que se analizan en la descripción y se citan en las reivindicaciones.

Como se usa en el presente documento, el artículo "un" o "uno/una" indica tanto uno o una como más de uno o una y no necesariamente limita su sustantivo de referencia al singular.

- 20 Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa que la cantidad o el valor en cuestión puede ser el valor designado o algún otro valor aproximadamente igual. Las expresiones pretenden transmitir que los valores similares dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del valor indicado promueven resultados o efectos equivalentes de acuerdo con la invención.

- 25 Como se usa en el presente documento, la expresión "al menos uno" pretende definir uno o más de uno, por ejemplo, uno o dos o tres.

- Como se usa en el presente documento, la expresión "y/o" significa que pueden estar presentes todos o únicamente uno de los elementos de dicho grupo. Por ejemplo, la expresión "A y/o B" significará "solo A o solo B o tanto A
30 como B". En el caso de "solo A", el término también abarca la posibilidad de que B esté ausente, es decir, "solo A, pero no B".

- La expresión "que comprende" como se usa en el presente documento pretende ser no excluyente y abierta. La expresión "que comprende" también abarca, como una realización particular de la misma, los significados más
35 restrictivos de "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

Cuando la presente descripción se refiere a realizaciones/características "preferidas", las combinaciones de estas realizaciones/características "preferidas" también se considerarán desveladas siempre que esta combinación de realizaciones/características "preferidas" sea técnicamente significativa.

5 "Átomo" significa un elemento (de la tabla periódica) que es detectable de manera cuantitativa mediante una técnica analítica seleccionada.

"Grupo funcional" significa un resto químico detectable de manera cuantitativa mediante una técnica analítica seleccionada. Un grupo funcional contiene al menos dos átomos diferentes.

10 "Marcador" significa un compuesto químico que contiene al menos un átomo y/o grupo funcional.

"Perfil de destilación" es la representación gráfica obtenida al trazar la cantidad en porcentaje de HP destilado a una temperatura específica, como se representa en las figuras.

15 "T(BpL)" es la temperatura de partida a la que se obtienen las primeras gotas del destilado, cuando se realiza la destilación de un HP.

"T(BpL)" es la temperatura final a la que se obtienen las gotas finales del destilado, cuando se realiza la destilación de un HP.

20 "Destilado" es el líquido que resulta de la condensación del vapor producido al calentar un líquido a destilar. Es el producto recuperado por destilación cuando se calienta de T(BpL) a T(BpE).

"M_x" es la mezcla de marcadores obtenida mezclando al menos dos marcadores M1 y M2, en donde las cantidades de los marcadores individuales se determinan basándose en el método descrito en el presente documento.

25 El método descrito en el presente documento está principalmente, pero no exclusivamente, destinado al marcaje de un producto de hidrocarburo (HP). El término HP se refiere a cualquier hidrocarburo líquido, incluyendo pero no limitado a, productos petrolíferos refinados o no refinados tales como petróleo crudo, nafta, gasolina, combustible diésel, combustible de aviación, queroseno, 30 propano, lubricante (por ejemplo, aceite de motor), fluido hidráulico, gas natural. También es posible emplear el método descrito en el presente documento para marcar otros productos destilables.

El método de marcaje descrito en el presente documento comprende las etapas A) – J). En una realización preferida, las etapas deben realizarse una tras 35 otra como se define. Sin embargo, está dentro de la experiencia de una persona

experta reorganizar algunas de las etapas o realizarlas en paralelo sin perder la esencia del método y cuando sea lógico hacerlo. Como un ejemplo, las etapas A) – C) pueden realizarse en otro orden, sin afectar al resultado final.

El método de marcaje descrito en el presente documento implica la etapa A), en donde el HP a marcar se somete a destilación para registrar el perfil de destilación del HP. El perfil de destilación ayuda a determinar, entre otras cosas, las temperaturas $T(BpL)$ y $T(BpE)$ del HP destilado. La destilación puede realizarse mediante cualquier aparato de destilación convencional adecuado para el fin, preferentemente usando la norma ASTM D-86.

La etapa B), que puede realizarse después de la etapa A), comprende seleccionar al menos dos marcadores compatibles y destilables (M1, M2) para marcar el HP, comprendiendo dichos marcadores al menos un mismo átomo o idéntico y/o grupo funcional a analizar mediante una técnica analítica adecuada, en donde M1 y M2 tienen individualmente diferentes puntos de ebullición y/o diferentes perfiles de destilación. En una realización preferida, se seleccionan más de dos marcadores e incluso más preferentemente se seleccionan cuatro marcadores M1 - M4 para marcar el HP. También es posible tener más de cuatro, es decir, "i" marcadores, que contengan al menos un mismo átomo y/o grupo funcional.

Los al menos dos marcadores que contienen al menos el mismo átomo y/o grupo funcional se seleccionan de tal manera que uno de M1 o M2 tenga una temperatura de punto de ebullición $T(BpM1)$ que sea inferior a $T(BpL)$ o uno de M1 o M2 tenga una la temperatura del punto de ebullición estando dentro del intervalo de temperatura de destilación de HP [$T(BpL) < T(BpM1) < T(BpE)$] y siendo como máximo el 20 %, preferentemente el 15 %, superior a $T(BpL)$,

y

en donde uno de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición $T(BpM2)$ superior a $T(BpE)$ o el otro de M1 o M2 tiene una temperatura de punto de ebullición que está dentro del intervalo de temperatura de destilación de HP [$T(BpL) < T(BpM2) < T(BpE)$] y siendo como máximo el 20 %, preferentemente el 15 %, inferior a $T(BpE)$. La selección de al menos dos marcadores de tal manera garantiza que el intervalo de destilación del HP esté cubierto por al menos un marcador que aporta al menos el mismo átomo y/o grupo funcional a analizar y cuantificar.

Los al menos dos marcadores descritos en el presente documento deben

ser compatibles y destilables con el HP que se va a marcar. Compatibilidad significa que se seleccionan marcadores que sean estables, miscibles y compatibles con el HP que se va a marcar. Por ejemplo, los marcadores cumplen determinados requisitos tales como ser respetuosos con el medio ambiente (es decir, no perjudiciales para el aire, el agua, los componentes del suelo, los organismos vivos y similares), no corrosivos, no volátiles, no tóxicos, no reaccionan entre sí ni con el HP. Adicionalmente, los marcadores son capaces de detectarse y de cuantificarse dentro del intervalo de cuantificación del producto de hidrocarburo. Por consiguiente, la naturaleza de los marcadores y la cantidad añadida al producto deben permitir la detección posterior de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional contenido en los marcadores mediante una técnica analítica adecuada. La cantidad de cada marcador añadido se calcula preferentemente para proporcionar la concentración de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional mayor que el límite inferior de cuantificación (LLQ). El LLQ puede ser la concentración a la cual puede garantizarse un determinado nivel mínimo de certeza en la medición de la concentración de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional mediante la técnica analítica seleccionada.

El método de detección o análisis usado podrá seleccionarse de aquellos que tengan la sensibilidad y la selectividad requeridas de acuerdo con el tipo de átomo y/o grupo funcional a detectar y cuantificar. Los métodos ópticos tales como fluorescencia, Espectroscopía Raman (de superficie mejorada), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) o UV pueden usarse en algunos casos. El al menos un átomo y/o grupo funcional puede ser detectable mediante espectrometría de masas o mediante técnica de absorción atómica que emplea análisis elemental. Los métodos adecuados pueden basarse en espectrometría de masas tales como espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) o en espectroscopia de emisión tal como espectroscopia de emisión óptica ICP (ICP-OES). Un método particularmente ventajoso se basa en la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). Otro método preferido es el uso de FT-IR para detectar y cuantificar la cantidad de un grupo funcional.

Los al menos dos marcadores descritos en el presente documento contienen al menos un átomo y/o grupo funcional igual o idéntico que puede analizarse y cuantificarse mediante una técnica analítica adecuada. Por ejemplo, si se seleccionan dos marcadores diferentes, entonces contienen al menos un

mismo átomo G y/o al menos un mismo grupo funcional H. En otra realización, los al menos dos marcadores pueden contener otro átomo y/o grupo funcional común adicional analizable.

De acuerdo con un ejemplo el marcador puede estar basado en un alcano, cuya fórmula es C_nH_{2n+2} , donde $n = 1, 2, 3...$. Al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un elemento que puede detectarse preferentemente mediante un analizador de XRF. El compuesto resultante tiene la fórmula general $C_nH_{2n+2-m}X_m$, donde $n = 1, 2, 3...$ y $m = 1, 2, 3...$. "X" es cualquier elemento que pueda detectarse preferentemente mediante un analizador de fluorescencia de rayos X. Un ejemplo sencillo de este elemento es el litio (Li), un metal alcalino, que forma un enlace covalente con un átomo de carbono. En una realización preferida, el elemento "X" es un halógeno.

En consecuencia, el marcador puede ser un compuesto halogénico, tal como un haluro de alquilo que tiene la fórmula general $C_nH_{2n+2-m}X_m$ donde $n = 1, 2, 3...$, $m = 1, 2, 3...$. "X" es un halógeno tal como flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I). A continuación se muestran los nombres químicos y las fórmulas moleculares de algunos de los ejemplos adecuados del marcador en forma de haluro de alquilo: 1,1,2,2-tetracloroetano ($C_2H_2Cl_4$), 1,1,2-tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$), pentacloroetano (C_2HCl_5), hexacloroetano (C_2Cl_6), 1,2,4-triclorobenceno ($C_6H_3Cl_3$), 1,2,4,5-tetraclorobenceno ($C_6H_2Cl_4$), etilyoduro (C_2H_5I), etilbromuro (C_2H_5Br), dicloro-1,2-dibromoetano ($C_2H_2Cl_2Br_2$), diclorotribromoetano ($C_2HCl_2Br_3$), difluoro-1-cloroetano ($C_2H_3F_2Cl$), difluoro-1,2-dibromoetano ($C_2H_2F_2Br_2$), trifluoro-1,2,2-dibromoetano ($C_2HF_3Br_2$), tribromopropano ($C_3H_7Br_3$), dibromobenceno ($C_6H_4Br_2$), dibromoetano ($C_2H_4Br_2$), n-propilbromuro (C_3H_7Br), parabromofluorobenceno (C_6H_4FBr), butilbromuro (C_4H_9Br) y octilbromuro ($C_8H_{17}Br$), 2-cloropropano (C_3H_7Cl), 1-cloropropano (C_3H_7Cl), clorohexano ($C_6H_{13}Cl$), yodobenceno (C_6H_5I), 1,4-diyodobutano ($C_4H_8I_2$), 1,6-diyodoheptano ($C_6H_{12}I_2$), 1-yodoheptadecano ($C_{16}H_{33}I$).

De acuerdo con otro ejemplo, el marcador puede ser un compuesto organometálico o halogénico en el que al menos un elemento metálico o al menos un halógeno, se une con al menos un átomo de carbono de un alqueno (olefina), que tiene la fórmula general $(C_nH_{2n-m})X_m$ donde $n = 2, 3...$, $m = 1, 2, 3...$. "X" es cualquiera de un metal alcalino o un halógeno. Un ejemplo de dicho compuesto es el bromoetileno que tiene la fórmula molecular C_2H_3Br .

De acuerdo con un ejemplo adicional el marcador puede ser cualquiera

de los compuestos mencionados anteriormente en donde silicio (Si), germanio (Ge) y similares, sustituye un átomo de carbono. Por ejemplo, dietilsilano (es decir, $C_4H_{12}Si$) es un compuesto de este tipo. Se observará que el silicio es detectable mediante un analizador de fluorescencia de rayos X. En consecuencia, no es necesario que aparezcan elementos "X" (es decir, halógenos) en el compuesto, si el silicio, el germanio y similares sirven como el elemento marcador detectable por el analizador de fluorescencia de rayos X. Para los alcanos, la fórmula general del compuesto es $C_{n-m}H_{2n+2}Y_m$, donde $n = 1, 2, 3...$, $m = 1, 2, 3...$, $m < n$ y donde "Y" designa el silicio, el germanio y similares. Para alquenos (olefinas), la fórmula general del compuesto es $(C_{n-m}H_{2n-m})Y_m$, donde $n = 1, 2, 3...$, $m = 1, 2, 3...$ y donde "Y" designa el silicio, el germanio y similares.

Otra clase de marcadores particularmente adecuados son los alcoxisilanos y los alquil alcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (CAS 1185-55-3), dimetoxidimetilsilano (CAS 1112-39-6), metoxitrimetilsilano (CAS 1825-61-2), etoxitrimetilsilano (CAS 1825-62-3), trietoximetilsilano (CAS 2031-67-6), isopropoxitrimetilsilano (CAS 1825-64-5), trietoximetilsilano (CAS 2031-67-6), trimetoxi(octil)silano (CAS 3069-40-7), trimetoxi(octadecil)silano (CAS 3069-42-9), hexadeciltrimetoxisilano (CAS 16415-12-6), trietoxi(octil)silano (CAS 2943-75-1), tetraetil ortosilicato (CAS 78-10-4), dicitropentildimetoxisilano (CAS 126990-35-0), hexametildisiloxano (CAS 107-46-0), (3-aminopropil)trimetoxisilano (CAS 13822-56-5), (3-aminopropil)trietoxisilano (CAS 919-30-2), (N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano (CAS 2530-86-1), (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (CAS 4420-74-0), (3-mercaptopropil)trietoxisilano (CAS 14814-09-6), trietoxi-3-(2-imidazolin-1-il)propilsilano (CAS 58068-97-6) o ciclometiconas, que son un grupo de metil siloxanos que tienen una cadena principal de $[(CH_3)_2SiO]_n$. Los ejemplos no limitantes adecuados incluyen octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, hexametilciclotrisiloxano, tetradecametilcicloheptasiloxano (CAS 107-50-6), hexadecametilciclooctasiloxano (CAS 556-68-3), octadecametilciclonoasiloxano (CAS 556-71-8), eicosametilciclodecasiloano (CAS 18772-36-6), docosametilcicloundecasiloano (CAS 18766-38-6), tetracosametilciclododecasiloano (CAS 18919-94-3), hexacosametilciclotridecasiloano (CAS) o compuestos de silanol tales como

trimetilsilanol (CAS 1066-40-6) o compuestos de la familia de los silazanos tales como pero no limitado a hexametildisilazano (CAS 999-97-3), 1,1,3,3-tetrametildisilazano (CAS 15933-59-2) 1,3-dietil-1,1,3,3-tetrametildisilazano (CAS 17882-94-9), 2,2,4,4,6,6-hexametilciclotrisilazano (CAS 1009-93-4) o
 5 silanos halogenados tales como pero no limitado a clorodimetilsilano (CAS 1066-35-9), diclorometilsilano (CAS 75-54-7), diclorodimetilsilano (CAS 75-78-5), clorometiltrimetilsilano (CAS 2344-80-1), bromotrimetilsilano (CAS 2857-97-8), yodometiltrimetilsilano (CAS 4206-67-1), cloro(clorometil)dimetilsilano (CAS 1719-57-9), tricloro(octadecil)silano (CAS 112-04-9), triclorododecilsilano (CAS
 10 4484-72-4), tricloro(octil)silano (CAS 5283-66-9), tricloro(fenetil)silano (CAS 940-41-0), tricloro(hexil)silano (CAS 928-65-4), metiltriclorosilano (CAS 75-79-6), cloro(3-cloropropil)dimetilsilano (CAS 10605-40-0), (3-cloropropil)trimetoxisilano (CAS 2530-87-2), (3-bromopropil)trimetoxisilano (CAS 51826-90-5), (3-yodopropil)trimetoxisilano (CAS 14867-28-8), trimetilsilil trifluorometanosulfonato
 15 (CAS 27607-77-8).

Si se selecciona como técnica analítica la espectroscopia infrarroja (FT) o la espectroscopia de Raman (mejorada en superficie), pueden usarse grupos funcionales detectables y cuantificables adecuados como parte del método descrito en el presente documento. Algunos ejemplos son cetonas y mezclas de
 20 las mismas tales como pero no limitado a octanona (CAS 106-68-3), 2-nonanona (CAS 821-55-6), 2-decanona (CAS 693-54-9), 3-hexadecanona (CAS 18787-64-9), 5-octadecanona (CAS 18276-99-8) o hidracinas y mezclas de las mismas tales como pero no limitado a 1,2-dimetilhidrazina (CAS 540-73-8), 1,2-dietilhidrazina (CAS 1615-80-1), 1,2-dipropilhidrazina (CAS 1615-83-4), 1,2-
 25 bis(1-metiletil)hidrazina (CAS 3711-34-0), 1,2-dibutilhidrazina (CAS 1744-71-4), N,N-dimetilhidrazina (CAS 57-14-7), 1-aminopiperidina (CAS 2213-43-6), 1-amino-4-metilpiperazina (CAS 6928-85-4) o nitrocompuestos y mezclas de los mismos tales como pero no limitado a 1-nitroetano (CAS 79-24-3), 1-nitropropano (CAS 108-03-2), 1-nitrobutano (CAS 627-05-4), nitrobenceno (CAS
 30 98-95-3) o ésteres cíclicos y mezclas de los mismos tales como pero no limitado a δ -undecalactona (CAS 710-04-3), γ -undecalactona (CAS 104-67-6), δ -dodecalactona (CAS 713-95-1), δ -tridecalactona (CAS 7370-92-5), δ -tetradecalactona (CAS 2721-22-4) o éteres y mezclas de los mismos tales como pero no limitado a dimetoximetano (CAS), éter dietílico (CAS 60-29-7), éter
 35 diisopropílico (CAS 108-20-3), éter di-*terc*-butílico (CAS 6163-66-2), éter

dibutílico (CAS 142-96-1), éter dihexílico (CAS 112-58-3), éter *terc*-butil metílico (CAS 1634-04-4), 1-metoxihexano (CAS 4747-07-3), dietil acetal formaldehído (CAS 462-95-3).

La etapa C) comprende la selección de un valor de C_t de concentración
5 de átomos total, en donde el valor de C_t se selecciona basándose en la técnica analítica y el al menos un mismo átomo y/o grupo funcional a analizar mediante dicha técnica analítica, seleccionado en la etapa B). El valor de C_t puede variar de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 2000 ppm, preferentemente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm. La selección del
10 valor de C_t debe hacerse de tal manera que pueda lograrse una cuantificación fiable de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional mediante la técnica analítica seleccionada.

Para determinar el perfil de destilación individual para al menos dos marcadores M1 y M2, la etapa D) comprende preparar soluciones individuales
15 n_1 y n_2 , respectivamente, en el HP que se va a marcar. La concentración de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional puede seleccionarse libremente, sin embargo se prefiere estar cerca del valor de C_t en sí mismo y puede incluso ser menor que el valor de C_t . En una realización preferida, la concentración de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional se selecciona para que sea
20 equivalente al valor de C_t . Antes de realizar la destilación fraccionada de las soluciones n_1 y n_2 individualmente, la concentración inicial y la masa inicial de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional se determinan mediante la técnica analítica seleccionada en la etapa B).

La etapa E) implica realizar por separado la destilación fraccionada de las
25 soluciones n_1 y n_2 para obtener las fracciones F1-X y F2-X, respectivamente. Como un ejemplo, si se recogen 10 fracciones para la solución n_1 , estas se indican como F1-1 a F1-10. La destilación puede realizarse mediante cualquier aparato de destilación convencional adecuado para el fin, preferentemente usando la normativa ASTM D-86.

30 La concentración y la masa total de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional en cada fracción F1-X se determina mediante la técnica analítica seleccionada en la etapa B) anterior. La misma operación se realiza sobre las fracciones F2-X de la solución n_2 y para cualquier marcador adicional M_y en una solución correspondiente n_y preparada como se describe en el presente
35 documento.

La etapa G) comprende calcular el porcentaje de la cantidad de masa atómica (%) con respecto a la masa total inicial de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional determinado en la etapa D) para cada fracción F-X. Como se muestra en la tabla 3, columna 4, cuando la masa atómica inicial es 1,11 mg (como se detecta en la muestra sin destilar n₁, etapa D) y la fracción F1-1 contiene 0,073 mg del átomo y/o grupo funcional detectado y cuantificado, el porcentaje de masa atómica (%) en la fracción F1-1 puede calcularse como $0,073 / 1,11 * 100 = 6,58 \%$. De forma similar, las fracciones restantes pueden calcularse para determinar los valores de porcentaje (%) de la cantidad de masa atómica.

La etapa G) implica además el cálculo del porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada (%) para cada fracción F. Por lo tanto, como se muestra en la tabla 3, última columna, el porcentaje de la cantidad de masa atómica acumulada (%) es el porcentaje de la cantidad de masa atómica total (%) en cada fracción F. Está claro para un experto en la materia que para la primera fracción el porcentaje de la cantidad de masa atómica acumulada (%) será igual a la porcentaje de cantidad de masa total de átomos (%). Sin embargo, la fracción F1-2 contendría un porcentaje de masa atómica total (%) procedente de la fracción anterior F1-1 así como de F1-2. De forma similar, la fracción F1-3 contendría el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada procedente de las fracciones F1-3 y la fracción anterior F1-2. Por lo tanto, el valor del porcentaje (%) de la cantidad de masa atómica acumulada puede determinarse para todas las fracciones de esta manera. Cabe señalar que debido a errores inevitables al realizar la destilación fraccionada (por ejemplo, regulación de temperatura, mecanismo de recolección de fracciones), es posible que el porcentaje de la cantidad de masa atómica acumulada (%) se desvíe del valor ideal del 100 %. Sin embargo, esta desviación no afecta el análisis final en la etapa H).

La etapa H) comprende determinar una porción de átomo (por ejemplo, un porcentaje) que se origina a partir de marcadores individuales M1 y M2 en una mezcla de marcadores M_x realizando un análisis de regresión para determinar una relación entre el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada para cada fracción F como se determina en la etapa G) para cada una de las soluciones n₁ y n₂ y el perfil de destilación de HP determinado en la etapa A) para al menos parte del intervalo de temperatura de destilación de HP. En particular, el análisis de regresión permite ajustar una suma ponderada del

porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada para cada fracción F como se determina en la etapa G) para cada una de las soluciones n_1 y n_2 al perfil de destilación de HP. En otras palabras, si el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada de cada marcador M1 y M2 respectivamente tiene un

5 coeficiente de peso b_1 y b_2 , el ajuste del análisis de regresión permite determinar los coeficientes b_1 y b_2 de tal manera que se obtenga una suma de b_1 multiplicada por el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada para la solución n_1 y de b_2 multiplicado por el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada para la solución n_2 se acerca lo más posible al perfil de destilación

10 de HP. El análisis de regresión permite determinar los pesos b_1 y b_2 de la suma ponderada. El análisis de regresión permite preferentemente reducir una diferencia entre el perfil de destilación de HP y la suma ponderada del porcentaje de cantidad en masa de átomos acumulada para cada fracción F como se determina en la etapa G) para cada una de las soluciones n_1 y n_2 . El análisis de

15 regresión puede ser cualquier herramienta matemática que permita dicho ajuste y puede incluir en particular un cálculo de una desviación absoluta promedio, una desviación absoluta máxima, una desviación absoluta media en el peor de los casos y/o una mediana de mínimos cuadrados. El análisis de regresión puede incluir cualquier programación convexa en la que una función de costes esté bien

20 definida (como es por ejemplo el caso del análisis de mínimos cuadrados). El análisis de regresión puede ser un análisis de optimización de mínimos cuadrados, preferentemente un análisis de optimización restringido convexo de mínimos cuadrados. El ajuste (que también puede denominarse minimización de diferencias) puede realizarse en todo el intervalo de temperaturas de destilación de HP (denominado "minimización integral") o en secciones del mismo

25 (denominado "minimización parcial"). Preferentemente, se realizan distintas minimizaciones parciales para diferentes secciones de temperatura, de tal manera que se cubra conjuntamente todo el intervalo de temperatura de destilación de HP. Este último ejemplo permite un mejor ajuste de cada sección de temperatura y es particularmente seguro contra un caso de uso en el que un atacante intenta destilar pequeñas porciones de la mezcla. La etapa H) permite determinar un valor de porción de átomo y/o grupo funcional para cada marcador de átomo M1 y M2.

30

Basado en el valor de la porción de átomo y/o grupo funcional determinado

35 en la etapa H) para cada marcador de átomo M1 y M2, la etapa I) comprende

calcular una composición de mezcla de marcadores M_x basada en la fracción en peso de cada átomo y/o grupo funcional en cada marcador M1 y M2 y la pureza de los marcadores M1 y M2. Como se muestra en la Tabla 4, la concentración de marcador R4 del marcador E1-M1 en la mezcla de marcadores M_x para una

5 concentración total de átomos y/o grupos funcionales de 10 ppm puede calcularse como $R4 = R1 * (100 / R2) * (100 / R3)$, en donde R1 es la relación del átomo y/o grupo funcional para un átomo de concentración de 10 ppm del marcador E1-M1, R2 es la relación en peso del átomo y/o grupo funcional en el marcador E1-M1 y R3 es la pureza del marcador E1-M1.

10 La etapa final J) comprende preparar la mezcla de marcadores M_x mezclando las cantidades de marcador determinadas en la etapa I) y añadiéndola al producto de hidrocarburo HP a aproximadamente el valor de C_t .

El HP puede marcarse mediante un proceso de marcaje manual o automático. El marcaje manual de hidrocarburos de petróleo se logra

15 convencionalmente dispensando una solución marcadora en un hidrocarburo de petróleo contenido dentro de un compartimiento de hidrocarburos de petróleo de vehículos de transporte de hidrocarburos de petróleo (por ejemplo, camiones).

El método de marcaje descrito en el presente documento proporciona, entre otros, la ventaja de que la presencia de los marcadores que contienen al

20 menos un mismo átomo y/o grupo funcional no altera el perfil de destilación del HP marcado. Adicionalmente, cada marcador destila independientemente del otro de acuerdo con su propio comportamiento de destilación. Por lo tanto, el perfil de destilación de la mezcla ponderada de al menos dos marcadores en el HP marcado es equivalente a la suma ponderada correspondiente del perfil de

25 destilación del marcador (aislado) en el HP marcado. El método descrito en el presente documento ofrece la ventaja de que la proporción de al menos dos marcadores que contienen al menos un mismo átomo y/o grupo funcional es tal que el perfil de destilación del átomo y/o grupo funcional detectado y analizado coincide sustancialmente con el del HP marcado. Por lo tanto, si se destila el

30 50 % del HP marcado, también se destila aproximadamente el 50 % del átomo y/o grupo funcional detectado y analizado. Esto permite una evaluación no solo cualitativa sino también cuantitativa del HP marcado.

Otra realización se dirige a un método para detectar adulteración en un producto de hidrocarburo (HP) que comprende las etapas de:

35 a) tomar muestras de un HP marcado de acuerdo con el método descrito en

- el presente documento, teniendo dicho HP un valor de C_t predeterminado;
- b) detectar y calcular el valor de C_t en el HP muestreado mediante una técnica analítica adecuada;
 - c) evaluar la posible adulteración del HP comparando el valor de C_t determinado en la etapa b) con el valor de C_t predeterminado de la etapa a).

El HP marcado puede muestrearse en cualquier punto de muestreo adecuado en la cadena de suministro de HP, por ejemplo, en la estación de servicio o el lugar de almacenamiento. Si bien no es necesario, aunque preferible, la cantidad de al menos un mismo átomo y/o grupo funcional se detecta y se analiza mediante la misma técnica analítica que se usa en el método de marcar el HP descrito en el presente documento. La cantidad calculada en el HP muestreado se compara con el valor de C_t predeterminado, es decir, la concentración en la que se marcó inicialmente el HP antes de entrar en la cadena de suministro. Una reducción significativa en la cantidad del valor de C_t determinado podría indicar que el HP marcado se ha adulterado en algún punto de la cadena de suministro.

- Otra realización se dirige a un método para detectar adulteración en un producto de hidrocarburo (HP) que comprende las etapas de:
- a) muestrear un primer HP;
 - b) detectar y, si está presente, cuantificar un átomo y/o grupo funcional mediante una técnica analítica adecuada;
 - c) determinar la cantidad de un segundo HP marcado de acuerdo con el método descrito en el presente documento, en el primer HP, basado en el átomo y/o grupo funcional cuantificado de la etapa b).

En esta realización, se espera que el primer HP muestreado en el punto de muestreo no esté marcado. Sin embargo, en caso de que se detecte un átomo y/o grupo funcional mediante una técnica analítica adecuada, tales como las descritas en el presente documento, esto indica que un segundo HP marcado preferentemente de acuerdo con el método descrito en el presente documento se ha añadido al primer HP, lo que ha dado como resultado una adulteración. En tal caso, el átomo y/o grupo funcional detectado puede cuantificarse y la cantidad cuantificada del átomo y/o grupo funcional se correlaciona directamente con la cantidad del segundo HP, marcado de acuerdo con el método descrito en el presente documento, que se ha mezclado o añadido al primer HP.

El experto puede prever varias modificaciones de las realizaciones específicas descritas anteriormente sin apartarse del espíritu de la presente invención. Tales modificaciones quedan abarcadas dentro de la presente invención.

- 5 Además, cualquier documento al que se hace referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad como se expone en su totalidad en el presente documento.

EJEMPLOS

- 10 La presente invención se describe ahora con más detalle con referencia a ejemplos no limitantes. Los ejemplos a continuación proporcionan más detalles sobre el método, en particular para el cálculo de la composición de una mezcla de marcadores y el método para marcar un producto de hidrocarburo con la mezcla de marcadores.

15 Determinación de la curva de destilación del producto de hidrocarburo HP puro

Se seleccionaron tres productos de hidrocarburos HP1 - 3: gasolina SOCAR 95 Suisse (E1) y diésel SOCAR Suisse (E2) ambos de SOCAR Energy Suiza y queroseno jet A-1 de Total Energies (E3).

- 20 Una muestra de 100 ml de cada producto de hidrocarburo se destiló independientemente de acuerdo con la norma ASTM D-86. Se registró la temperatura de inicio de la destilación T(BpL). Se recogieron fracciones de 10 ml y se registraron los intervalos de temperatura en los que se recogió cada fracción, la temperatura de la última fracción recogida fue la temperatura T(BpE).
- 25 Los perfiles de destilación obtenidos para cada producto de hidrocarburo puro HP1 - 3 se muestran en la fig. 1a, 2a y 3a, respectivamente.

El intervalo de temperaturas de destilación de cada producto hidrocarburo HP se muestra en la tabla 1:

Tabla 1: Productos de hidrocarburos a marcar y su intervalo de puntos de ebullición

Ej.	Producto de hidrocarburo (HP)	T(BpL) [°C]	T(BpE) [°C]
E1	Gasolina (HP1)	44	165
E2	Diésel (HP2)	174	340
E3	Queroseno (HP3)	135	244

Selección de los marcadores del ejemplo E1 - E3

Los marcadores para los ejemplos E1 - E3 se seleccionaron como se desvela en la tabla 2:

Tabla 2: Lista de marcadores usados en los ejemplos E1 - E3

Marcador	Nombre IUPAC	N.º CA S	PM [g/mol]	Proporci ón MA/PM³⁾ [%]	Bp [°C] ¹⁾	Pureza
E1-M1	2-Cloropropano	75-29-6	78,54	45,1	35,7	TCI, > 99 %
E1-M2	1-Cloropentano	543-59-9	106,59	33,2	107,8	Thermo Scientific, 98 %
E1-M3	Clorohexano	544-10-5	120,62	29,4	135	Fluka, 99 %
E2-M1	Yodobenceno	591-50-4	204,01	62,2	188,4	Sigma Aldrich, 99 %
E2-M2	1,4-Diyodobutano	628-21-7	309,92	81,9	246 °C ²⁾	Sigma Aldrich, 98 %
E2-M3	1,6-Diyodoheptano	629-09-4	337,97	75,1	307 ²⁾	Sigma Aldrich, 98 %

E2-M4	1-Yodohexadecano	544 - 77- 4	352,3 4	36,0	357 ²⁾	Sigma Aldrich, 95 %
E3-M1	Octametilciclo- tetrasiloxano	556 - 67- 2	296,6 2	37,9	175	Sigma- Aldrich, 98 %
E3-M2	Decametilciclopentasil oxano	541 - 02- 6	370,7 7	37,9	210	Acros, 97 %
E3-M3	Dodecameticilohexasil oxano	540 - 97- 6	444,9 2	37,9	245	TCI, >97 %

1) Marcadores de temperaturas de punto de ebullición de acuerdo con SciFinder®

2) Marcadores de temperaturas de punto de ebullición de acuerdo con SDS

3) Porcentaje en peso del átomo con respecto al peso molecular de cada marcador

5

Ejemplo E1

Determinación de la composición de la mezcla de marcadores

Se produjeron tres soluciones (100 ml) de forma independiente mezclando individualmente los marcadores E1-M1, E1-M2 y E1-M3 en gasolina HP1 en un matraz aforado y agitando las tres soluciones manualmente durante 1 minuto a temperatura ambiente (etapa D). La cantidad de marcadores se seleccionó de tal manera que la concentración del átomo estuviera en el intervalo de la concentración C_t total diana (por ejemplo, E1, C_t era aproximadamente 10 ppm). La concentración exacta del átomo de Cl se determinó mediante análisis XRF y fue de aproximadamente 10 ppm (10 mg por litro) en cada una de las tres soluciones (etapa D) (véase la tabla 3).

10

15

Se destiló individualmente una muestra de 100 ml de cada una de las tres soluciones y se recogieron fracciones de 10 ml (etapa E).

La concentración de átomos de Cl en cada fracción se determinó mediante

- análisis XRF y el contenido en masa de átomos de Cl de cada fracción, así como el porcentaje de la cantidad en masa de átomos de Cl de cada fracción con respecto a la masa total de átomos de Cl en la muestra inicial de 100 ml y se calcularon los porcentajes de la cantidad en masa de átomos acumulativos de átomos de Cl destilados (véase la tabla 3, por ejemplo para la solución de E1-M3 en HP1; las soluciones de E1-M1 y E1-M2 en HP1 se miden y se calculan de manera análoga). Para cada una de las tres soluciones, los porcentajes de cantidad acumulada de átomos de Cl destilados se informaron frente a la temperatura de destilación (fig. 1b).
- Para el análisis se usó un SPECTROCUBE ED-XRF (SPECTRO Analytical Instruments GmbH., Kleve, Alemania). Las condiciones de análisis se seleccionaron para elementos pesados ($3\text{keV} < E < 6\text{keV}$) y se configuró un voltaje de tubo de 22,5 kV con 1 mA con la regulación de corriente encendida (ON). El tiempo de análisis se fijó en 300 segundos. Cada elemento se calibró con una curva de calibración de 7 puntos y se seleccionó el modelo matemático Extended Compton con un ajuste logarítmico.

Tabla 3

N.º de Fracción F1-X	Volumen destilado o acumulado (ml)	Intervalo de temperatura de destilación de la fracción (°C)	Concentración de átomos (ppm)	Masa atómica (mg)	Porcentaje de cantidad de masa atómica (%) ¹⁾	Porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada (%) ²⁾
0	0	-	11,1	1,11		
1-1	10	44 - 56	7,3	0,073	6,58	6,58
1-2	20	56 - 65	3,1	0,031	2,79	9,37
1-3	30	65 - 73	3,6	0,036	3,24	12,61
1-4	40	73 - 85	5	0,05	4,50	17,11
1-5	50	85 - 95	5,8	0,058	5,22	22,33
1-6	60	95 - 105	8	0,08	7,21	29,54
1-7	70	105 - 115	12,8	0,128	11,53	41,07
1-8	80	115 - 128	20,9	0,209	18,82	59,89
1-9	90	128 - 145	28,3	0,283	25,49	85,38

1-10	100	145 - 165	19,6	0,196	17,65	103,03 ⁴⁾
------	-----	-----------	------	-------	-------	----------------------

1) Por ejemplo, para calcular el porcentaje de cantidad de masa atómica para la fracción F1-1: $100 / 1,11 * 0,073 = 6,58 \%$.

2) Por ejemplo, para calcular el porcentaje de cantidad de masa atómica acumulada para la fracción F1-2: $6,58 + 2,79 = 9,37 \%$

- 5 La composición de la mezcla de marcador óptimo (E1-M1, E1-M2 and E1-M3) se calculó, basándose en los tres perfiles de destilación, mediante optimización restringida convexa de mínimos cuadrados como ejemplo para un análisis de regresión, de tal manera que el perfil de destilación de la mezcla de marcador M₁ (basado en la contribución de átomos de cada marcador) se
- 10 superpone sustancialmente con el perfil de destilación del producto de hidrocarburo puro HP1 (fig. 1c) (etapa H). El % en peso resultante de átomo y/o grupo funcional de cada marcador E1-M1, E1-M2 y E1-M3 en la mezcla de marcadores M₁ obtenido de la optimización restringida convexa de mínimos cuadrados se informa en la tabla 4. Se calculó la composición del marcador
- 15 derivado, teniendo en cuenta la relación de la masa atómica de Cl con respecto al peso molecular de cada marcador E1-M1, E1-M2 y E1-M3 y su respectiva pureza (tabla 4).

Tabla 4

Marca dor	Proporc ión de átomo ¹⁾ [%]	Proporció n de átomos para una concentra ción atómica C _t de 10 ppm ²⁾ (R1) [ppm]	Proporc ión MA/PM (R2) [%]	Pure za (R3) [%]	Concentra ción de marcador para una concentrac ión atómica C _t de 10 ppm ³⁾ (R4) [ppm]	Porcenta je de marcado r en la mezcla de marcado res [% en peso]
E1-M1	22,7	2,27	45,1	99	5,08	16,9
E1-M2	46,8	4,68	33,2	98	14,38	47,9
E1-M3	30,5	3,05	29,4	98	10,58	35,2
Total	100	10			30,04	100

- 1) Proporción (%) de átomo de cada marcador en la mezcla de marcadores calculada mediante optimización restringida convexa de mínimos cuadrados.

- 2) Proporción de concentración de átomos de cada marcador en la mezcla de marcadores para una concentración de 10 ppm de la mezcla de marcadores.
- 3) Proporción de marcador en la mezcla de marcadores, después de la corrección basada en el porcentaje en peso del átomo con respecto al peso molecular de cada marcador (Tabla 2) y en la pureza de cada marcador (Tabla 2). Calculado como: $R4 = R1 * (100 / R2) * (100 / R3)$.

Los ejemplos E2 y E3 se calcularon de manera similar. Los resultados se muestran en las tablas 5 y 6.

Tabla 5: Ejemplo E2 (producto de hidrocarburo HP2)

Marcador	Proporción de átomo [%]	Proporción de átomos para una concentración atómica C_t de 10 ppm (R1) [ppm]	Proporción MA/PM (R2) [%]	Pureza (R3) [%]	Concentración de marcador para una concentración atómica C_t de 10 ppm (R4) [ppm]	Porcentaje de marcador en la mezcla de marcadores [% en peso]
E2-M1	12,2	1,22	62,2	99	1,96	10,46
E2-M2	39,6	3,96	81,9	98	4,93	26,29
E2-M3	13,7	1,37	75,1	98	1,86	9,92
E2-M4	34,5	3,45	36,3	95	10,00	53,33
Total	100	10				100

Tabla 6: Ejemplo E3 (producto de hidrocarburo HP3)

Marcador	Proporción de átomo [%]	Proporción de átomos para una concentración atómica C_t de 1000 ppm (R1) [ppm]	Proporción MA/PM (R2) [%]	Pureza (R3) [%]	Concentración de marcador para una concentración atómica C_t de 1000 ppm (R4) [ppm]	Porcentaje de marcador en la mezcla de marcadores [% en peso]
E3-M1	47,3	473	37,9	98	1273,49	47,04

E3-M2	24,4	244	37,9	97	663,71	24,52
E3-M3	28,3	283	37,9	97	769,80	28,44
Total	100	1000 ⁴⁾				100

- 4) Para E3, la C_t de Si se seleccionó como 1000 ppm, debido a la (menor) sensibilidad de XRF para Si (en comparación con la sensibilidad de XRF para halógenos).