

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 301 204**

51 Int. Cl.:

G01N 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.1998 E 98934198 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **25.11.2015 EP 0993612**

54 Título: **Método y aparato para marcar e identificar líquidos**

30 Prioridad:

30.06.1997 US 885164

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

18.03.2016

73 Titular/es:

**ON-SITE ANALYSIS, INC. (100.0%)
398 CEDAR HILL STREET
MARLBOROUGH, MA 01752, US**

72 Inventor/es:

**ASHER, WILLIAM E.;
CLARKE, RICHARD H. y
FARAHAT, MOHAMMAD S.**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 301 204 T5

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para marcar e identificar líquidos.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a la identificación de líquidos. En particular, la presente invención implica métodos para marcar un líquido y métodos y sistemas para la identificación de un líquido usando al menos un marcador químico.

10 Existe la necesidad de marcadores novedosos que sean adecuados para marcar líquidos tales como los combustibles de petróleo. Existe también la necesidad de métodos para marcar, etiquetar o identificar de otro modo líquidos, y métodos para diferenciar tales líquidos marcados de líquidos por lo demás idénticos pero sin marcar.

15 Estas necesidades surgen principalmente de la diferencia de estructuras fiscales y de precios de diferentes combustibles o incluso el mismo combustible utilizado para fines diferentes. Por ejemplo, a la gasolina utilizada para fines fuera de carretera, no para vehículos tales como actividades mineras, explotación forestal o pesca, se le aplica un impuesto comúnmente a tasas inferiores que las de para uso de vehículos en carretera. Además, se utilizan ciertas calidades de petróleo de manera intercambiable para obtener petróleo para calefacción o para combustible de motor diesel. Estas situaciones pueden conducir a un abuso de las leyes fiscales y estafas por personas sin escrúpulos.

20 Desde luego es necesario que el marcador químico añadido pueda identificarse de manera rápida y relativamente sencilla por personal no científico. En otros casos y aparte de las cuestiones fiscales, existen ocasiones en las que es deseable marcar un lote de producción particular de combustible o disolvente para comprobar el origen del material. Tal como se advierte fácilmente, cualquier marcador utilizado de ese modo debe añadirse en baja concentración, no debe afectar a las propiedades físicas o químicas de las sustancias a las que se añade y debe identificarse fácilmente mediante medios relativamente rápidos y sencillos.

25 Es deseable tener métodos sencillos, rápidos y sensibles para detectar la presencia de un producto de petróleo en otro. Los combustibles a veces se mezclan con el fin de adulterar un producto más caro con un producto más barato, tal como la adición de gasolina de calidad regular a gasolina Premium, o para el fin de evasión del pago de impuestos mediante la adición de petróleo para calefacción ligero al que se le aplica un impuesto bajo a gasóleo al que se le aplica un impuesto alto. Otros motivos para identificar combustibles particulares son la determinación de robos, o la localización de fugas de las instalaciones de almacenamiento en estaciones de servicio, terminales de petróleo, sistemas de lubricación industrial a gran escala o sistemas hidráulicos y de transmisión de automóviles.

30 Por tanto, los marcadores químicos se añaden con frecuencia a un producto de petróleo para identificar el producto por una variedad de motivos. Los marcadores se utilizan para distinguir entre diversas calidades de combustible. Por ejemplo, los marcadores se utilizan para diferenciar gasolinas Premium de las de calidad regular, o gasolina de aviación de gasolina de automóvil. Los marcadores también se emplean ampliamente para identificar marcas patentadas o específicas de combustible de un refinador particular. Además, el reglamento gubernamental requiere a veces marcadores para controlar la clasificación fiscal de combustible diesel, petróleo para calefacción doméstico y querosenos; en el caso de controlar la clasificación fiscal, se utilizan marcadores para la identificación de productos de petróleo que podrían sustituirse ilegalmente para obtener combustibles más costosos o a los que se les aplica un impuesto mayor.

35 La mayor parte de los marcadores para combustible se caracterizan por varias propiedades químicas importantes. Son miscibles en combustible, difíciles de eliminar del producto mediante cualquier tratamiento sencillo (por ejemplo filtración, blanqueo, conversión reactiva en el combustible), pueden identificarse fácilmente y, en algunos casos, pueden cuantificarse por el usuario. Además, tanto por motivos de rendimiento del combustible como de costes, normalmente se utilizan los marcadores en bajas concentraciones, por ejemplo, en el intervalo de partes por millón (volumen/volumen) y deben ser eficaces en su papel como identificadores de producto a tales concentraciones bajas.

40 Los marcadores son con frecuencia colorantes orgánicos, materiales con fuerte absorbancia en la parte visible del espectro electromagnético. Por tanto, un combustible que contiene tales colorantes orgánicos proporciona inmediatamente información a un observador. El colorante rojo, Rojo-26, es un ejemplo de un marcador de este tipo. Rojo-26 se utiliza por el IRS (Servicio de Impuestos Internos) para diferenciar petróleo para calefacción doméstico al que no se le aplican impuestos en los EE.UU. de otros combustibles a los que se les aplican impuestos de composición similar. Si está presente el colorante rojo, no se han pagado impuestos federales sobre el producto. La presencia de color rojo en el producto se utiliza como prueba de evasión de impuestos si el combustible se vende como diesel comercial al que se le aplican impuestos.

45 Sin embargo, en muchos casos es deseable que el material de marcador no sea visible en el producto. Los marcadores que no pueden apreciarse visiblemente se denominan "marcadores silenciosos". Los marcadores silenciosos identifican un producto con respecto a un probador autorizado. Sin embargo, los marcadores silenciosos no proporcionan ninguna indicación visual de la identidad del producto al usuario habitual o no autorizado. Los marcadores silenciosos también deben ser miscibles con el combustible y deben ser difíciles de eliminar (por ejemplo, mediante ultrafiltración). De

manera similar, los marcadores silenciosos deben ser detectables mediante una manipulación posterior de una muestra del producto.

5 Con el fin de detectar la presencia de un marcador silencioso, muchos de los marcadores existentes deben extraerse mediante un procedimiento químico. Normalmente, el procedimiento químico incluye agitar una muestra del producto con un reactivo a base de agua. La adición de un agente químico a la fase de agua hace que el extracto se vuelva de un color visiblemente distinto. La intensidad del color indica la cantidad de marcador presente en la muestra. Una medición de laboratorio en un espectrómetro indica la concentración del marcador presente en la muestra aislada. Comparar la concentración medida con la concentración original del marcador en el combustible ayuda en la identificación del combustible.

15 Por el contrario, algunos marcadores silenciosos son grandes moléculas orgánicas que o bien absorben o bien fluorescen en el infrarrojo cercano para marcar su presencia en una muestra de combustible. La patente estadounidense número 5.525.516 (Eastman Chemical) y la patente alemana DE4224301A1 (BASF) describen tales marcadores. En la patente estadounidense número 5.525.516 se detecta la presencia de un marcador silencioso de este tipo exponiendo el marcador a radiación de infrarrojo cercano y después detectando la luz fluorescente emitida a través de un elemento de detección de luz de infrarrojo cercano. Sin embargo, existe sólo un número finito de moléculas que fluorescen en el infrarrojo cercano que pueden servir como marcadores silenciosos y muchas de estas moléculas pueden detectarse visualmente.

20 El documento EP 0512404 da a conocer un método de detección de marcadores de 3, 5-dinitrobenzamida en hidrocarburos líquidos. El método requiere en primer lugar la separación (extracción) de los marcadores mediante cromatografía de gases seguido por análisis espectroscópico en procedimientos discontinuos.

25 En resumen, existen pocos marcadores prácticos e incluso existen menos marcadores silenciosos, prácticos. Además, muchos de los marcadores silenciosos no son adecuados de algún modo para su uso en sistemas de detección porque un usuario debe manipular químicamente una muestra del producto marcado para detectar el marcador. Con la campaña creciente para evitar la adulteración de marcas de combustible y el uso en aumento de marcadores por todo el mundo para cumplir el pago de impuestos, se necesitan más marcadores y un método mejorado de marcaje.

30 La invención se ilustra con respecto a las realizaciones y ejemplos adjuntos.

Resumen de la invención

35 La presente invención se refiere a métodos para marcar un líquido y métodos y sistemas para identificar líquidos marcados que son fáciles de usar, baratos y permiten la creación de una gran familia de marcadores silenciosos. Un primer aspecto de la invención proporciona un método para ayudar en la identificación de un líquido de hidrocarburo marcado para fines de identificación que comprende las etapas de:

40 (a) proporcionar un líquido de hidrocarburo;

(b) seleccionar al menos un primer marcador y un segundo marcador, en donde el segundo marcador se forma a partir del primer marcador por sustitución isotópica de al menos uno de los átomos del primer marcador, cada uno de los marcadores es miscible con un líquido de hidrocarburo que va a identificarse y teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda dentro del cual la absorción espectroscópica del marcador puede diferenciarse de la absorción espectroscópica del líquido y de cualquier otro marcador en el líquido sin la necesidad de extraer dichos marcadores del líquido, y

50 (c) mezclar los marcadores en el líquido para producir un líquido marcado de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado sirviendo dicho valor como un identificador para el líquido marcado, y

(d) detectar un espectro de absorción del líquido marcado,

55 (e) determinar las concentraciones del primer marcador y del segundo marcador basándose en el espectro de absorción del líquido marcado, y

60 (f) comparar la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador con una tabla de referencia de los valores predeterminados para ayudar de ese modo en la identificación del líquido marcado.

Otra versión de la invención proporciona un aparato para ayudar en la identificación de un líquido marcado. El aparato incluye (a) un recipiente para recibir un líquido que incluye al menos un primer marcador y un segundo marcador, (b) un primer medio de detección para medir la concentración de un primer marcador y segundo medio de detección para medir la concentración de un segundo marcador en el líquido, y (c) un elemento de comparación para comparar la razón de la concentración medida del primer marcador con respecto a la concentración medida del segundo marcador con una

tabla de referencia del valor predeterminado mencionado anteriormente de modo que ayuda en la identificación del líquido.

5 En el presente documento se describe una solución de cuantificación al problema de marcadores finitos. Esta solución proporciona marcadores en combinaciones integrales para formar patrones de marcaje y asocia los marcadores con un sistema de detección de lectura dedicado. Esta versión de la invención proporciona un método para crear familias de patrones de marcaje para marcar líquidos. Significativamente, los marcadores pueden ser productos químicos orgánicos comunes con características que pueden diferenciarse espectroscópicamente y los sistemas de detección de lectura pueden ser espectrómetros específicos de longitudes de onda sencillos, tal como un colorímetro de longitudes de onda dedicado. De manera más importante, la invención proporciona múltiples patrones de marcaje, es decir una familia de patrones de marcaje, a partir del uso repetitivo de un único conjunto de marcadores.

15 Una realización preferida de la invención utiliza métodos de absorbancia, eligiéndose el marcador para obtener la absorbancia característica en las regiones espectrales visible, de infrarrojo cercano o de infrarrojo medio. Los marcadores con absorción característica en el infrarrojo cercano y medio son específicamente útiles como marcadores silenciosos. Aunque con un enfoque de cuantificación, incluso los marcadores con absorción característica en la región espectral visible pueden actuar como marcadores silenciosos. Además, en ciertas realizaciones, pueden usarse ensayos químicos y dispersión de luz Raman como el método de detección, así como otros enfoques espectroscópicos, tal como espectroscopía de fluorescencia.

20 Cada marcador se añade a un combustible en una concentración específica. Cada uno de los productos químicos marcadores tiene al menos una región en la que su absorbancia espectroscópica puede diferenciarse del combustible de fondo y, de manera importante, los otros productos químicos marcadores añadidos. Los productos químicos marcadores se añaden en concentraciones que son múltiplos enteros de una concentración base seleccionada. Por tanto, la identidad de un líquido puede codificarse en una combinación específica de concentraciones de marcador cuantificadas.

25 Por ejemplo, una marca Premium de gasolina puede marcarse con marcador A, a dos veces la concentración base, y con marcador B, a tres veces la concentración base. Mientras, una marca Super Premium puede marcarse con marcador A, a una vez la concentración base, y con marcador B, a una vez la concentración base. Cuando se detectan las concentraciones de los marcadores, puede identificarse una muestra particular de gasolina haciendo coincidir la combinación de concentraciones medidas con una de las combinaciones únicas de concentraciones de marcador utilizadas para marcar cada marca de interés. Por tanto, si tras la medición de las concentraciones de los marcadores se encuentra que el combustible tiene concentraciones de marcador A y de marcador B iguales a dos y tres veces la concentración base, respectivamente, se identifica la gasolina como marca Premium. Por el contrario, si se encuentra que el combustible tiene concentraciones de marcador A y de marcador B de un medio y tres cuartos de la concentración de base respectivamente, se identifica la gasolina como de marca no Premium y quizás como gasolina adulterada.

30 El dispositivo de lectura puede ser un dispositivo de medición de la absorbancia ajustado para la absorbancia diferenciable de todos los productos químicos que confeccionan el patrón de marcaje. Cuando se introduce una muestra marcada en un dispositivo de lectura, el patrón de marcaje se revela por las razones de concentración características presentadas en el dispositivo de lectura, normalmente en partes por millón de cada componente marcador. Si las razones de las concentraciones medidas coinciden con las presentes en el patrón de marcaje seleccionado, se verifica el producto como auténtico. Cualquier desviación significativa de las razones de concentración del patrón de marcaje esperadas alerta al operador de la posible presencia de combustible falso o contaminado.

Breve descripción de los dibujos

50 Estas y otras características y ventajas de la presente invención se entenderán de manera más completa con referencia a la siguiente descripción detallada junto con los dibujos adjuntos en los que los números de referencia similares se refieren a elementos similares y en los que:

55 la figura 1 es una representación esquemática de un analizador de combustible de múltiples canales, de infrarrojo medio, según una realización de la invención para la detección y cuantificación de marcadores para combustible;

la figura 2 es una ilustración de un tipo de marcador silencioso para marcar una gasolina que puede analizarse con el analizador de combustible de la figura 1;

60 la figura 3 es el espectro de infrarrojo medio del marcador mostrado en la figura 2;

la figura 4 es el espectro de infrarrojo medio del combustible que contiene el 1% de concentración del marcador mostrado en la figura 2;

la figura 5 es una serie de espectros de infrarrojo medio del combustible que contiene combinaciones diferentes de dos productos químicos marcadores, siendo uno de los productos químicos marcadores el producto químico marcador de la figura 2;

5 la figura 6 es una serie de espectros de infrarrojo medio del combustible que contiene combinaciones diferentes de dos productos químicos marcadores que muestra una parte más pequeña del espectro que la mostrada en la figura 5; las figuras 7A, 7B y 7C muestran los espectros de infrarrojo del combustible que contiene el marcador de la figura 2 e isocianato de bencilo en razones de 4:1, 2:1 y 8:1, respectivamente;

10 la figura 8 es una serie de espectros de infrarrojo medio del combustible que contiene combinaciones diferentes de dos productos químicos marcadores, siendo uno de los productos químicos marcadores el producto químico marcador de la figura 2 y siendo el otro isocianato de bencilo;

15 la figura 9 es una serie de espectros de infrarrojo medio del combustible que contiene combinaciones diferentes de dos productos químicos marcadores que muestra una parte más pequeña del espectro que la mostrada en la figura 8;

la figura 10 es una serie de espectros visibles del combustible que contiene colorantes Rojo-26 y FY131SC en combinaciones diferentes tal como se miden mediante un dispositivo basándose en los principios del dispositivo mostrado en la figura 1.

20 Descripción detallada

25 La figura 1 es una representación esquemática de un analizador de combustible de múltiples canales según una realización de la invención para la detección y cuantificación de marcadores para combustible contenidos en el combustible que fluye a través del tubo 12 o recipiente para el examen. El monitor 10 permite la evaluación del combustible *in-situ*. En funcionamiento de gran capacidad, una tubería en derivación se conecta a la tubería de combustible primaria de modo que administra una corriente medible al monitor 10 representativa del suministro mayor de combustible.

30 Se proporciona una fuente 16 de luz, por ejemplo un elemento calentado que actúa como un radiador de cuerpo negro, en un lado del tubo 12 para iluminar el combustible 14 que fluye. Se proporcionan detectores 20A, 20B y 20C asignados a canales A, B y C, respectivamente, en el otro lado del tubo para detectar la absorción asociada con la presencia del marcador para combustible asignado. Puesto que cada detector está asignado a un marcador para combustible específico de interés, cada entrada del detector está limitada a la parte estrecha del espectro electromagnético tal como se asocia con una característica del modo vibracional seleccionada que se ha determinado para que sea característica del marcador para combustible asignado.

40 El aislamiento de cada detector para un marcador para combustible asignado se logra en esta realización interponiendo filtros 18A, 18B y 18C entre la fuente 16 de luz y los detectores 20A, 20B y 20C, respectivamente. Cada filtro pasa una banda estrecha de radiación electromagnética asociada con el modo vibracional característico del marcador para combustible asignado. Pueden emplearse filtros y detectores adicionales para la detección de aún otros marcadores.

45 Los cables de señal para la lámpara 16 y los detectores 20A, 20B y 20C están conectados a una unidad 22 de control y de procesador para la conducción de la lámpara, para el procesamiento de la señal de detección a partir de los detectores y para la visualización de información de lectura en las pantallas 30A (concentración de un primer marcador) , 30B (concentración de un segundo marcador) y 30C (concentración de un tercer marcador) . Las pantallas 32 y 34 también se proporcionan para indicar la identidad del combustible y la adulteración del combustible.

50 En funcionamiento, a medida que se bombea combustible a través del tubo 12, la energía 24 luminosa de la fuente 16 pasa a través de los filtros 18A, 18B y 18C. La radiación 24 filtrada cubre intervalos de frecuencia específicos de interés. Tal como se muestra con respecto al canal B, por ejemplo, la presencia y la concentración de un segundo marcador en el combustible se determina cuando la salida 26B de radiación del filtro 18B pasa a través del combustible 14 y el detector 20B detecta el haz 28B atenuado, representativo de la presencia y la cantidad del segundo marcador en el combustible. Según la ley de Beer, la absorbancia debida a un marcador está relacionada directamente con la concentración del marcador en el combustible. Por tanto, una salida del detector dada es una indicación directa de la concentración del marcador para combustible detectado en el combustible sometido a prueba.

60 La salida del detector se recibe y se procesa en la unidad 22 de control y de procesador. La unidad 22 de control y de procesador incluye una tabla 23 de referencia para almacenar la información sobre patrones de marcaje, pantallas 30A, 30B, 30C, 32 y 34 para visualizar los resultados de la detección y la identificación, un elemento 35 de comparación para comparar los valores medidos con los valores suministrados por la tabla 23 de referencia y un elemento 36 de recepción para recibir los valores de concentración medidos. Como un ejemplo, la presencia del segundo marcador y la concentración como porcentaje en volumen en disolución se indica en la pantalla 30B. Un elemento 36 de recepción recibe señales representativas de las concentraciones medidas de los marcadores desde la unidad 22 de control y de procesador. El elemento 36 de recepción proporciona el elemento 35 de comparación con las concentraciones medidas de los marcadores. El elemento 35 de comparación 35 puede comparar la razón de la concentración medida del primer

marcador con respecto a la concentración medida del segundo marcador con un valor predeterminado almacenado en la tabla 23 de referencia.

5 De manera importante, puede usarse una variedad de fuentes, tales como fuentes visibles, de infrarrojo medio e infrarrojo cercano. Además, en ciertas realizaciones, la concentración de marcadores en el líquido puede medirse utilizando un espectrómetro de fluorescencia en lugar de un espectrómetro de absorción. Además, la concentración de marcadores en el líquido puede medirse utilizando ensayos químicos o dispersión de luz Raman.

10 Un método, de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones anexas, para marcar un líquido para la identificación posterior incluye las etapas de seleccionar al menos un primer marcador y un segundo marcador y mezclar los marcadores en el líquido de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto al segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado. Los marcadores son miscibles con el líquido. Además, cada uno de los marcadores tiene un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda en el que la absorción del marcador puede diferenciarse de la absorción del líquido de fondo y cualquier otro marcador en el líquido. Por tanto, medir las concentraciones del primer marcador y del segundo marcador, y comparar la razón de la concentración medida del primer marcador con respecto a la concentración medida del segundo marcador con la tabla de referencia de los valores predeterminados ayuda en la identificación del líquido.

20 Una realización de un método, según la invención, incluye añadir el disolvente orgánico común cianobenceno (benzonitrilo) a la gasolina. La figura 2 muestra el cianobenceno 40. El cianobenceno es un líquido incoloro, sumamente miscible con hidrocarburos y puede sintetizarse tanto como cianobenceno abundante en la naturaleza como como cianobenceno isotópicamente enriquecido con ^{13}C . La vibración de carbono - nitrógeno (CN) de la molécula de cianobenceno proporciona una única banda 54 de absorción aguda en infrarrojo medio a un número de ondas de 2230 cm^{-1} . El espectro de infrarrojo medio del cianobenceno se muestra en la figura 3. El espectro de infrarrojo medio del cianobenceno mixto a aproximadamente el 1% de concentración con gasolina base, RFA, se muestra en la figura 4. Los componentes de la gasolina no tienen bandas de absorción significativas en esta región del espectro electromagnético.

25 El cianobenceno isotópicamente enriquecido tendrá esta misma banda 56 característica aguda de infrarrojo medio a la misma intensidad espectral, ligeramente desplazada a una frecuencia inferior (debido a la mayor masa nuclear de C^{13} en comparación con C^{12}) y aparecerá a aproximadamente 2140 cm^{-1} , bien resuelta a partir de la banda de CN abundante en la naturaleza. Por tanto, un método según un aspecto de la invención incluye añadir cianobenceno abundante en la naturaleza como un primer marcador y cianobenceno isotópicamente enriquecido como un segundo marcador.

30 Otros marcadores que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de la clase de la ftalocianina, naftalocianina, complejos de ditioleno y níquel, compuestos de aminio de aminas aromáticas, colorantes de metino y colorantes de ácido azulenoescuárico. Estos marcadores fluorescen o absorben a longitudes de onda en infrarrojo medio.

35 En este sentido, la invención proporciona un método para marcar e identificar un líquido que comprende las etapas de:
proporcionar un líquido,

40 mezclar en el líquido al menos dos compuestos marcadores que absorben y/o fluorescen en el intervalo de infrarrojo medio, dichos compuestos se seleccionan del grupo que consiste en cianobenceno, isocianato de bencilo, ftalocianina, naftalocianina, complejos de ditioleno y níquel, compuestos de aminio de aminas aromáticas, colorantes de metano y colorantes de ácido azulenoescuárico, y

45 medir las concentraciones del primer marcador y el segundo marcador usando un espectrómetro de absorción sin necesidad de extraer dichos marcadores del líquido, y

50 comparar la razón de la concentración medida del primer marcador con la concentración medida del segundo marcador con una tabla de búsqueda de valores predeterminados.

55 **Ejemplo 1**

En las figuras 5 y 6 se muestra una serie 60, 62, 64, 66 y 68 de espectros de infrarrojo medio de combustible que contiene combinaciones diferentes de los dos productos químicos marcadores, cianobenceno abundante en la naturaleza y cianobenceno isotópicamente enriquecido. Obsérvese que combinando los dos productos químicos marcadores en razones de concentración sencillas, en cantidades de 0, 100 y 200 partes por millón, esta versión de la invención define cinco únicos modos de marcaje del líquido, es decir cinco patrones de marcaje.

60 Pueden expresarse estas razones mediante una representación de cuantificación (CN^{13}CN) como 2:0, 0:2, 2:2, 2:1, 1:2. Proporcionando los dos marcadores a los que se ha hecho referencia anteriormente en concentraciones correspondientes a esta representación de cuantificación, se proporcionan cinco patrones de marcaje distintos a partir

de los dos productos químicos marcadores. Añadiendo múltiplos adicionales de los productos químicos marcadores se crean patrones de marcaje adicionales, todos a partir de los mismos dos productos químicos.

Esta ilustración proporciona dos características clave del enfoque de cuantificación del patrón de marcaje. En primer lugar, el patrón de marcador específico identifica de manera inmediata el combustible como auténtico mediante la lectura del patrón correcto; y en segundo lugar, la medición de las concentraciones correctas de los productos químicos marcadores que confeccionan el patrón de marcador establece que el combustible no se ha adulterado. Ambas características son útiles para establecer un sistema de marcaje silencioso satisfactorio.

10 Ejemplo 2

Se incorpora un ejemplo adicional a una familia de patrones de marcaje para gasolina preparado añadiendo los dos productos químicos distintos, cianobenceno e isocianato de bencilo al combustible. Ambos son miscibles en gasolina y otros combustibles de hidrocarburo. Ambos productos químicos tienen bandas de absorbancia que pueden distinguirse, agudas, intensas en el infrarrojo medio a números de ondas de 2230 y 2268 cm^{-1} , respectivamente, pero con intensidad de absorbancia a estas frecuencias en el intervalo aproximado de 1:4, también respectivamente. Además, estas dos bandas son distintas de la absorbancia del combustible de fondo de gasolina, que no contiene componentes químicos con sustituciones CN en ninguna de sus combinaciones. Los espectros de infrarrojo del combustible que contiene combinaciones diferentes de los dos agentes marcadores (a aproximadamente el 1% de concentración) se muestran en las figuras 7A, 7B y 7C. En la figura 7A, cianobenceno e isocianato de bencilo tienen una razón de concentración de aproximadamente 4:1, respectivamente. Las figuras 7B y 7C muestran razones de concentración de aproximadamente 2:1 y 8:1, respectivamente.

Se prepara una familia completa de patrones de marcaje para gasolina a partir de estos dos productos químicos marcadores tal como sigue. Un marcador consiste en 200 ppm de cianobenceno y 100 ppm de isocianato de bencilo, dando como resultado aproximadamente un patrón 1:2; un segundo consiste en 200 partes por millón (ppm) de cianobenceno y 25 ppm de isocianato de bencilo, produciendo aproximadamente una razón de intensidad pico 2:1; un tercero tiene intensidades iguales de ambos productos químicos marcadores; un cuarto no tiene cianobenceno y tiene 100 ppm de isocianato de bencilo; un quinto tiene 200 ppm de cianobenceno y no tiene isocianato de bencilo. Estos patrones de marcaje se muestran en las figuras 8 y 9. En las figuras 8 y 9 se muestra una serie 70, 72, 74, 76 y 78 de espectros de infrarrojo medio de combustible que contiene combinaciones diferentes de los dos productos químicos marcadores, cianobenceno abundante en la naturaleza e isocianato de bencilo. La figura 9 muestra un parte más pequeña del espectro que la que se muestra en la figura 8. La banda 54 característica del cianobenceno se diferencia de la banda 84 característica de isocianato de bencilo.

Obsérvese que las razones no han de ser exactas, sólo el patrón ha de poder apreciarse claramente. Un sistema de detector de lectura sencillo puede realizar la lectura directamente de las concentraciones de marcador. Un sistema de este tipo consiste en una fuente de infrarrojos y filtros ajustados para medir la absorbancia de la muestra a 2230 y 2268 cm^{-1} . Un sistema de este tipo es una versión de un analizador de gasolina por infrarrojos a base de filtros PetroSpec GS-1000, disponible de Boston Advanced Technologies, Inc., ubicada en Marlborough MA, y descrito en la patente estadounidense 5.225.679, que se incorpora al presente documento como referencia. El analizador PetroSpec GS-1000 puede medir los componentes químicos de combustibles. El analizador GS-1000 puede funcionar como un dispositivo de lectura con filtros ópticos apropiados para los productos químicos marcadores utilizados y con una longitud de la trayectoria de la celda apropiada para el intervalo de concentraciones de productos químicos marcadores seleccionados.

El uso de este sistema de lectura *in situ* proporcionaría al usuario una verificación instantánea de la naturaleza de la muestra de combustible ya que se visualizan las concentraciones de marcador y sus razones. El número de patrones de marcaje definidos por dos productos químicos marcadores está limitado sólo por la capacidad y sensibilidad de medición del sistema de lectura. Las combinaciones integrales adicionales de concentraciones de dos productos químicos marcadores incluyen 2:2, 3:1, 1:3, 3:2, 2:3, 3:3. Obsérvese que las concentraciones reales utilizadas pueden ajustarse para asegurar la facilidad de detección de lectura dependiendo del combustible marcado y no están limitadas a los intervalos de concentración en los ejemplos dados.

De nuevo, tal como en el ejemplo anterior, cualquier desviación significativa de la razón de concentración indica combustible falso. Adicionalmente, cualquier desviación significativa de los valores de concentraciones prefijados de cada producto químico marcador indica la adulteración del combustible. Por tanto, los marcadores protegen la integridad de una fuente de combustible indicando falsificación y adulteración. La magnitud de una desviación que se considera significativa depende de la resolución del sistema de medición de la concentración y la precisión con la que se determinan las concentraciones de marcadores en el momento del marcaje del líquido.

La extensión a un patrón de marcaje de tres productos químicos proporciona incluso más patrones de marcaje basándose en el enfoque de cuantificación del marcador. La adición de un tercer producto químico similar a los ejemplos anteriores de cianobenceno e isocianato de bencilo, tales como isómeros de cianato de bencilo o isotiocianato, proporciona una banda de infrarrojo característica ligeramente desplazada en la región 2000 cm^{-1} y la posibilidad de un gran número de patrones de marcaje. En la forma de cuantificación, las combinaciones (cianobenceno/isocianato de bencilo/isómero, representadas como XYZ) tales como 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111, 210, 021, 012, 211, 121, 112,

221 y otras combinaciones en progresión continua proporcionan un enorme inventario de patrones de marcaje, originándose todos de sólo tres productos químicos distintos.

En todas las realizaciones anteriores de la invención, los productos químicos marcadores no tienen absorbancia visible (sin color) y por tanto no pueden detectarse mediante inspección visual. Esta característica los hace candidatos ideales para obtener una familia de marcadores silenciosos. Incluso si se añaden colorantes visuales para otros fines, la naturaleza del marcador silencioso del ejemplo anterior permanece intacta, siempre que el colorante visual añadido no tenga casualmente una banda característica de infrarrojo a 2230, 2268 cm^{-1} , o cualquiera de las otras bandas de infrarrojo utilizadas en la lectura del patrón de marcaje.

Aún otra versión de la invención puede proporcionar capacidad de marcador silencioso incluso con colorantes visuales. Una única característica del enfoque de cuantificación de la invención significa que el marcador puede codificarse en un sistema que es visible para un observador. En una realización de la invención en la que dos colorantes se añaden a una muestra de combustible que confiere color en la misma región del espectro visible, puede añadirse una combinación de los colorantes para formar un patrón de marcaje que no resulte evidente a partir del color. La figura 10 muestra el espectro de absorbancia de dos colorantes, Morton Rojo-164 y FY131SC. El espectro 90 muestra FY131SC solo. El espectro 98 muestra Rojo-164 solo. Los espectros 92, 94 y 96 muestran Rojo-164 y FY131SC en razones de concentración de 1:1, 2:1 y 5:1, respectivamente. Ambos colorantes confieren una coloración roja al combustible. Cuando los dos colorantes están presentes juntos, el combustible sigue pareciendo rojo, independientemente de las concentraciones, o la razón de las concentraciones, de cada colorante presente.

Ejemplo 3

Los dos colorantes pueden constituir una familia de marcadores de la siguiente manera. La figura 10 muestra una serie de mezclas de Morton 164 (Rojo-26) y FY131SC en razones de concentración en partes por millón variables desde 5:1 hasta 1:1. Todas las mezclas parecen rojas para un observador, puesto que el observador no puede diferenciar de qué colorante se origina el color. Pero un dispositivo de lectura sencillo fijado para medir la absorbancia a una longitud de onda específica para cada colorante marcador, 520 nm para Rojo-26 y 550 nm para 131SC, puede determinar fácilmente la cantidad de cada colorante presente. Se establece rápidamente una familia de marcadores silenciosos partiendo de esta base, 5:1, 1:1, 1:5, por ejemplo. Cada combinación es un patrón de marcaje separado y cualquier desviación de la concentración y razón prefijadas indica combustible adulterado o no autorizado.

Usando un analizador de colorantes portátil PetroSpec DT-100, disponible de Boston Advanced Technologies, Inc., ubicada en Marlborough MA, fijado para las longitudes de onda anteriores y calibrado para los dos colorantes mezclados simultáneamente en una muestra de gasolina, se sometió a prueba el enfoque según la invención en el sistema de colorante rojo. Se fijaron los filtros del analizador DT-100 para los colorantes Rojo-26 e Y131-SC, y se calibraron para un intervalo de combinaciones de los dos colorantes. Todas las muestras parecían estar coloreadas de rojo por igual para un observador. El analizador DT-100 midió una serie de muestras con concentraciones preparadas hasta una coloración de rojo consistente y los datos obtenidos son los siguientes:

	Real		Lectura del instrumento	
	FY131SC (ppm, v/v)	Rojo 26 (mg/l)	FY131SC (ppm, v/v)	Rojo 26 (mg/l)
Disolución de prueba n° 1	0	0,0	0	0,0
Disolución de prueba n° 2	0	2,0	0	1,8
Disolución de prueba n° 3	50	0,0	47	0,0
Disolución de prueba n° 4	50	2,0	49	1,9

Los resultados indican que un dispositivo de lectura visible establecido para funcionar basándose en el analizador DT-100 puede proporcionar un sistema para obtener marcadores silenciosos en el intervalo visible del espectro.

Este enfoque según la invención puede generalizarse a otras combinaciones de agentes colorantes para crear una familia de marcadores de marcadores silenciosos utilizando un analizador DT-100 o dispositivo equivalente.

En resumen, la presente invención se beneficia de que un combustible pueda marcarse de manera sencilla y relativamente económica y posteriormente identificarse utilizando marcadores distintos para crear patrones de marcaje

cuantificados. Se entenderá que la descripción anterior está relacionada sólo con varias realizaciones de la presente invención. Es decir, la descripción se proporciona a modo de ilustración y no a modo de limitación. La invención se caracteriza además según las siguientes reivindicaciones.

Reivindicaciones

- 5 1. Método para ayudar en la identificación de un líquido de hidrocarburo marcado para fines de identificación, que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar un líquido de hidrocarburo;
- 10 (b) seleccionar al menos un primer marcador y un segundo marcador, en donde el segundo marcador se forma a partir del primer marcador por sustitución isotópica de al menos uno de los átomos del primer marcador, cada uno de los marcadores es miscible con un líquido de hidrocarburo que va a identificarse y teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda dentro del cual la absorción espectroscópica del marcador puede diferenciarse de la absorción espectroscópica del líquido y cualquier otro marcador en el líquido sin la necesidad de extraer dichos marcadores del líquido, y
- 15 (c) mezclar los marcadores en el líquido para producir un líquido marcado de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado sirviendo dicho valor como un identificador para el líquido marcado, y
- 20 (d) detectar un espectro de absorción del líquido marcado,
- (e) determinar las concentraciones del primer marcador y del segundo marcador basándose en el espectro de absorción del líquido marcado, y
- 25 (f) comparar la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador con una tabla de referencia de los valores predeterminados para ayudar de ese modo en la identificación del líquido marcado.
- 30 2. Método según la reivindicación 1, en el que al menos uno de los marcadores es un colorante orgánico.
- 3 3. Método según la reivindicación 1, en el que el primer marcador es cianobenceno y el segundo marcador es cianobenceno isotópicamente enriquecido.
- 35 4. Método según la reivindicación 1, en el que el primer marcador y el segundo marcador tienen cada uno una banda de absorción en las partes de infrarrojo o visible del espectro electromagnético.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la concentración del primer marcador y la concentración del segundo marcador son cada una un múltiplo de una concentración base seleccionada.
- 40 6. Método según la reivindicación 1, en el que el líquido es un producto de petróleo.
7. Método según la reivindicación 6, en el que el producto de petróleo es gasolina.
- 45 8. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de medición comprende medir las concentraciones de los marcadores con un espectrómetro de absorción.
9. Método para ayudar en la identificación de un líquido de hidrocarburo marcado, que comprende las etapas de:
- 50 (a) detectar un espectro fluorescente de un líquido de hidrocarburo marcado,
- (b) determinar concentraciones de al menos un primer marcador y un segundo marcador en el líquido marcado basándose en el espectro fluorescente del líquido, siendo miscible cada uno de los marcadores con el líquido y teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda en el que la absorción espectroscópica del marcador puede diferenciarse de la absorción espectroscópica del líquido y cualquier otro marcador en el líquido sin la necesidad de extraer dichos marcadores del líquido; y mezclándose los marcadores en el líquido de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado, y
- 55 (c) comparar la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador con una tabla de referencia de los valores predeterminados de modo que ayuda en la identificación del líquido marcado.
- 60 10. Método según la reivindicación 9, en el que la etapa de medición comprende medir las concentraciones de los marcadores con ensayos químicos.
- 65 11. Método para ayudar en la identificación de un líquido de hidrocarburo marcado, que comprende las etapas de:

(a) detectar un espectro Raman de un líquido de hidrocarburo marcado,

(b) determinar concentraciones de al menos un primer marcador y un segundo marcador en el líquido marcado basándose en el espectro Raman del líquido,

siendo miscible cada uno de los marcadores con el líquido y

teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda en el que la absorción espectroscópica del marcador puede diferenciarse de la absorción espectroscópica del líquido y cualquier otro marcador en el líquido sin la necesidad de extraer dichos marcadores del líquido; y mezclándose los marcadores en el líquido de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado, y

(c) comparar la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador con una tabla de referencia de los valores predeterminados de modo que ayude en la identificación del líquido marcado.

12. Aparato para ayudar en la identificación de un líquido marcado, comprendiendo el aparato:

(a) un recipiente para recibir un líquido,

(b) un primer medio de detección para medir las concentraciones de un primer marcador y un segundo medio de detección para medir la concentración de un segundo marcador en el líquido, y

(c) un elemento de comparación para comparar la razón de la concentración medida de un primer marcador con respecto a la concentración medida de un segundo marcador con una tabla de referencia de los valores predeterminados de modo que ayude en la identificación del líquido.

13. Aparato según la reivindicación 12, en el que el medio de medición es un espectrómetro de absorción.

14. Aparato según la reivindicación 12, en el que el medio de medición es un espectrómetro de fluorescencia.

15. Aparato según la reivindicación 12, en el que el elemento de comparación comprende además medios para determinar si al menos la concentración del primer marcador y la concentración del segundo marcador son múltiplos de una concentración base seleccionada.

16. Aparato según la reivindicación 12, en el que el elemento de comparación comprende además un microprocesador dedicado.

17. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, que comprende uno o más medios de detección adicionales para medir la concentración de un tercer marcador o más.

18. Método para marcar e identificar un líquido que comprende las etapas de:

proporcionar un líquido,

mezclar en el líquido al menos dos compuestos marcadores que absorben y/o fluorescen en el intervalo de infrarrojo medio, dichos compuestos seleccionados del grupo que consiste en cianobenceno, isocianato de bencilo, ftalocianina, naftalocianina, complejos de ditioleño y níquel, compuestos de aminio de aminas aromáticas, colorantes de metano y colorantes de ácido azulenoescúarico, y

medir las concentraciones del primer marcador y del segundo marcador, usando un espectrómetro de absorción sin necesidad de extraer dicho marcador del líquido y comparar la razón de la concentración medida del primer marcador con respecto a la concentración medida del segundo marcador con una tabla de referencia del valor predeterminado

19. Método según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

(a) seleccionar al menos un primer marcador y un segundo marcador, siendo miscible cada uno de los marcadores con un líquido de hidrocarburo y teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción con al menos un intervalo de longitudes de onda dentro del cual la absorción espectroscópica del marcador puede diferenciarse de la absorción espectroscópica del líquido y cualquier otro marcador en el líquido sin la necesidad de extraer dichos marcadores del líquido, teniendo cada uno de los marcadores un espectro de absorción en las partes de infrarrojo o visible del espectro electromagnético, y

(b) mezclar los marcadores en el líquido para producir un líquido marcado de modo que la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador sea sustancialmente igual a un valor predeterminado sirviendo dicho valor como un identificador para el líquido,

mediante lo cual detectar un espectro de absorción del líquido marcado, determinar las concentraciones del primer marcador y del segundo marcador basándose en el espectro de absorción del líquido marcado y comparar la razón de la concentración del primer marcador con respecto a la concentración del segundo marcador con una tabla de referencia del valor predeterminado ayuda en la identificación del líquido marcado.

5

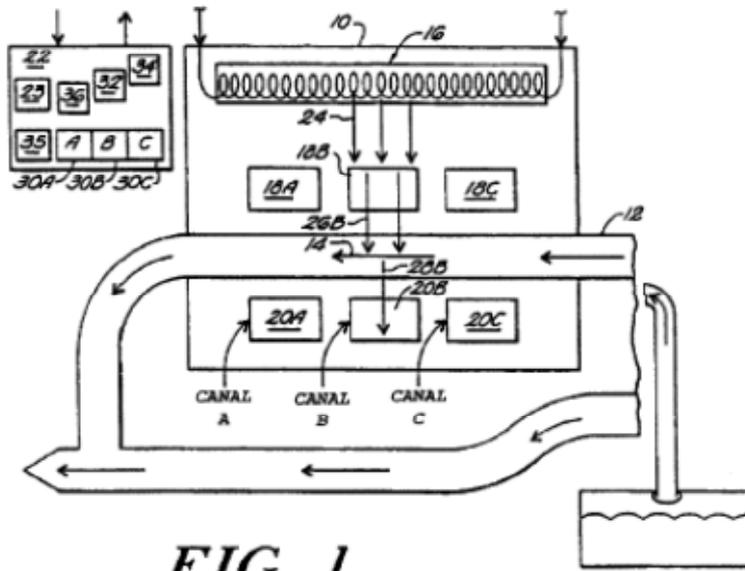


FIG. 1

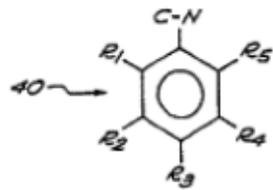


FIG. 2

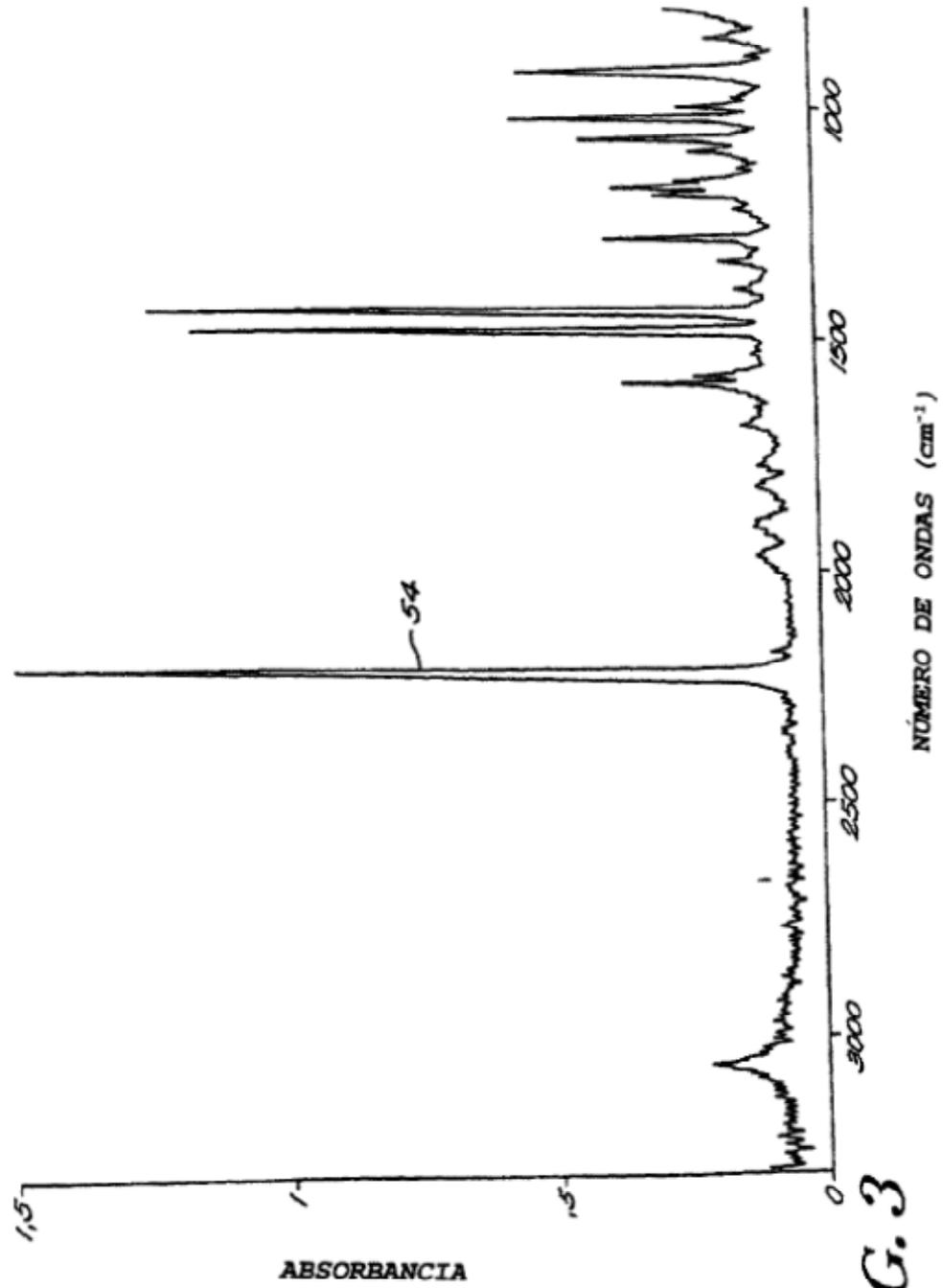
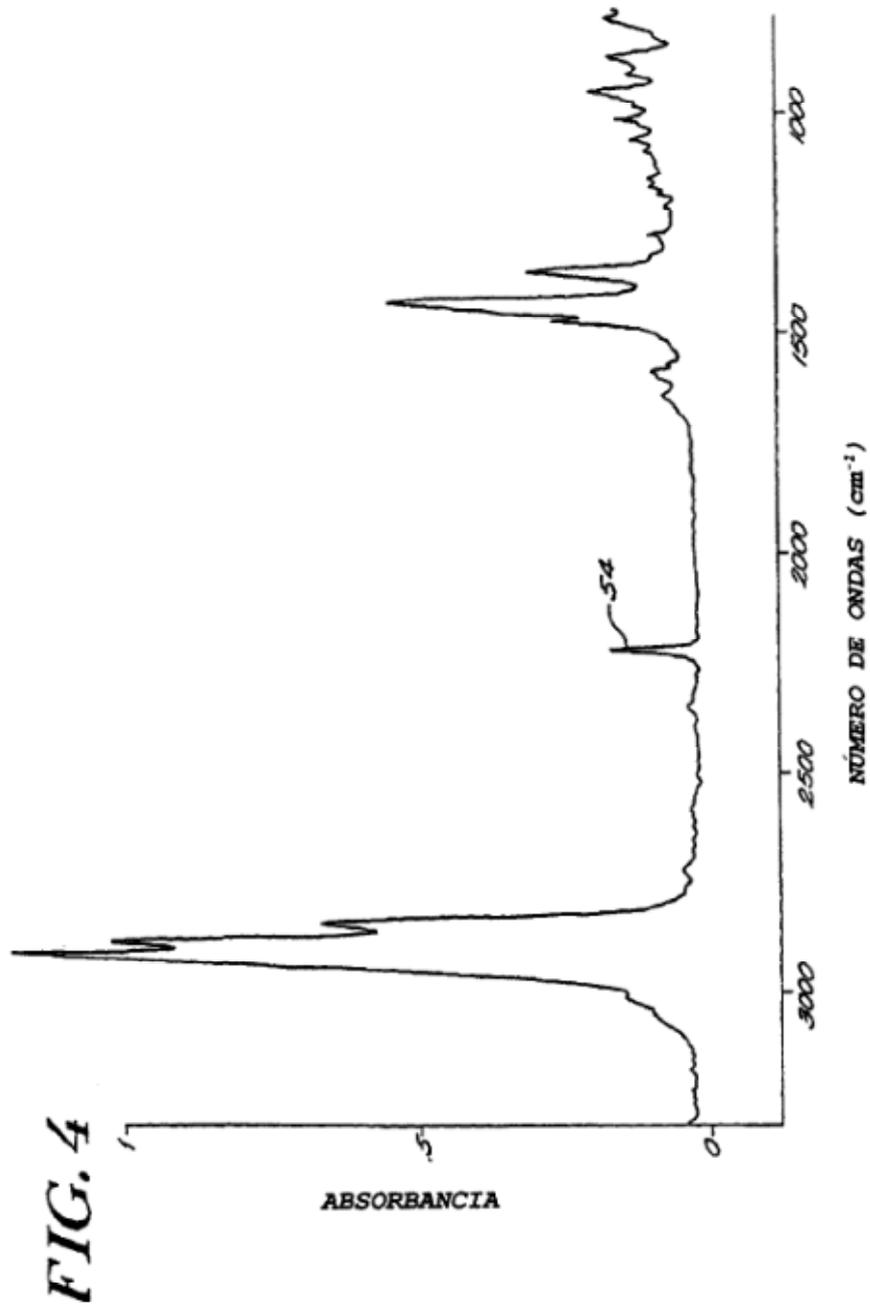


FIG. 3



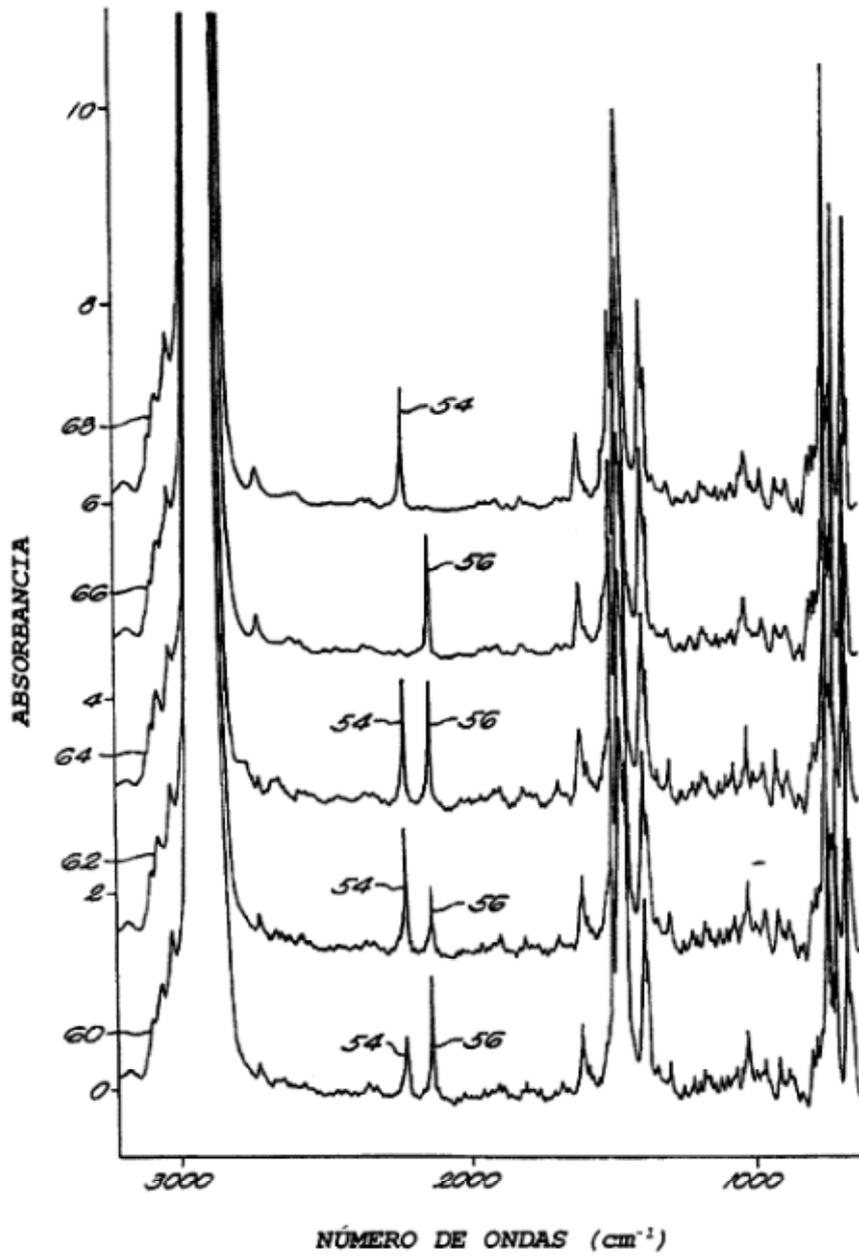


FIG. 5

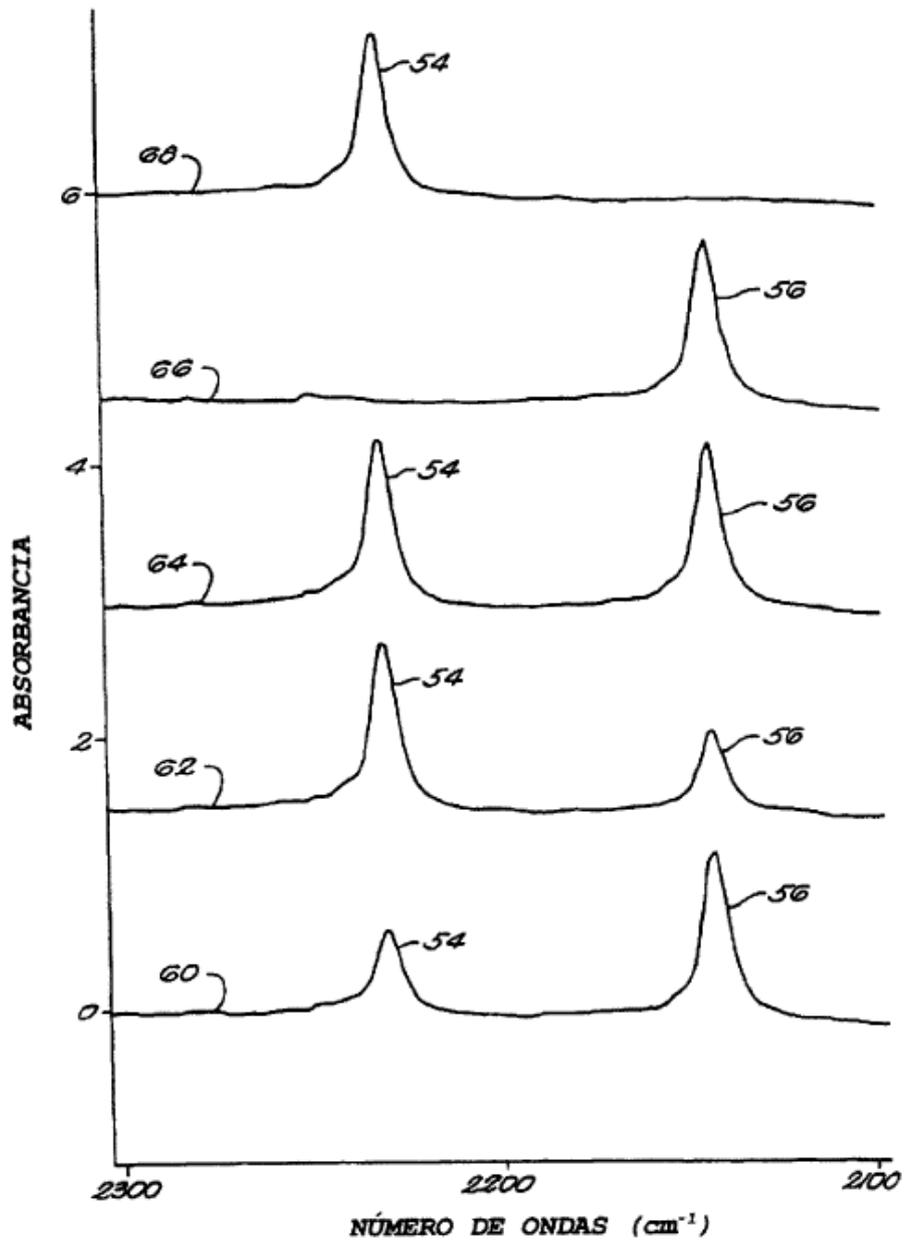


FIG. 6

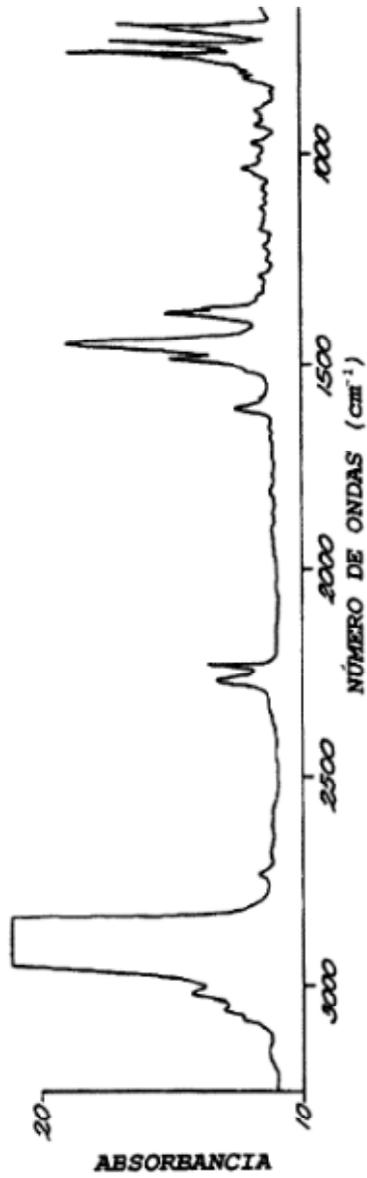


FIG. 7A



FIG. 7B

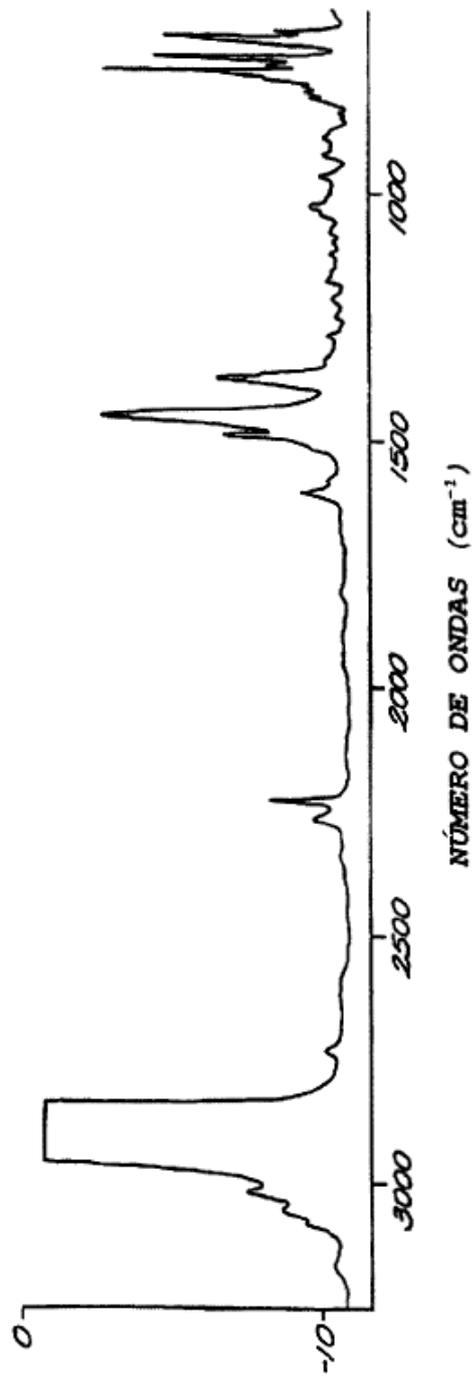


FIG. 7C

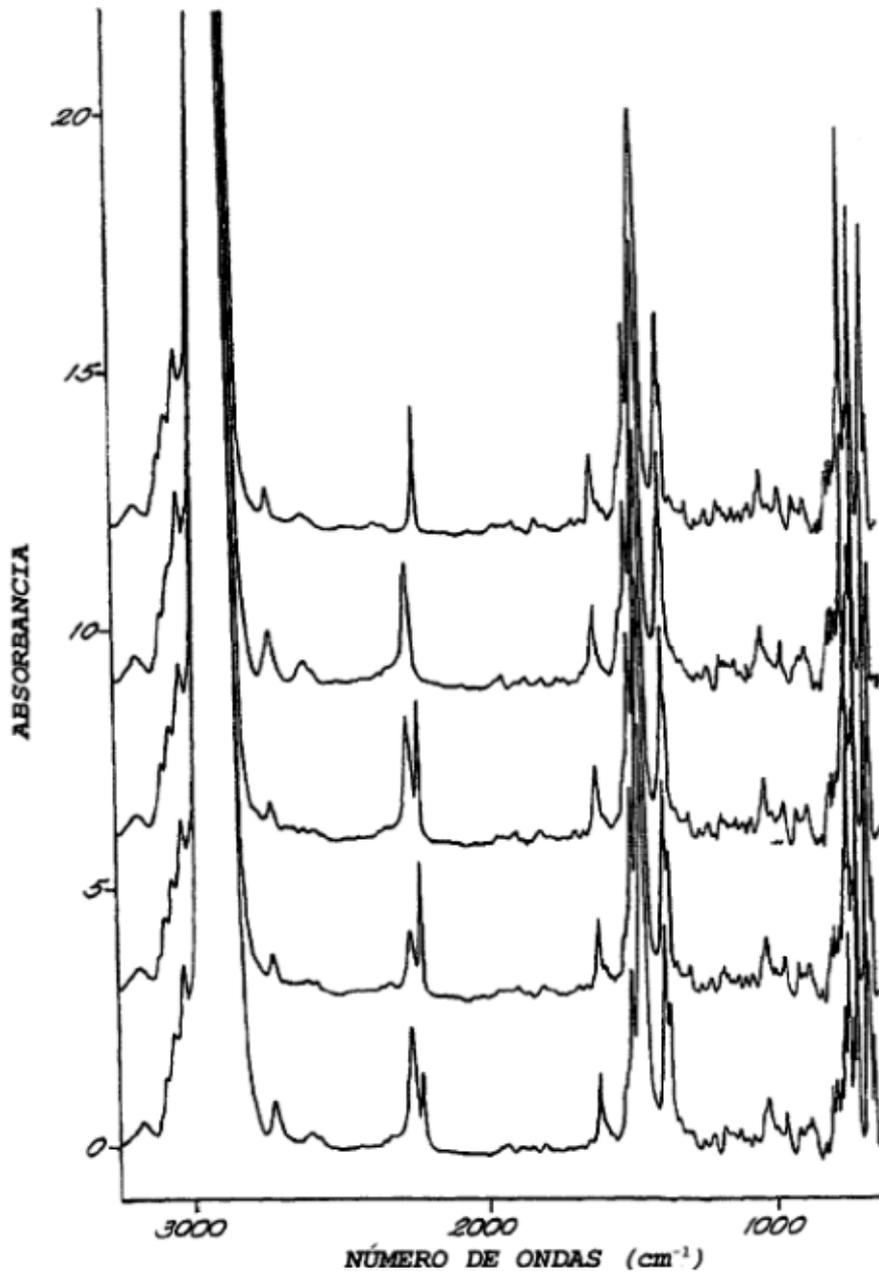


FIG. 8

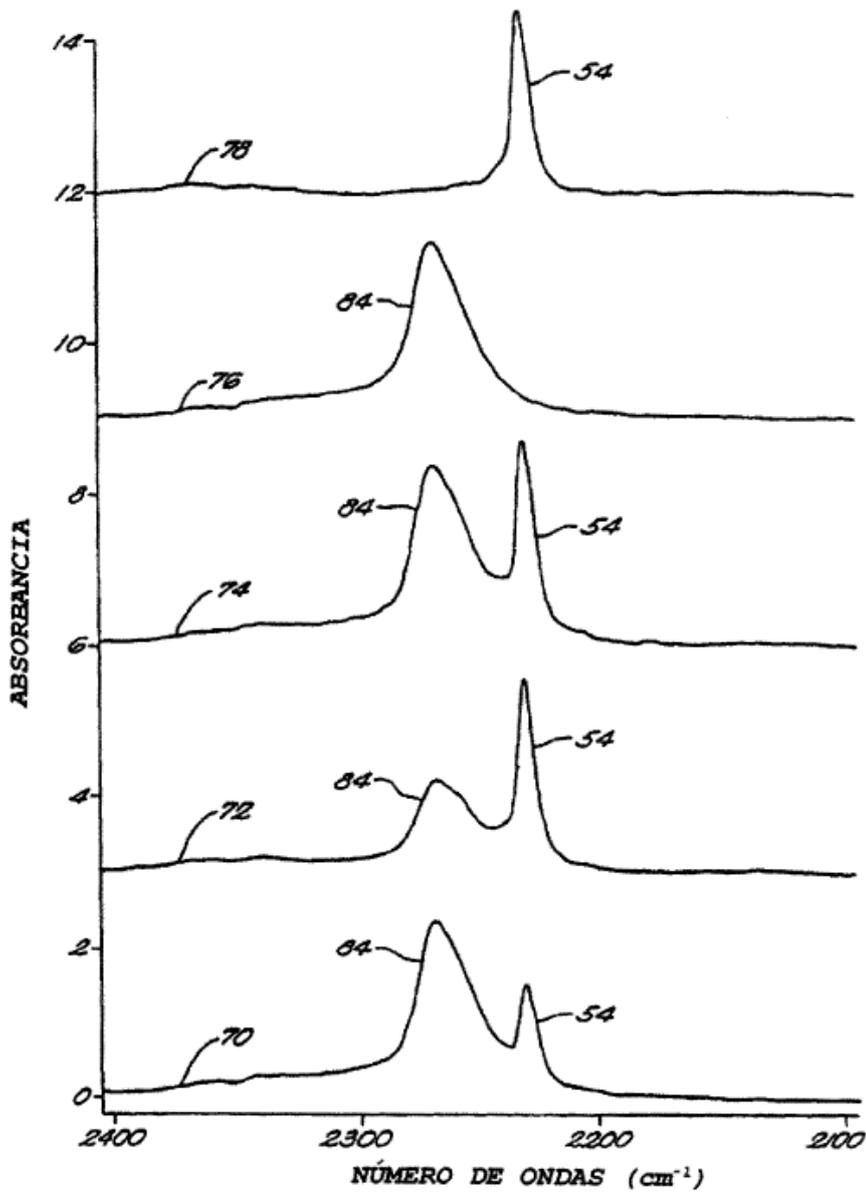


FIG. 9

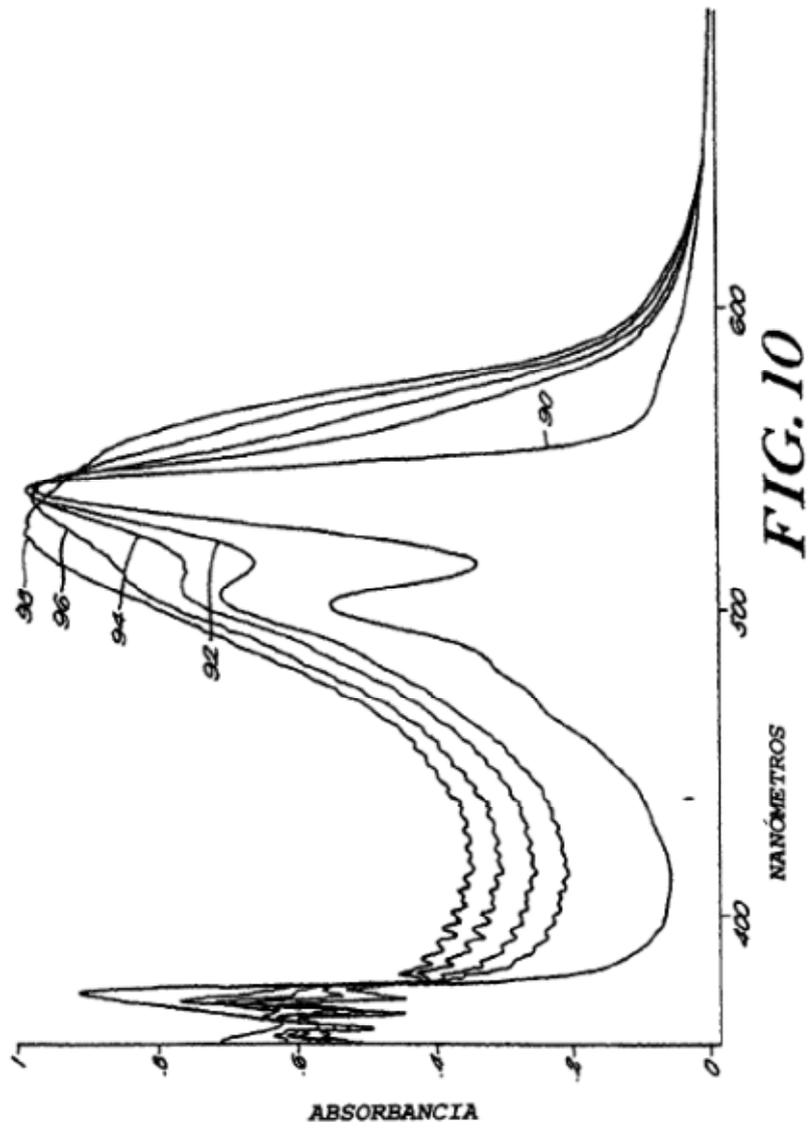


FIG. 10