

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-024372- -00000-0000

Fecha: 2013-02-06 16:19:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 117

Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** UN METODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS
SUBTERRANEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCION
DE AGUA

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO WILMINGTON, DELAWARE, ESTADOS UNIDOS

74. **APODERADO** ALVARO CORREA ORDONEZ

22. **BOGOTÁ, D.C.,** Febrero 5, 2013

PETITORIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-024372- -00000-0000

Fecha: 2013-02-06 16:19:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 117

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 ☒ Patente de Invención ☒ Capítulo I. ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II.							
2 SOLICITANTE (71)		Nombre: E. I. du Pont de Nemours and Company Dirección: 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América Lugar de Constitución: Estados Unidos de América Teléfono: Fax: E-Mail:		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual Número			
3 REPRESENTANTE O APODERADO		Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ Dirección: Avenida 82 No. 10-62 Piso 6 Teléfono: 6341500 Fax: 3762211 E-Mail: office.bogota@bakermckenzie.com		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual Número 79.143.366 Usaquén TP 20281			
4 INVENTOR (ES) (72)		Nombre: ALSOP, Albert, W.; FALLON, Robert, D.; JACKSON, Scott, Christopher Dirección: 2 Bradley Drive Wilmington, Delaware 19803 (US); 104 Black Oak Drive Elkton, Maryland 21921 (US); 700 Kilburn Road Wilmington, Delaware 19803 (US). Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América					
5 PCT (85) Solicitud Internacional No. PCT/US2011/043294 Fecha 08-07-2011 Publicación Internacional No. WO 2012/006489 Fecha 12-01-2012							
6 Título (54) UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA							
7 Clasificación Internacional (51) E21B 43/22; E21B 43/20; C09K 8/58							
8 Prioridad SI ☒ NO ☐		(33) País de Origen EN HOJA ANEXA		(32) Fecha EN HOJA ANEXA		(31) Número de Solicitud EN HOJA ANEXA	
9 Comprobante de pago No. 13-001008 - 13-001093 - 12-137952 Fecha 08-01-2013 / 13-12-2012							

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Extractos

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

1/6

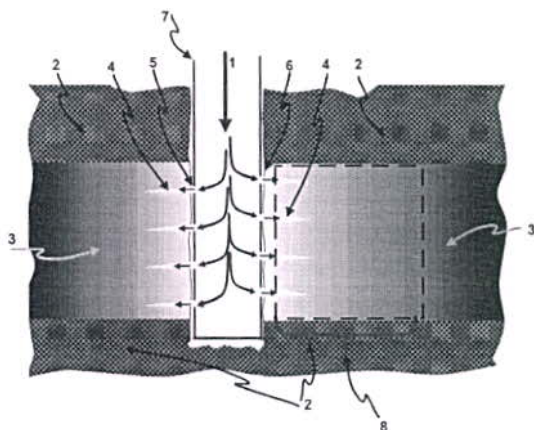


FIG. 1

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366 de Usaquén

T.P. 20.281

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

PRIORIDADES SOLICITUD DE PATENTE PCT/US2011/043294

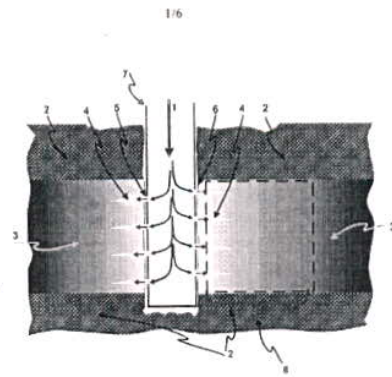
12/833,058	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,018	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,020	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,039	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,041	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,043	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,050	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)
12/833,070	(US)	09 July 2010 (09.07.2010)

2013/022
4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 -/-					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		RECIBO DE CAJA		No. 13 - 001008	
				Bogotá D.C., Enero 08 de 2013 - 08:34:17	
RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE				NI 900.034.906	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	189773872	04/01/2013	76.838.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00	
				\$500.000.00	
=====					
SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***					
Responsable: _____					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
					
No. 13-024372- -00000-0000					
Fecha: 2013-02-06 16:19:47 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR					
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASE NACIONAL I					
Act. 411 PRESENTACION Folios: 117					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia					
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240					
Enero 8 de 2013 - 08:34:38					

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 - / -					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		RECIBO DE CAJA		No. 13 - 0011475	
				Bogotá D.C., Febrero 05 de 2013 - 16:01:36	
RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE				NI 900.034.906	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	1093	08/01/2013		175.000.00
RECIBO DE CA	999999999	137952	13/12/2012		5.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO			Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
6 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC			30.000.00	180.000.00
					\$180.000.00
=====					
SON: **CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**					
Responsable: _____					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-024372- -00000-0000 Fecha: 2013-02-06 16:19:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 117					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240 Febrero 5 de 2013 - 16:01:38					

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional: E21B 43/22; E21B 43/20; C09K 8/58			
(71) Solicitante(s): E. I. du Pont de Nemours and Company			
(72) Inventor(es): ALSOP, Albert, W.; FALLON, Robert, D.; JACKSON, Scott, Christopher			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
EN HOJA ANEXA			
(85) Fecha inicio fase nacional: 09-02-2013		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 12-01-2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 08-07-2011		N° publicación: WO 2012/006489	
No. de solicitud: PCT/US2011/043294			
(54) Título: UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA			

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMATICO	
PATENTE DE INVENCION		PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD	
DISEÑO INDUSTRIAL			
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional: E21B 43/22; E21B 43/20; C09K 8/58			
(71) Solicitante(s) E. I. du Pont de Nemours and Company			
(72) Inventor(es): ALSOP, Albert, W.; FALLON, Robert, D.; JACKSON, Scott, Christopher			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ			
(30) Prioridad		(31) No. Prioridad	(32) Fecha
		EN HOJA	(33) País
		ANEXA	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 09-02-2013		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 12-01-2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 08-07-2011		No. Publicación: WO 2012/006489	
No. de solicitud: PCT/US2011/043294			
			
FIG. 1			
(54) Título: UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA			
(57) Resumen : Se describe un método para mejorar la efectividad de los procesos MEOR o biorehabilitación. En este método, los químicos tóxicos acumulados en sitios subterráneos adyacentes a los pozos de inyección de agua son dispersados o removidos antes de la introducción de inóculos microbianos para mejorar la recuperación o biorehabilitación microbiana de petróleo de estos sitios.			
CONTINUA AL RESPALDO ...			



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT

(21) N° de solicitud:				(51) Int Cl: E21B 43/22; E21B 43/20; C09K 8/58	
22) Fecha de solicitud:				(71) Solicitante(s) E. I. du Pont de Nemours and Company	
(30) Prioridad	(31) No.	(32) Fecha	(33) País	(72) Inventor(es) ALSOP, Albert, W.; FALLON, Robert, D.; JACKSON, Scott, Christopher	
	EN HOJA ANEXA			(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 09-02-2013			(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha: 12-01-2012	
	Fecha de presentación de la solicitud: 08-07-2011			N° publicación: WO 2012/006489	
	No. de solicitud PCT/US2011/043294				
(54) Título: UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA					

RESUMEN:

Se describe un método para mejorar la efectividad de los procesos MEOR o biorehabilitación. En este método, los químicos tóxicos acumulados en sitios subterráneos adyacentes a los pozos de inyección de agua son dispersados o removidos antes de la introducción de inóculos microbianos para mejorar la recuperación o biorehabilitación microbiana de petróleo de estos sitios.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 January 2012 (12.01.2012)

(10) International Publication Number
WO 2012/006489 A3

(51) International Patent Classification:
E21B 43/22 (2006.01) C09K 8/58 (2006.01)
E21B 43/20 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2011/043294

(22) International Filing Date:
8 July 2011 (08.07.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/833,070 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,050 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,043 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,041 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,039 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,020 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,018 9 July 2010 (09.07.2010) US
12/833,058 9 July 2010 (09.07.2010) US

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): ALSOP, Albert, W. [US/US]; 2 Bradley Drive, Wilmington, Delaware 19803 (US). FALLON, Robert, D. [US/US]; 104 Black Oak Drive, Elkton, Maryland 21921 (US). JACKSON, Scott, Christopher [US/US]; 700 Kilburn Road, Wilmington, Delaware 19803 (US).

(74) Agent: HERRELL JR, Roger, W.; E. I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, Delaware 19805 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AF, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Applicant (for all designated States except US): E. I. du Pont de Nemours and Company [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

[Continued on next page]

(54) Title: A METHOD FOR TREATMENT OF SUBTERRANEAN SITES ADJACENT TO WATER INJECTION WELLS

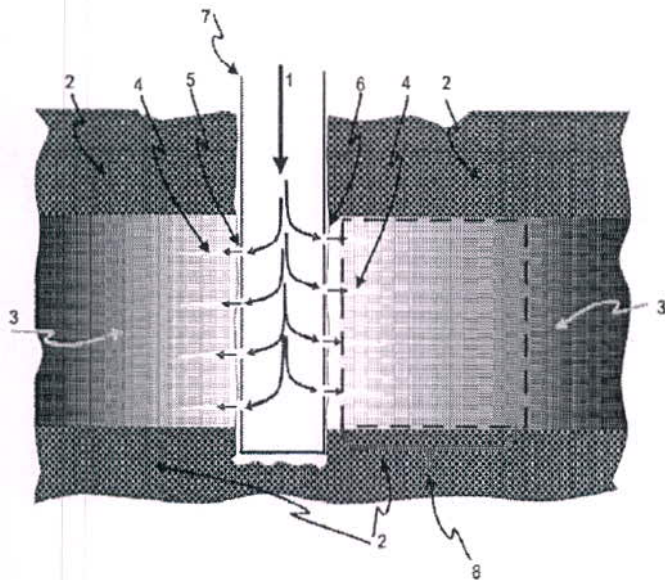


FIG. 1

(57) Abstract: A method to improve the effectiveness of MEOR or bioremediation processes has been disclosed. In this method toxic chemicals accumulated in subterranean sites adjacent to the water injection wells are either dispersed or removed prior to introduction of microbial inocula for enhanced microbial oil recovery or bioremediation of these sites.

WO 2012/006489 A3

WO 2012/006489 A3



GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))*

(88) Date of publication of the international search report:

5 April 2012

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 January 2012 (12.01.2012)

(10) International Publication Number
WO 2012/006489 A2

(51) International Patent Classification:
E21B 43/22 (2006.01) *C09K 8/58* (2006.01)
E21B 43/20 (2006.01)

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **ALSOP, Albert, W.** [US/US]; 2 Bradley Drive, Wilmington, Delaware 19803 (US). **FALLON, Robert, D.** [US/US]; 104 Black Oak Drive, Elkton, Maryland 21921 (US). **JACKSON, Scott, Christopher** [US/US]; 700 Kilburn Road, Wilmington, Delaware 19803 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2011/043294

(22) International Filing Date:
8 July 2011 (08.07.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

12/833,070	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,050	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,043	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,041	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,039	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,020	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,018	9 July 2010 (09.07.2010)	US
12/833,058	9 July 2010 (09.07.2010)	US

(74) Agent: **HERRELL JR, Roger, W.**; E. I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, Delaware 19805 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Applicant (for all designated States except US): **E. I. du Pont de Nemours and Company** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

[Continued on next page]

(54) Title: A METHOD FOR TREATMENT OF SUBTERRANEAN SITES ADJACENT TO WATER INJECTION WELLS

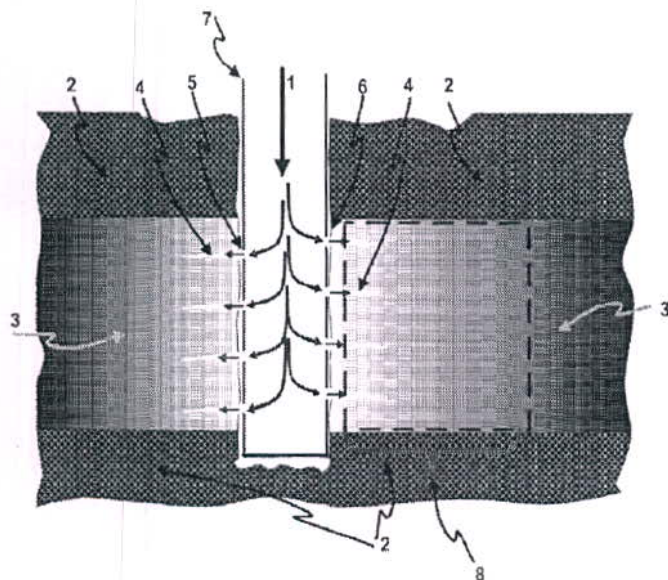


FIG. 1

(57) Abstract: A method to improve the effectiveness of MEOR or bioremediation processes has been disclosed. In this method toxic chemicals accumulated in subterranean sites adjacent to the water injection wells are either dispersed or removed prior to introduction of microbial inocula for enhanced microbial oil recovery or bioremediation of these sites.

WO 2012/006489 A2

WO 2012/006489 A2



GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))*

5 This application claims the benefit of United States National
Applications 12/833,018, 12/833,020, 12/833,039, 12/833,041,
12/833,043, 12/833,050, 12/833,058, and 12/833,070, each filed July 9,
2010, and each incorporated by reference in their entirety.

The invention relates to the field of microbial enhanced oil recovery and bioremediation of subterranean contaminated sites. Specifically, it relates to methods of treating the toxic chemicals accumulated in subterranean sites adjacent to the water injection wells prior to introduction of microbial inocula for microbial enhanced oil recovery or bioremediation of these sites.

Traditional oil recovery techniques which utilize only the natural forces present at an oil well site, allow recovery of only a minor portion of the crude oil present in an oil reservoir. Oil well site generally refers to any location where wells have been drilled into a subterranean rock containing oil with the intent to produce oil from that subterranean rock. An oil reservoir typically refers to a deposit of subterranean oil. Supplemental recovery methods such as water flooding have been used to force oil through the subterranean location toward the production well and thus improve recovery of the crude oil (Hyne, N.J., 2001, "Non-technical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production", 2nd edition, Pen Well Corp., Tulsa, OK, USA).

30 To meet the rising global demand on energy, there is a need to further increase production of crude oil from oil reservoirs. An additional supplemental technique used for enhancing oil recovery from oil reservoirs is known as Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR) as described in

U.S. Pat. No. 7,484,560. MEOR, which has the potential to be a cost-effective method for enhanced oil recovery, involves either stimulating indigenous oil reservoir microorganisms or injecting specifically selected microorganisms into the oil reservoir to produce metabolic effects that lead to improved oil recovery.

The production of oil and gas from subterranean oil reservoirs requires installing various equipment and pipelines on the surface or in the subterranean sites of the oil reservoir which come in contact with corrosive fluids in gas- and oil-field applications. Thus, oil recovery is facilitated by preserving the integrity of the equipment needed to provide water for water injection wells and to convey oil and water from the production wells. As a result, corrosion can be a significant problem in the petroleum industry because of the cost and downtime associated with replacement of corroded equipment.

Sulfate reducing bacteria (SRB), which produce hydrogen sulfide (H_2S), are amongst the major contributors to corrosion of ferrous metal surfaces and oil recovery equipment. These microorganisms can cause souring, corrosion and plugging and thus can have negative impact on a MEOR or a bioremediation process. Bioremediation refers to processes that use microorganisms to cleanup oil spills or other contaminants from either the surface or the subterranean sites of soil.

To combat corrosion, corrosion inhibitors, which are chemicals or agents that decrease the corrosion rate of a metal or an alloy and are often toxic to microorganisms, are used to preserve the water injection and oil recovery equipment in such wells. In the practice of the present invention a water injection well is a well through which water is pumped down into an oil producing reservoir for pressure maintenance, water flooding, or enhanced oil recovery. The significant classes of corrosion inhibitors include compounds such as: inorganic and organic corrosion inhibitors. For example, organic phosphonates, organic nitrogen compounds, organic acids and their salts and esters (Chang, R. J. et al., Corrosion Inhibitors, 2006, Specialty Chemicals, SRI Consulting).

US Pat. Appl. Pub. No.2006/0013798 describes using bis-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors to preserve metal surfaces in contact with the fluids to extend the life of these capital assets.

U. S. Patent No. 6,984,610 describes methods to clean up oil sludge and drilling mud residues from well cuttings, surface oil well drilling and production equipment through application of acids, pressure fracturing and acid-based microemulation for enhanced oil recovery.

WO2008/070990 describes preconditioning of oil wells using preconditioning agents such as methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone and methyl tertiary-butyl ether in the injection water to improve oil recovery. Mechanisms such as modifying the viscosity of the oil in the reservoir and enlivening the heavy oil were attributed to this method.

US2009/0071653 describes using surfactants, caustic agents, anti-caking agents and abrasive agents to prevent or remove the build-up of fluid films on the processing equipment to increase the well's capacity.

Studies indicate that long-term addition of chemicals or agents used to control undesirable events such as corrosion, scale, microbial activities, and foam formation in the water supply of a water injection well does not lead to their accumulation in high enough concentrations to adversely affect the microorganisms used in MEOR (Carolet, J-L. in: Ollivier and Magot ed., "Petroleum Microbiology", chapter 8, pages 164 - 165, 2005, ASM press, Washington, DC).

However, viability of microorganisms used in MEOR or bioremediation processes is a concern. It can be desirable to modify MEOR or bioremediation treatments such that the viability of microorganisms used is maintained throughout these processes such that MEOR or bioremediation processes become more effective.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present disclosure relates to a method for improving the effectiveness of a MEOR or bioremediation process by detoxifying subterranean sites adjacent to oil wells, wherein the wells have been

previously treated with corrosion inhibitors prior to inoculation of the microorganisms required for MEOR or bioremediation.

In one aspect the present invention is a method comprising in order the steps of:

- 5 a) treating a subterranean site in a zone adjacent to a water injection well with a detoxifying agent; and
- b) adding an inoculum of microorganisms wherein the microorganisms comprise one or more species of:
Comamonas, *Fusibacter*, *Marinobacterium*, *Petrotoga*,
 10 *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Petrotoga*, *Thauera*, and *Microbulbifer* useful in microbial enhanced oil recovery to the water injection well;

wherein prior to the treatment of (a) at least one corrosion inhibitor and its degradation products if present have been adsorbed into the zone and
 15 have accumulated to concentrations that are toxic to microorganisms used in microbial enhanced oil recovery processes, thereby forming a toxic zone.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

20 Figure 1 is the schematic representation of a water injection well and the subterranean sites adjacent to the water injection well. (1) is the flow of injection water into the well casing (7), (2 and 3) are rock layers, (5) are perforations in the casing, (4) are fractures in the rock layer, (6) is the face of the rock layer made by the well bore, (7) is the well casing, (8) is
 25 one side of the watered zone that is axi-symmetric with the injection well, shown by a dotted box in the rock layer (3).

Figure 2 is the schematic of a model system used to simulate formation of a toxic zone. (9) is a long slim tube; (10) is a pressure vessel to constrain the slim tube; (11 and 12) are the opposite ends of the
 30 pressurized vessel; (13) is a pump; (14) is the feed reservoir; (15) is the water inlet for the pressure vessel; (16) is the back pressure regulator; (17) is the high pressure air supply; (18) is an inlet fitting connecting the

slim tube inside the pressure vessel to the pump and pressure transducers; (21) is an outlet fitting connecting the slim tube inside the pressure vessel to the back pressure regulator and the low side of the differential pressure transducer; (19) is a differential pressure transducer; and (20) is an absolute pressure transducer.

Figure 3 depicts titration of amine coated sand; $\blacklozenge$ s represent amine in solution from amine coated sand and $\square$ s represent the first derivative of the titration curve (central differences).

Figure 4 depicts titration of brine and sand with 1N HCl; $\blacksquare$ s represent the pH of brine #1 with 10 grams of sand; $\blacklozenge$ s represent the pH of brine #1 only; $\boxtimes$ s represent the slope of the pH of brine #1 with 10 grams of sand; and $\triangle$ s represent the slope of the pH of brine #1 only.

Figure 5 depicts titration of brine and sand contaminated with amine with 10% nitric acid; $\blacklozenge$ s represent the concentration of amine observed in solution for a given pH.

Figure 6 depicts titration of brine and core sand with 10% acetic acid; $\blacklozenge$ s represent the concentration of amine observed in solution for a given pH.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In one aspect, the present invention is a method for detoxifying the corrosion inhibitors, and their degradation products if present, which have accumulated in a subterranean site adjacent to a water injection well of an oil well site. Applicants have found that oil recovery processing aids such as corrosion inhibitors, for example, can accumulate in the area adjacent to the water injection well and build to concentrations that are toxic to microorganisms used in MEOR or bioremediation. As the term is used herein, "detoxifying" or "detoxification of" a water injection site means removing or reducing the toxicity caused by corrosion inhibitors and their degradation products to microorganisms to allow their growth and activity of said microorganisms, used in MEOR or bioremediation.

For the purposes of the present invention, the term "toxic zone" refers to a subterranean site adjacent to the water injection well comprising toxic concentrations of agents such as corrosion inhibitors or their degraded products which have adverse effects on growth and metabolic activities of microorganisms used in MEOR and/or bioremediation. These agents may bind to sand, rock, clays in the rock, and/or oil that is bound to the rock creating a toxic zone. A toxic agent, as the term is used herein, is any chemical or biological agent that adversely affects growth and metabolic functions of microorganisms used in MEOR and/or bioremediation.

Figure 1 is a schematic of a subterranean site adjacent to a water injection well. The injection water (1) flows into the well casing (7) which is inside the well bore (6) drilled through rock layers (2 and 3). A gap exists between the well casing (7) and the face (6) of the rock layer made by the well bore (5). Rock layer (2) represents impermeable rock above and below a permeable rock (3) that holds or traps the oil. The injection water (1) flows down the well casing (7) and passes through perforations (5) in the casing (7) and into fractures (4) in the permeable rock (3). This injection water then flows through the permeable rock layer (3) and displaces oil from a watered zone (8) adjacent to the well bore. This zone extends radially out from the well bore (6) in all directions in the permeable rock layer (3). While the volume of permeable rock (3) encompassed by the dash line (8) is illustrated only on one side of the well bore it actually exists on all sides of the well bore. This watered zone represents the subterranean site adjacent to the water injection well.

Corrosion inhibitors, along with their degradation products if present, that can accumulate to levels that are toxic to microorganisms used in MEOR are, for example: inorganic corrosion inhibitors such as chlorine, hypochlorite, bromine, hypobromide and chlorine dioxide. Additional potentially toxic accumulating inorganic corrosion inhibitors used to combat corrosion caused by SRB include, but are not limited to: hydrazine, anthraquinone, phosphates, sodium sulfite, and salts

containing molybdate, chrome or zinc (Sanders and Sturman, chapter 9, page 191, in: "Petroleum microbiology" page 191, *supra* and Schwermer, C. U., et al., Appl. Environ. Microbiol., 74: 2841-2851, 2008).

Organic compounds used as corrosion inhibitors that may
5 accumulate to form a toxic zone include: acetylenic alcohols, organic azoles, gluteraldehyde, tetrahydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS), bithiocyanate acrolein, dodecylguanine hydrochloride, formaldehyde, chlorophenols, organic oxygen scavengers and various nonionic surfactants.

10 Other organic corrosion inhibitors that may accumulate to form a toxic zone include, but are not limited to: organic phosphonates, organic nitrogen compounds including primary, secondary, tertiary or quaternary ammonium compounds (hereinafter referred to generically as "amines"), organic acids and their salts and esters, carboxylic acids and their salts
15 and esters, sulfonic acids and their salts.

Applicants have determined that corrosion inhibitors can accumulate by adsorption into or on the subterranean site (e.g., rock, clay, sand stone, unconsolidated sand or limestone) or into the oil that has been trapped in the oil reservoir subterranean site. Long-term addition of these
20 chemicals results in their accumulation and formation of a toxic zone in subterranean sites adjacent to the water well with adverse effects on microbial inocula intended for MEOR and/or bioremediation applications.

A model system to simulate formation of a toxic zone can be used to study its effects on the survival of microorganisms. For example, a
25 model system called a slim tube can be set up and packed with core sand from an oil well site. The model system as described herein can be set up using tubing, valves and fittings compatible with the crude oil or the hydraulic solution used that can withstand the range of applied pressure during the process. An absolute pressure transducer, differential
30 pressure transducer and back pressure regulator, for example made by Cole Plamer (Vernon Hill, IL) and Serta (Boxborough, Mass), are used in the model system and are commercially available.

The model toxic zone can be established using solutions of amines and/or amine mixtures and flushing them through a tube packed with core sand from an oil reservoir. Other corrosion inhibitors suitable for use in constructing a model can comprise organic phosphonates or anthraquinone or phosphates. The concentration of the corrosion inhibitors used to create the model toxic zone may be from 0.01 to 100 parts per million.

Detoxification of the toxic zone in either the model system or in a subterranean site adjacent to a water injection well involves degradation, desorption and/or dispersion of the accumulated toxic chemicals or agents using detoxifying agents. The term "detoxifying agent" therefore refers to any chemical that either disperses or destroys the toxic chemicals and agents described herein and renders them non-toxic to microorganisms.

Treating a toxic zone in a subterranean site adjacent to a water injection well with a detoxifying agent is accomplished by any method for introducing a chemical into a subterranean site that is well known to one skilled in the art. Typically treating is by introducing a composition containing a detoxifying agent into the well as shown in the Figure 1 diagram for injection water (1). The detoxifying agent composition flows through the well casing (7), through perforations (5), and into fractures (4) in the permeable rock layer (3) in the watered zone (8). This is the zone adjacent to a water injection well where a toxic zone may be formed and is treated by the detoxifying agent.

Detoxification of the chemicals accumulated in the toxic zone may be achieved using a degradation agent. A degradation agent, as the term is used herein, is an agent that destroys or assists in the destruction of toxic agents found in the toxic zone. Degradation agents can include, for example, strong oxidizers that chemically react with corrosion inhibitors, when added to the injection water which flows into the toxic zone, to degrade them into less toxic or non-toxic products. Degradation agents include strong oxidizing agents such as, for example, nitrates, nitrites, chlorates, perchlorates and chlorites.

Detoxification of the chemicals accumulated in a toxic zone may also be achieved using a dispersing agent. A dispersing agent as the term is used herein includes any chemical that causes absorbed toxic agents to be removed from the reservoir rock and/or sand in a toxic zone and
5 solubilizes them into the water during water flooding thereby allowing for natural dispersion and diffusion to lower the concentration where it is no longer toxic to MEOR or bioremediation microorganisms.

In one embodiment, a dispersing agent includes any chemical that lowers the pH of a solution, ionizes amines and solubilizes them into the
10 water during water flooding and allows for natural dispersion and diffusion to lower the concentration where it is no longer toxic to MEOR or bioremediation microorganisms. For example, amines are fairly non-reactive under mild conditions, however, they become ionized at lower pH. Thus treatment of the amines with an acid increases their solubility and
15 releases them from oil and/or from rocks and disperses them from the toxic zone. The solubilized amines may therefore enter into the water flowing through the well. A combination of radial flow, dispersion and desorption may allow the solubilized amines to be diluted and dispersed over a large area (from at least 10 to about 200 feet (from at least 3
20 meters to about 7 meters)) of the oil well. Following dilution and dispersion of the amines over a much larger area, their concentrations within the subterranean site of the well would have been consequently reduced to non-toxic levels for MEOR or bioremediation microorganisms. In another embodiment, hydrogen peroxide may be added to the toxic
25 zone, as both a degradation and a dispersing agent, from about 1,000 parts per million to 70,000 parts per million by volume of water. In another embodiment, perchlorates may be added, as both a degradation and a dispersing agent, from about 1 parts per million to about 10,000 parts per million.

30 In another embodiment, any acid capable of lowering the pH at least 1 unit less than the equivalence point of the amine (as measured in the Examples below) may be used. The acid used to ionize the amines

may include, but is not limited to, nitric acid, acetic acid, oxalic acid, hydrofluoric acid, and hydrochloric acid. Acid may be added from about 0.1 weight% to about 20 weight% to the water that is being pumped into the toxic zone.

5 In a MEOR process, an inoculum of viable microorganisms is added to water being injected into a water injection well (see Figure 1). The term "inoculum of microorganisms" refers to a composition containing viable microorganisms. These microorganisms colonize, that is to grow and propagate, at the subterranean sites adjacent to the water injection
10 well to promote MEOR. The recovery of oil may be enhanced by actions of the microorganisms such as releasing oil from subterranean rock and/or sand, and forming plugging biofilms that will enhance sweep efficiency in water flooding secondary oil recovery.

Microorganisms useful for this application may comprise classes of
15 facultative aerobes, obligate anaerobes and denitrifiers. Preferred for use in subterranean sites are microorganisms that are effective under anaerobic denitrifying conditions. The inoculum may comprise of only one particular species or may comprise two or more species of the same genera or a combination of different genera of microorganisms.

20 The inoculum may be produced under aerobic or anaerobic conditions depending on the particular microorganism(s) used. Techniques and various suitable growth media for growth and maintenance of aerobic and anaerobic cultures are well known in the art and have been described in "Manual of Industrial Microbiology and
25 Biotechnology" (A. L. Demain and N. A. Solomon, ASM Press, Washington, DC, 1986) and "Isolation of Biotechnological Organisms from Nature", (Labeda, D. P. ed. p117- 140, McGraw-Hill Publishers, 1990).

The inoculum of microorganisms is added to a subterranean site by any method for microorganism introduction that is well known to one
30 skilled in the art. Typically the inoculum is added to the water injection well as a part of injection water (1) that is introduced into the well casing (7) as shown in Figure 1.

Examples of microorganisms useful in the present method include, but are not limited to, one or more species of the following genera:

Comamonas, *Fusibacter*, *Marinobacterium*, *Petrotoga*, *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Thauera*, and *Microbulbifer*. In one embodiment the microorganism used in the present method is selected from one or more of *Comamonas terrigena*, *Fusibacter paucivorans*, *Marinobacterium georgiense*, *Petrotoga miotherma*, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Vibrio alginolyticus*, *Thauera aromatica*, *Thauera chlorobenzoica* and *Microbulbifer hydrolyticus*.

In one embodiment an inoculum of *Shewanella putrefaciens* LH4:18 (ATCC PTA-8822), described in US 7,776,795, may be used in the present method. In another embodiment *Pseudomonas stutzeri* LH4:15 (ATCC PTA8823), described in commonly owned and co-pending US Patent Application Pub. No. US20090263887, may be used in the present method. In another embodiment *Thauera aromatica* AL9:8 (ATCC 9497), described in commonly owned and co-pending Patent Application Pub. No. US 20100078162, may be used in the present method.

EXAMPLES

The present invention is further defined in the following Examples. It should be understood that these Examples, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only. From the above discussion and these Examples, one skilled in the art can ascertain the essential characteristics of this invention, and make various changes and modifications to the invention to adapt it to various uses and conditions.

GENERAL METHODS:

Chemicals and materials

All reagents, and materials used for the growth and maintenance of microbial cells were obtained from Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI),

DIFCO Laboratories (Detroit, MI), GIBCO/BRL (Gaithersburg, MD), or Sigma Chemical Company (St. Louis, MO), unless otherwise specified.

Amines analysis

Concentration of amines, in media and water, were analyzed by gas chromatography (GC). An Agilent Model 5890 (Agilent, Wilmington, DE), GC equipped with a flame photoionization detector and a split/splitless injector, a DB-FFAP column (30 meter length x 0.32 millimeter (mm) depth x 0.25 micrometer particle size). The equipment had an Agilent ALS Autoinjector, 6890 Model Series with a 10 milliliter (ml) syringe. The system was calibrated using a sample of N,N-Dimethyl-1-Dodecaneamine (Aldrich). Helium was used as the carrier gas. A temperature gradient of 50 degrees Celsius (°C) to 250 °C at 30 °C increase per minute (min) was used. Retention times (in minutes, min) for various chemicals of interest included: N,N-Dimethyl-1-Dodecaneamine (8.08 min); N,N-Dimethyl-1-Tetradecaneamine (8.85 min); N,N-Dimethyl-1-Hexadecane- amine (9.90 min); N,N-Dimethyl-1-Octadecaneamine (10.26 min) and N-Methyl,N-Benzyl-1-Tetradecaneamine (11.40 min).

EXAMPLE 1

ESTABLISHING A TOXIC ZONE IN SAND FROM AN OIL WELL USING A MIXTURE OF AMINES IN A MODEL SYSTEM

A sample of the sand obtained from the Schrader Bluff formation at the Milne Point Unit of the Alaska North Slope was cleaned by washing with a solvent made up of a 50/50 (volume/volume) mixture of methanol and toluene. The solvent was subsequently drained and then evaporated off the sand to produce clean, dry, flow able sand. This sand was sieved to remove particles with less than one micrometer in size and was then packed tightly into a four foot (121.92 cm) long flexible slim tube (9) and compacted by vibration using a laboratory engraver. Both ends of the slim tubes were capped to keep the sand in it. The complete apparatus is shown in Figure 2. Tubing that can sustain the amount of pressures used in the slim tube, was connected to the end caps. The slim tube (9) was

mounted into the pressure vessel (10) with tubing passing through the ends (11 and 12) of the pressure vessel using pressure fittings (18 and 21). Additional fittings and tubing were used to connect the inlet of the slim tube (11) to a pressure pump (13) and a feed reservoir (14).

5 Additional fittings and tubing connected the inlet of the slim tube to an absolute pressure transducer (20) and the high pressure side of a differential pressure transducer (19). Fittings and tubing connected the outlet of the slim tube (12) to the low pressure side of a differential pressure transducer (19) and to a back pressure regulator (16). The signals from the differential pressure and the absolute pressure transducer were ported to a computer and the pressure readings were monitored and periodically recorded. The pressure vessel (10) around the slim tube was filled with water through a water port (15). This water was then slowly pressurized with air (17) to a pressure of about 105 per square inch (psi) (0.72 mega Pascal) while brine #1 from the feed reservoir (14) (Table 1) flowed through the slim tube and left the slim tube through the back pressure regulator (16). This operation was performed such that the pressure in the slim tube was always 5 to 20 psi (0.034 – 0.137 mega Pascal) below the pressure in the pressure vessel (10).

20

TABLE 1
Ingredients of Brine #1
(no nutrient brine – gram per liter (gr/L) of tap water)

	NaHCO ₃	1.38 grams (gr)
25	CaCl ₂ *6H ₂ O	0.39 gr
	MgCl ₂ *6H ₂ O	0.220 gr
	KCl	0.090 gr
	NaCl	11.60 gr
	NaHCO ₃	1.38 gr
30	Trace metals	1 ml
	Trace vitamins	1 ml
	Na ₃ (PO ₄)	0.017 gr (=10 parts per million (ppm) PO ₄)
	NH ₄ Cl	0.029 gr (=10 ppm NH ₄)
35	Acetate	0.2 gr (200 ppm acetate)

The pH of brine #1 was adjusted to 7.0 with either HCl or NaOH and the solution was filter sterilized.

TABLE 2
Concentration of the amines added to Brine #1

	Minor amine	other amine	NN-Dimethyl-1-Dodecaneamine	NN-Dimethyl-1-tetradecaneamine	NN-Dimethyl-Methane-thioamide	Caprolactam	N-methyl-N-Benzyl-1-tetradecaneamine
Sample	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
Brine #1 w/ amine	25	124	23	1	0	0	2

5 Once the pressure inside and outside the slim tube was established, one pore volume of the crude oil from an oil reservoir of the Milne Point Unit of the Alaskan North Slope was pumped into the slim tube. This process was performed in several hours (h). Once the crude oil had saturated the sand in the slim tube and was observed in the effluent, the flow was stopped and the oil was allowed to age in the core sand for 3 weeks. At the end of this time, brine #1 was pumped through the slim tube at a rate of ~1.5 – 3.5 milliliter per hour (ml/h) (~1 pore volume every 20 h). Samples were taken from the effluent and the concentration of natural microflora in them was determined.

10 After 51 pore volumes of flow through the slim tube the concentration of natural microflora in the system was about 1x10⁷ colony forming units per milliliter (CFU/ml). At this point, a mixture of amines (hereafter amines/brine mixture) was added at 150 ppm concentration to brine #1. The approximate composition of the mixture of amines (Table 2) consisted of 7 different amine components that were identified. Five were identified by Mass Spectrometry (Agilent Technologies, Inc. Santa Clara, CA) as N-N-dimethyl-1-dodecaneamine, N-N-dimethyl-1-tetradecaneamine, N-N-dimethyl-methane-thioamide, caprolactam and N-methyl-N-benzyl-1-tetradecaneamine. Two of the components were identified as

amines but specific chemical formulas could not be assigned to them because the Mass Spectral Fragmentation patterns could not be deciphered. These are labeled in Table 2 as "minor amine" and "other amine". Analysis of the effluent from the slim tube did not indicate
5 presence of any amines in it. The experiment was continued by pumping 150 ppm of the mixture of amines in brine #1 through the slim tube.

After 77 pore volumes of the mixture of brine #1 with 150 ppm of mixture of amines was pumped into the slim tube no amines were observed in the effluent.

10 After 80 pore volumes of the mixture of brine #1 with 150 ppm of mixture of amines was pumped into the slim tube a total of about 1 gr of the mixture of amines had flowed through the slim tube. At this point, 80 ppm of amines was finally observed in the effluent of the slim tube. This
15 very long delay in seeing the amines in the effluent means that virtually all the amines had been trapped in the slim tube. In addition, at this time, no natural microflora could be seen in the effluent indicating that the slim tube had become toxic enough to kill all existing microflora. At this point, pumping the amines-free brine#1 was started in an attempt to flush the amines out of the slim tube and to make it less toxic.

20 After 24 pore volumes of the amines-free brine#1 had been pumped through the slim tube, 51 ppm of amines was detected in the effluent. The slim tube was then inoculated with one pore volume of *Shewanella putrefaciens* (ATCC PTA-8822) at a concentration of approximately 1×10^9 CFU/ml. This inoculation was not allowed to remain
25 in the slim tube. Instead, amines-free brine#1 was flushed through the slim tube immediately after the inoculation. Consequently the microbes resided in the slim tube for only a few hours during the transit through it. Thus, it was anticipated that the microorganisms' concentration in the effluent could be measured in the effluent eluting the slim tube. However,
30 remarkably no microorganisms (representing about a 9 log kill) were detected in the slim tube effluent despite the short residence time of the inoculum in the slim tube. This experiment confirmed that a toxic zone

had been established in the slim tube. In a continued attempt to detoxify the slim tube, brine #1 alone was continuously pumped through it.

After 79 pore volumes of the amines-free brine #1 had been pumped through the slim tube, the amines concentration in the effluent of the slim tube was measured at 30 ppm. The slim tube was inoculated with another pore volume of *Shewanella putrefaciens* (at 1×10^9 CFU/ml). The CFU/ml in an effluent sample was about 1×10^4 showing more than a 5 log kill of this microorganism had occurred immediately following inoculation. This experiment underlined the continued toxic effect of the amines despite extended washing of the tube with the amines-free brine#1 solution.

After 108 pore volumes of the amines-free brine #1 had been pumped through the slim tube, the amine concentration in the effluent was measured at 5 ppm. The slim tube was inoculated with an additional one pore volume of *Shewanella putrefaciens* containing 1×10^9 CFU/ml. The CFU/ml in the effluent sample of the slim tube immediately following inoculation indicated a 4 - 5 log kill of this microorganism despite the extended washing with the amines-free brine#1 and the decrease in the amines concentration in the effluent. These results further confirmed the continued toxic effect of the mixture of amines accumulated in the slim tube.

After 143 pore volumes of the amines-free brine #1 had been pumped through the slim tube one pore volume of an inexpensive odorless mineral spirits (OMS)(Parks OMS, Zinsser Co., Inc., Somerset Jew Jersey #2035 CAS #8052-41-3) was pumped through the slim tube in an attempt to remove the remaining mixture of amines. After this flush of OMS, pumping of amines-free brine #1 through the slim tube was continued.

After 149 pore volumes of amines-free brine #1 had been pumped through the slim tube, the amines concentration in the effluent was measured at 4 ppm and the slim tube was inoculated with an additional one pore volume of *Shewanella putrefaciens* (1×10^9 CFU/ml). A count of

microorganisms in the sample of the slim tube's effluent showed a 2 - 3 log kill (99 to 99.9%) despite the OMS flush and the extended washing with the amines-free brine#1. These results confirmed that the toxic zone in the slim tube was still killing virtually all the microorganisms added to the tube.

After 168 pore volumes of the amines-free brine #1 had been pumped through the slim tube, one pore volume of a solution of 10% HCl in water was pumped through the slim tube to remove the amines. After this acid wash, the amines-free brine #1 was continuously pumped through the slim tube.

Following the acid wash treatment, an additional 2 pore volumes of the amines-free brine #1 was pumped through the slim tube and the amines concentration in the effluent was measured at 0.5 ppm. The slim tube was then inoculated with an additional one pore volume of *Shewanella putrefaciens* (1×10^9 CFU/ml). The CFU/ml in the effluent showed about a 0.4 log kill of this microorganism. These results underlined survival of more microorganisms following the acid wash of the slim tube and the effectiveness of using an acid to detoxify the toxic zone in the slim tube. Table 3 below summarizes results of the various tests described above.

TABLE 3

Summary of the amount of amine observed in the slim tube's effluent and the fraction of the microorganisms killed (log kill) during residence in the slim tube. PV = pore volume; nd= not detected

5

Total Pore volume of fluid pumped through slim tube	ppm amines in the effluent	log kill after inoculating		
51	0	0		
131	80.5	nd	amines flood stopped	
155	51.1	9.6		
210	29.5	5.3	(at least)	
239	4.7	4.5	(at least)	
274	OMS flooded ~1 pore volume			
280	4.2	2.4		
299	10% HCL flooded for 1 PV			
301	0.5	0.4		

EXAMPLE 2

REMOVAL OF N N-DIMETHYL-1-DODECANAMINE FROM SAND THROUGH THEIR IONIZATION AT LOW PH USING HYDROCHLORIC ACID

10

38 milligrams (mg) of N N-Dimethyl-1-Dodecanamine (hereafter referred to as "the amine") was added to 10.210 gr of Pentane. This solution was added to 10.1845 gr of specific sand layers (Oa and Ob) obtained from the Schrader Bluff formation of the Milne Point Unit of the Alaskan North slope. The oil content of the sand was first removed using a mixture of methanol and toluene (50/50, volume/volume) as solvent washes. The solvent mixture was subsequently evaporated off the sand to produce clean, dry, flowable sand. This sand was mixed with the amine and pentane solution to produce a slurry. This slurry was thoroughly mixed and the pentane was evaporated off leaving the amine on the sand (hereafter referred to as sand/amine mixture). 100 ml of brine #2 (recipe

20

below) was added to the sand/amine mixture to create the sand/amine/brine mixture. The initial pH of the sand/amine/brine mixture was 8.4. The concentration of the amine in the water should have been 380 ppm if all the amine were dissolved in brine #2. Analysis of a sample of sand/amine/brine mixture by GC did not reveal the presence of any amines in the test sample (i.e., the amine conc. was $\sim <1$ ppm). The fact that the amine was not detected underlined its strong binding to the sand particles. 0.1 ml of 1 normal (N) HCl was added to this solution, and the pH and the amine concentration was measured again. This step was repeated several times and the analyses results are shown in both Table 4 and in Figure 3. Complete ionization and solubilization of the amine in the water was observed at pH below ~ 6.0 . This is a surprising finding since the pKa of HCl is -6.2 (Langes Handbook of Chemistry, 14th edition, page 8.14, 1992, McGraw-Hill, Inc., New York). Therefore, the concentration of the HCl required for this step to completely ionize the amine and removed it from the toxic sand may be further reduced several orders of magnitude from the 10% concentration used in this example. The data underlines the remarkable efficiency of an acid at ionizing and removing the amine from the sand.

Composition of brine #2 (gr/L of deionized water)

NaHCO ₃	1.38 gr
CaCl ₂ *6H ₂ O	0.39 gr
MgCl ₂ *6H ₂ O	0.220 gr
KCl	0.090 gr
NaCl	11.60 gr

TABLE 4
Amine concentration measured in Example 2

5

sample	N-N-dimethyl-1-dodecanamine (ppm) in slim tube effluent	First derivative (change in amine/change in pH)	pH	1 N HCl (ml)
Amine titrate st	0.00		8.14	0.00
Amine titrate 1	46.41	63.75	7.37	0.10
Amine titrate 2	59.29	63.42	7.21	0.10
Amine titrate 3	67.97	24.34	7.03	0.10
Amine titrate 4	74.38	160.35	6.59	0.10
Amine titrate 5	212.28	412.18	6.13	0.10
Amine titrate 6	288.72	679.86	6.07	0.10
Amine titrate 7	273.47	-148.78	6.04	0.05
Amine titrate 8	275.33	119.35	5.98	0.05
Amine titrate 9	303.31	65.90	5.79	0.05
Amine titrate 10	314.21	15.17	5.39	0.05
Amine titrate 11	328.48	3.24	4.13	0.05
Amine titrate 12	321.33	11.80	3.19	0.05
Amine titrate 13	342.88	47.42	2.91	0.05
Amine titrate 14	342.67	-6.52	2.74	0.05
Amine titrate 15	340.92	79.86	2.61	0.05
Amine titrate 16	369.02	80.22	2.41	0.10
Amine titrate 17	368.19	2.25	2.27	0.10
Amine titrate 18	369.54	7.51	2.18	0.10
Amine titrate 19	369.47	0.12	2.10	0.10
Amine titrate 20	369.56		2.04	0.10

EXAMPLE 3
CAPACITY OF SAND TO NEUTRILIZE ACID

10 A. Titration of brine #2 in the absence of sand

The intent of this experiment was to determine the capacity of the sand described in Example 2 to neutralize the HCl intended to ionize the amine accumulated in the sand.

15 To set up a control test, 100 ml of brine #2 was titrated with 1 N HCl to initial pH of 8.1. An aliquot (0.1 ml) of 1N HCl was added to the brine #2 and the pH was measured. The HCl addition was repeated several times and the pH was measured after each addition. Results of these

analyses are shown in both Table 5 and in Figure 4. The data indicated that about 2.25 milliequivalents of HCl were needed to achieve the equivalence point of about pH 4 corresponding to about 100% recovery of the carbonate present in brine #2.

5

TABLE 5

Titration of synthetic injection brine #2 in the absence of the amine

sample	pH	First derivative of pH	1 N HCl (ml)
Addition 1	8.10		0.00
Addition 2	7.67	0.73	0.10
Addition 3	7.37	0.49	0.10
Addition 4	7.18	0.35	0.10
Addition 5	7.02	0.29	0.10
Addition 6	6.89	0.23	0.10
Addition 7	6.79	0.21	0.10
Addition 8	6.68	0.19	0.10
Addition 9	6.60	0.17	0.10
Addition 10	6.51	0.15	0.10
Addition 11	6.45	0.15	0.10
Addition 12	6.36	0.18	0.10
Addition 13	6.27	0.18	0.10
Addition 14	6.18	0.18	0.10
Addition 15	6.09	0.17	0.10
Addition 16	6.01	0.17	0.10
Addition 17	5.92	0.18	0.10
Addition 18	5.83	0.19	0.10
Addition 19	5.73	0.33	0.10
Addition 20	5.50	0.32	0.10
Addition 21	5.41	0.33	0.10
Addition 22	5.17	0.74	0.10
Addition 23	4.67	1.94	0.10
Addition 24	3.23	1.86	0.10
Addition 25	2.81	0.62	0.10
Addition 26	2.61	0.36	0.10
Addition 27	2.45	0.25	0.10
Addition 28	2.36	0.17	0.10
Addition 29	2.28		0.10

10

B. Titration of brine #2 with sand

- 100 ml of brine #2 plus 10 gr of the same sand (brine/sand mixture) used in Example 2, was titrated with 1N HCl. The initial pH of the brine/sand mixture was 7.88. 0.1 ml aliquots of 1N HCl were added to this mixture repeatedly, and the pH was measured after each HCl addition. The results shown in both Table 6 and in Figure 4 indicated that addition of 0.3 milliequivalents of HCl was needed to achieve the equivalence point with 10 gr of sand present. The data obtained in this experiment underlines the slight capacity of the sand to neutralize the added HCl.
- Consequently a small concentration of an acid, such as HCl, ionized the amine associated with the sand without getting neutralized by reaction with the sand.

TABLE 6
Titration of brine #2 and 10 gr of sand

	Brine contained 1.87 gr NaHCO ₃	Used 10.103 gr of core sand	
	2.60 ml of 1 N HCL at		
Sample	pH	Slope of pH (first derivative)	ml 1 N HCl
1	7.88		0.00
2	7.55	0.53	0.10
3	7.35	0.36	0.10
4	7.19	0.30	0.10
5	7.05	0.24	0.10
6	6.95	0.20	0.10
7	6.85	0.18	0.10
8	6.77	0.18	0.10
9	6.67	0.17	0.10
10	6.60	0.14	0.10
11	6.53	0.14	0.10
12	6.46	0.13	0.10
13	6.40	0.12	0.10
14	6.34	0.13	0.10
15	6.27	0.13	0.10
16	6.21	0.13	0.10
17	6.14	0.15	0.10
18	6.06	0.16	0.10
19	5.98	0.16	0.10
20	5.90	0.17	0.10
21	5.81	0.21	0.10
22	5.69	0.29	0.10
23	5.52	0.34	0.10
24	5.35	0.45	0.10
25	5.07	0.80	0.10
26	4.55	1.14	0.10
27	3.93	1.13	0.10
28	3.42	0.86	0.10
29	3.07	0.52	0.10
30	2.90	0.33	0.10
31	2.74	0.24	0.10
32	2.66	0.29	0.10
33	2.45	0.34	0.20
34	2.32	0.23	0.20
35	2.22	0.18	0.20
36	2.14		0.20

EXAMPLE 4REMOVAL OF N-N-DIMETHYL-1-DODECANAMINE FROM SAND
THROUGH THEIR IONIZATION AT LOW pH USING 10% NITRIC ACID

The procedure outlined in Example 2 was used to produce the
5 sand/amine mixture except that 519 mg of the amine, 10 gr of Pentane.
and 60.062 gr of sand from the Oa and Ob layers were used. 29.065 gr of
this sand/amine mixture was added to 100 ml of brine #2 (above) to create
the sand/amine/brine mixture. The initial pH of the sand/amine/brine
mixture was 8.28. The concentration of the amine in the water should
10 have been about 2000 ppm if all the amine was dissolved in brine #2.
Instead, analysis of a sample of brine #2 in contact with the
sand/amine/brine mixture as described above showed that the amine
concentration was ~85 ppm, i.e., far less than what was expected. The
fact that only a small amount of the amine was detected in brine #2
15 underlined the strong binding of the amine to the sand particles. 0.1 ml of
10 weight percent (wt%) nitric acid in water was added to this solution, and
the pH and the amine concentration were measured again. This step was
repeated several times and the analyses results are shown in both Table 7
and in Figure 5. Complete ionization and solubilization in the water of the
20 amine was observed at a pH below ~ 6.7. This is a surprising finding
since the pKa of nitric acid is -1.37 (Langes Handbook of Chemistry, 14th
edition, page 8.15, 1992, McGraw-Hill, Inc., New York), the concentration
of the nitric acid required for this step may be further reduced several
orders of magnitude from the 10 wt% used in this experiment without any
25 negative impact on removal of the amines from the sand.

TABLE 7
Amine concentration measured in Example 4

sample	ppm N-N-dimethyl-1-dodecanamine	pH	ml 10% HNO ₃
start	85	8.28	0
1	110	8.13	0.1
2	211	7.72	0.1
3	216	7.42	0.1
4	235	7.25	0.1
5	540	7.2	0.1
6	745	7.29	0.1
7	1153	7.33	0.1
8	1210	7.29	0.1
9	1327	7.18	0.1
10	1315	7.11	0.1
11	1413	6.99	0.1
12	1667	6.85	0.1
13	1897	6.73	0.1
14	1853	6.64	0.1
15	1858	6.59	0.1
16	1788	6.28	0.2
17	1822	5.8	0.2
18	1975	3.46	0.2

5

EXAMPLE 5

REMOVAL OF N-N-DIMETHYL-1-DODECANAMINE FROM SAND
THROUGH ITS IONIZATION AT LOW pH USING 10% ACETIC ACID

The same procedure outlined in Example 4 was repeated here to produce the sand/amine mixture. 30.85 grams (gr) of the sand/amine mixture was added to 100 ml of brine #2 (above) to create the sand/amine/brine mixture. The initial pH of the sand/amine/brine mixture was 8.52. The concentration of the amine in the water should have been about 2000 ppm if all the amine were dissolved in brine #2. Instead, analysis of brine #2 in contact with the sand/amine/brine mixture, as described above, showed that the amine concentration was ~67 ppm, i.e., far less than what was expected. The fact that only a small amount of the amine was detected in the brine #2 underlined the strong binding of the amine to the sand particles. 0.1 ml of 10 wt% acetic acid was added to

this solution, and the pH and the amine concentration were measured again. This step was repeated several times and the analyses results are shown in both Table 8 and in Figure 6. Complete ionization and solubilization in the water of the amine was observed at pH below ~ 6.7.

- 5 This is a surprising finding since the pKa of acetic acid is 4.756 (Langes Handbook of Chemistry, 14th edition, page 8.19, 1992, McGraw-Hill, Inc., New York). Consequently, the concentration of the acetic acid required for this step may be further reduced significantly from what was used in this example without any negative impact on removal of the amine from the
- 10 sand.

- The observations described above illustrate that a weak organic acid, like acetic acid can be as effective as a strong inorganic acid, like hydrochloric acid, at ionizing and separating the amines from the toxic sand. It can therefore be concluded that to remove the toxic zone from a
- 15 subterranean site, any acid that decreases the pH of a solution below about 6.7 can be used.

TABLE 8
Amine concentration measured in Example

sample	ppm N-N-dimethyl-1-dodecanamine	pH	ml 10% acetic acid
start	67	8.52	0
1	63	8.01	0.1
2	107	7.41	0.1
3	215	7.4	0.1
4	497	7.37	0.1
5	512	7.23	0.1
6	969	7.12	0.1
7	1239	6.98	0.1
8	1453	6.89	0.1
9	1583	6.75	0.1
10	1579	6.56	0.1
11	1616	6.39	0.1
12	1759	6.4	0.1
13	1736	6.02	0.2
14	1718	5.4	0.2
15	1743	5.04	0.2
16	1931	4.86	0.2
17	1995	4.73	0.2
18	1913	4.61	0.2
19	1881	4.52	0.2
20	1837	4.43	0.2
21	1885	4.36	0.3

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method comprising in order the steps of:

- 5 a) treating a subterranean site in a zone adjacent to a water injection well with at least one detoxifying agent; and
- b) adding an inoculum of microorganisms wherein the microorganisms comprise one or more species of: *Comamonas*, *Fusibacter*, *Marinobacterium*, *Petrotoga*, *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Thauera*, and *Microbulbifer* useful in
- 10 microbial enhanced oil recovery to the water injection well;

wherein prior to the treatment of (a) at least one corrosion inhibitor and its degradation products if present have been adsorbed into the zone and have accumulated to concentrations that are toxic to microorganisms used in microbial enhanced oil recovery processes, thereby forming a toxic zone.

15

2. The method of claim 1 wherein the corrosion inhibitor is an organic compound selected from the group consisting of organic phosphonates, organic nitrogen compounds such as amines, organic acids and their salts and esters, carboxylic acids and their salts and esters, sulfonic acids and their

20 salts, acetylenic alcohols, organic azoles, gluteraldehyde, tetrahydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS), bithiocyanate acrolein, dodecylguanine hydrochloride, formaldehyde, chlorophenols, organic oxygen scavengers and various nonionic surfactants, and combinations thereof.

25

3. The method of Claim 2 wherein the corrosion inhibitor comprises quaternary ammonium compounds or their degradation products.

30

4. The method of Claim 3 wherein the quaternary ammonium compound is selected from the group consisting of benzalkonium chloride, bis-quaternary ammonium salts, quaternary nitrogen compounds and imidazoline compounds.

5. The method of Claim 1 wherein the corrosion inhibitor is an inorganic compound selected from the group consisting of chlorine, hypochlorite, bromine, hypobromide, chlorine dioxide, hydrazine, anthraquinone, phosphates, sodium sulfite, salts containing chrome, molybdate, or zinc, and combinations thereof.
6. The method of Claim 1 wherein the detoxifying agent of (a) is a dispersing agent.
7. The method of Claim 6 wherein the dispersing agent is an acid selected from the group consisting of hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid, acetic acid and oxalic acid.
8. The method of Claim 6 wherein the dispersing agent causes disassociation of the corrosion inhibitor from the subterranean site adjacent to the water injection well and disperses and dilutes it such that the corrosion inhibitor becomes non-toxic to the microorganisms and the subterranean site adjacent to the water injection well is detoxified.
9. The method of claim 1 wherein the detoxifying agent is a degradation agent.
10. The method of Claim 9 wherein the degradation agent is a strong oxidizing agent selected from the group consisting of nitrates, nitrites, chlorates, perchlorates, chlorites, and combinations thereof.
11. The method of Claim 1 wherein the detoxifying agent is both a dispersing agent and a degradation agent.
12. The method of claim 11 wherein the detoxifying agent is hydrogen peroxide or perchlorate.

13. The method of Claim 1 wherein the corrosion inhibitor is a growth inhibitor of sulfate reducing bacteria.

14. The method of Claim 1 wherein the microorganisms colonize the
5 detoxified subterranean site adjacent to the water injection well to perform microbial enhanced oil recovery.

15. The method of Claim 1 wherein the inoculum comprises one or more of
10 *Comamonas terrigena*, *Fusibacter paucivorans*, *Marinobacterium georgiense*,
Petrotoga miotherma, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Vibrio alginolyticus*, *Thauera aromatica*, *Thauera chlorobenzoica* and *Microbulbifer hydrolyticus*.

16. The method of claim 15 wherein the *Thauera aromatica* is strain
15 ATCC9497, the *Pseudomonas stutzeri* is strain ATCC PTA8823, and the *Shewanella putrefaciens* is strain ATCC PTA-8822.

1/6

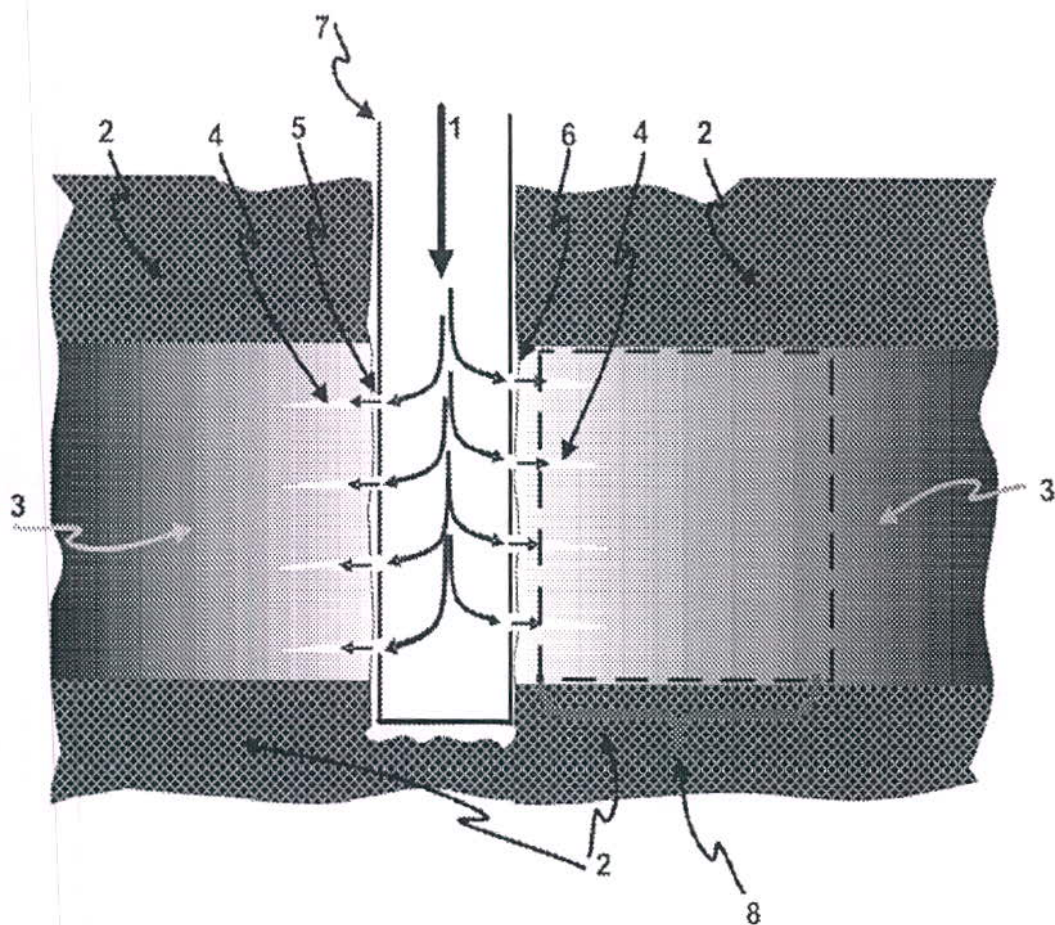


FIG. 1

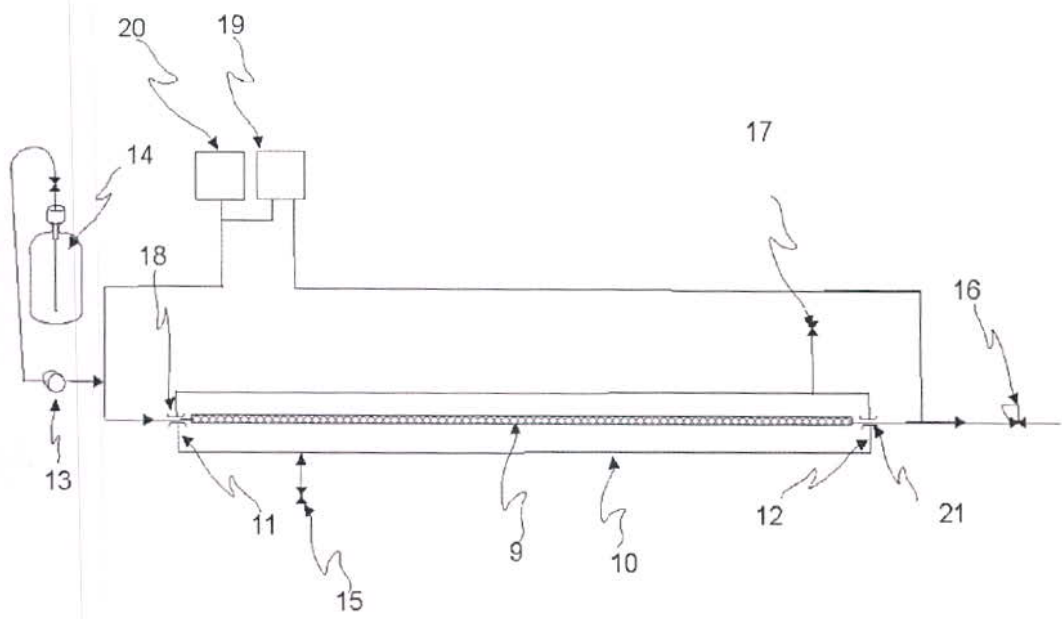


FIG. 2

3/6

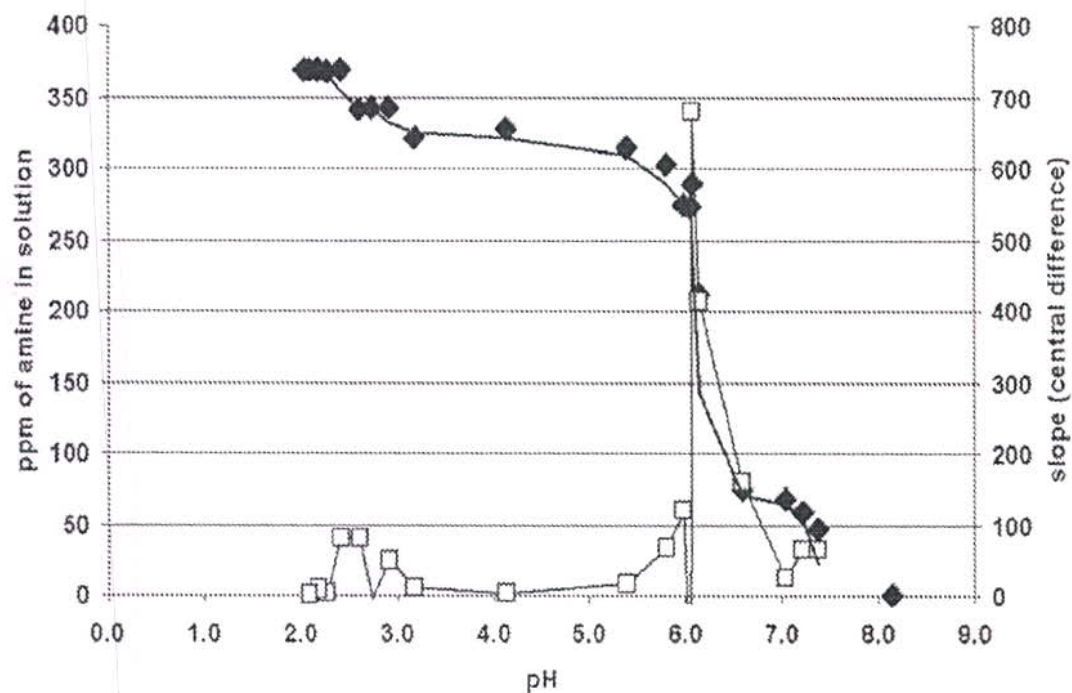


FIG. 3

4/6

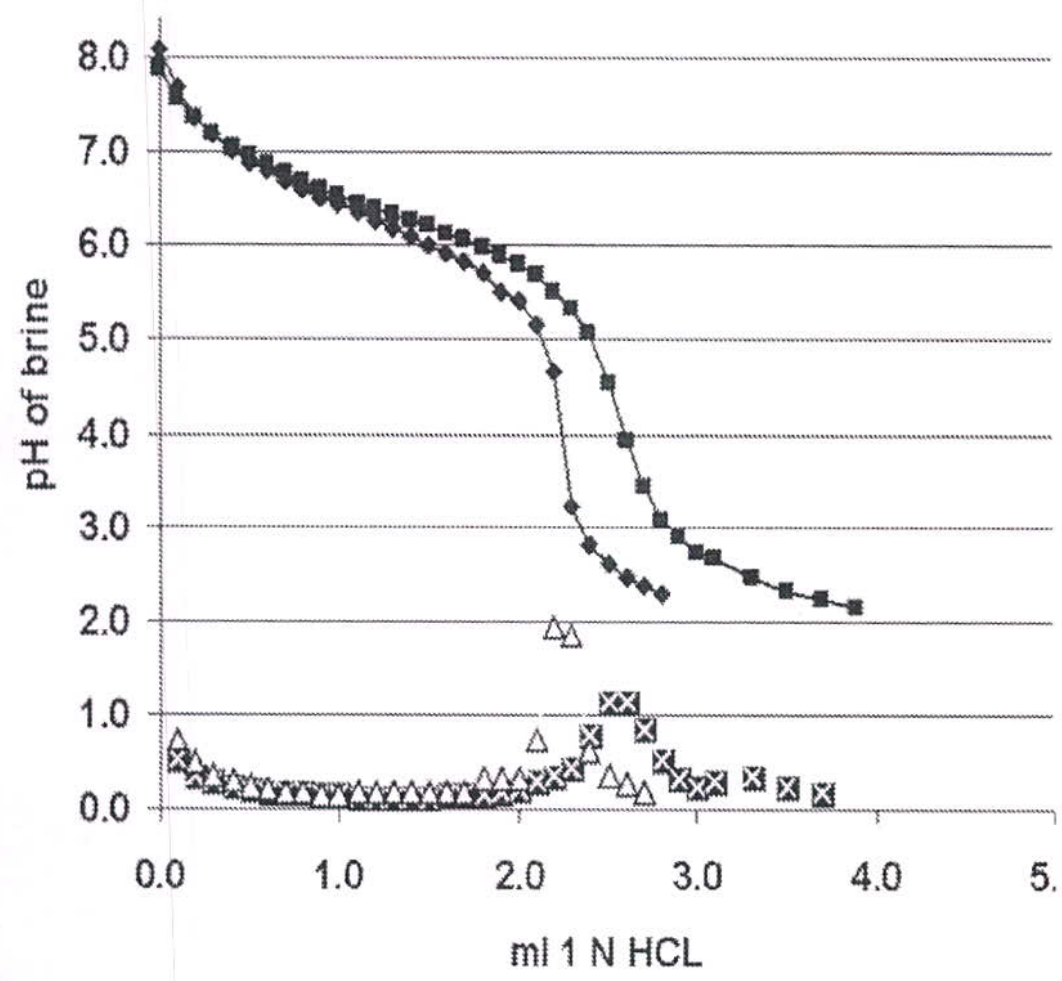


FIG. 4

5/6

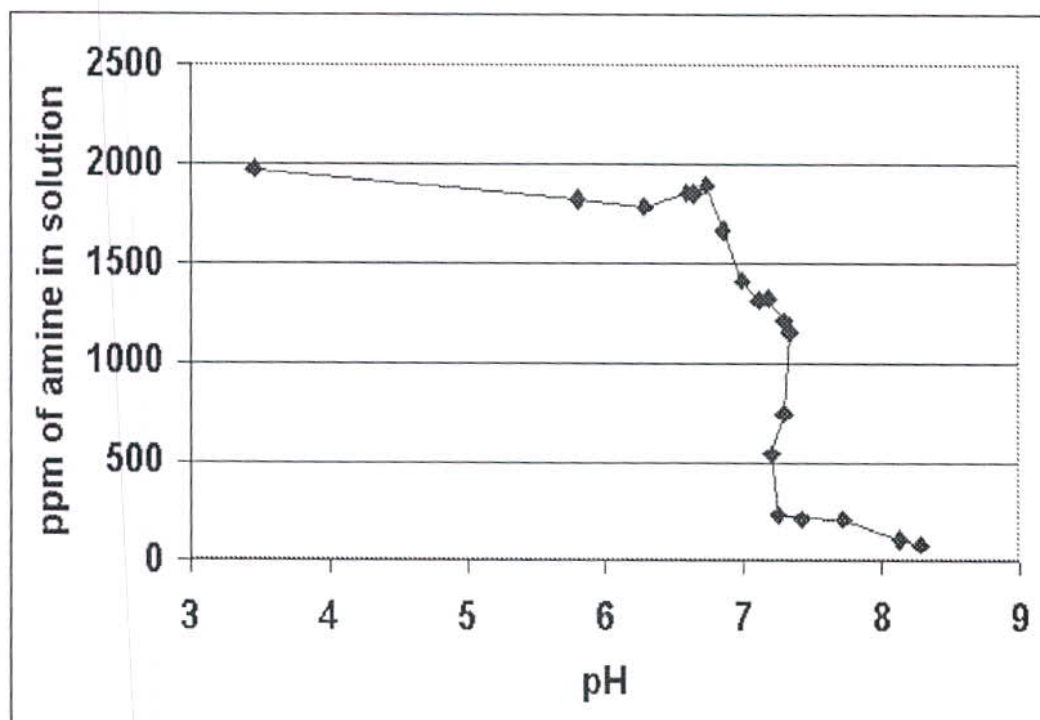


FIG. 5

6/6

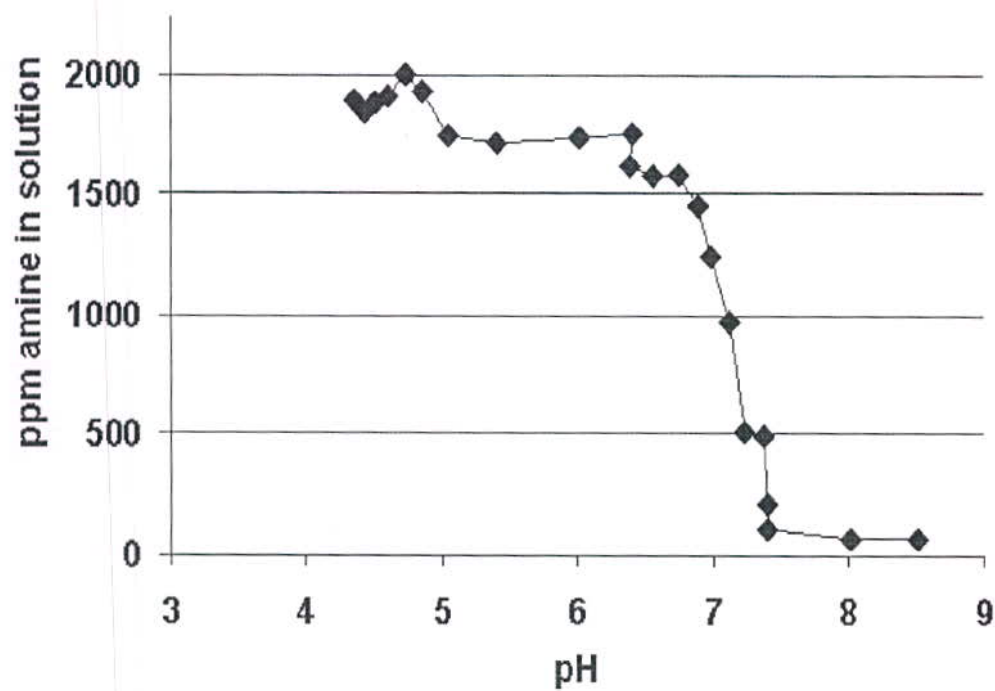


FIG. 6

UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA

Esta solicitud reclama el beneficio de las solicitudes Estadounidenses 12/833.018, 12/833.020, 12/833.039, 12/833.041, 12/833.043, 12/833.050, 12/833.058, y 12/833.0701, presentadas cada una el 9 de julio de 2010, y cada una de estas se incorpora a la presente como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con el campo de la recuperación microbiana mejorada del petróleo y la biorehabilitación de sitios subterráneos contaminados. Específicamente, se relaciona con métodos para tratar los químicos tóxicos acumulados en sitios subterráneos adyacentes a los pozos de inyección de agua antes de la introducción de inoculas microbianos para la recuperación microbiana mejorada de petróleo o la biorehabilitación de estos sitios.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las técnicas tradicionales de recuperación del petróleo que usan solamente las fuerzas naturales presentes en un sitio de un pozo de petróleo, permiten recuperar solo una porción menor del crudo presente en un reservorio de petróleo. Un sitio de un pozo de petróleo se refiere en

general a cualquier localización en donde los pozos han sido perforados dentro de una roca subterránea que contiene petróleo con la intención de producir petróleo desde esa roca subterránea. Un reservorio de petróleo típicamente se refiere a un depósito de petróleo subterráneo. Métodos suplementarios de recuperación tales como inundación con agua han sido usados para forzar el petróleo desde la localización subterránea hacia el pozo de producción y así mejorar la recuperación del crudo (Hyne, N. J., 2001, "Non-technical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production", 2nd edition, Pen Well Corp., Tulsa, OK, USA).

Para cumplir con la demanda global creciente de energía, existe la necesidad de incrementar adicionalmente la producción de petróleo crudo de los reservorios. Una técnica suplementaria adicional usada para mejorar la recuperación de crudo de los reservorios de petróleo se conoce como Recuperación Microbiana Mejorada de petróleo (MEOR, siglas en inglés) tal como se describió en la patente Estadounidense No. 7.484.560. MEOR, que tiene el potencial de ser un método efectivo en costos para la recuperación mejorada de petróleo, involucra el uso de microorganismos estimulantes autóctonos del reservorio de petróleo o la inyección de microorganismos específicamente seleccionados dentro del reservorio de petróleo para producir efectos metabólicos que conduzcan a la recuperación mejorada de petróleo.

La producción de petróleo y gas de reservorios subterráneos de petróleo requiere instalar varios equipos y tuberías sobre la superficie o en sitios subterráneos del reservorio de petróleo que entran en contacto con

fluidos corrosivos en aplicaciones en campos de petróleo o de gas. Así, la recuperación del petróleo se facilita mediante preservar la integridad del equipo requerido para suministrar agua para los pozos de inyección de agua, y transportar el petróleo y el agua desde los pozos de producción. Como resultado, la corrosión puede ser un problema significativo en la industria petrolera debido al costo y detenimientos asociados con el remplazo del equipo corroído.

Las bacterias reductoras del sulfato (SBR), las cuales producen sulfuro de hidrógeno (H_2S), están entre las mayores contribuyentes de la corrosión de las superficies metálicas ferrosas y del equipo de recuperación de petróleo. Estos microorganismos pueden causar acidificación, corrosión y taponamiento y por lo tanto pueden tener un impacto negativo sobre un MEOR o un proceso de biorehabilitación. La biorehabilitación se refiere a procesos que usan microorganismos para limpiar derrames de petróleo u otros contaminantes de los suelos de la superficie o de los sitios subterráneos.

Para combatir la corrosión se usan inhibidores de corrosión, los cuales son químicos o agentes que disminuyen la rata de corrosión de un metal o de una aleación y frecuentemente son tóxicos para los microorganismos, para preservar los equipos de inyección de agua y de recuperación de petróleo en tales pozos. En la práctica de la presente invención un pozo de inyección de agua es un pozo por el cual se bombea agua hacia y dentro del reservorio de producción de petróleo para mantener la presión, la inundación de agua, o la recuperación mejorada

del petróleo. Las clases significativas de inhibidores de corrosión incluyen compuestos tales como: inhibidores de corrosión orgánicos e inorgánicos, ácidos orgánicos y sus sales y ésteres (Chang, R. J. et al., Corrosion Inhibitors, 2006, Specialty Chemicals, SRI Consulting).

La publicación de la solicitud de patente Estadounidense No. 2006/0013798 describe el uso de sales de amonio bis-cuaternarias como inhibidores de corrosión para preservar superficies metálicas en contacto con los flujidos para extender la vida de estos bienes de capital.

La patente Estadounidense No. 6.984.610 describe métodos para limpiar los residuos del lodo del petróleo y del barro de taladrado de los esquejes del pozo, los equipos de taladrado de la superficie del pozo petrolero y de producción mediante aplicar ácidos, presión de craqueo y micro emulsión con base en ácido para una recuperación mejorada de petróleo.

La WO2008/070990 describe el pre-acondicionamiento de pozos petroleros usando agentes de pre-acondicionamiento tales como metil etil cetona, metil propil cetona y metil butil terciario éter en el agua de inyección para mejorar la recuperación del petróleo. Mecanismos tales como modificar la viscosidad del petróleo en el reservorio y avivar el aceite pesado se atribuyen a este método.

La US2009/0071653 describe el uso de tensoactivos, agentes cáusticos, agentes anti ponqué y agentes abrasivos para impedir o

remover la generación de películas de fluido sobre el equipo de proceso para incrementar la capacidad del pozo.

Estudios indican que la adición a largo término de químicos o agentes usados para controlar eventos indeseables tales como corrosión, incrustaciones, actividades microbianas, y formación de espuma en el suministro de agua de un pozo de inyección de agua no conduce a su acumulación en concentraciones suficientemente altas para afectar adversamente los microorganismos usados en MEOR (Carolet, J-L. in: Ollivier and Magote d., "Petroleum Microbiology", chapter 8, pages 164 – 165, 2005, ASM press, Washington, DC).

Sin embargo, la viabilidad de los microorganismos usados en MEOR o en tratamientos de biorehabilitación es una preocupación. Puede ser deseable modificar MEOR o los tratamientos de biorehabilitación tal que la viabilidad de los microorganismos usados se mantiene en estos procesos tal que MEOR o los procesos de biorehabilitación se hagan más efectivos.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente divulgación se relaciona con un método para mejorar la efectividad de un proceso MEOR o de biorehabilitación para desintoxicar sitios subterráneos adyacentes a pozos petroleros, en donde los pozos han sido tratados previamente con inhibidores de corrosión antes de la

inoculación de los microorganismos requeridos para MEOR o biorehabilitación.

En un aspecto la presente invención es un método que comprende en orden las etapas de:

a) tratar un sitio subterráneo en una zona adyacente a un pozo de inyección de agua con un agente de desintoxicación; y

b) agregar un inoculado de microorganismos en donde los microorganismos comprenden una o más especies de: Comamonas, Fusibacter, Marinobacterium, Petrotoga, Shewanella, Pseudomonas, Vibrio; Petrotoga, Thauera, y Microbulbifer útiles en la recuperación microbiana mejorada del petróleo, al pozo de inyección de agua;

en donde antes del tratamiento de (a) al menos un inhibidor de corrosión y sus productos de degradación si existen, han sido adsorbidos dentro de la zona y se han acumulado en concentraciones que son tóxicas para los microorganismos usados en los procesos recuperación mejorada de petróleo, formando así una zona tóxica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es la representación esquemática de un pozo de inyección de agua y los sitios subterráneos adyacentes al pozo de inyección de agua. (1) es el flujo de inyección de agua en el revestimiento del pozo (7), (2 y 3) son capas de roca, (5) son perforaciones en el

revestimiento, (4) son fracturas en la capa de roca, (6) es la cara de la capa de roca hecha por el hueco del pozo, (7) es el revestimiento del pozo, (8) es un lado de la zona aguada que es axialmente simétrica con el pozo de inyección, mostrado por una caja punteada en la capa de roca (3).

La Figura 2 es una vista esquemática de un sistema modelo usado para simular la formación de una zona tóxica. (9) es un tubo largo y delgado; (10) es un recipiente a presión para constreñir el tubo delgado; (11 y 12) son extremos opuestos del recipiente presurizado; (13) es una bomba; (14) es el reservorio de alimentación; (15) es la entrada de agua del recipiente a presión; (16) es el regulador de contrapresión; (17) es el suministro de aire a alta presión; (18) es un accesorio de entrada que conecta al tubo delgado en el interior del recipiente a presión con el regulador de contrapresión y el lado bajo del transductor de diferencial de presión; (19) es un transductor de diferencial de presión; y (20) es un transductor de presión absoluta.

La Figura 3 ilustra la titulación de la arena recubierta de amina;  representa la amina en solución de la arena recubierta de amina y  representa la primera derivada de la curva de titulación (diferencias centrales).

La Figura 4 ilustra la titulación de la salmuera y la arena con HCl al 1N;  representa el pH de la salmuera # 1 con 10 gramos de arena;  representa el pH de solo la salmuera #1;  representa la pendiente del

pH de la salmuera # 1 con 10 gramos de arena;  representa la pendiente del pH de la salmuera # 1 solamente.

La Figura 5 ilustra la titulación de la salmuera y la arena contaminadas con amina con ácido nítrico al 10%;  representa la concentración de amina observada en solución para un pH dado.

La Figura 6 ilustra la titulación de la salmuera y el núcleo de arena con ácido acético al 10%;  representa la concentración de amina observada en solución para un pH dado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, la presente invención es un método para desintoxicar los inhibidores de corrosión, y sus productos de degradación si lo hay presentes, que se han acumulado en un sitio subterráneo adyacente a un pozo de inyección de agua de un sitio de un pozo petrolero. Los solicitantes han encontrado que el ayudas de procesamiento para la recuperación del petróleo tales como inhibidores de corrosión, por ejemplo, pueden acumularse en el área adyacente al pozo de inyección de agua y generar concentraciones que son tóxicas para los microorganismos usados en MEOR o biorehabilitación. Términos usados aquí, "desintoxicar" o "desintoxicación de" un sitio de inyección de agua significan remover o reducir la toxicidad causada por los inhibidores de corrosión y sus

productos de degradación a los microorganismos para permitir su crecimiento u actividad de dichos microorganismos, usados en MEOR o biorehabilitación.

Para los propósitos de la presente invención, el término "zona tóxica" se refiere a un sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua que comprende concentraciones tóxicas de agentes tales como inhibidores de corrosión o sus productos degradados los cuales tienen efectos adversos en el crecimiento y actividades metabólicas de los microorganismos usados en MEOR o biorehabilitación. Estos agentes pueden ligar arena, roca, arcillas en la roca, o petróleo que se encuentre pegado a la roca creando una zona tóxica. Un agente tóxico, según se usa este término aquí, es cualquier agente químico o biológico que afecte adversamente el crecimiento y funciones metabólicas de los microorganismos usados en MEOR o biorehabilitación.

La Figura 1 es una vista esquemática de un sitio subterráneo adyacente a un pozo de inyección de agua. El agua de inyección (1) fluye por el revestimiento del pozo (7) al interior de la perforación del pozo (6) taladrado por las capas de roca (2 y 3). Un espacio existe entre el revestimiento del pozo (7) y la cara (6) de la capa de roca formada por la perforación del pozo (5). La capa de roca (2) representa la roca impermeable que está por encima y por debajo de una roca permeable

(3) la cual sostiene o atrapa el petróleo. El agua de inyección (1) fluye hacia abajo por el revestimiento del pozo (7) y pasa por las perforaciones (5) en el revestimiento del pozo (7) y dentro de fracturas (4) en la roca permeable (3). Esta inyección de agua fluye entonces por la capa de roca permeable (3) y desplaza el petróleo desde una zona aguada (8) adyacente al agujero del pozo. Esta zona se extiende radialmente hacia afuera de la perforación del pozo (6) en todas las direcciones en la capa de roca permeable (3). Aunque el volumen de roca permeable (3) abarcado por las líneas punteadas (8) se ilustra solamente por un lado del agujero del pozo en realidad existe por todos los lados del agujero del pozo. Esta zona aguada representa el sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua.

Los inhibidores de corrosión, junto con sus productos de degradación si los hay, que se pueden acumular en niveles que son tóxicos para los microorganismos usados en MEOR son, por ejemplo: inhibidores de corrosión inorgánicos tales como cloro, hipoclorito, bromo, hipobromito y dióxido de cloro. Inhibidores de corrosión inorgánicos acumulativos y potencialmente tóxicos adicionales usados para combatir la corrosión causada por SRB incluyen, sin limitarse a: hidracina, antraquinona, fosfatos, sulfito de sodio, y sales que contienen molibdato, cromo o cinc (Sanders and Sturman, chapter 90, page 191, en : "Petroleum microbiology" page 191, supra and Schwermwer, C.U., et al., Appl. Environ. Microbiol., 74:2841-2851, 2008).

Compuestos orgánicos usados como inhibidores de corrosión que se pueden acumular para formar una zona tóxica incluyen: alcoholes acetilénicos, azoles orgánicos, gluteraldehído, sulfato de tetrahidroximetil fosfonio (THPS), bistiocianato acroleína, hidrocloreuro de dodecilguanina, formaldehído, clorofenoles, secuestrantes de oxígeno orgánicos y diversos tensoactivos no iónicos.

Otros inhibidores de corrosión que se pueden acumular para formar una zona tóxica incluyen, sin limitarse a: fosfonatos orgánicos, compuestos orgánicos de nitrógeno incluyendo compuestos de amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios (llamados de aquí en adelante en general como "aminas"), ácidos orgánicos y sus sales y ésteres, ácidos carboxílicos y sus sales y ésteres, ácidos sulfónicos y sus sales.

Los solicitantes han determinado que los inhibidores de corrosión se pueden acumular mediante adsorción dentro o sobre el sitio subterráneo (por ejemplo, roca, arcilla, piedra de arena, arena no consolidada o caliza) o dentro del petróleo atrapado en el sitio subterráneo reservorio del petróleo. La adición a largo plazo de estos químicos resulta en su acumulación y formación de una zona tóxica en sitios subterráneos

adyacentes al pozo de agua con efectos adversos sobre el inoculado microbiano que se usa para las aplicaciones de MEOR o biorehabilitación.

Un sistema modelo para simular la formación de una zona tóxica se puede usar para estudiar sus efectos sobre la supervivencia de los microorganismos. Por ejemplo, un sistema modelo llamado un tubo delgado puede ser alistado y empacado con núcleo de arena del sitio del pozo de petróleo. El sistema modelo como se describe aquí puede alistarse usando tubería, válvulas y accesorios compatibles con el petróleo crudo o la solución hidráulica utilizada que pueda soportar el rango de presión aplicada durante el proceso. Un transductor de presión absoluta, un transductor de presión diferencial y un regulador de contra presión, fabricados por ejemplo por Cole Plamer (Vernon Hill, IL) y Serta (Bosborough, Mass.), son usados en el sistema modelo y se consiguen comercialmente.

La zona tóxica modelo puede ser establecida usando soluciones de aminas o mezclas de aminas y enjuagándolas por un tubo que contiene un núcleo de arena tomada de un reservorio de petróleo y empacada en el tubo. Otros inhibidores de corrosión adecuados para ser usados en la construcción de un modelo comprenden fosfonatos orgánicos o antraquinonas o fosfatos. La concentración de los inhibidores de corrosión

usados para crear la zona tóxica modelo puede estar entre 0,01 a 100 partes por millón.

La desintoxicación de la zona tóxica en el sistema modelo o en un sitio subterráneo adyacente a un pozo de inyección de agua involucra la degradación, desorción o dispersión de los químicos o agentes tóxicos acumulados usando agentes de desintoxicación. El término "agentes de desintoxicación" por lo tanto se refiere a cualquier químico que disperse o destruya los químicos y agentes tóxicos descritos aquí y convertirlos en no tóxicos para los microorganismos.

Tratar una zona tóxica en un sitio subterráneo adyacente a un pozo de inyección de agua con un agente de desintoxicación se lleva a cabo por cualquier método bien conocido para un versado en la materia para introducir un químico dentro de un sitio subterráneo. Típicamente, el tratamiento se hace mediante introducir una composición que contiene un agente de desintoxicación dentro del pozo como se muestra en el diagrama para la agua de inyección (1) de la Figura 1. La composición del agente de desintoxicación fluye por el revestimiento del pozo (7), por las perforaciones (5), y por las fracturas (4) en la capa de roca permeable (3) en la zona aguada (8). Esta es la zona adyacente a un pozo de inyección de agua en donde una zona tóxica puede formarse y es tratada por el agente de desintoxicación.

La desintoxicación de los químicos acumulados en la zona tóxica puede lograrse usando un agente de degradación. Un agente de degradación, como se usa el término aquí, es un agente que destruye o ayuda a destruir los agentes tóxicos encontrados en la zona tóxica. Los agentes de degradación pueden incluir, por ejemplo, oxidantes fuertes que reaccionan químicamente con inhibidores de corrosión, cuando son agregados al agua de inyección que fluye dentro de la zona tóxica, para degradarlos en productos menos tóxicos o no tóxicos. Los agentes de degradación incluyen agentes oxidantes fuertes como, por ejemplo, nitratos, nitritos, cloratos, percloratos y cloritos.

La desintoxicación de los químicos acumulados en una zona tóxica puede lograrse también usando un agente de dispersión. Un agente de dispersión como se usa este término incluye cualquier químico que cause la remoción de agentes tóxicos absorbidos del reservorio de roca o arena en una zona tóxica y los solubilice en agua durante la inundación con agua permitiendo así una dispersión y difusión natural para disminuir la concentración a niveles no tóxicos para los microorganismos usados en MEOR o rehabilitación.

En una modalidad, un agente de dispersión incluye cualquier químico que baje el pH de una solución, ionice las aminas u las solubilice en agua durante la inundación con agua y permita una dispersión y

difusión natural para disminuir la concentración a niveles no tóxicos para los microorganismos usados en MEOR o rehabilitación. Por ejemplo, las aminas son medianamente no reactivas bajo condiciones suaves, sin embargo, ellas se ionizan a pH bajo. Así el tratamiento de las aminas con ácido incrementa su solubilidad y las libera del aceite o de las rocas y las dispersa desde la zona tóxica. Las aminas solubilizadas pueden por lo tanto entrar en el agua que fluye por el pozo. Una combinación de flujo radial, dispersión y desorción puede permitir que las aminas solubilizadas sean diluidas y dispersadas sobre un área grande (desde al menos 3 a cerca de 7 metros) del pozo petrolero. Luego de la dilución y dispersión de las aminas sobre un área mucho más grande, sus concentraciones dentro del sitio subterráneo del pozo se reduce consecuentemente a niveles no tóxicos para los microorganismos usados en MEOR o rehabilitación. En otra modalidad, se puede agregar peróxido de hidrógeno a la zona tóxica, tanto como agente de degradación y agente de dispersión desde 1000 partes por millón a 70000 partes por millón de volumen de agua. En otra modalidad, se pueden agregar percloratos, tanto como agente de degradación y agente de dispersión desde cerca de 1 parte por millón a cerca de 10000 partes por millón.

En otra modalidad, se puede usar cualquier ácido capaz de disminuir el pH al menos en 1 unidad menos que el punto de equivalencia de la amina (como se midió en los ejemplos que siguen). El ácido usado para ionizar las aminas puede incluir, sin limitarse a, ácido nítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido fluorhídrico, y ácido clorhídrico. El ácido

puede agregarse desde cerca de 0,1 % en peso a cerca de 20% en peso al agua que se está bombeando hacia la zona tóxica.

En un proceso MEOR, un inóculo de microorganismos viable es agregado al agua que se inyecta dentro de un pozo de inyección de agua (ver Figura 1). El término "inóculo de microorganismos" se refiere a una composición que contiene microorganismos viables. Estos microorganismos colonizan, es decir crecen y se propagan, en los sitios subterráneos adyacentes al pozo de inyección de agua para promover el MEOR. La recuperación de petróleo puede mejorarse por las acciones de los microorganismos tales como liberar petróleo desde roca y arena subterráneas, y formar biopelículas de taponamiento que mejoran la eficiencia del barrido en la recuperación de petróleo secundario en aguas de inundación.

Los microorganismos útiles para esta solicitud pueden comprender las clases de aerobios facultativos, anaerobios obligados y desnitrificadores. Los preferidos para uso en sitios subterráneos son los microorganismos que son efectivos bajo condiciones anaerobias desnitrificadoras. El inóculo puede comprender de solo una especie particular o puede comprender dos o más especies del mismo género o una combinación de géneros diferentes de microorganismos.

El inóculo puede ser producido bajo condiciones aerobias o anaerobias dependiendo del microorganismo particular utilizado. Técnicas y varios medios de crecimiento adecuados para el crecimiento y mantenimiento de cultivos aerobios y anaerobios son bien conocidos en el

arte y han sido descritos en el "Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology" (A. L. Demain and N. A. Solomon, ASM Press, Washington, DC, 1986) y "Isolation of Biotechnological Organisms from Nature", (Labeda, D. P. ed. P117-140, McGraw-Hill Publishers, 1990).

El inóculo de microorganismos es agregado a un sitio subterráneo por cualquier método para la introducción de microorganismos que sea bien conocido por la persona versada en la materia. Típicamente el inóculo es agregado al pozo de inyección de agua como una parte del agua de inyección (1) que es introducida dentro del revestimiento del pozo (7) como se muestra en la Fig. 1.

Ejemplos de microorganismos útiles en el presente método incluyen, pero sin limitarse a, una o más especies de los siguientes géneros: *Comamonas*, *Vibrio*, *Thauera*, y *Microbulbifer*. En una modalidad el microorganismo usado en el presente método se selecciona entre un o más de *Comamonas terrigena*, *Fusibacter paucivorans*, *Marinobacterium georgiense*, *Petrotoga miotherma*, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Vibrio alginolyticus*, *Thauera aromatica*, *Thauera chlorobenzoica* y *Microbulbifer hydrolyticus*.

En una modalidad un inóculo de *Shewanella putrefaciens* LH4:18 (ATCC PTA-8822), descrito en la US 7.776.795, puede ser usado en el presente método. En otra modalidad *Pseudomonas stutzeri* LH4:15 (ATCC PTA-8823), descrito en la Publicación de la solicitud de patente Estadounidense No. US20090263887 de la misma solicitante y copendiente, puede ser usado en el presente método. En otra modalidad

Thauera aromatica AL9:8 (ATCC 9497), descrito en la Publicación de la solicitud de patente Estadounidense No. US20100078162 de la misma solicitante y copendiente, puede ser usado en el presente método.

EJEMPLOS

La presente invención se define además en los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos Ejemplos, aunque indican modalidades preferidas de la invención, se dan a título ilustrativo solamente. De la anterior discusión y estos ejemplos, una persona versada en el arte puede determinar las características esenciales de esta invención, y hacer varios cambios y modificaciones a la invención para adaptarla a los diversos usos y condiciones.

MÉTODOS GENERALES:

Químicos y materiales

Todos los reactivos, y materiales usados para el crecimiento y mantenimiento de células microbianas se obtuvieron de Aldrich Chemicals (Milwaukee, WI), DIFCO Laboratories (Detroit, MI), GIBCO/BRL (Gauthersburg, MD), o Sigma Chemical Company (St. Louis, MO), a menos que se especifique otra.

Análisis de las aminas

LA concentración de aminas, en el medio y agua, fueron analizadas por cromatografía de gas (GC). Un Agilent Model 5890 (Agilent, Wilmington, DE), GC equipado con un detector de fotoionización de llamas y un inyector dividido/sion división, una columna DB-FFAP (30 metros de longitud x 0,32 milímetros (mm) de profundidad x 0,25 micrometros de tamaño de partícula). El equipo tenía un Autoinyector Agilent ALS, Modelo Serie 6890 con una jeringa de 10 mililitros (ml). El sistema fue calibrado usando una muestra de N,N-dimetil-1-dodecaneamina (Aldrich). El helio fue usado como el gas vehículo. Se usó un gradiente de temperatura de 50 grados celsius (°C) a 250°C con incrementos de 30°C por minuto (min). Los tiempos de retención (en minutos, min) para diversos químicos de interés incluidos: N,N-dimetil-1-dodecaneamina (8,08 min); N,N-dimetil-1-tetradecaneamina (8,85 min); N,N-dimetil-1-hexadecane-amina (9,90 min); N,N-dimetil-1-octadecaneamina (10,26 min) y N-metil,N-bencil-1-tetradecaneamina (11,40 min).

EJEMPLO 1

ESTABLECER UNA ZONA TÓXICA EN ARENA DE UN POZO PETROLERO USANDO UNA MEZCLA DE AMINAS EN UN SYSTEMA MODELO

Una muestra de la arena obtenida de la formación Schrader Bluff en Milne Point Unit de la Alaska North Slope fue limpiada por lavado con un

solvente hecho de mezcla 50/50 (volumen/volumen) de metanol y tolueno. El solvente fue luego drenado y evaporado de la arena para producir arena limpia, seca, y fluida. Esta arena fue tamizada para remover partículas con menos de un micrómetro en tamaño y entonces fue empacada apretadamente en un tubo (9) delgado flexible de 121,92 cm de largo y compactada mediante vibración usando un compactador de laboratorio. Ambos extremos del tubo delgado fueron tapados para mantener la arena en este. El aparato completo se muestra en la Figura 2. La tubería que puede sustentar la cantidad de presiones usadas en el tubo delgado, se conectó con las tapas de extremo. El tubo (9) delgado fue montado en el recipiente de presión (10) con la tubería que pasa por los extremos (11 y 12) del recipiente de presión usando accesorios de presión (18 y 21). Accesorios y tubería adicionales se usaron para conectar la entrada del tubo (11) delgado a una bomba de presión (13) y un reservorio de alimentación (14).

Accesorios y tuberías adicionales conectan la entrada del tubo delgado a un transductor de presión absoluta (20) y el lado de alta presión de un transductor de presión diferencial (19). Los accesorios y tubería conectan la salida del tubo delgado (12) con el lado de baja presión de un transductor de presión diferencial (19) y a un regulador de presión inversa (16). Las señales de los transductores de presión diferencial y absoluta se llevan a un computador y las lecturas de presión fueron monitoreadas y registradas periódicamente. El recipiente de presión (10) alrededor del tubo delgado se llenó con agua por la puerta de agua (15). Esta agua fue

entonces presurizada lentamente con aire (17) hasta una presión de cerca de 0,72 mega Pascales mientras la salmuera # 1 del reservorio de alimentación (14) (Tabla 1) fluyó por el tubo delgado y salió del tubo delgado por el regulador de presión inversa (16). Esta operación se llevó a cabo de modo que la presión en el tubo delgado siempre estuvo entre 0,034 a 0,137 mega Pascales por debajo de la presión del recipiente de presión (10).

TABLA 1

Ingredientes de la salmuera # 1

(sin salmuera nutriente-gramos por litro (g/L) de agua corriente)

NaHCO ₃	1,38 g
CaCl ₂ *6H ₂ O	0,39 g
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,220 g
KCl	0,090 g
NaCl	11,60 g
NaHCO ₃	1,38 g
Trazas de metal	1 ml
Trazas de vitaminas	1 ml
Na ₃ (PO ₄)	0,017 g (=10 partes por millón (ppm) de PO ₄)

Acetato : 0,2 g (200 ppm de acetato)

TABLE 2

Concentración de aminas agregadas a la Salmuera # 1

Una vez que la presión por fuera y por dentro del tubo delgado se ha establecido, un volumen de poro del petróleo crudo de un reservorio de petróleo de Milne Point Unit de la Alakan North Slope fue bombeado dentro del tubo delgado. Este proceso se llevó a cabo durante varias horas

(h). Una vez que el petróleo crudo saturó la arena en el tubo delgado y se observó en el efluente, el flujo se detuvo y se le permitió al petróleo envejecer en la arena de núcleo durante 3 semanas. Al final de este tiempo, la salmuera # 1 fue bombeada por el tubo delgado a una velocidad de aproximadamente 1,5 a 3,5 ml/h (aproximadamente un volumen de poro cada 20 h). Las muestras fueron tomadas desde el efluente y la concentración de la microflora natural en este fue determinada.

Después de 51 volúmenes de poro del flujo por el tubo delgado la concentración de la microflora natural en el sistema fue de cerca de 1×10^7 unidades formadoras de colonias por mililitro (CFU/ml). En este punto, una mezcla de aminos (de aquí en adelante mezcla de aminos/salmuera) se agregó en una concentración de 150 ppm a la salmuera # 1. La composición aproximada de la mezcla de aminos (Tabla 2) consistió de 7 componentes de aminos diferentes que fueron identificados. Cinco fueron identificados por espectrometría de masa (Agilent Technologies, Inc. Santa Clara, CA) como N-N-dimetil-metano. tioamida, caprolactama y N-metil-N-bencil-1-tetradecaneamina. Dos de los componentes fueron identificados como aminos pero no se pudo asignar formulas químicas específicas a estas porque los patrones de fragmentación Espectral de Masa no pudieron ser descifrados. Estos se han marcado en la Tabla 2 como "amina menor" y "otra amina". El análisis del efluente desde el tubo delgado no indicó la presencia de aminos en este. El experimento continuó mediante bombear 150 ppm de la mezcla de aminos en la salmuera # 1 por el tubo delgado.

Después, 77 volúmenes de poro de la mezcla de salmuera # 1 con 150 ppm de mezcla de aminos fueron bombeados dentro del tubo delgado y no se observó aminos en el efluente.

Después que 80 volúmenes de poro de la mezcla de salmuera # 1 con 150 ppm de mezcla de aminos fueron bombeados dentro del tubo delgado, un total de cerca de 1 g de la mezcla de aminos fluyó por el tubo delgado. En este punto, se observó finalmente 80 ppm de aminos en el efluente del tubo delgado. Este retardo muy largo en ver las aminos en el efluente significa que virtualmente todas las aminos han sido atrapadas en el tubo delgado. En adición, en ese momento, no se pudo ver microflora natural en el efluente indicando que el tubo delgado se había vuelto suficientemente tóxico como para matar a toda la microflora existente. En este punto, se inició el bombeo de aminos libres de salmuera #1 en un intento de enjuagar las aminos fuera del tubo delgado y volverlas menos tóxicas.

Después que 24 volúmenes de poro de las aminos libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, 51 ppm de aminos se detectaron en el efluente. El tubo delgado fue entonces inoculado con un volumen de poro de *Shewanella putrefaciens* (ATCC PTA-8822) a una concentración de aproximadamente 1×10^9 CFU/ml. No se permitió que esta inoculación permaneciera en el tubo delgado. En vez de eso, las aminos libres de salmuera #1 fueron enjuagadas por el tubo delgado inmediatamente después de la inoculación. Consecuentemente los microbios residieron en el tubo delgado solo unas pocas horas durante el

tránsito por este. Así, se anticipó que la concentración de microorganismos en el efluente podría medirse en el efluente que se efluye por el tubo delgado. Sin embargo, de manera notoria no se detectaron microorganismos (representando cerca de 9 logarítmica de muerte) en el efluente del tubo delgado a pesar del corto tiempo de residencia del inóculo en el tubo delgado. Este experimento confirmó que una zona tóxica ha sido establecida en el tubo delgado. En un intento continuado por desintoxicar el tubo delgado, salmuera # 1 fue continuamente bombeada sola por este.

Después que 79 volúmenes de poro de las aminas libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, la concentración de aminas en el efluente del tubo delgado se midió en 30 ppm. El tubo delgado fue entonces inoculado con otro volumen de poro de *Shewanella putrefaciens* (a 1×10^9 CFU/ml). La CFU/ml en un efluente de muestra fue de 1×10^4 mostrando que ocurrió más de 5 log de muerte de este microorganismo inmediatamente después de la inoculación. Este experimento subrayó el efecto tóxico continuado de las aminas a pesar del lavado prolongado del tubo con la solución de aminas libres de salmuera #1.

Después que 108 volúmenes de poro de las aminas libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, la concentración de aminas en el efluente se midió en 5 ppm. El tubo delgado fue entonces inoculado con un volumen de poro de *Shewanella putrefaciens* (a 1×10^9 CFU/ml) adicional. La CFU/ml en un efluente de muestra del tubo delgado

inmediatamente después de la inoculación indicó 4 - 5 log de muerte de este microorganismo a pesar del lavado prolongado con aminas libres de salmuera #1 y la disminución en la concentración de aminas en el efluente. Estos resultados confirman adicionalmente el efecto tóxico continuado de la mezcla de aminas acumuladas en el tubo delgado.

Después que 143 volúmenes de poro de las aminas libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, un volumen de poro de esencias minerales baratas y sin olor (OMS) (Parks OMS, Zinsser Co., Inc., Somerset New Jersey #2035 CAS #8052-41-3) fue bombeado por el tubo delgado en un intento para remover la mezcla de aminas restantes. Después de este enjuague de OMS, se continuó con el bombeo de las aminas libres de salmuera #1 por el tubo delgado.

Después que 149 volúmenes de poro de las aminas libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, la concentración de aminas en el efluente se midió en 4 ppm y el tubo delgado fue entonces inoculado con un volumen de poro de *Shewanella putrefaciens* (a 1×10^9 CFU/ml) adicional. Un conteo de microorganismos en la muestra del efluente del tubo delgado mostró de 2 a 3 log de muerte (99 a 99,9%) a pesar del enjuague OMS y el lavado prolongado con aminas libres de salmuera #1. Estos resultados confirmaron que la zona tóxica en el tubo delgado seguía matando virtualmente todos los microorganismos agregados al tubo.

Después que 168 volúmenes de poro de las aminas libres de salmuera # 1 han sido bombeadas por el tubo delgado, se bombeó un

volumen de poro de una solución de HCl al 10% en agua por el tubo delgado para remover las aminos. Luego de este lavado ácido, las aminos libres de salmuera #1 fueron bombeadas continuamente por el tubo delgado..

Luego del tratamiento con el lavado ácido, se bombearon 2 volúmenes de poro de las aminos libres de salmuera #1 por el tubo delgado y la concentración de aminos en el efluente fue de 0,5 ppm. El tubo delgado fue entonces inoculado con un volumen de poro de *Shewanella putrefaciens* (a 1×10^9 CFU/ml) adicional. La CFU/ml en un efluente indicó 0,4 log de muerte de este microorganismo. Estos resultados subrayan la supervivencia de más microorganismos luego del lavado ácido del tubo delgado y la efectividad de usar un ácido para desintoxicar la zona tóxica en el tubo delgado. La Tabla 3 siguiente resume los resultados de los varios ensayos descritos antes.

TABLA 3

Resumen de la cantidad de amina observada en el efluente del tubo delgado y la fracción de microorganismos muertos (log de muerte) durante la residencia en el tubo delgado. PV = volumen de poro; nd= no detectado

Volumen de poro total del fluido bombeado por el tubo	Ppm de aminos en el efluente	Log de muerte luego de inocular		

delgado				
51	0	0		
131	80,5	nd	Flujo de aminas se detuvo	
155	51,1	9,6		
210	29,5	5,3	(al menos)	
239	4,7	4,5	(al menos)	
274	OMS inundado ~ 1 volumen de poro			
280	4,2	2,4		
299	10% de flujo de HCl para 1 PV			
301	0,5	0,4		

EJEMPLO 2

REMOCIÓN DE N N-DIMETIL-1-DODECANAMINA DE LA ARENA
MEDIANTE SU IONIZACIÓN A BAJO Ph USANDO ÁCIDO
CLORHÍDRICO

38 mg de N N-Dimetil-1-Dodecanamina (llamada de aquí en adelante “la amina”) se agregó a 10,210 g de pentano. Esta solución fue agregada a 10,1845 g de capas de arena específicas (Oa y Ob) obtenidas de la formación Schrader Bluff de Milne Point Unit del Alaskan North Slope. El contenido de petróleo en la arena fue primeramente removido

usando una mezcla de metanol y tolueno (50/50, volumen/volumen) como lavados con solvente. La mezcla de solvente fue luego evaporada de la arena para producir arena limpia, seca y fluyente. Esta arena fue mezclada con la amina y la solución de pentano para producir un lodo. Este lodo fue mezclado muy bien y el pentano fue evaporado dejando la amina en la arena (llamada de aquí en adelante la mezcla de arena/amina). 100 ml de salmuera #2 (la receta está adelante) fueron agregados a la mezcla de arena/amina para crear la mezcla arena/amina/salmuera. El pH inicial de la mezcla arena/amina/salmuera fue de 8,4. La concentración de la amina en el agua debería haber sido 380 ppm si toda la amina se hubiera disuelto en la salmuera #2. El análisis de una muestra de la mezcla arena/amina/salmuera por GC no reveló la presencia de ninguna amina en la muestra de ensayo (es decir, la concentración de amina fue $\sim < 1$ ppm). El hecho que la amina no fuera detectada subrayó su fuerte ligado a las partículas de arena. Se agregó 0,1 ml de HCl 1 normal (N) a esta solución, y el pH y la concentración de amina se midieron nuevamente. Esta etapa fue repetida varias veces y los resultados del análisis se muestran tanto en la Tabla 4 como en la Figura 3. La ionización y solubilización completas de la amina en el agua se observó a un pH por debajo de $\sim 6,0$. Esto es un descubrimiento sorprendente ya que el pKa del HCl es -6,2 (Langes Handbook of Chemistry, 14th edition, page 8.14, 1992, McGraw-Hill, Inc., New York). Por lo tanto, la concentración de HCl requerida para esta etapa para ionizar completamente la amina y removerla de la arena tóxica puede ser reducida en varios órdenes de magnitud desde el 10% de concentración

usada en este ejemplo. Los datos subrayan la sorprendente eficiencia de un ácido para ionizar y remover la amina de la arena.

Composición de la salmuera #2 (g/L de agua desionizada)

NaHCO ₃	1,38 g
CaCl ₂ *6H ₂ O	0,39 g
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,220 g
KCl	0,090 g
NaCl	11,60 g

TABLA 4

Concentración de amina medida en el Ejemplo 2

Muestra	N-N-dimetil-1-dodeanamina (ppm) en el efluente del tubo delgado	Primera derivada (cambio en amina/cambio en pH)	pH	HCl al 1N (ml)
Amina titular est.	0,00		8,14	0,00
Amina titular	46,41	63,75	7,37	0,10

1				
Amina titular	59,29	63,42	7,21	0,10
2				
Amina titular	67,97	24,34	7,03	0,10
3				
Amina titular	74,38	160,35	6,59	0,10
4				
Amina titular	212,28	412,18	6,13	0,10
5				
Amina titular	288,72	679,86	6,07	0,10
6				
Amina titular	273,47	-148,78	6,04	0,05
7				
Amina titular	275,33	119,35	5,98	0,05
8				
Amina titular	303,31	65,90	5,79	0,05
9				
Amina titular	314,21	15,17	5,39	0,05
10				
Amina titular	328,48	3,24	4,13	0,05
11				
Amina titular	321,33	11,80	3,19	0,05
12				
Amina titular	342,88	47,42	2,91	0,05

13				
Amina titular	342,67	-6,52	2,74	0,05
14				
Amina titular	340,92	79,86	2,61	0,05
15				
Amina titular	369,02	80,22	2,41	0,10
16				
Amina titular	368,19	2,25	2,27	0,10
17				
Amina titular	369,54	7,51	2,18	0,10
18				
Amina titular	369,47	0,12	2,10	0,10
19				
Amina titular	369,56		2,04	0,10
20				

EJEMPLO 3

CAPACIDAD DE LA ARENA PARA NEUTRALIZAR ÁCIDO

A. Titulación de la salmuera #2 en ausencia de arena

El propósito de este experimento era determinar la capacidad de la arena descrita en el ejemplo 2 para neutralizar el HCl propuesto para ionizar la amina acumulada en la arena.

Para establecer un ensayo de control, 100 ml de salmuera #2 fueron titulados con HCl 1N en un pH inicial de 8,1. Una alícuota (0,1 ml) de HCl 1N se agregó a la salmuera #2 y se midió el pH. La adición de HCl fue repetida varias veces y el pH fue medido después de cada adición. Los resultados de estos análisis se muestran tanto en la Tabla 5 como en la Figura 4. Los datos indicaron que se necesitaron cerca de 2,25 miliequivalentes de HCl para lograr el punto de equivalencia de cerca de pH 4 correspondiente a cerca de 100% de la recuperación del carbonato presente en la salmuera #2.

TABLA 5

Titulación de la inyección sintética de salmuera # 2 en ausencia de amina

Muestra	pH	Primera derivada del pH	HCl 1N (ml)
Adición 1	8,10		0,00
Adición 2	7,67	0,73	0,10
Adición 3	7,37	0,49	0,10
Adición 4	7,18	0,35	0,10
Adición 5	,7,02	0,29	0,10
Adición 6	6,89	0,23	0,10
Adición 7	6,79	0,21	0,10
Adición 8	6,68	0,19	0,10
Adición 9	6,60	0,17	0,10

Adición 10	6,51	0,15	0,10
Adición 11	6,45	0,15	0,10
Adición 12	6,36	0,18	0,10
Adición 13	6,27	0,18	0,10
Adición 14	6,18	0,18	0,10
Adición 15	6,09	0,17	0,10
Adición 16	6,01	0,17	0,10
Adición 17	5,92	0,18	0,10
Adición 18	5,83	0,19	0,10
Adición 19	5,73	0,33	0,10
Adición 20	5,50	0,32	0,10
Adición 21	5,41	0,33	0,10
Adición 22	5,17	0,74	0,10
Adición 23	4,67	1,94	0,10
Adición 24	36,23	1,86	0,10
Adición 25	2,81	0,62	0,10
Adición 26	2,61	0,36	0,10
Adición 27	2,45	0,25	0,10
Adición 28	2,36	0,17	0,10
Adición 29	2,28		0,10

B. Titulación de la salmuera #2 con arena

100 ml de salmuera #2 más 10 g de la misma arena (mezclas de salmuera/arena) usada en el ejemplo 2, fueron titulados con HCl 1N. El pH

inicial de la mezcla salmuera/arena fue de 7,88. Alícuota de 0,1 ml de HCl 1N se agregaron a esta mezcla repetidas veces, y se midió el pH después de cada adición. Los resultados mostrados tanto en la Tabla 6 como en la Figura 4 indicaron que se necesitó adicionar 0,3 miliequivalentes de HCl para lograr el punto de equivalencia con 10 g de arena presente. Los datos obtenidos en este experimento subrayan la ligera capacidad de la arena para neutralizar HCl. Consecuentemente una pequeña concentración de un ácido, tal como HCl, ionizó la amina asociada con la arena sin que se neutralizara por reaccionar con la arena.

TABLA 6

Titulación de salmuera #2 y 10 g de arena

	Salmuera que contiene 1,87 g de NaHCO3	Usó 10,103 g de núcleo de arena	
	2,60 ml de HCl 1N a un		
muestra	pH	Pendiente del pH (primera derivada	MI de HCl 1N
1	7,88		0,00
2	7,55	0,53	0,10
3	7,35	0,36	0,10
4	7,19	0,30	0,10
5	7,05	0,24	0,10
6	6,95	0,20	0,10

7	6,85	0,18	0,10
8	6,77	0,18	0,10
9	6,67	0,17	0,10
10	6,60	0,14	0,10
11	6,53	0,14	0,10
12	6,46	0,13	0,10
13	6,40	0,12	0,10
14	6,34	0,13	0,10
15	6,27	0,13	0,10
16	6,21	0,13	0,10
17	6,14	0,15	0,10
18	6,06	0,16	0,10
19	5,98	0,16	0,10
20	5,90	0,17	0,10
21	5,81	0,21	0,10
22	5,69	0,29	0,10
23	5,52	0,34	0,10
24	5,35	0,45	0,10
25	5,07	0,80	0,10
26	4,55	1,14	0,10
27	3,93	1,13	0,10
28	3,42	0,86	0,10
29	3,07	0,52	0,10
30	2,90	0,33	0,10

31	2,74	0,24	0,10
32	2,66	0,29	0,10
33	2,45	0,34	0,20
34	2,32	0,23	0,20
35	2,22	0,18	0,20
36	2,14		0,20

EJEMPLO 4

REMOCIÓN DE N-N-DIMETIL-1-DODECANAMINA DE LA ARENA MEDIANTE SI IONIZACIÓN A BAJO pH USANDO ÁCIDO NÍTRICO AL 10%

El procedimiento delineado en el Ejemplo 2 fue usado para producir la mezcla de arena/amina con la excepción de que se usaron 519 mg de la amina, 10 g de pentano, y 60,062 g de arena de las capas Oa y Ob. Se agregaron 29,065 g de esta mezcla de arena/amina a 100 ml de salmuera #2 (anterior) para crear la mezcla arena/amina/salmuera. El pH inicial de la mezcla arena/amina/salmuera fue de 8,28. La concentración de la amina en agua debería haber sido cerca de 2000 ppm si toda la amina se hubiera disuelto en salmuera #2. En su lugar, el análisis de una muestra de salmuera # 2 en contacto con la mezcla arena/amina/salmuera como se describió antes mostró que la concentración de amina fue de ~ 85 ppm, es decir, muy alejado de lo que se esperaba. El hecho de que solamente una pequeña cantidad de la amina fue detectada en la salmuera @ 2 subrayó

el fuerte pegado de la amina a las partículas de arena. Se agregó 0,1 ml de ácido nítrico al 10 por ciento en peso (%p) en agua a esta solución, y el pH y la concentración de amina fuero medidos de nuevo. Esta etapa fue repetida varias veces y los resultados del análisis se muestran tanto en la Tabla 7 como en la Figura 5. La ionización y solubilización completa en el agua de la amina se observó a un pH por debajo de ~ 6,7. Esto es un hallazgo sorprendente ya que el pKa del ácido nítrico es -1,37 (Langes Handbook of chemistry, 14th edition, page 8.15, 1992, McGraw-hill, Inc, New York), la concentración de ácido nítrico requerida para esta etapa puede ser reducida en varios órdenes de magnitud desde el 10 % en peso usado en este experimento sin ningún impacto negativo en la remoción de las aminas de la arena.

TABLA 7

Concentración de aminas medidas en el ejemplo 4

muestra	Ppm de N-N-dimetil-1-dodeanamina	pH	MI de HNO ₃ al 10%
Inicio	85	8,28	0
1	110	8,13	0,1
2	211	7,72	0,1
3	216	7,42	0,1
4	235	7,25	0,1
5	540	7,2	0,1

6	745	7,29	0,1
7	1153	7,33	0,1
8	1210	7,29	0,1
9	1327	7,18	0,1
10	1315	7,11	0,1
11	1413	6,99	0,1
12	1667	6,85	0,1
13	1897	6,73	0,1
14	1853	6,64	0,1
15	1858	6,59	0,1
16	1788	6,28	0,2
17	1822	5,8	0,2
18	1975	3,46	0,2

EJEMPLO 5

REMOCIÓN DE N-N-DIMETIL-1-DODECANAMINA DE LA ARENA MEDIANTE SU IONIZACIÓN A BAJO Ph USANDO ÁCIDO ACÉTICO AL 10%

El mismo procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido aquí para producir la mezcla de arena/amina. Se agregaron 30,85 gramos (g) de la mezcla arena/amina a 100 ml de salmuera #2 (anterior) para crear la mezcla arena/amina/salmuera. El pH inicial de la mezcla arena/amina/salmuera fue de 8,52. La concentración de la amina en agua

debería haber sido cerca de 2000 ppm si toda la amina se hubiera disuelto en salmuera #2. En su lugar, el análisis de la salmuera # 2 en contacto con la mezcla arena/amina/salmuera, como se describió antes, mostró que la concentración de amina fue de ~ 67 ppm, es decir, muy alejado de lo que se esperaba. El hecho de que solamente una pequeña cantidad de la amina fue detectada en la salmuera # 2 subrayó el fuerte pegado de la amina a las partículas de arena. Se agregó 0,1 ml de ácido acético al 10 por ciento en peso (%p) a esta solución, y el pH y la concentración de amina fueron medidos de nuevo. Esta etapa fue repetida varias veces y los resultados del análisis se muestran tanto en la Tabla 8 como en la Figura 6. La ionización y solubilización completa en el agua de la amina se observó a un pH por debajo de ~ 6,7. Esto es un hallazgo sorprendente ya que el pKa del ácido acético es 4,756 (Langes Handbook of chemistry, 14th edition, page 8.19, 1992, McGraw-hill, Inc, New York). Consecuentemente, la concentración de ácido acético requerida para esta etapa puede ser reducida adicionalmente de manera significativa de lo que se usó en este ejemplo sin ningún impacto negativo en la remoción de las aminas de la arena.

Las observaciones descritas arriba ilustran que un ácido orgánico débil, como el ácido acético puede ser tan efectivo como un ácido inorgánico fuerte, como el ácido clorhídrico, para ionizar y separar las aminas de la arena tóxica. Por lo tanto, puede concluirse que para remover la zona tóxica de un sitio subterráneo, cualquier ácido que

disminuya el pH de una solución por debajo de cerca de 6,7 puede ser usado.

TABLA 8

Concentración de aminos medidas en el ejemplo

muestra	Ppm de N-N-dimetil-1-dodecanamina	pH	MI de ácido acético al 10%
Inicio	67	8,52	0
1	63	8,01	0,1
2	107	7,41	0,1
3	215	7,4	0,1
4	497	7,37	0,1
5	512	7,23	0,1
6	969	7,12	0,1
7	1239	6,98	0,1
8	1453	6,89	0,1
9	1583	6,75	0,1
10	1579	6,56	0,1
11	1616	6,39	0,1
12	1759	6,4	0,1
13	1736	6,02	0,2

14		1718	5,4	0,2
15		1743	5,04	0,2
16		1931	4,86	0,2
17		1995	4,73	0,2
18		1913	4,61	0,2
19		1881	4,52	0,2
20		1837	4,43	0,2
21		1885	4,36	0,3

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende en orden las etapas de:

a) tratar un sitio subterráneo en una zona adyacente a un pozo de inyección de agua con un agente de desintoxicación; y

b) agregar un inoculado de microorganismos en donde los microorganismos comprenden una o más especies de: Comamonas, Fusibacter, Marinobacterium, Petrotoga, Shewanella, Pseudomonas, Vibrio, Petrotoga, Thauera, y Microbulbifer útiles en la recuperación microbiana mejorada del petróleo, al pozo de inyección de agua;

en donde antes del tratamiento de (a) al menos un inhibidor de corrosión y sus productos de degradación si existen, han sido adsorbidos dentro de la zona y se han acumulado en concentraciones que son tóxicas para los microorganismos usados en los procesos recuperación mejorada de petróleo, formando así una zona tóxica.

2. El método de la reivindicación 1 en donde el inhibidor de corrosión es un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste de fosfonatos orgánicos, compuestos de nitrógeno orgánico tal como aminas, ácidos orgánicos y sus sales y ésteres, ácidos carboxílicos y sus sales y ésteres, ácidos sulfónicos y sus sales, alcoholes acetilénicos, azoles orgánicos, gluteraldehidos, sulfato de tetrahidroximetil fosfonio (THPS), bistiocianato

de acroleína, hidrocloreto de dodecilguanina, formaldehído, clorofenoles, secuestrantes orgánicos de oxígeno y varios tensoactivos no iónicos, y combinaciones de los anteriores.

3. El método de la reivindicación 2 en donde el inhibidor de corrosión comprende compuestos de amonio cuaternario o sus productos de la degradación.

4. El método de la reivindicación 3 en donde el compuesto de amonio cuaternario es seleccionado del grupo que consiste de cloruro de benzalconio, sales de amonio bis-cuaternario, compuestos de nitrógeno cuaternario y compuestos de imidazolina.

5. El método de la reivindicación 1 en donde el inhibidor de corrosión es un compuesto inorgánico seleccionado del grupo que consiste de cloro, hipoclorito, bromo, hipobromuro, dióxido de cloro, hidracina, antraquinona, fosfatos, sulfito de sodio, sales que contienen cromo, molibdato, o cinc, y combinaciones de estos.

6. El método de la reivindicación 1 en donde el agente desintoxicante de (a) es un agente de dispersión.

7. El método de la reivindicación 6 en donde el agente de dispersión es un ácido del grupo que consiste de ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido acético y ácido oxálico.

8. El método de la reivindicación 6 en donde el agente de dispersión causa la disociación del inhibidor de corrosión del sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua y lo dispersa y diluye de modo que el inhibidor de corrosión se vuelve no tóxico para los microorganismos y el sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua es desintoxicado.

9. El método de la reivindicación 1 en donde el agente desintoxicante es un agente de degradación.

10. El método de la reivindicación 9 en donde el agente de degradación es un agente oxidante fuerte seleccionado del grupo que consiste de nitratos, nitritos, cloratos, percloratos, cloritos, y combinaciones de estos.

11. El método de la reivindicación 1 en donde el agente desintoxicante es tanto un agente de dispersión como un agente de degradación.

12. El método de la reivindicación 11 en donde el agente desintoxicante es peróxido o perclorato de hidrógeno.

13. El método de la reivindicación 1 en donde el inhibidor de corrosión es un inhibidor del crecimiento de bacterias reductoras del sulfato.

14. El método de la reivindicación 1 en donde los microorganismos colonizan el sitio subterráneo desintoxicado adyacente al pozo de inyección de agua para llevar a cabo la recuperación de petróleo mejorada.

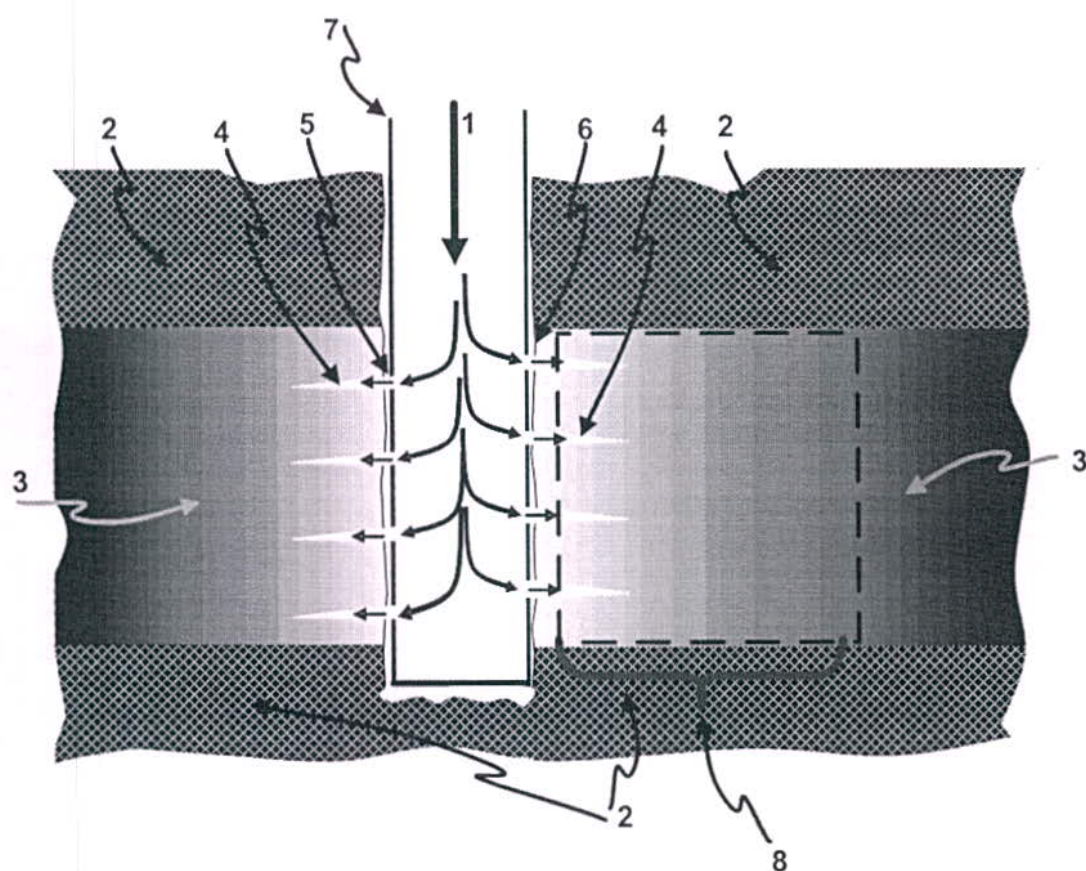
15. El método de la reivindicación 1 en donde el inóculo comprende uno o más de *Comamonas terrigena*, *Fusibacter paucivorans*, *Marinobacterium georgiense*, *Petrotoga miotherma*, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Vibrio alginolyticus*, *Thauera aromatica*, *Thauera chlorobenzoica* y *Microbulbifer hydrolyticus*.

16. El método de la reivindicación 15 en donde la *Thauera aromatica* es la cepa ATCC 9497, la *Pseudomonas stutzeri* es la cepa ATCC PTA-8823, y la *Shewanella putrefaciens* es la cepa ATCC PTA-8822.

RESUMEN

Se describe un método para mejorar la efectividad de los procesos MEOR o biorehabilitación. En este método, los químicos tóxicos acumulados en sitios subterráneos adyacentes a los pozos de inyección de agua son dispersados o removidos antes de la introducción de inóculos microbianos para mejorar la recuperación o biorehabilitación microbiana de petróleo de estos sitios.

1/6

**FIG. 1**

HOJA DE REMPLAZO

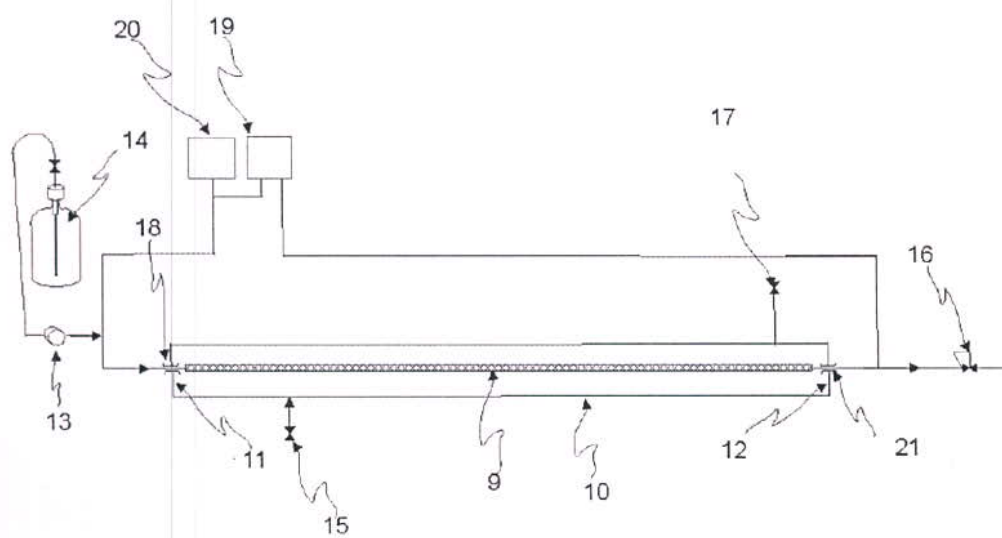


FIG. 2

HOJA DE REMPLAZO

3/6

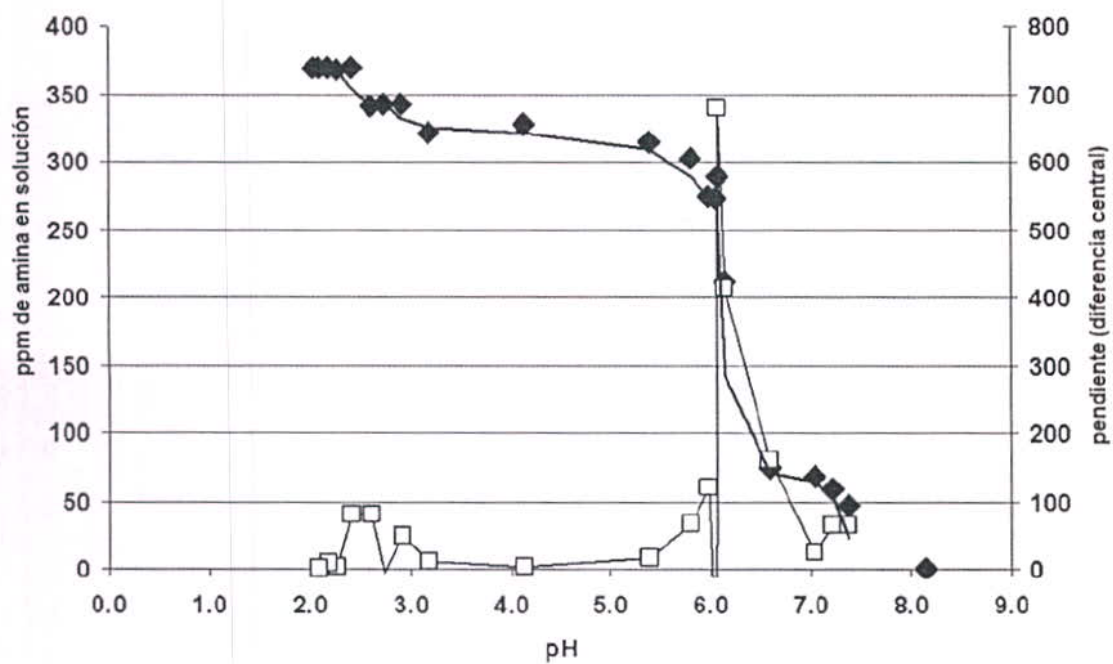


FIG. 3

HOJA DE REPLAZO

4/6

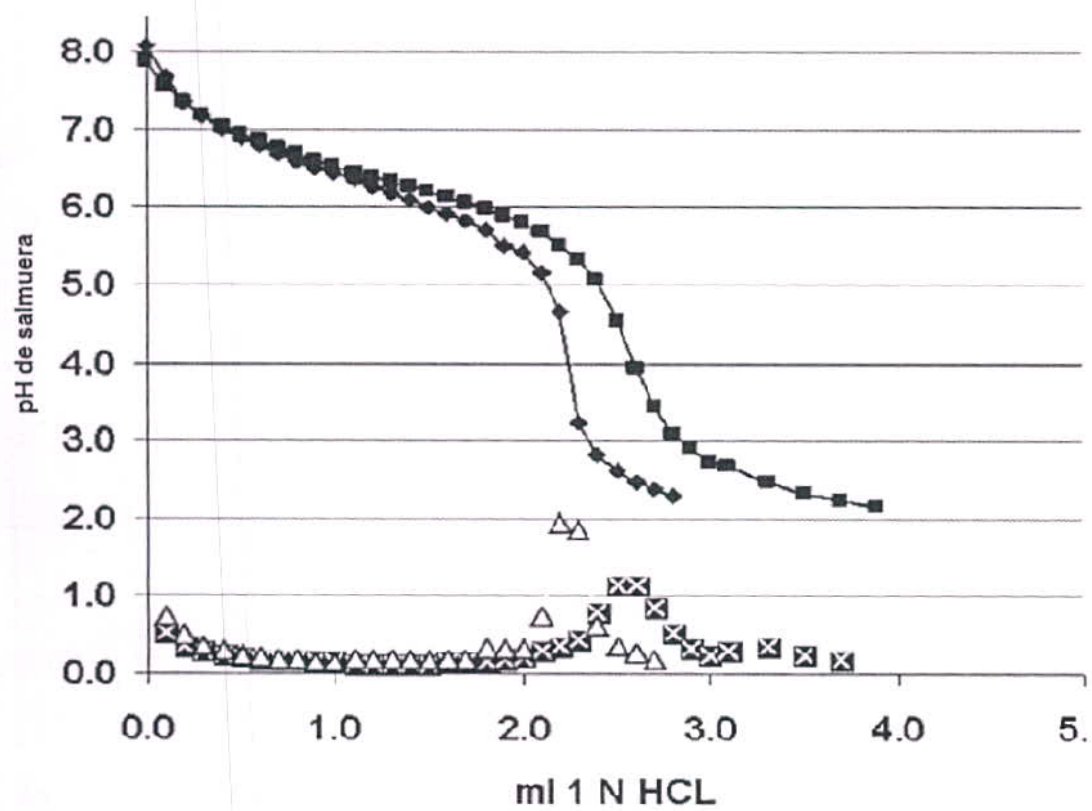


FIG. 4

HOJA DE REPLAZO

5/6

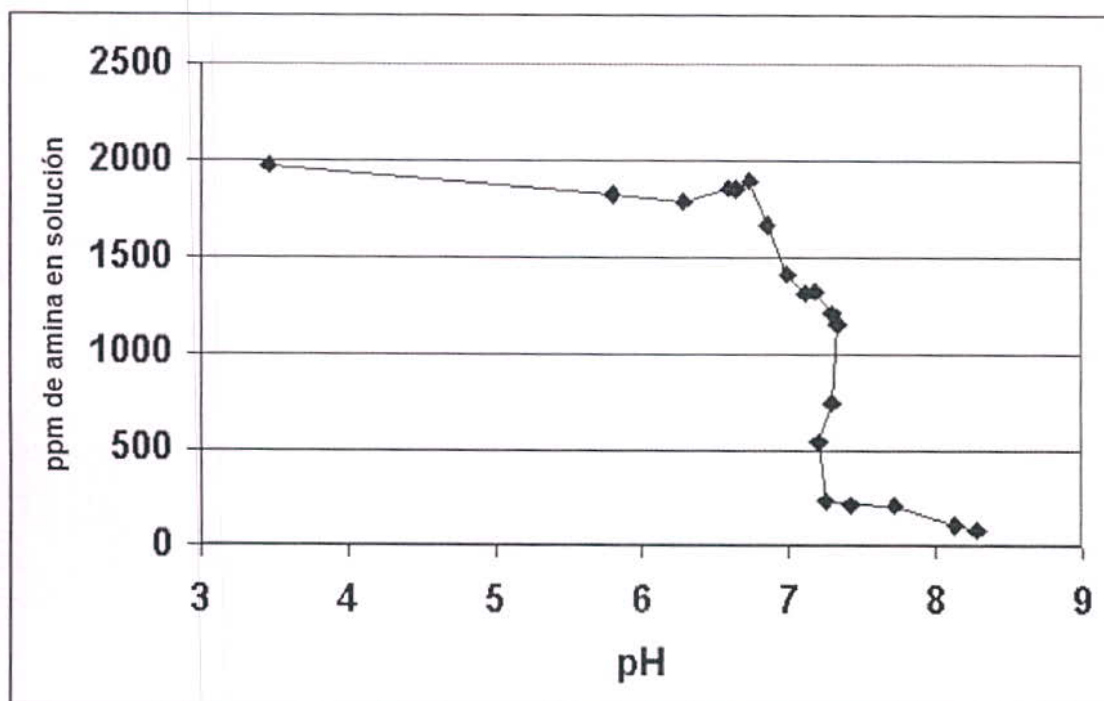


FIG. 5

HOJA DE REPLAZO

6/6

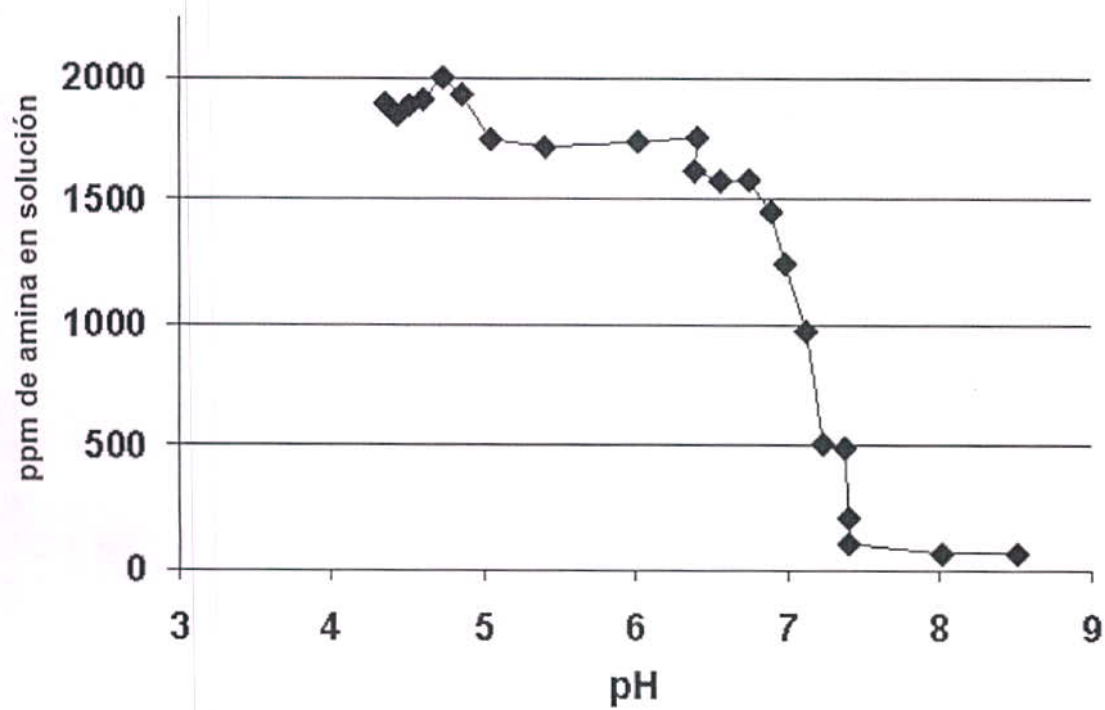


FIG. 6

HOJA DE REPLAZO

TO: ROGER W. HERRELL, JR. COMPANY: 4417 LANCASTER PIKE

TRADUCIR y
Presentar.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

OCTOBER 27, 2010

501332166A

PTAS

ROGER W. HERRELL, JR.
4417 LANCASTER PIKE
BARLEY MILL PLAZA 25
WILMINGTON, DE 19809UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 10/27/2010

REEL/FRAME: 025201/0264
NUMBER OF PAGES: 3BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).
DOCKET NUMBER: CL5137USNA

ASSIGNOR:

ALSOP, ALBERT W.

DOC DATE: 08/12/2010

ASSIGNOR:

JACKSON, SCOTT CHRISTOPHER

DOC DATE: 08/12/2010

ASSIGNOR:

FALLON, ROBERT D.

DOC DATE: 08/12/2010

ASSIGNEE:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY
4417 LANCASTER PIKE
BARLEY MILL PLAZA 25
WILMINGTON, DELAWARE 19809

TO:ROGER W. HERRELL, JR. COMPANY:4417 LANCASTER PIKE

025201/0264 PAGE 2

SERIAL NUMBER: 12833058

FILING DATE: 07/09/2010

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: METHOD FOR PRE-TREATMENT OF SUBTERRANEAN SITES ADJACENT TO WATER
INJECTION WELLS

ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

PATENT ASSIGNMENT

Electronic Version v1.1
Stylesheet Version v1.1

10/27/2010
501332166

SUBMISSION TYPE:	NEW ASSIGNMENT								
NATURE OF CONVEYANCE:	ASSIGNMENT								
CONVEYING PARTY DATA									
<table border="1"><thead><tr><th>Name</th><th>Execution Date</th></tr></thead><tbody><tr><td>ALBERT W. ALSOP</td><td>08/12/2010</td></tr><tr><td>SCOTT CHRISTOPHER JACKSON</td><td>08/12/2010</td></tr><tr><td>ROBERT D. FALLON</td><td>08/12/2010</td></tr></tbody></table>		Name	Execution Date	ALBERT W. ALSOP	08/12/2010	SCOTT CHRISTOPHER JACKSON	08/12/2010	ROBERT D. FALLON	08/12/2010
Name	Execution Date								
ALBERT W. ALSOP	08/12/2010								
SCOTT CHRISTOPHER JACKSON	08/12/2010								
ROBERT D. FALLON	08/12/2010								
RECEIVING PARTY DATA									
Name:	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY								
Street Address:	4417 LANCASTER PIKE								
Internal Address:	BARLEY MILL PLAZA 25								
City:	WILMINGTON								
State/Country:	DELAWARE								
Postal Code:	19809								
PROPERTY NUMBERS Total: 1									
<table border="1"><thead><tr><th>Property Type</th><th>Number</th></tr></thead><tbody><tr><td>Application Number:</td><td>12833058</td></tr></tbody></table>		Property Type	Number	Application Number:	12833058				
Property Type	Number								
Application Number:	12833058								
CORRESPONDENCE DATA									
Fax Number:	(302)355-3982								
<i>Correspondence will be sent via US Mail when the fax attempt is unsuccessful.</i>									
Phone:	302-992-2973								
Email:	CAROL.A.REEDER@USA.DUPONT.COM								
Correspondent Name:	ROGER W. HERRELL, JR.								
Address Line 1:	4417 LANCASTER PIKE								
Address Line 2:	BARLEY MILL PLAZA 25								
Address Line 4:	WILMINGTON, DELAWARE 19809								
ATTORNEY DOCKET NUMBER:	CL5137USNA								
NAME OF SUBMITTER:	CAROL REEDER								
Total Attachments: 1									

CH \$40.00 12833058

TO:ROGER W. HERRELL, JR. COMPANY:4417 LANCASTER PIKE

source=CL5137USNA_ExecutedAssignment#page1.tif

ASSIGNMENT

We, the undersigned

ALBERT W. ALSOP, ROBERT D. FALLON, SCOTT CHRISTOPHER JACKSON

Hereby declare that

We are the true and first inventors of an invention entitled

**A METHOD FOR PRE-TREATMENT OF SUBTERRANEAN SITES ADJACENT TO WATER INJECTION
WELLS**

which is disclosed in the United States Patent Application No. 12/833058 filed on July 09, 2010 and which is identified as Case Number CL5137USNA.

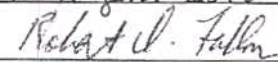
For valuable consideration, the receipt and adequacy of which is hereby acknowledged and in fulfillment of our pre-existing obligation of assignment, we hereby:

I. Sell, assign, and transfer unto **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**, a corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware in the United States of America and having its principal place of business at Wilmington, Delaware, hereinafter referred to as the assignee, (A) the sole and entire right, title, and interest in and to: (1) the aforesaid application for Letters Patent, (2) any priority rights derived from the aforesaid application for Letters Patent by virtue of the International Convention for the Protection of Industrial Property and any other treaty or understanding for intellectual property for any and all member countries of the aforesaid International Convention or other treaty or understanding, (3) any and all our inventions, whether joint or sole, disclosed in the aforesaid application for Letters Patent, (4) any and all applications for Letters Patent for any such inventions in any country whatsoever, (5) any and all patents for any such inventions in any country whatsoever; and (B) the sole right to (1) file such applications in its name or ours, (2) file such applications under the aforesaid International Convention or other treaty or understanding, (3) have said patents granted in its name or ours, and (4) enforce said patents and to sue for and recover profits and damages for any and all infringements thereof whether past or future; and

II. Agree, whenever requested, to communicate to said assignee, its successors, assigns, and legal representatives, any facts known to us respecting said rights, to testify in any legal proceeding respecting said rights, to execute all applications, papers or instruments necessary or required by said assignee, its successors, assigns and legal representatives, to carry into effect any of the provisions of this instrument, and generally to do everything possible to aid said assignee, its successors, assigns, and legal representatives to obtain and enforce proper patent protection for said inventions in any and all countries.

 (L.S.)
ALBERT W. ALSOP

DATE: 12 August 2010

 (L.S.)
ROBERT D. FALLON

DATE: 8/12/10

 (L.S.)
SCOTT CHRISTOPHER JACKSON

DATE: August 12, 2010

(Sello)

Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

Bajo la Secretaría de Comercio para la Propiedad Intelectual

Director de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

Octubre 27, 2010

ROGER W. HERRELL, JR.

4417 LANCASTER PIKE

BARLEY MILL PLAZA 25

WILMINGTON, DE 19809

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS

AVISO DE INSCRIPCIÓN DE DOCUMENTO DE CESIÓN

EL DOCUMENTO ADJUNTO HA SIDO INSCRITO POR LA DIVISIÓN DE CESIONES DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS. UNA COPIA COMPLETA MICROFILMADA ESTÁ DISPONIBLE EN EL SALÓN DE BÚSQUEDAS DE CESIONES EN EL NÚMERO DE ROLLO Y ESTANTE INDICADOS ADELANTE.

POR FAVOR REVISE TODA LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE AVISO. LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE AVISO DE INSCRIPCIÓN REFLEJA LOS DATOS EXISTENTES EN EL SISTEMA DE CESIONES DE MARCAS Y PATENTES. SI USTED ENCUENTRA CUALQUIER ERROR O TIENE PREGUNTAS RESPECTO A ESTE AVISO, POR FAVOR CONTACTE AL EMPLEADO CUYO NOMBRE APARECE EN ESTE AVISO AL TELÉFONO 571-272-3350. POR FAVOR ENVÍE UNA SOLICITUD DE CORRECCIÓN A: OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS, CORREO: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

FECHA DE INSCRIPCIÓN: 10/27/2010 ROLLO/ESTANTE: 025201/0264

NÚMERO DE PÁGINAS: 3

RESUMEN: CESIÓN DE LOS INTERESES DEL CEDENTE (VER DOCUMENTO PARA LOS DETALLES).

NUMERO DE DOCUMENTO: cl5137USNA

CEDENTE:

ALSOP, ALBERT W.

FECHA DOC: 08/12/2010

CEDENTE:

JACKSON, SCOTT CHRISTOPHER

FECHA DOC: 08/12/2010

CEDENTE:

FALLON, ROBERT D.

FECHA DOC: 08/12/2010

CESIONARIO:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

4417 LANCASTER PIKE

BARLEY MILL PLAZA 25

WILMINGTON, DE 19809

NÚMERO DE SERIE: 12833058 FECHA DE PRESENTACIÓN: 07/09/2010

NÚMERO DE PATENTE: FECHA DE EMISIÓN:

TÍTULO: UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO PREVIO DE SITIOS
SUBTERRÁNEOS ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA

GERENCIA DE SERVICIOS DE CESIONES

DIVISIÓN DE REGISTROS PÚBLICOS

.....

CESIÓN DE PATENTES

Versión electrónica v1.1 10/27/2010

Versión del formato v1.1 501332166

TIPO DE PRESENTACIÓN	NUEVA CESIÓN	
NATURALEZA DEL TRASPASO	CESIÓN	
DATOS DE LOS CEDENTES		
Nombre		Fecha de ejecución
ALBERT W. ALSOP		08/12/2010
SCOTT CHRISTOPHER JACKSON		08/12/2010
ROBERT D. FALLON		08/12/2010
Datos del Receptor		
Nombre:	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	
Dirección domicilio:	4417 LANCASTER PIKE	
Dirección interna:	BARLEY MILL PLAZA 25	
Ciudad:	WILMINGTON	
Estado/País:	DELAWARE	
Código Postal:	19809	
NÚMERO DE PROPIEDADES Total: 1		
Tipo de Propiedad	Número	
Número de solicitud:	12833058	
DATOS PARA CORRESPONDENCIA		
Número de fax:	(302)355-3982	
<i>La correspondencia será enviada mediante el correo de los Estados Unidos cuando el intento de enviar por fax falle.</i>		
Teléfono:	302-992-2973	
Correo Electrónico:	<u>CAROL.A.REEDER@USA.DUPONT.COM</u>	
Nombre corresponsal:	ROBERT W. HERRELL, JR.	
Dirección 1:	4417 LANCASTER PIKE	
Dirección 2:	BARLEY MILL PLAZA 25	
Dirección 4:	WILMINGTON, DELAWARE 19809	
NUMERO DE DOCUMENTO DEL ABOGADO	CI5137USNA	
TOTAL ANEXOS: 1		

CESIÓN

Nosotros, ABAJO FIRMANTES

ALBERT W. ALSOP, ROBERT D. FALLON, SCOTT GHRISTOPHER JACKSON

Somos los verdaderos y primeros inventores de una invención titulada:

**UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO PREVIO DE SITIOS SUBTERRÁNEOS
ADYACENTES A POZOS DE INYECCIÓN DE AGUA**

La cual de ha descrito en la Solicitud de Patente Estadounidense No. 12/833058 presentada el 9 de julio de 2010 e identificada con el Número de Caso CL5137USNA.

por la consideración buena y valiosa, cuya recepción y suficiencia reconocemos aquí, y en cumplimiento de nuestra obligación previamente existente, declaramos:

I. vendemos, cedemos y transferimos a **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**, una corporación organizada y existente bajo las leyes de Delaware en los Estados Unidos de América y con oficinas en Wilmington, Delaware, llamada de aquí en adelante la cesionaria, (A) el único y total derecho, título e interés en y para: (1) la mencionada solicitud de patente, (2) cualesquier derechos de prioridad derivados de la mencionada solicitud de patente por virtud de la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial y cualquier otro tratado o entendimiento, (3) cualquiera y todas nuestras invenciones, en conjunto o individualmente, descritas en la mencionada solicitud de patente, (4) cualquiera y todas las solicitudes de patente para cualquiera de tales invenciones en cualquier país que sea, (5) cualquiera y todas las patentes de cualquiera de tales invenciones en cualquier país que sea; y (B) el único derecho a (1) presentar tales solicitudes a su nombre o al nuestro, (2) presentar tales solicitudes bajo la mencionada Convención Internacional u otro tratado o entendimiento, (3) poseer dichas patentes otorgadas en su nombre o en el nuestro, y (4) hacer respetar dichas patentes y demandar por daños y perjuicios a cualquiera y a todas las infracciones a la misma sean pasadas o futuras; y

Y acordamos aquí comunicar a dicho cesionario, a sus designados y a sus representantes legales de cualesquier hechos conocidos por nosotros relacionados con dichos derechos, para testificar en cualesquier procesos legales

con respecto a dichos derechos, firmar todas las solicitudes, documentos ó instrumentos necesarios o requeridos por dicho cesionario, sus herederos, designados y representantes legales, para llevar a cabo en efecto cualesquiera de las provisiones de este instrumento, y en general hacer todo lo posible para ayudar a dicho cesionario, sus sucesores, asignados y representantes legales en obtener y hacer cumplir de manera adecuada la protección por patente de dichas invenciones en cualquiera y todos los países.

(Firmado) (L.S.)

ALBERT W. ALSOP

FECHA: Agosto 12, 2010

(Firmado) (L.S.)

SCOTT CHRISTOPHER JACKSON

FECHA: Agosto 12, 2010

(Firmado) (L. S.)

ROBERT D. FALLON

FECHA: 8/ 12/ 10

POD-04104

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

APOSTILLA

- 1. País: Estados Unidos de América
- Este documento público
- 2. Ha sido firmado por Patricia Panariello
- 3. Quien actúa en calidad de Notario Público del Estado de Delaware
- 4. Lleva el sello de Patricia Panariello, Notario Público, Delaware

Certificado

- 5. En Dover, Delaware
- 6. El séptimo día de marzo 2008 A.D.
- 7. Por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware
- 8. N° 0345347
- 9. Sello (Aparece adherido sello dorado)
- 10. Firma (firmado) Harriet Smith Windsor, Secretario de Estado

Jaime A. Garavito
JAIME A. GARAVITO B.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

[No se traduce texto del poder por estar en inglés y en español]

Se traduce lo siguiente después del texto del poder:

Dado y suscrito en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América

El 26 de febrero de 2008

Firma de la persona que expide el poder
[Firmado] Miriam A. Mecoxnahey

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

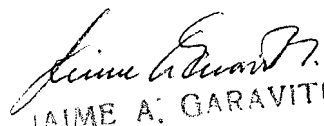
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

El 26 de febrero de 2008 el suscrito Notario

DA FE

1. Que **Miriam D. Meconnahey**, mayor y domiciliada en **1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805**, suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco personalmente al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de **Subsecretario - Junta de Patentes** de la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company** tiene sede en **1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos de América**, está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

Directrices de la Junta de Patentes de DuPont y Poder fechado junio 12, 2006.

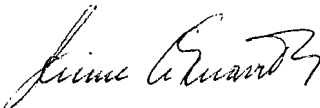

JAIME A. GARAVITO B 2
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Seg. 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

[Firmado] Patricia Panariello, Notario Público

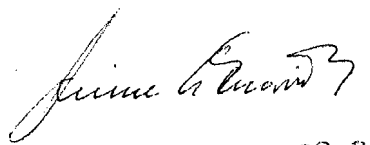
[Aparece adherido sello dorado]

La anterior es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.



Jaime Armando Garavito Burgos
c.c. N° 19.130.702 de Bogotá
Traductor e Intérprete Oficial según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia

BOGDM5 # 107285



JAIME A. GARAVITO B
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
Res. 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

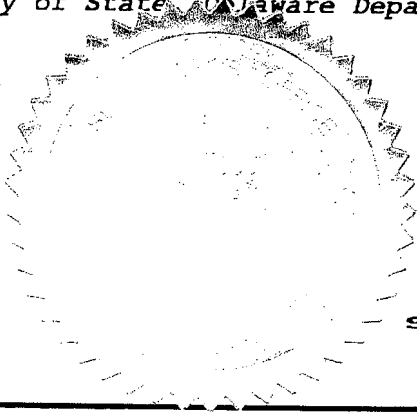
Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- 1. Country: United States of America
- This public document:*
- 2. has been signed by Patricia Panariello
- 3. acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware
- 4. bears the seal/stamp of Patricia Panariello, Notary Public, Delaware

Certified

- 5. at Dover, Delaware
- 6. the seventh day of March, A.D. 2008
- 7. by Secretary of State, Delaware Department of State
- 8. No. 0345347
- 9. Seal/Stamp:



10. Signature:
Harriet Smith Windsor
Secretary of State

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declares that it hereby grants to

**ALVARO CORREA-ORDOÑEZ and/or
OLGA GEORGETTE OTERO and/or
RICARDO METKE and/or
JUAN PABLO CONCHA**

with domicile at Av. 82 No. 10 - 62, 6Th floor, of Bogotá D. C., Colombia, a full and sufficient power of attorney to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits, layout-designs and vegetal varieties; the registration of trademarks, denominations of origin, commercial names, trade emblems, slogans and domain names; its renewal, assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Processes of protection to the consumer, unfair competition, oppositions, cancellations, nullity, precautionary injunctions, infringement, granting of licenses, writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, an administrative processes relating to those rights. And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

I hereby ratify all actions previously taken on behalf of this company by the aforementioned attorneys with respect to the mentioned matters.

Done and subscribed in *Wilmington, DE USA*

On the *26* day of *February* of 2008

Signature of the person issuing the Power

Miriam A. Macosnahey

PODER DE ABOGADO

La abajo firmada,

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declara por el presente que otorga a

**ALVARO CORREA-ORDOÑEZ y/o
OLGA GEORGETTE OTERO y/o
RICARDO METKE y/o
JUAN PABLO CONCHA**

con domicilio en la Av. 82 No. 10 - 62 Piso 6 en Bogotá D. C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; el registro de marcas, denominaciones de origen, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales y nombres de dominio; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Los procesos para la protección del consumidor, competencia desleal, oposiciones, cancelaciones, nulidades, medidas cautelares, infracciones, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general procesos civiles, penales, administrativos relacionados con estos derechos. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del caso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Igualmente, ratifico todo lo actuado hasta el momento en los mismos asuntos, por cualquiera de los mencionados apoderados en representación de ésta sociedad.

Dado y firmado en

A los _____ días del mes de _____ de 2008

Firma de la persona que firma el Poder

NOTARIAL CERTIFICATION

On this 26th day of February
2008, the undersigned Notary

CERTIFIES

1. That **Miriam D. Meconnahey**

of legal age and domiciled in
1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805

set his hand on the foregoing document.
2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.
3. That the grantor has executed the foregoing document as

Assistant Secretary – Patent Board

of the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**
4. That the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**

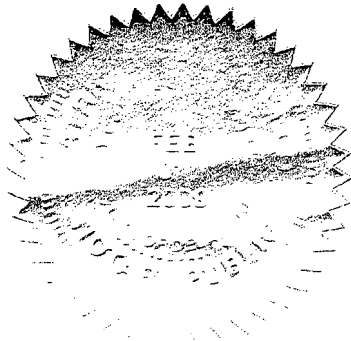
having its home office in

1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 USA

is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.
6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:
DuPont Patent Board Guidelines and Power of Attorney dated June 12, 2006.

Patricia Panariello

Patricia Panariello, Notary Public



CERTIFICACION NOTARIAL

A los _____ días del mes de _____
de 2008, el suscrito Notario

DA FE

1. Que _____

mayor y domiciliado en _____

suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de _____

de la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**

con sede en _____

está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

El Notario Público



No. 13-024372-00000-0000

Fecha: 2013-02-06 16:19:47 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 117

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDA

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐