



PATENTE DE INTRODUCCION  
por 10 años

por "Un procedimiento para la separación de hidrocarburos de  
cadena recta de fracciones del petróleo" - - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de naciona-  
lidad británica, domiciliada en Britannic House, Moor Lane,  
LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente se refiere a un procedimiento para la  
separación de hidrocarburos de cadena recta, total o parcialmen-  
te, de fracciones del petróleo en las cuales están contenidos y,  
en particular, a un procedimiento combinado para efectuar dicha  
5 separación de hidrocarburos de las fracciones del petróleo con  
producción de un material rico en levaduras.

Es bien conocido que ciertas fracciones del petróleo particu-  
larmente los gasoils, contienen hidrocarburos de cadena recta,  
principalmente parafinas las cuales son ceras y que tienen un  
10 efecto adverso sobre el punto de flúidez de las fracciones; ésto  
ha sido comprobado, cuando estos hidrocarburos son separados, to-  
talmente o en parte, el punto de flúidez de la fracción es dismi-



- 2 - 342789

nuído. Generalmente la cera es separada por precipitación por medio de disolventes, la cera originalmente presente en la fracción siendo separada como tal, es decir, sin conversión a productos más valiosos.

5 Las fracciones del petróleo que hierven por debajo de los gasoils, por ejemplo, naftas pesadas y kerosinas también contienen hidrocarburos de cadena recta que son potencialmente valua-  
bles para convertirlos en otros productos pero hasta ahora, en general, el empleo de estos hidrocarburos se ha hecho dificultoso  
10 por la necesidad de la recuperación de estos hidrocarburos de las fracciones del petróleo, en las cuales ellos están contenidos, antes de que puedan ser convertidos en otros productos.

En la patente británica número 914.568 de la The British Petroleum Company, se describe y reivindica un procedimiento que comprende la conservación de una levadura en un medio nutriente en  
15 presencia de una provisión alimenticia parafínica originada del petróleo y gas que contiene oxígeno libre bajo condiciones favorables al desarrollo de la levadura, teniendo dicha provisión alimenticia un promedio molecular en peso que corresponde a lo menos  
20 a 10 átomos de carbono por molécula, y separación de la levadura del medio acuoso.

En la patente británica número 914.567, de la The British Petroleum Company, se describe y reivindica un procedimiento que  
25 comprende la adición a una mezcla de levadura, medio mineral acuoso e hidrocarburos, así obtenida, de a lo menos 50 partes por millón en peso de un agente superficiativo y después se centrifuga, con lo que se obtiene una pasta que comprende levadura y un medio mineral acuoso.

En otra patente británica de la The British Petroleum Compa-



- 3 - 342789

ny se describe y reivindica un procedimiento para la separación, total o parcialmente, de hidrocarburos de cadena recta de una fracción del petróleo, con producción de levadura, que comprende el cultivo de una estirpe de levadura, que es adaptada para desarrollarse en los hidrocarburos de cadena recta, en presencia de una fracción del petróleo que consiste en parte de hidrocarburos de cadena recta y teniendo un peso molecular medio que corresponde a lo menos a 10 átomos de carbono por molécula; y en presencia de medio nutriente acuoso; y en presencia de un gas que contiene oxígeno libre; y separación de la mezcla, por una parte, levadura, y por otra parte, una fracción del petróleo que tiene una reducida proporción de hidrocarburos de cadena recta o que está libre de dichos hidrocarburos de cadena recta. De acuerdo con el procedimiento reivindicado en esta citada patente británica, un producto que contiene levadura, obtenido en la etapa de cultivo puede ser sometido a fases sucesivas de lavados alternados y centrifugaciones, en presencia de un agente superficializante, hasta que la levadura es librada de hidrocarburos, entonces la levadura siendo lavada con agua pura.

Uno de los fines de la presente patente es suministrar un procedimiento para la separación total o parcial de hidrocarburos de cadena recta de fracciones del petróleo con la recuperación de un producto valioso basado en el original hidrocarburo de cadena recta contenido en las fracciones del petróleo. Otro fin adicional es suministrar un procedimiento para el descerado de una fracción gasoil del petróleo con producción de un material rico en levadura, aparte de otros fines que se manifestarán luego.

Según la presente patente el procedimiento que la constitu-



- 4 - 342789

ye comprende el cultivo de una estirpe de levadura que es adaptada a desarrollarse en hidrocarburos parafínicos de cadena recta, en presencia de una fracción del petróleo que consiste en parte de hidrocarburos de cadena recta y tiene un peso molecular medio que corresponde a lo menos a 10 átomos de carbono por molécula, y en presencia de un medio nutriente acuoso; y en presencia de un gas que contiene oxígeno libre y separación de la mezcla, por una parte, de una pequeña proporción de hidrocarburos, y, por otra parte, de una fracción del petróleo que tiene una reducida proporción de hidrocarburos de cadena recta o que está libre de dichos hidrocarburos de cadena recta.

El procedimiento de que se trata es de particular valor para el tratamiento de fracciones gasoil del petróleo que contienen hidrocarburos de cadena recta en forma de ceras, ya que por el procedimiento en cuestión un gasoil de mejor punto de fluidez se obtiene mientras las ceras son convertidas en un producto valuable.

Generalmente los hidrocarburos de cadena recta estarán presentes en la provisión alimenticia como parafinas; no obstante pueden estar presentes también olefinas.

Es un importante hecho del procedimiento que cuando se cultivan levaduras en presencia de la provisión alimenticia, antes descrita bajo condiciones que favorecen el desarrollo de las levaduras a expensas de los hidrocarburos de cadena recta, los otros hidrocarburos, por ejemplo isoparafinas, naftenos y aromáticos no son metabolizados o, a lo menos, la proporción en que son metabolizados es muy pequeña. Además, por distintos procesos químicos convencionales gobernados por la Ley de la acción de masas, la proporción de separación de hidrocarburos de cade-



- 5 - 342789

na recta no es sustancialmente reducida como la proporción de estos hidrocarburos en la mezcla general (excepto, dicho sea, en las últimas etapas de separación). Así, cuando se desea, el porcentaje de conversión de hidrocarburos de cadena recta que es obtenido puede ser mantenido a un valor aproximado al cien por cien sin necesidad de una muy desproporcionada inversión de tiempo de contacto para obtener pequeñas mejoras. Además, en un proceso continuo este elevado porcentaje de conversión puede ser obtenido sin recurrir al uso de un largo recorrido de reacción.

10 Por la aplicación de este procedimiento bajo condiciones que limiten el metabolismo de los hidrocarburos de cadena recta es posible operar con la separación de solamente una proporción deseada de estos hidrocarburos.

15 Una deseable provisión alimenticia para el procedimiento comprende kerosina gasoil y aceites lubricantes; estas provisiones alimenticias pueden estar sin refinar o pueden experimentar algún tratamiento de refinación, pero deben contener una proporción de hidrocarburos de cadena recta que cumpla el propósito que se quiere obtener. Convenientemente la fracción de petróleo debe 20 contener 3-4% en peso de hidrocarburos de cadena recta.

De preferencia la levadura que es desarrollada en la provisión alimenticia es de la familia Cryptococcaceae y particularmente de la subfamilia Cryptococcoidae; no obstante si se desea pueden ser empleadas, por ejemplo levaduras ascosporegenas de la subfamilia Saccharomyceloidae. Los géneros preferidos de subfamilia 25 Cryptococcoidae son la Torulopsis (también conocida como Torula) y la Candida. Los linajes preferidos de Candida son el Candida tropicalis, Candida utilis y Candida pulcherina y, en particular, Candida lipolytica (también conocido como Mycotorula lipolytica).



Otros linajes convenientes incluyen el *Torulopsis colliculosa*, *Hansenula anomala* y *Oidiu, lactis*.

5 Cuando se parte con una provisión fresca de la levadura será generalmente necesario adaptarla para que asimile el carbono de los hidrocarburos y usar una inoculación de la levadura adaptada para el proceso de desarrollo según la presente patente. No obstante estas levaduras, aún cuando cultivadas en un medio mineral acuoso que contiene los elementos nutrientes apropiados, se desarrollan con dificultad a causa de que las fracciones de petróleo  
10 no contienen los factores de desarrollo que existen en las melazas y los azúcares de hidrólisis de la madera.

El desarrollo de las levaduras empleadas es favorecido por la adición al medio de cultivo de una proporción muy pequeña de extracto de levadura (un producto industrial rico en vitaminas del grupo B obtenido por la hidrólisis de una levadura) o más generalmente de vitaminas del grupo B y, o, biotina. Esta cantidad es de preferencia del orden de 25 partes por millón con referencia al medio de fermentación acuoso. Puede ser elevada o disminuída según las condiciones elegidas para el desarrollo.

20 El desarrollo de la levadura toma lugar a expensas de la fracción del petróleo con la producción intermedia de cuerpos que tienen una función ácida, principalmente ácidos grasos, de tal manera que el pH del medio mineral acuoso progresivamente disminuye. Si una preparación no es correcta el desarrollo es detenido rápidamente y la concentración de la levadura en el medio, o densidad  
25 celular, no progresa de modo que es alcanzada una denominada fase estacionaria.

De preferencia no obstante el medio nutriente acuoso es mantenido a un deseado pH por una alternada o continúa adición de un me-



- 7 - 342789

5      dio acuoso de elevado valor pH. Generalmente, y en particular cuando se emplea *Candida lipolytica*, el pH del medio nutriente debe ser mantenido en el orden de 3-6 y de preferencia en el orden 4-5. Materiales alcalinos convenientes para la adición a la mezcla de desarrollo comprenden el hidróxido sódico, hidróxido potásico, fosfato disódico hidrogenado y el amoníaco ya libres o en solución acuosa.

10      La temperatura óptima de la mezcla de desarrollo debe variar de acuerdo al tipo de levadura empleada y debe generalmente hallarse en el orden de 25-35 C°. Cuando se emplea *Candida lipolytica* la temperatura preferida es del orden de 28-32 C°.

15      La toma de oxígeno es esencial para el desarrollo de la levadura. El oxígeno debe generalmente proveerse como aire. A fin de mantener una rápida proporción de desarrollo el aire, empleado para proveer el oxígeno, debe estar presente en forma de finas burbujas bajo la acción de agitación. El aire puede ser introducido a través de una superficie aglomerada. De preferencia no obstante se emplea un sistema de aeración íntima conocida como "aeración torbellino".

20      Se ha comprobado que con el empleo de levadura de la estirpe *Candida lipolytica* en un proceso de acuerdo con el procedimiento de la presente patente en el cual la aeración es efectuada por "aeración torbellino" se obtiene una elevada proporción de desarrollo con lo cual el tiempo de generación se halla en el orden de 2-5 horas y la concentración celular es incrementada por un factor de sobre 12 en dos días.

25      La etapa de desarrollo de los productos en una emulsión que contiene levadura e hidrocarburos no metabolizados en unas fases continuas acuosas de las que algunas pueden ser separadas por decantación. De preferencia esta emulsión es rota por una primera centrifugación en presencia de un agente surfactante para obtener:



(a) Por una parte una fase pastosa de células de levadura impregnadas con hidrocarburos y medios acuosos,

(b) por otra parte una fase acuosa y la mayor parte de la fase de hidrocarburos que deben ser separados seguidamente:

5           La fase pastosa de levaduras es de preferencia sometida a lavado con agua y centrifugación para apartar o reducir la proporción de superficialitivo asociado con la levadura. De preferencia la levadura es entonces secada y un producto es recuperado consistiendo de levadura junto con una menor proporción (del orden  
10 de 1% en peso de la levadura) de hidrocarburo residual.

La fase hidrocarburo y la fase acuosa (a la que puede ser adicionada la fase hidrocarburo de la subsiguiente centrifugación de la levadura) son tratadas por decantación o centrifugación para separar los hidrocarburos y el medio acuoso.

15           El proceso puede efectuarse a intermitencias. No obstante si se desea, una o más de las etapas descritas puede efectuarse de manera continua.

Las fracciones del petróleo tratadas serán muy apropiadas para un número de diferentes usos, dependiendo del orden de ebullición y de otras características. Así las kerosinas pueden ser empleadas como combustibles de motor a turbina de gas o a chorro de  
20 aviación; los gasóleos pesados son convenientes como combustibles pesados diesel. También pueden obtenerse aceites convenientes para usarse como aceites refrigeradores o como flúidos de transmisión.

25           El procedimiento objeto de la patente es ilustrado pero sin carácter alguno limitativo en el ejemplo siguiente:

342789



EJEMPLO

La provisión alimenticia fué un gasoil pesado teniendo las siguientes características:

		Métodos
	Densidad a 15 °C /42C	0.866 NF T 60 101
5	Punto inicial de destilación	204°C NF M 07 009
	% a 250°C	2
	% a 270°C	6
	% a 357°C	82
	Punto final	370°C
10	Punto de fluidez	+ 9°C NF T 60 105
	Contenido normal de parafinas en peso	18%

La levadura empleada fué una de la estirpe Candida lipolytica previamente cultivada en un medio de azúcar de malta y adaptada para separar su carbono de los hidrocarburos. Esta adaptación fué efectuada preparando una inoculación por el método ahora descrito:

Preparación de la inoculación:

Un cultivo de Candida lipolytica fué hecho en un frasco cónico de 250 ml. esterilizado. Este fué abierto al aire y contenía 50 mls. de un medio mineral junto con 5/10 mls. del gasoil pesado descrito antes. El medio mineral tenía la composición siguiente:

	Fosfato monopotásico	7 gm.
	Sulfato de magnesio	0.2 gm.
	Cloruro sódico	0.1 gm.
25	Cloruro amónico	2.5 gm.
	Agua corriente (trazas de elementos)	100 mls.
	Extracto de levadura "Difco" hecho sobre 1000 mls. con agua destilada.	1 ml.



"Difco" es una marca registrada.

Este cultivo fué incubado durante 3 días a 30°C con agitación mecánica.

5 mls. de este cultivo fueron adicionados a un frasco conteniendo las mismas cantidades del mismo medio mineral e hidrocarburos. La incubación fué continuada durante 3 días con agitación. Estas operaciones fueron repetidas 4 o 5 veces.

Dos frascos de 2 litros, esterilizados, cada uno conteniendo 1 litro del medio mineral antes indicado al que se le han adicionado 10 mls. de gasoil pesado, fueron germinados por medio de 20 ml. por litro de una inoculación del cultivo precedente. Este cultivo fué incubado durante 36 horas a 30°C con agitación mecánica. Los 2 litros de cultivo fueron centrifugados a 30°C y las levaduras recuperadas en las vasijas centrifugadoras constituyeron la inoculación requerida para un experimento.

Las siguientes etapas fueron efectuadas por el método siguiente:

Cultivo de *Candida lipolytica* en gasoil pesado.

1 litro del medio mineral nutritivo descrito antes (conteniendo 1 ml/litro de extracto de levadura) fué introducido en un fermentador equipado con un sistema de aeración de un tipo que forme un torbellino en la mezcla. El pH fué regulado a 4.5 al principio del experimento y fué mantenido a este valor durante el periodo de desarrollo por adición de fosfato monopotásico.

La inyección de aire fué mantenida a la proporción de 5 litros por hora por litro del medio y la temperatura fué mantenida a 30°C. Periódicamente se adicionó agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación.

El fermentador fué entonces germinado con 800 mg. de la



inoculación cuya preparación ha sido descrita antes, y el gasoil fué introducido en cuatro etapas en cantidades exponencialmente incrementadas, de manera de alcanzar en total 25 mls. por litro de medio.

5           La incubación fué terminada cuando la densidad celular (Concentración de células) se volvió constante, es decir cuando la fase estacionaria ha sido alcanzada. La densidad celular fué medida tomando periódicamente muestras de 25 ml del cultivo, filtrando las células y lavando hasta la desaparición de los iones  $\text{NH}_4$  y secación. El contenido de nitrógeno de las células fué estimado por el método kjeldahl. Medidas efectuadas previamente con *Candida lipolytica* pura seca dió un contenido de nitrógeno de 7.25%. (Del contenido de nitrógeno de una muestra de prueba es posible deducir la densidad celular del cultivo en el momento en que ha sido tomada la muestra).

10

15

#### Recuperación de la levadura:

El producto del fermentador estaba en forma de una emulsión. A esta emulsión se le adicionó 0.25 por mil en peso, basado en la fase acuosa, del surfactivo catiónico, cloruro esteariltrimetilo amónico y el pH fué ajustado a 8 por adición de sosa cáustica. La discontinua centrifugación de esta mezcla dió:

20

- (a) Una fase pastosa de células de levadura impregnadas con hidrocarburos y medio acuoso,
- 25           (b) una fase acuosa conteniendo minerales residuales, y
- (c) una fase húmeda hidrocarburo.

La fase levadura fué lavada con agua pura a  $60^{\circ}\text{C}$  para eliminar el surfactivo desechado en la levadura y luego centrifugada. El producto de levadura así obtenido fué secado a  $80-90^{\circ}\text{C}$



en una rápida corriente de aire. Contenia 1% en peso de hidrocarburo residual y fué apropiada para emplearse como un fertilizador retardado.

Restablecimiento del gasoil descerado:

- 5           A la fase hidrocarburo de la primera centrifugación, fué adicionada la fase hidrocarburo de la subsiguiente centrifugación y la mezcla es llevada a fijarse a los 30°C, hasta que el agua que contiene es separada. Es así recuperado un gasoil pesado descerado.

N O T A

- 10           Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:
- 1.- Un procedimiento para la separación de hidrocarburos de cadena recta de fracciones del petróleo, total o parcialmente, con producción de un material rico en levadura, caracterizado por
- 15           el hecho que consiste en el cultivo de una estirpe de levadura, que está adaptada a desarrollarse en hidrocarburos parafínicos de cadena recta, en presencia de una fracción del petróleo que
- consiste en parte de hidrocarburos de cadena recta y tiene un peso molecular medio que corresponde a lo menos a 10 átomos de carbono por molécula; y en presencia de un medio nutriente acuoso; y
- 20           en presencia de un gas que contiene oxígeno libre; y separación de la mezcla, por una parte, de un material que contiene levadura junto con una menor proporción de hidrocarburos y, de por otra
- parte, una fracción del petróleo que tiene una reducida proporción de hidrocarburos de cadena recta o que está libre de hidrocarburos de cadena recta.
- 25           2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que la provisión alimenticia es una kerosi-

342789



na, gasoil o un aceite lubricante.

- 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 y 2, caracterizado por el hecho que por el mismo son separadas, total o parcialmente, las ceras del gasoil petróleo que las contiene, con producción de levadura, separándose por una parte un material que contiene levadura junto con una menor proporción de hidrocarburos y, por otra parte, un gasoil de reducido contenido de cera.
- 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho que la fracción del petróleo que es tratada contiene 3-45% en peso de hidrocarburos parafínicos de cadena recta.
- 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho que la levadura es de la familia Cryptococcaceae.
- 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en 5, caracterizado por el hecho que la levadura es de la subfamilia Cryptococcoidae.
- 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho que la levadura es del género Torulopsis.
- 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho que la levadura es del género Candida.
- 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho que la levadura es Candida lipolytica.
- 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la levadura es desarrollada en presencia de un medio nutriente que contiene vitaminas del grupo B.



11.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la levadura es desarrollada en presencia de un medio nutriente que contiene extracto de levadura.

5 12.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el pH del medio nutriente se halla en el orden 4-5.

10 13.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el pH del medio nutriente es mantenido durante el desarrollo de la levadura a un deseado valor por la intermitente o continua adición de un material acuoso de elevado pH.

15 14.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la aeración de la levadura es efectuada por aeración torbellino.

20 15.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el producto, con o sin previo tratamiento, es tratado con una solución acuosa de un surfactivo y es centrifugado para producir una fase pastosa que comprende células de levadura impregnadas con hidrocarburos y un medio acuoso.

25 16.- Un procedimiento, tal como el especificado en 15, caracterizado por el hecho que es también recuperada una mezcla de una fase acuosa y una fase hidrocarburo y en que dicha mezcla es seguidamente separada en una fase acuosa y una fase hidrocarburo.

17.- Un procedimiento, tal como el especificado en 15 o 16, caracterizado por el hecho que la fase pastosa que comprende células de levadura es lavada con agua y centrifugada.



18.- un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el gas que contiene oxígeno libre es aire.

19.- "Un procedimiento para la separación de hidrocarburos de cadena recta de fracciones del petróleo".

Consta la presente memoria descriptiva de quince hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 26 de Junio de 1967.

E. LAMARCA  
P. P.