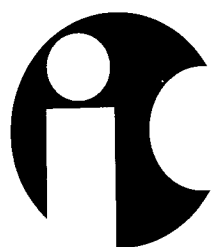




No. 14-070784- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:39:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No. _____

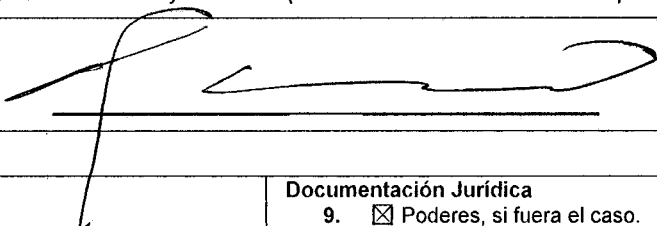
54. TÍTULO USO DE GLUTAMATO PARA
LA RECUPERACIÓN MICROBIANA
MEJORADA DE PETRÓLEO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE EI. DU PONT DE NEMOURS
DOMICILIO WILMINGTON, ESTADOS UNIDOS.

74. APODERADO ALVARO CORREA.

22. BOGOTÁ, D.C., 2 DE ABRIL DE 2014.

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 14-0027387 N° 14-0014528	Fecha 12/03/2014 Fecha 07/02/2014
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>		
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 11		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 5		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☒ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

0014 / 044



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0027387

Bogotá D.C., Marzo 12 de 2014 - 08:20:42

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560801194	11/03/2014	148.295.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-070784- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:39:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 7

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 12 de 2014 - 08:21:01

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

14/042



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0014528

Bogotá D.C., Febrero 07 de 2014 - 08:12:04

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	14461	07/02/2014		8.802.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE / ANTECEDENTES	31.000.00	31.000.00
				\$31.000.00

SON: **TREINTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-070784- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:39:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 7

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

Febrero 7 de 2014 - 08:12:21



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:	
22) Fecha de solicitud:		(71)Solicitante(s) E. I. du Pont de Nemours and Company	
(30) Prioridad	(31) No. 13/241,921	32) Fecha 23/09/2011	(33) País US
		(72) Inventor(es) FALLON Robert D.	
		(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 23/04/2014		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 28/03/2013
	Fecha de presentación de la solicitud: 24/09/2012		N° publicación: WO/2013/044218
	No. de solicitud PCT/US2012/056889		
(54) Titulo: USO DE GLUTAMATO PARA LA RECUPERACIÓN MICROBIANA MEJORADA DE PETRÓLEO			

Resumen:

Se proveen métodos y composiciones para mejorar la recuperación de petróleo, en donde a la población microbiana autóctona de un depósito de petróleo se suministra una composición que contiene glutamato y un aceptor de electrones. El efecto de la fuente de carbono del glutamato es promover el biotaponamiento de un ambiente permeable mediante el uso de microorganismos endémicos. El biotaponamiento en un depósito de petróleo mejorará la eficacia de barrido que puede conducir, de esta manera, a una recuperación mejorada secundaria de petróleo.



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 :

(71) Solicitante(s)

E. I. du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es)

FALLON Robert D.

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**

(32)

Fecha

(33) **País**

13/241,921

23/09/2011

US

(85) Fecha inicio fase nacional: **23/04/2014**

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **28/03/2013**

Fecha de presentación de la solicitud: **24/09/2012**

N° publicación: **WO/2013/044218**

No. de solicitud **PCT/US2012/056889**

(54) Título:

USO DE GLUTAMATO PARA LA RECUPERACIÓN MICROBIANA MEJORADA DE PETRÓLEO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION _____ PCT X MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____

(21) N° de solicitud: _____ (22) Fecha de solicitud: _____

(51) Clasificación Internacional: _____

(71) Solicitante(s)

E. I. du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es)

FALLON Robert D.

(74) Apoderado: **ALVARO CORREA ORDOÑEZ**

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**
13/241,921

(32)

Fecha
23/09/2011

(33)

País
US

(85) Fecha límite inicio fase nacional: **23/04/2014**

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **24/09/2012**

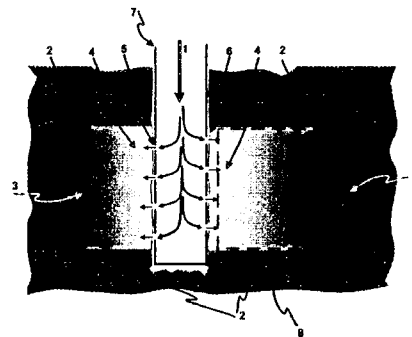
No. de solicitud **PCT/US2012/056889**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **28/03/2013**

No. Publicación: **WO/2013/044218**

Figura 1



(54) Título:

USO DE GLUTAMATO PARA LA RECUPERACIÓN MICROBIANA MEJORADA DE PETRÓLEO

(57) Resumen:

Se proveen métodos y composiciones para mejorar la recuperación de petróleo, en donde a la población microbiana autóctona de un depósito de petróleo se suministra una composición que contiene glutamato y un aceptor de electrones. El efecto de la fuente de carbono del glutamato es promover el biotaponamiento de un ambiente permeable mediante el uso de microorganismos endémicos. El biotaponamiento en un depósito de petróleo mejorará la eficacia de barrido que puede conducir, de esta manera, a una recuperación mejorada secundaria de petróleo.

		PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS	
Dependencia: 2020		Fecha: 14/04/02 AAAA MM DD	Recorrido: 4
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:			Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	14-70784	0	7
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

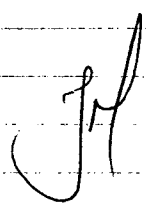
Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
~~7~~	CD
~~8~~	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones:

EL CD ANEXO CONTIENE UN TOTAL DE 4 ARCHIVOS:

4 EN FORMATO PDF, LOS CUALES FUERON PROCESADOS.

EL CD SE ENCUENTRA EN EL FOLIO 8



9



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-070784-00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:39:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCRA
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 9

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

☐	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 ☐



(43) International Publication Date
28 March 2013 (28.03.2013)

- (51) International Patent Classification:
C09K 8/582 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2012/056889
- (22) International Filing Date:
24 September 2012 (24.09.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
13/241,921 23 September 2011 (23.09.2011) US
- (71) Applicant: E. I. du Pont de Nemours and Company
[US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, Delaware
19899 (US).
- (72) Inventor: FALLON, Robert D.; 104 Black Oak Drive,
Elkton, Maryland 21921 (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

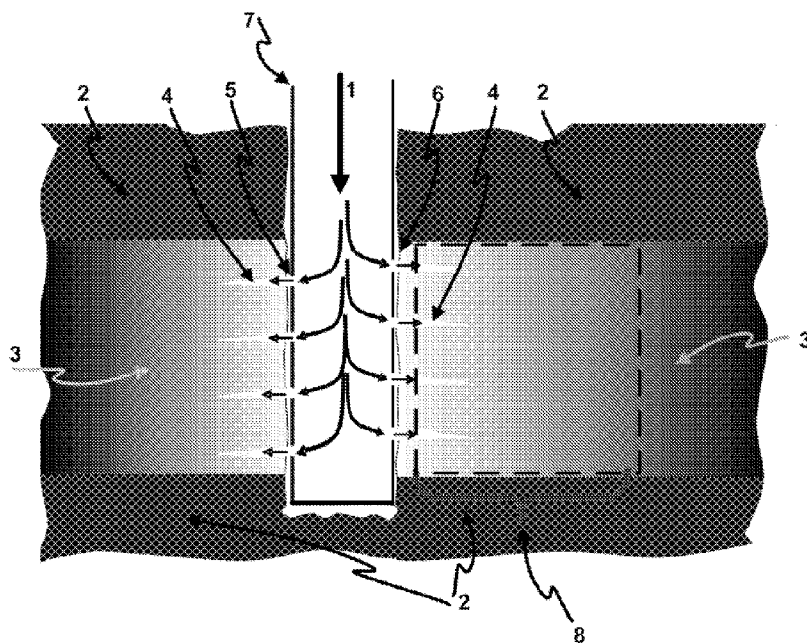
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, 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:

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

(54) Title: USE OF GLUTAMATE FOR MICROBIAL ENHANCED OIL RECOVERY

Figure 1



(57) Abstract: Methods and compositions are provided to enhance oil recovery wherein the indigenous microbial population of an oil reservoir is fed a composition containing glutamate and an electron acceptor. The effect of the glutamate carbon source is to promote bioplagging of a permeable environment by the indigenous microorganisms. Bioplagging in an oil reservoir will improve sweep efficiency thereby leading to enhanced secondary oil recovery.

TITLE

USE OF GLUTAMATE FOR MICROBIAL ENHANCED OIL RECOVERY

5 This application is a PCT application and claims the benefit of priority to U.S. Application Serial Number 13/241,921, filed on September 23, 2011. The disclosure of the foregoing application is incorporated by reference in its entirety.

FIELD OF THE INVENTION

10 This disclosure relates to the field of environmental microbiology and modification of crude oil well properties using microorganisms. More specifically, methods and compositions for enhancing oil recovery from an oil reservoir are presented.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 During recovery of oil from oil reservoirs, typically only a minor portion of the original oil in the oil-bearing strata is recovered by primary recovery methods which use only the natural forces present in an oil reservoir. To improve oil recovery, a variety of supplemental recovery
20 techniques, such as water flooding which involves injection of water through well bores into the oil reservoir, have been used. As water moves into the reservoir from an injection well and moves through the reservoir strata, it displaces oil to one or more production wells where the oil is recovered. One problem commonly encountered with water flooding
25 operations is poor sweep efficiency of injection water. Poor sweep efficiency occurs when water preferentially channels through highly permeable zones of the oil reservoir as it travels from the injection well(s) to the production well(s), thus bypassing less permeable oil-bearing strata. Oil in the less permeable zones is thus not recovered.

30 Recovery of oil from subterranean formations may be enhanced by the effects microorganisms that have characteristics such as promoting oil release, and/or forming bioplugs to reduce channeling to improve sweep efficiency. Stimulation of microorganisms that are indigenous to

subterranean formations of oil reservoirs and that perform these functions has been disclosed. US 4,558,739 discloses injection into the subterranean formation of a bacterial nutrient that supports bacterial proliferation. US 5,083,611 discloses sequential injection of nutrient components for sustaining microbial activity. In addition, US 5,083,610 discloses adding non-glucose containing carbon source and nutrient to an oil reservoir, followed by nutrient depletion of at least one nutrient, to obtain reduced cell volume.

There remains a need for methods that specifically promote effects of indigenous microorganisms that are beneficial for enhanced oil recovery.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to methods for enhancing oil recovery from an oil reservoir by supplying glutamate as a carbon source for indigenous microorganisms, which leads to bioplagging in the oil reservoir.

Accordingly, the invention provides a method of enhancing oil recovery from an oil reservoir comprising:

- a) providing an oil reservoir;
 - b) introducing a composition comprising glutamate and an electron acceptor into said oil reservoir; and
 - c) recovering oil from said oil reservoir;
- wherein glutamate is used as a carbon source by indigenous microorganisms that cause bioplagging in the oil reservoir.

In another embodiment the invention provides an oil recovery enhancing composition comprising:

- a) glutamate; and
- b) at least one electron acceptor.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is the schematic representation of a water injection well and the subterranean sites adjacent to the water injection well.

Figure 2 shows a schematic diagram of the slim tube experimental set up used to measure plugging of permeable sand packs.

Figure 3 shows the Pressure drop (31) and brine feed rate (32) for the slim tube prior to adding nutrients demonstrating stable operation..

5 Figure 4 shows the pressure drop(31), brine feed rate (32), and nutrient feeds (33) for the MSG/nitrate fed slim tube.

Figure 5 shows the pressure drop (31), brine feed rate (32), and nutrient feeds (33) for the alternate nutrient (acetate then lactate) fed slim tube.

10

DETAILED DESCRIPTION

Applicants specifically incorporate the entire content of all cited references in this disclosure. Unless stated otherwise, all percentages, parts, ratios, etc., are by weight. Trademarks are shown in upper case.

15 Further, when an amount, concentration, or other value or parameter is given as either a range, preferred range or a list of upper preferable values and lower preferable values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of any upper range limit or preferred value and any lower range limit or preferred value, regardless of
20 whether ranges are separately disclosed. Where a range of numerical values is recited herein, unless otherwise stated, the range is intended to include the endpoints thereof, and all integers and fractions within the range. It is not intended that the scope of the invention be limited to the specific values recited when defining a range.

25 The following definitions are provided for the special terms and abbreviations used in this application:

As used herein, the terms "comprises," "comprising," "includes," "including," "has," "having," "contains" or "containing," or any other variation thereof, are intended to cover a non-exclusive inclusion. For
30 example, a composition, a mixture, process, method, article, or apparatus that comprises a list of elements is not necessarily limited to only those elements but may include other elements not expressly listed or inherent to such composition, mixture, process, method, article, or apparatus.

Further, unless expressly stated to the contrary, “or” refers to an inclusive or and not to an exclusive or. For example, a condition A or B is satisfied by any one of the following: A is true (or present) and B is false (or not present), A is false (or not present) and B is true (or present), and both A
5 and B are true (or present).

Also, the indefinite articles “a” and “an” preceding an element or component of the invention are intended to be nonrestrictive regarding the number of instances (i.e. occurrences) of the element or component. Therefore “a” or “an” should be read to include one or at least one, and the
10 singular word form of the element or component also includes the plural unless the number is obviously meant to be singular.

The term “invention” or “present invention” as used herein is a non-limiting term and is not intended to refer to any single embodiment of the particular invention but encompasses all possible embodiments as
15 described in the specification and the claims.

As used herein, the term “about” modifying the quantity of an ingredient or reactant of the invention employed refers to variation in the numerical quantity that can occur, for example, through typical measuring and liquid handling procedures used for making concentrates or use
20 solutions in the real world; through inadvertent error in these procedures; through differences in the manufacture, source, or purity of the ingredients employed to make the compositions or carry out the methods; and the like. The term “about” also encompasses amounts that differ due to different equilibrium conditions for a composition resulting from a particular initial
25 mixture. Whether or not modified by the term “about”, the claims include equivalents to the quantities. In one embodiment, the term “about” means within 10% of the reported numerical value, preferably within 5% of the reported numerical value.

The terms “oil reservoir” and “oil-bearing stratum” may be used
30 herein interchangeably and refer to a subterranean or sub sea-bed formation from which oil may be recovered. The formation is generally a body of rocks and soil having sufficient porosity and permeability to store and transmit oil.

The term "well bore" refers to a channel from the surface to an oil-bearing stratum with enough size to allow for the pumping of fluids either from the surface into the oil-bearing stratum (injection well) or from the oil-bearing stratum to the surface (production well).

5 The terms "denitrifying" and "denitrification" mean reducing nitrate for use in respiratory energy generation.

The term "water flooding" refers to injecting water through well bores into an oil reservoir. Water flooding is performed to flush out oil from an oil reservoir when the oil no longer flows on its own out of the reservoir.

10 The term "sweep efficiency" relates to the fraction of an oil-bearing stratum that has seen fluid or water passing through it to move oil to production wells during water flooding. One problem that can be encountered with water flooding operations is the relatively poor sweep efficiency of the water, i.e., the water can channel through certain portions
15 of a reservoir as it travels from injection well(s) to production well(s), thereby bypassing other portions of the reservoir. Poor sweep efficiency may be due, for example, to differences in the mobility of the water versus that of the oil, and permeability variations within the reservoir which encourage flow through some portions of the reservoir and not others.

20 The term "electron acceptor" refers to a molecular compound that receives or accepts an electron(s) during cellular respiration. Microorganisms obtain energy to grow by transferring electrons from an "electron donor" to an electron acceptor. During this process, the electron acceptor is reduced and the electron donor is oxidized. Examples of
25 acceptors include oxygen, nitrate, fumarate, iron (III), manganese (IV), sulfate or carbon dioxide. Sugars, low molecular weight organic acids, carbohydrates, fatty acids, hydrogen and crude oil or its components such as petroleum hydrocarbons or polycyclic aromatic hydrocarbons are examples of compounds that can act as electron donors.

30 The term "biofilm" means a film or "biomass layer" of microorganisms. Biofilms are often embedded in extracellular polymers, which adhere to surfaces submerged in, or subjected to, aquatic environments. Biofilms consist of a matrix of a compact mass of

microorganisms with structural heterogeneity, which may have genetic diversity, complex community interactions, and an extracellular matrix of polymeric substances.

5 The term "plugging biofilm" means a biofilm that is able to alter the permeability of a porous material, and thus retard the movement of a fluid through a porous material that is associated with the biofilm.

The term "simple nitrates" and "simple nitrites" refer to nitrate (NO_3) and nitrite (NO_2), respectively.

10 The term "bioplugging" refers to making permeable material less permeable due to the biological activity, particularly by a microorganism.

The term "injection water" refers to fluid injected into oil reservoirs for secondary oil recovery. Injection water may be supplied from any suitable source, and may include, for example, sea water, brine, production water, water recovered from an underground aquifer, including
15 those aquifers in contact with the oil, or surface water from a stream, river, pond or lake. As is known in the art, it may be necessary to remove particulate matter including dust, bits of rock or sand and corrosion by-products such as rust from the water prior to injection into the one or more well bores. Methods to remove such particulate matter include filtration,
20 sedimentation and centrifugation.

The term "production water" means water recovered from production fluids extracted from an oil reservoir. The production fluids contain both water used in secondary oil recovery and crude oil produced from the oil reservoir.

25 The term "glutamate" refers to glutamic acid or any salt of glutamic acid.

The present invention relates to compositions and methods for enhancing oil recovery from an oil reservoir by introducing into the oil reservoir a nutrient composition that contains glutamate as a carbon
30 source and an electron acceptor. Feeding of indigenous microorganisms in the oil reservoir with glutamate leads to plugging of permeable materials. Specifically, bioplugging of permeable rock and sand in the oil reservoir occurs. Bioplugging of permeable rock and sand in oil reservoirs can

reroute water towards less permeable, more oil-rich areas leading to improved sweep efficiency and enhanced oil recovery by water flooding. Thus more oil can be obtained by secondary methods, making existing oil wells more productive.

5

Glutamate composition

In the present method a composition containing glutamate is introduced into an oil reservoir. Glutamate may be in the form of any salt of glutamic acid, or glutamic acid itself may in this context be included in the term glutamate. Salts of glutamic acid may include a monosodium or disodium salt, calcium salt, magnesium salt, ammonium or diammonium salt, potassium or dipotassium salt, hydrochloride salt, or hydrated forms of any glutamic acid salt. The L-configuration is preferred over the D-configuration or the DL-mixture. In one embodiment the composition contains monosodium glutamate (MSG).

Glutamate provides a carbon source to support biopugging by microorganisms that are indigenous to the oil reservoir. It was found, as demonstrated in examples herein, that feeding glutamate to indigenous microorganisms present in oil reservoir injection and production water resulted in biopugging of a sand and silica mixture. In contrast, feeding with acetate or lactate carbon sources did not result in plugging. Though microorganisms did grow, as evidenced by the utilization of the acetate or lactate carbon source provided, biopugging did not occur in the presence of these carbon sources. Thus glutamate in particular seems to preferentially enhance the growth of a sub-population of indigenous microorganisms that are able to cause biopugging. A population of indigenous microorganisms grown in the presence of glutamate also causes stickiness of silica particles. Stickiness and biopugging suggest the presence of biofilm-forming microorganisms that are beneficial to microbial enhanced oil recovery processes.

The present oil recovery enhancing composition additionally includes an electron acceptor. The electron acceptor may be any molecular compound that receives or accepts an electron(s) during cellular

respiration. Typically used electron acceptors for microbial growth are nitrate, fumarate, iron (III), and manganese (IV). In one embodiment the electron acceptor is nitrate. The use of the nitrate electron acceptor can be assessed by its conversion to nitrate, which occurs during microbial metabolism.

The present compositions may include additional components which promote growth of and/or biofilm formation by indigenous microbial strains. These components may include, for example, vitamins, trace metals, salts, nitrogen, phosphorus, magnesium, buffering chemicals, and/or yeast extract. However, though other carbon sources may be present, these are minor components and glutamate is the predominant carbon source in the composition. Glutamate is at least about 80%, 85%, 90%, 95%, or 99% of the carbon source in the present composition.

Composition introduction into oil reservoir and enhanced oil recovery

The glutamate containing composition may be introduced into any oil reservoir. Oil reservoirs may vary in their salinity. In one embodiment the subterranean site of the oil reservoir to which the present composition is introduced is a high salt environment. The salinity of samples from production and/or injection well heads of the oil reservoir may be at least about 35 parts per thousand (ppt), which is similar to the salinity of sea water. The salinity may be higher than 35 ppt, including in the range of 65 to 75 parts per thousand (ppt) which is about twice the salinity of sea water.

The glutamate containing composition may be introduced into an oil reservoir by any method known to one of skill in the art. Typically the composition is introduced into an oil reservoir by injecting the composition into a water injection well. In one embodiment the present composition flows through the water injection well and into the subterranean sites adjacent to the water injection well as diagrammed in Figure 1. The present composition (1) flows into the water injection well casing (7) which is inside the well bore (5) 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 layer (3) that holds or traps oil. The composition (1) flows down the well casing (7) and passes through perforations in the casing (5) and into fractures (4) in the permeable rock (3). The composition then flows through the permeable rock layer (3) and provides the glutamate carbohydrate source to promote growth of indigenous microorganisms that form bioplugs. This watered zone (8) extends radially out from the well bore (5) 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.

After introduction of the present composition, a period of time is allowed for growth of the glutamate utilizing indigenous microorganisms. This period of microbial growth may be a week or more. In one embodiment this period is about two to three weeks. Following this period, injection water is introduced into the well bore and it follows the same path as described for the present composition into the subterranean site adjacent to the water injection well. However, now permeable rock is plugged by the glutamate utilizing, bioplug forming microorganisms so that the water displaces oil next to the watered zone adjacent to the well bore. The water containing oil is recovered from at least one production well.

Thus introduction of the present composition causes improvement in the sweep efficiency as follows. Plugging of permeable rock and sand redirects water flow to more oil rich areas. Thus enhanced oil recovery is obtained particularly from oil reservoirs where sweep efficiency is low due to, for example, interspersed in the oil-bearing stratum of rock layers that have a substantially higher permeability compared to the rest of the rock layers. The higher permeability layers will channel water and prevent water penetration to the other parts of the oil-bearing stratum. Formation of plugging biofilms by microorganisms reduces this channeling.

In one embodiment the subterranean site of the oil reservoir is a high salt environment. The salinity of samples from production and

injection well heads is about twice that of seawater, in the range of 65 to 75 parts per thousand (ppt).

EXAMPLES

5 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 may ascertain the essential characteristics of this invention, and without
10 departing from the spirit and scope thereof, may make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

GENERAL METHODS

15 The meaning of abbreviations are used in this application are as follows: "hr" means hour(s), "min" means minute(s), "day" means day(s), "mL" means milliliters, "mg/mL" means milligram per milliliter, "L" means liters, "μL" means microliters, "mM" means millimolar, "μM" means micromolar, "nM" means nano molar, "μg/L" means microgram per liter,
20 "pmol" means picomol(s), "°C" means degrees Centigrade, "°F" means degrees Fahrenheit, "bp" means base pair, "bps" means base pairs, "mm" means millimeter, "ppm" means part per million, "g/L" means gram per liter, "mL/min" means milliliter per minute, "mL/hr" means milliliter per hour, "cfu/mL" means colony forming units per milliliter, "g" means gram, "mg/L"
25 means milligram per liter, "Kev" means kilo or thousands of electron volts, "psig" means pounds per square inch gauge (above atmospheric pressure), "LB" means Luria broth, "rpm" means revolution per minute, "NIC" means non-inoculated control.

30 Samples from oil reservoir production and injection waters

 A petroleum well system was sampled in the Wainwright field in the province of Alberta, Canada. This well has a salinity of about twice seawater, in the range of 65 to 75 ppt. Water samples were obtained from

production and injection well heads as mixed oil/water liquids in 1.0 L bottles, filled to the top, capped and sealed with tape to prevent gas leakage. Gas from inherent anaerobic processes sufficed to maintain anaerobic conditions during shipment. The bottles were shipped in large plastic coolers filled with ice blocks to the testing facilities within 48 hr of sampling.

Slim tube apparatus for permeability reduction assay

An apparatus was designed for measuring bioplagging of permeable horizontal slim tubes.

A schematic diagram of the slim tube experimental set up is shown in Figure 2. All numbers below in bold refer to Figure 2.

A sample of sand that was 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, flowable sand. This sand was sieved to remove particles less than one micrometer in size. This sand was combined with washed Sil-co-Sil 125 (U.S. Silica, Berkeley Springs, WV) in a 4:1 ratio, and the mixture was packed tightly into separate four foot (121.92 cm) long, about 1 cm inner diameter, flexible slim tubes (**17a**, **17b**). The sand mix was further compacted by vibration using a laboratory engraver.

Both ends of each slim tube were capped with common compression type fittings to keep the sand mix in the tube. Flexible 1/8 inch (0.32 cm) tubing capable of sustaining the pressures used in the test was attached to the fittings. The slim tubes were mounted into a pressure vessel (**16**) with the tubing passing through the ends of the pressure vessel (**15** and **21**) using commonly available pressure fittings (1/8 inch (0.32 cm) union bulkhead) (**14a**, **14b** and **20a**, **20b**). Additional fittings and tubing were used to connect the inlet of each slim tube to a pressure pump (**12a**, **12b**) and feed reservoir (**11a**, **11b**). When fed with nutrients, concentrated solutions of nutrients were pumped at a low flow rate using

common syringe pumps (**13a, 13b**) and diluted into the brine being fed from the feed reservoir (**11a, 11b**). Other common compression fittings, including elbows unions and tees, and tubing connected the inlet of each slim tube to a transducer that measured the pressure above atmospheric pressure (absolute pressure gauge) (**23a, 23b**). The inlet of the slim tube was also connected using the same types of tubing and fittings to the high pressure side of a commonly available differential pressure transducer (**24a, 24b**). Fittings and tubing connected the outlet of each slim tube to the low pressure side of the differential pressure transducer (**24a, 24b**) and to a back pressure regulator (**22a, 22b**). The signals from the differential pressure and the absolute pressure transducers were ported to a computer and these pressure readings were monitored and periodically recorded. The pressure vessel (**16**) around the slim tubes was filled with water, which acted as a hydraulic fluid, through a water port (**18**). This water was slowly pressurized with air through port **19** to a pressure of about 110 pounds per square inch (psig) (0.74 mega Pascal) while Brine #1 (below) from the feed reservoirs (**11a, 11b**) flowed through the slim tubes and came out through the back pressure regulator (**22a, 22b**). This operation was performed such that the pressure in each slim tube (**17a, 17b**) was always 5 to 20 psi (0.034 – 0.137 mega Pascal) below the pressure in the pressure vessel (**16**).

Brine and nutrient solutions used for slim tube experiments:

Brine #1: Injection water used at the Wainwright well site in Alberta, Canada. The total dissolved salt content was about 70 ppt. The pH of this solution was adjusted to about 6.2 to 6.4 using HCl or NaOH.

Nutrients #1

Monosodium glutamate (MSG)	9.0%
Sodium Nitrate	18.0%
NH ₄ Cl	0.044%
NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0.88%
Yeast Extract	0.44%
Demineralized Water	71.636%

Nutrients #2A

	Sodium Acetate	9.0%
	Sodium Nitrate	18.0%
	NH ₄ Cl	0.044%
5	NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0.88%
	Yeast Extract	0.44%
	Demineralized Water	71.636%

Nutrients #2B

	Sodium Lactate	9.0%
10	Sodium Nitrate	18.0%
	NH ₄ Cl	0.044%
	NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0.88%
	Yeast Extract	0.44%
	Demineralized Water	71.636%

15 Inoculum for MSG/nitrate slim tube

In Tap water,

- 10 ppt NaCl,
- 2000 ppm MSG,
- 4000 ppm NaNO₃,
- 20 200 mg/L yeast extract.
- 40 ppm NaH₂PO₄*H₂O
- 200 mg/L NH₄Cl,

Adjust the pH to ~6.2 to 6.4 with HCl.

(No buffer)

- 25 Add 1 part live production water to 1 part of this nutrient mix

Inoculum for alternate nutrient Slim tube

In Tap water,

- 10 ppt NaCl,
- 30 2000 ppm Nalactate,
- 4000 ppm NaNO₃,
- 200 mg/L yeast extract.
- 40 ppm NaH₂PO₄*H₂O

200 mg/L NH_4Cl ,

Adjust the pH to ~6.2 to 6.4 with HCl.

(No buffer)

Add 1 part live production water to 1 part of this nutrient mix.

5

Twice a week Nutrient feed directions:

Run the syringe pump (**13a** or **13b**) at 0.04 cc/hr

Run the brine pump (**12a** or **12b**) at 0.04 cc/min or 2.4 cc/hr

Feed the nutrients for 8 hours, 2 days every week

10

Once a week Nutrient feed directions:

Run the syringe pump (**13a** or **13b**) at 0.08 cc/hr

Run the brine pump (**12a** or **12b**) at 0.04 cc/min or 2.4 cc/hr

Feed the nutrients for 8 hours, 1 day every week

15

Measurement of pressure drop

The pressure drop in the slim tubes was measured using the differential pressure transducer described above. The pressure drop was measured across each slim tube at various flow rates. This pressure drop was approximately proportional to the flow rate. For each pressure drop measured at each flow rate, the base permeability of the slim tube was calculated.

20

Pressure drop alone can be compared and used as a measure of the change in permeability since the dimensions of the slim tube does not change throughout the test and flow rates did not change during the tests.

25

The empty volume in the slim tubes, called the pore volume, was 40-50 ml. This pore volume was calculated from the product of the total volume of the slim tube and an estimate of the porosity (~30% to ~40%).

30

Calculation of Base permeability

The base permeability was measured using filter sterilized Brine #1 flowing at full pressure: about 95 psi (0.665 megapascal) in each slim tube (controlled at the outlet end with the back pressure regulator) and about

110 psi (0.758 megapascal) in the pressure vessel (6). Base permeability was calculated using the Darcy Equation:

$$k = \frac{4.08 * Q * \mu * L}{A_x * \Delta P}$$

ΔP = The pressure drop across a porous pack or rock, [=]psi

Q = Volumetric flow rate through pack, [=]cc/hr

μ = Viscosity of fluid (single phase) through pack [=] centipoise

10 L = Length of pack (parallel to flow), [=] cm

A_x = Cross sectional area (normal to flow) [=] cm²

k = Permeability [=] milliDarcy

4.08 = a conversion constant to make the units compatible [=] mD-hr-psi/cp/cc²

15 Base permeability, along with other properties are given in Table 3.

Table 3. Properties of slim tubes

Tube #	Example number	Tube ID, cm	Length, L, cm	Mass of sand, gr	permeability Darcy
17a	1, 2	0.978	121.9	164.0	0.5
17b	3	0.978	121.9	182.4	0.42

EXAMPLE 1

20 SLIM TUBE PRESSURE DROP MEASUREMENTS WITH AND WITHOUT MSG/NITRATE

The slim tube set-up described in General Methods was used to measure pressure with flowing brine without any added nutrients. Brine #1 that had been filter sterilized was fed continuously for 13 days to slim tube **17a** while the pressure drop across the slim tube was measured as shown for day 3 through day 15 in Figure 3. Figure 3 shows pressure drop (31) and brine feed rate (32) for the slim tube. The pressure drop remained about 5 psi (0.0345 mega Pascal). This illustrates the stability of the packed sand in the slim tube while being flooded with the filtered injection brine, as no change in the pressure drop across the slim tube

was observed experimentally. This is contrast to when nutrients were fed to this slim tube as described in Example 2, below.

EXAMPLE 2

5 SLIM TUBE PRESSURE DROP MEASUREMENTS WITH MSG AND NITRATE AS NUTRIENTS

Slim tube **17a** of Example 1 was inoculated with 50 ml of a mixture of live water that was produced from oil wells located outside of Wainwright, Alberta, Canada plus nutrients, called “Inoculum for
10 MSG/Nitrate slim tube”, above. The oil field that supplied this live produced water is the same oil field that supplied the injection water called Brine #1, above. The slim tube was inoculated on day 15. The 50 ml of inoculum was pumped into the slim tube for 17 hours and then the slim tube was shut in (no flow to allow microbial growth) until day 22. On day
15 22, the flow of brine #1 was resumed and the pressure drop was measured. Then on day 22, Nutrients #1 containing MSG as a carbon source were fed to the slim tube using the “Twice a week nutrient feed directions” (above) and pressure drop measurements continued. This nutrient feeding regimen was continued up to day 33. After day 33, the
20 “Once a week nutrient feed directions” (above) were used. Pressure drop measurements (31) and brine feed rate (32) are shown in Figure 4. The nutrient feedings are illustrated in Figure 4 as bars such as 33. By day 47, the pressure drop across the slim tube had increased to near 25 psi – a nearly 5x increase compared to the pressure drop before feeding with
25 MSG/nitrate. This corresponds to a dramatic 5X drop in permeability over the 24 days that the slim tube had been fed MSG/nitrate.

EXAMPLE 3

30 SLIM TUBE PRESSURE DROP MEASUREMENTS WITH OTHER NUTRIENTS

The slim tube set-up described in General Methods was used to measure pressure with flowing brine while using nutrients that did not include MSG. Brine #1 that had been filter sterilized was fed continuously

for 13 days to slim tube **17b** while the pressure drop across the slim tube was measured. The pressure drop was about 5 to 7 psi (0.0345 to 0.0483 mega Pascal). This illustrates the stability of the packed sand in the slim tube while being flooded with the filtered injection brine, as no substantial
5 change in the pressure drop across the slim tube was observed experimentally. This same slim tube (**17b**) was inoculated with 50 ml of a mixture of live water that was produced from oil wells located outside of Wainwright, Alberta, Canada plus nutrients (called "Inoculum for alternate nutrient slim tube", above). The oil field that supplied this live produced
10 water is the same oil field that supplied the injection water called Brine #1, above. The slim tube was inoculated on day 15. The 50 ml of inoculum was pumped into the slim tube for 17 hours and then shut in (no flow to allow microbial growth) until day 22. On day 22, the flow of brine #1 was resumed and the pressure drop was measured. Then on day 22,
15 Nutrients #2A containing acetate as a carbon source were fed to the slim tube using the "Twice a week nutrient feed directions" (above). This nutrient feeding regiment was continued up to day 33. After day 33, the "Once a week nutrient feed directions" were used. Pressure drop measurements (31) and brine feed rate (32) are shown in Figure 5. The
20 nutrient feedings are illustrated in Figure 5 as bars such as 33. By day 47, the pressure drop across the slim tube had only increased slightly. This illustrates the ineffectiveness of using Nutrients #2A with only the natural microbes from the wells.

After day 47, Nutrients #2B containing lactate as a carbon source
25 was used with a "Once a week nutrient feed directions". This feeding regimen was continued until day 77. The pressure drop across this period of time showed no increase (Figure 5). Effluent samples were collected from the slim tube and analyzed for lactate, acetate, and nitrate/nitrite. There was virtually no lactate and acetate, and no nitrate remaining
30 indicating essentially complete consumption of the nutrients of Nutrients #2A and Nutrient #2B solutions. Contrasting these results to those of Example 2, above, it is clear that MSG/nitrate provides a remarkable permeability modification using only the native microbes present in the oil

well system.

EXAMPLE 4

SILICA ASSAY FOLLOWING INJECTION WATER ENRICHMENT WITH DIFFERENT NUTRIENTS

Samples of injection water from the saline Wainwright field described in General Methods were enriched using different compounds as a carbon source. The following additions were made to 10 mL of live injection water, to which 2000 mg/L NaNO₃ had been added previously:

400 µL 65 ppt (parts per thousand) Lauria Broth (LB), 100 µL 5% ACES buffer stock solution (N-(2-Acetamido)-2-aminoethanesulfonic acid), pH 6.5, 100 µL 10% carbon source stock solution (listed in Table 1, column 3), and 100 µL of 220 g/L crystalline silica (grain size range approximately 2-20 microns; Sil-co-Sil 125 made by U.S. Silica, Berkeley Springs, WV).

Crystalline silica represents a surrogate for the sand grains common to many subterranean geological formations. The nutrient enriched injection water samples were incubated in capped glass vials for 17 days statically at room temperature. Static incubation and closed vials resulted in oxygen limitation causing nitrate reducing activity. In addition, samples of live injection water to which no nutrients were added, but to which the crystalline silica Sil-co-Sil particle suspension was added, were also incubated at room temperature for 17 days and served as the unenriched controls.

After 16 days of incubation, nitrite concentrations in the enrichment cultures were estimated using nitrite test strips (EMD Chemicals EM Science, #: 10007-1). Results are shown in column 2, Table 1. Controls which tested as having no nitrite at day 6 were not retested. The presence of nitrite is an indicator of nitrate reducing activity. High nitrite concentrations correlation with higher consumption of the carbon source.

At the end of 17 days each vial was gently inverted 10 times and the stickiness of the Sil-co-Sil particles was judged semi-quantitatively by visual inspection. The relative amount of the particle suspension remaining stuck to the bottom of the vial after 10 gentle inversions is shown in Table

1, column 4 . This experiment assessed the promotion of adhesive interaction among silica particles and between silica particles and the vial by microorganisms that grow well in the particular carbon source supplied. The results indicated that cultures enriched with monosodium glutamate caused “stickiness” much better than the other carbon sources that were tested). Cultures enriched with sucrose, glycerol, ethylene glycol, acetate, lactate, and propionate showed no more stickiness than the controls, which showed no sticking to the vial bottom. Cultures enriched with citrate, succinate, and butyrate caused some “stickiness”, but were less effective than glutamate. Results of cultures enriched with glucose and fumarate were less effective than glutamate enriched cultures and were inconsistent.

Table 1. Silica particle stickiness following injection water enrichment with different carbon sources

vial #	NO ₂	Carbon source	Sil-co-Sil stuck on bottom
1	400	sodium lactate	-
2	800	sodium lactate	-
3	200	ethylene glycol	-
4	200	ethylene glycol	-
5	400	glycerol	-
6	800	glycerol	-
7	200	sodium citrate dihydrate	+
8	400	sodium citrate dihydrate	+
9	400	sodium acetate	-
10	400	sodium acetate	-
11	200	sodium butyrate	++
12	200	sodium butyrate	++
13	100	sodium propionate	-
14	200	sodium propionate	-
15	800	disodium succinate.6H ₂ O	++

16	800	disodium succinate.6H ₂ O	+
17	400	monosodium glutamate monohydrate	+++
18	400	monosodium glutamate monohydrate	+++
19	50	glucose	+
20	50	glucose	-
21	50	sucrose	-
22	50	sucrose	-
23	200	fumarate	++
24	400	fumarate	-
26	na*	control	-
27	na	control	-
28	na	control	-

* not assayed

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method of enhancing oil recovery from an oil reservoir comprising:

a)) providing an oil reservoir;

5 b) introducing a composition comprising glutamate and an electron acceptor into said oil reservoir; and

c) recovering oil from said oil reservoir;

wherein glutamate is used as a carbon source by indigenous microorganisms that cause bioplugging in the oil reservoir.

10

2. The method of claim 1 wherein glutamate is at least about 80% of the carbon source in the composition of (b).

3. The method of claim 1 wherein glutamate is selected from the group
15 consisting of glutamic acid, monosodium salt of glutamic acid, disodium salt of glutamic acid, calcium salt of glutamic acid, magnesium salt of glutamic acid, ammonium salt of glutamic acid, diammonium salt of glutamic acid, potassium salt of glutamic acid, dipotassium salt of glutamic acid, hydrochloride salt of glutamic acid, and mixtures thereof including
20 hydrated forms.

4. The method of claim 1 wherein the electron acceptor of (b) is selected from the group consisting of nitrate, fumarate, iron (III), manganese (IV), and mixtures thereof.

25

5. The method of claim 1 wherein the composition of (b) is injected into an injection well and flows into a subterranean site of the oil reservoir.

6. The method of claim 1 wherein recovery of oil in (c) is by introducing
30 injection water to the oil reservoir following a period of microorganism growth, and recovering the injection water mixed with oil.

7. The method of claim 1 wherein the subterranean site is a high salt environment with at least about 35 ppt salinity.

8. An oil recovery enhancing composition comprising:

- a) glutamate; and
- b) at least one electron acceptor.

5

9. The composition of claim 8 wherein glutamate is at least about 80% of the carbon source in the composition.

10. The composition of claim 8 wherein glutamate is selected from the

- 10 group consisting of glutamic acid, monosodium salt of glutamic acid, disodium salt of glutamic acid, calcium salt of glutamic acid, magnesium salt of glutamic acid, ammonium salt of glutamic acid, diammonium salt of glutamic acid, potassium salt of glutamic acid, dipotassium salt of glutamic acid, hydrochloride salt of glutamic acid, and mixtures thereof including
- 15 hydrated forms.

11. The composition of claim 8 wherein the electron acceptor of (b) is selected from the group consisting of nitrate, fumarate, iron (III), manganese (IV), and mixtures thereof.

20

Figure 1

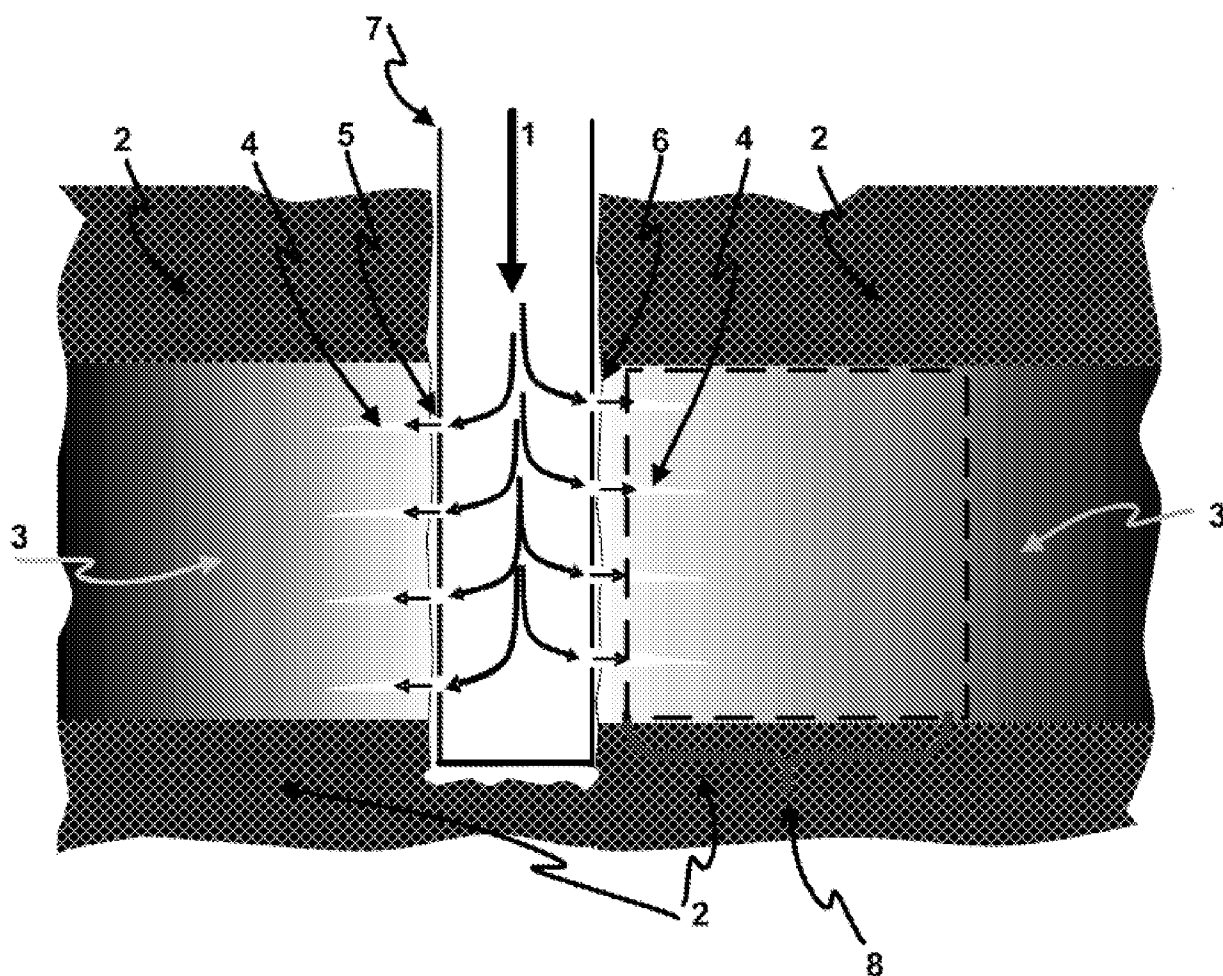


Figure 2

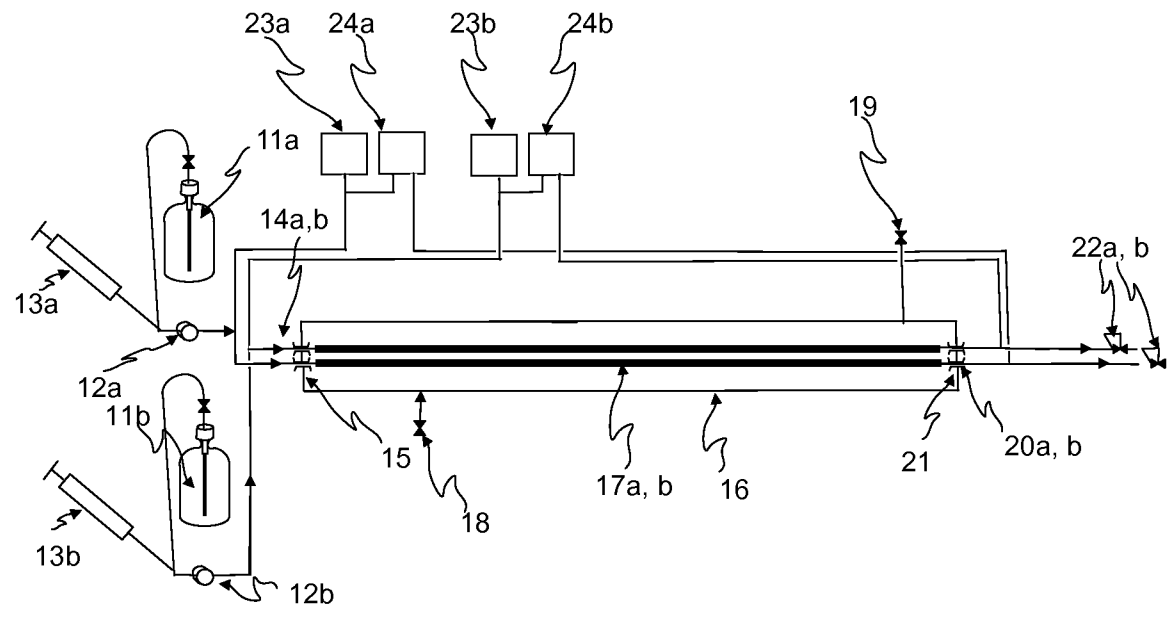


Figure 3

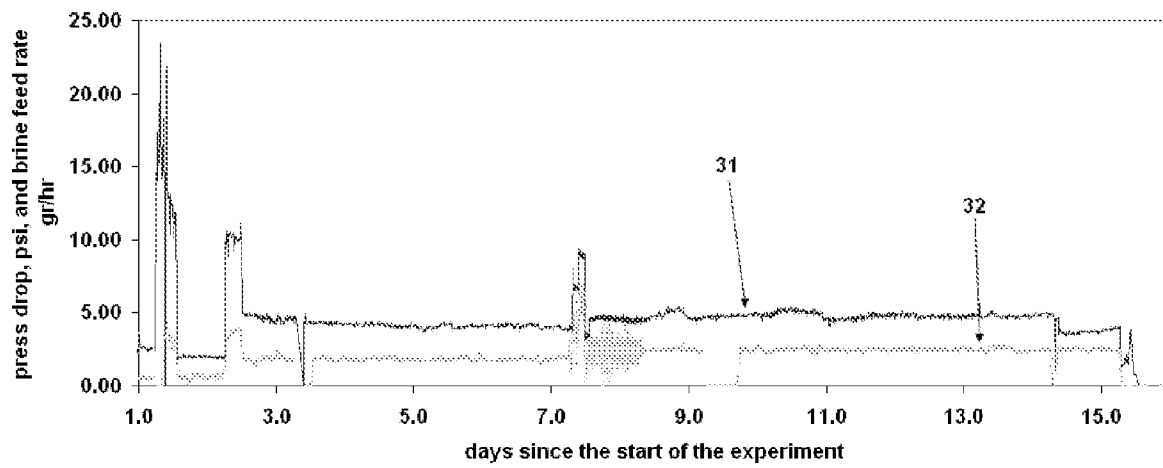


Figure 4

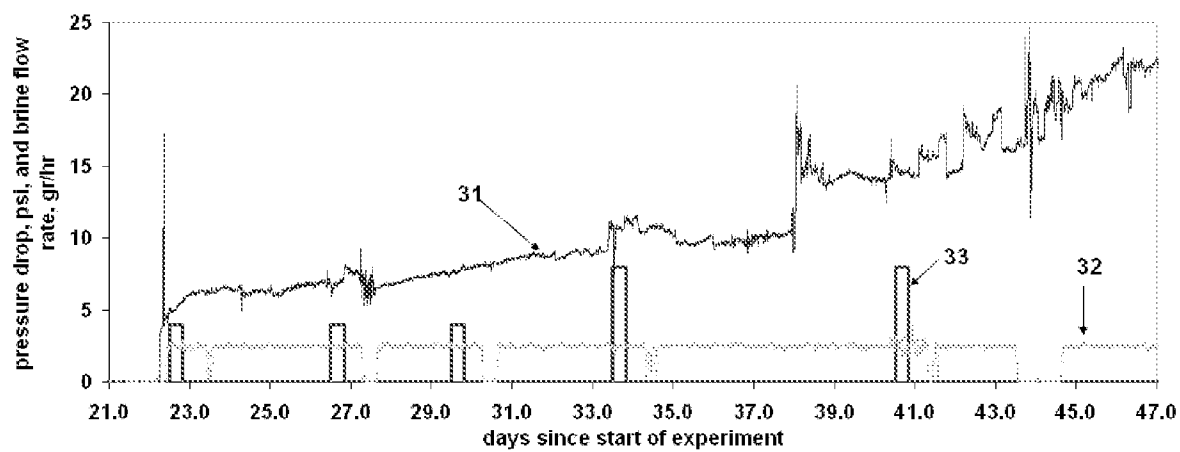
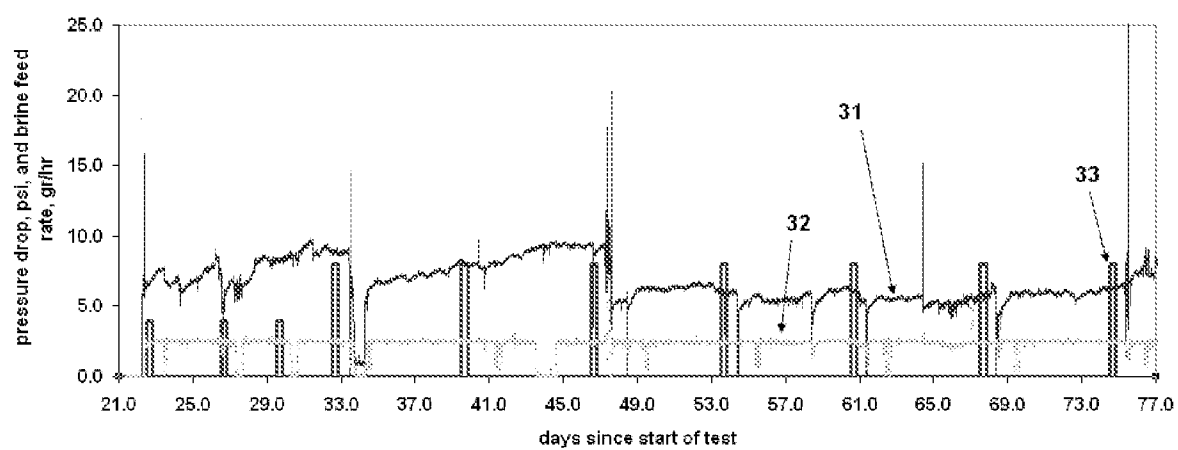


Figure 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/056889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K8/582
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/096514 A2 (DU PONT [US]; HENDRICKSON EDWIN R [US]; LUCKRING ABIGAIL K [US]; KEELE) 26 August 2010 (2010-08-26) page 18, line 3 - line 8 claims	1-11
X	----- KR 890 003 912 B1 (YO YONG SIK [KR]) 12 October 1989 (1989-10-12) abstract	8-11
X	----- CN 1 557 958 A (DOU DEXIAN [CN]) 29 December 2004 (2004-12-29) abstract	8,10,11
A	----- GB 1 278 561 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK [JP]) 21 June 1972 (1972-06-21) page 1, line 70 - line 80 examples 1,2	1-11
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2012

Date of mailing of the international search report

07/12/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/056889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	WO 2012/116230 A1 (GEO FOSSIL FUELS LLC [US]; KOHR WILLIAM J [US]; ZHANG ZHAODUO [US]; GA) 30 August 2012 (2012-08-30) claims -----	1-11
A,P	WO 2012/061350 A2 (DU PONT [US]; FALLON ROBERT D [US]; HENDRICKSON EDWIN R [US]; JACKSON) 10 May 2012 (2012-05-10) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/056889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010096514 A2	26-08-2010	CA 2750863 A1 GB 2481334 A US 2010212888 A1 WO 2010096514 A2	26-08-2010 21-12-2011 26-08-2010 26-08-2010
KR 890003912 B1	12-10-1989	-----	
CN 1557958 A	29-12-2004	NONE	
GB 1278561 A	21-06-1972	CA 922576 A1 CH 537156 A DE 2003981 A1 FR 2033934 A5 GB 1278561 A IT 1050419 B JP 49004379 B NL 7001583 A	13-03-1973 31-05-1973 10-09-1970 04-12-1970 21-06-1972 10-03-1981 31-01-1974 11-08-1970
WO 2012116230 A1	30-08-2012	NONE	
WO 2012061350 A2	10-05-2012	US 2012277126 A1 WO 2012061350 A2	01-11-2012 10-05-2012

USO DE GLUTAMATO PARA LA RECUPERACIÓN MICROBIANA MEJORADA DE PETRÓLEO

Esta solicitud es una solicitud del PCT y reivindica el
5 beneficio de prioridad de la solicitud de los EE. UU. núm.
de serie 13/241.921, presentada el 23 de setiembre de 2011.
La descripción de la solicitud anterior se incorpora como
referencia en su totalidad.

10 CAMPO DE LA INVENCION

Esta descripción se relaciona con el campo de la
microbiología ambiental y modificación de las propiedades de
pozos de petróleo crudo mediante el uso de microorganismos. Más
específicamente, se presentan métodos y composiciones para
15 mejorar la recuperación de petróleo de un yacimiento petrolero.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante la recuperación de petróleo de depósitos de
petróleo, típicamente, solo una porción menor del petróleo
20 original en el estrato que contiene petróleo se recupera
mediante métodos de recuperación primaria que usan solamente
las fuerzas naturales presentes en un depósito de petróleo.
Para mejorar la recuperación de petróleo, se ha usado una
variedad de técnicas de recuperación complementarias, tales
25 como la inundación con agua, que involucra la inyección de agua

a través de orificios en el pozo hacia el interior del yacimiento de petróleo. A medida que el agua se desplaza hacia el depósito desde un pozo de inyección y se desplaza a través del estrato del depósito, esta desplaza el petróleo a uno o más
5 pozos de producción, en donde se recupera el petróleo. Uno de los problemas que se presenta, comúnmente, con las operaciones de inundación con agua es la poca eficiencia de barrido del agua de inyección. La poca eficiencia de barrido ocurre cuando el agua se canaliza, preferentemente, a través de zonas
10 altamente permeables del depósito de petróleo a medida que se desplaza desde el(los) pozo(s) de inyección hacia el(los) pozo(s) de producción, sin entrar en contacto, así, con estratos que contienen petróleo y que son menos permeables. Así, el petróleo en las zonas menos permeables no se recupera.

15 La recuperación de petróleo de formaciones subterráneas puede mejorarse por los efectos de los microorganismos que tienen características, tales como, promover la liberación del petróleo, y/o formar biotaponos para reducir la canalización para mejorar la eficacia de barrido. Se ha descrito la
20 estimulación de los microorganismos que son endémicos de las formaciones subterráneas de los depósitos de petróleo, y que desempeñan estas funciones. La solicitud de patente de los EE. UU. núm. US 4.558.739 describe la inyección en una formación subterránea de un nutriente bacteriano que promueve la
25 proliferación bacteriana. La solicitud de patente de los EE.

UU. núm. US 5.083.611 describe una inyección secuencial de componentes de nutrientes para mantener la actividad microbiana. Además, la solicitud de patente de los EE. UU. núm. US 5.083.610 describe agregar nutrientes y una fuente de carbono que no contiene glucosa a un depósito de petróleo, 5 seguido por la disminución de nutrientes de por lo menos un nutriente, para obtener un volumen celular reducido.

Persiste aún la necesidad de métodos que, específicamente, promuevan los efectos de microorganismos endémicos que sean 10 beneficiosos para la recuperación mejorada de petróleo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a métodos para mejorar la recuperación de petróleo de un depósito de petróleo, 15 mediante el suministro de glutamato como una fuente de carbono para microorganismos endémicos, que da lugar al biotaponamiento en el depósito de petróleo.

Consecuentemente, la invención proporciona un método para mejorar la recuperación de petróleo de un yacimiento 20 petrolero; el método comprende:

- a) Proporcionar un depósito de petróleo;
- b) introducir una composición que comprende glutamato y un aceptor de electrones en el depósito de petróleo; y
- 25 c) recuperar petróleo del depósito de petróleo;

en donde el glutamato se usa como una fuente de carbono mediante microorganismos endémicos que causan un biotaponamiento en el depósito de petróleo.

En otra modalidad, la invención proporciona una
5 composición para mejorar la recuperación de petróleo; la composición comprende:

- a) glutamato; y
- b) por lo menos un aceptor de electrones.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS 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.

La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de la
15 configuración experimental de tubos delgados usados para medir la obturación de paquetes de arena permeable.

La Figura 3 muestra la caída de presión (31) y la velocidad de alimentación de la salmuera (32) por el tubo delgado antes de añadir nutrientes, demostrando una
20 operación estable.

La Figura 4 muestra la caída de presión (31), la velocidad de alimentación de la salmuera (32), y los suministros de nutrientes (33) para el tubo delgado de suministro de MSG/nitrato.

La Figura 5 muestra la caída de presión (31), la velocidad de alimentación de la salmuera (32), y los suministros de nutrientes (33) para el tubo delgado de suministro de nutriente alternativo (acetato, después, lactato).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los solicitantes incorporan específicamente todo el contenido de todas las referencias citadas en esta descripción. A menos que se establezca de cualquier otra forma, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., se expresan en peso. Las marcas registradas se muestran en mayúsculas. Adicionalmente, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da ya sea como un intervalo, el intervalo preferido o. una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto se entenderá específicamente describiendo todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, sin considerar si los intervalos se describen separadamente. En los casos en que en la presente descripción se menciona un intervalo de valores numéricos, a menos que se establezca de cualquier otra forma, el intervalo pretende incluir los límites de éste y todos los números enteros y fracciones comprendidos dentro del intervalo. No está previsto que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

Las siguientes definiciones se suministran para las abreviaturas y términos especiales que se usan en esta solicitud:

Como se usa en la presente descripción, los términos “comprende,” “que comprende,” “incluye,” “que incluye,” “tiene,” “que tiene,” “contiene” o “que contiene”, o cualquier otra variante de éstos, pretenden abarcar una inclusión no excluyente. Por ejemplo, una composición, una mezcla, proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente sólo a esos elementos, sino que puede incluir otros que no estén expresamente listados o sean inherentes a tal composición, mezcla, proceso, método, artículo, o aparato. Además, a menos que se especifique expresamente en contrario, la disyunción se relaciona con un “o” incluyente y no con un “o” excluyente. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los siguientes criterios: A es verdadero (o actual) y B es falso (o no actual), A es falso (o no actual) y B es verdadero (o actual), y tanto A como B son verdaderos (o actuales).

Asimismo, los artículos indefinidos “un(a)” y “unos(as)” que preceden a un elemento o componente de la invención están previstos para ser no restrictivos con respecto a la cantidad de instancias (es decir, ocurrencias) del elemento o componente. Por consiguiente, “un(a)” o “unos(as)” deben interpretarse para incluir uno o por lo menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente

incluye, además, el plural a menos que el número obviamente implique que es singular.

El término “invención” o “presente invención”, tal como se usa en la presente descripción, es un término no
5 limitante y no está previsto para referirse a cualquier modalidad individual de la invención en particular, sino que abarca todas las modalidades posibles según se describe en la especificación y en las reivindicaciones.

Como se usa en la presente descripción, el término
10 “aproximadamente”, que modifica la cantidad de un ingrediente o reactivo empleados en la invención, se refiere a la variación que puede producirse en la cantidad numérica, por ejemplo, a través de procedimientos de manejo de líquidos y de mediciones típicos usados para preparar concentrados o
15 soluciones de uso en el mundo real; a través de errores inadvertidos en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, procedencia o pureza de los ingredientes empleados para preparar las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término “aproximadamente” abarca,
20 además, cantidades que difieren debido a condiciones de equilibrio diferentes para una composición que resulta de una mezcla inicial específica. Estén o no modificadas por el término “aproximadamente”, las reivindicaciones incluyen equivalentes para las cantidades. En una modalidad, el

término “aproximadamente” significa una cantidad dentro del 10 % del valor numérico reportado, preferentemente, dentro del 5 % del valor numérico reportado.

Los términos “yacimiento de petróleo/petrolero” y “estrato
5 que tiene petróleo” pueden usarse intercambiablemente en la presente descripción, y se refieren a una formación subterránea o del lecho marino a partir de la cual puede recuperarse el petróleo. La formación es, generalmente, un cuerpo de rocas y suelo que tiene suficiente porosidad y
10 permeabilidad para almacenar y transmitir petróleo.

El término “orificio de pozo” se refiere a un canal que va desde la superficie hasta un estrato que contiene petróleo con tamaño suficiente para permitir el bombeo de fluidos bien sea desde la superficie hasta el estrato que
15 contiene petróleo (pozo de inyección) o desde el estrato que contiene petróleo hasta la superficie (pozo de producción).

Los términos “desnitrificante” y “desnitrificación” significan reducir el nitrato para ser usado en la generación de energía respiratoria.

20 El término “inundación con agua” se refiere a la inyección de agua a través de orificios en el pozo hacia el interior del yacimiento de petróleo. La inundación con agua se lleva a cabo para hacer salir el petróleo de un depósito de petróleo, cuando el petróleo ya no fluye solo del depósito.

El término “eficacia de barrido” se refiere a la fracción de un estrato que contiene petróleo por el que ha pasado fluido o agua, para mover el petróleo a los pozos de producción durante la inundación con agua. Un problema que
5 puede surgir con los procesos de inundación con agua es la eficiencia relativamente pobre del barrido del agua, es decir, el agua se puede canalizar a través de ciertas porciones de un depósito a medida que se desplaza desde el(los) pozo(s) de inyección hacia el(los) pozo(s) de producción, por lo tanto,
10 pasa por alto otras porciones del depósito. La eficiencia pobre del barrido puede deberse, por ejemplo, a diferencias en la movilidad del agua en comparación con la movilidad del petróleo, así como a las variaciones de permeabilidad dentro del reservorio que promueven el flujo a través de ciertas
15 porciones del reservorio y no a través de otras.

El término “aceptor de electrones” se refiere a un compuesto molecular que recibe o acepta electrones durante la respiración celular. Los microorganismos obtienen energía para crecer al transferir electrones desde un “donante de
20 electrón” a un aceptor de electrones. Durante este proceso, el aceptor de electrones es reducido y el donante de electrón es oxidado. Los ejemplos de aceptores incluyen oxígeno, nitrato, fumarato, hierro (III), manganeso (IV), sulfato o dióxido de carbono. Azúcares, ácidos orgánicos de bajo peso

molecular, carbohidratos, ácidos grasos, hidrógeno y petróleo crudo, o sus componentes tales como hidrocarburos de petróleo o hidrocarburos aromáticos policíclicos, son ejemplos de compuestos que pueden actuar como donantes de electrones.

5 El término “biopelícula” significa una película o “capa de biomasa” de microorganismos. Las biopelículas a menudo están incrustadas en polímeros extracelulares, los cuales se adhieren a superficies sumergidas en, o sometidas a, ambientes acuáticos. Las biopelículas consisten en una matriz de una masa
10 compacta de microorganismos con heterogeneidad estructural, que pueden tener diversidad genética, interacciones complejas de comunidad y una matriz extracelular de sustancias poliméricas.

El término “biopelícula obturadora” significa una biopelícula que es capaz de alterar la permeabilidad de un
15 material poroso, y así retardar el movimiento de un fluido a través de un material poroso que está relacionado con la biopelícula.

Los términos “nitratos simples” y “nitritos simples” se refieren a nitrato (NO_3) y nitrito (NO_2), respectivamente.

20 El término “biotaponamiento” se refiere a hacer el material permeable menos permeable debido a la actividad biológica, particularmente, por un microorganismo.

El término “agua de inyección” se refiere al fluido inyectado en los depósitos de petróleo para la recuperación

secundaria de petróleo. El agua de inyección se puede suministrar desde cualquier fuente apropiada y puede incluir, por ejemplo, agua de mar, salmuera, agua de producción, agua recuperada de un acuífero subterráneo, 5 incluso de los acuíferos en contacto con el petróleo, o agua superficial de un arroyo, río, laguna o lago. Como se conoce en la técnica, es posible que sea necesario retirar del agua materia particulada, incluido polvo, pedazos de roca o arena y productos de la corrosión tales como herrumbre, antes de 10 la inyección en uno o más orificios de pozo. Los métodos para retirar dicha materia particulada incluyen filtración, sedimentación y centrifugación.

El término “agua de producción” significa agua recuperada de fluidos de producción extraídos de un depósito 15 de petróleo. Los fluidos de producción contienen tanto agua usada en recuperación secundaria de petróleo como petróleo crudo producido del depósito de petróleo.

El término “glutamato” se refiere a ácido glutámico o cualquier sal de ácido glutámico.

20 La presente invención se refiere a composiciones y métodos para mejorar la recuperación de petróleo de un depósito de petróleo, al introducir hacia el interior del yacimiento de petróleo una composición de nutrientes que contiene glutamato como una fuente de carbono y un aceptor

de electrones. El suministro de microorganismos endémicos en el depósito de petróleo con glutamato, lleva a la obturación de los materiales permeables. Específicamente, ocurre el biotaponamiento de arena y roca permeable en el depósito de petróleo. El biotaponamiento de arena y roca permeable en los depósitos de petróleo puede desviar el agua hacia zonas más ricas en petróleo menos permeables, lo que lleva a una eficacia de barrido mejorada y una recuperación mejorada de petróleo mediante inundación con agua. De esta manera, puede obtenerse más petróleo por métodos secundarios, haciendo los actuales pozos de petróleo más productivos.

Composición de glutamato

En el presente método, se introduce una composición que contiene glutamato hacia el interior del yacimiento de petróleo. El glutamato puede estar en forma de cualquier sal de ácido glutámico, o el ácido glutámico en sí puede, en este contexto, estar incluido en el término glutamato. Las sales de ácido glutámico pueden incluir una sal monosódica o disódica, sal de calcio, sal de magnesio, sal de amonio o diamonio, sal de potasio o dipotasio, sal clorhidrato, o formas hidratadas de cualquier sal de ácido glutámico. Se prefiere la configuración L a la configuración D o la mezcla DL. En una modalidad, la composición contiene glutamato monosódico (MSG).

El glutamato proporciona una fuente de carbono que apoya el biotaponamiento por microorganismos que son endémicos al

depósito de petróleo. Se ha descubierto, como se demuestra en los ejemplos en la presente descripción, que suministrar glutamato a microorganismos endémicos presentes en el agua de producción e inyección en el depósito de petróleo, resultó en
5 el biotaponamiento con una mezcla de arena y sílice. Por el contrario, el suministro de fuentes de carbono de acetato o lactato no resultó en taponamiento. Aunque los microorganismos crecieron, como lo evidencia el uso de la fuente de carbono de acetato o lactato suministrada, no
10 ocurrió el biotaponamiento en presencia de estas fuentes de carbono. De esta manera, el glutamato, particularmente, parece mejorar de manera preferente el crecimiento de una subpoblación de microorganismos endémicos que son capaces de causar biotaponamiento. Una población de microorganismos
15 endémicos que crecen en presencia de glutamato causa, además, la adherencia de partículas de sílice. La adherencia y el biotaponamiento sugieren la presencia de microorganismos formadores de biopelículas, que son beneficiosos para los procesos de recuperación microbiana mejorada de petróleo.

20 La presente composición para mejorar la recuperación de petróleo incluye, adicionalmente, un aceptor de electrones. El aceptor de electrones puede ser cualquier compuesto molecular que recibe o acepta un electrón(es) durante la respiración celular. Típicamente, los aceptores de electrones
25 usados para el crecimiento microbiano son nitrato, fumarato,

hierro (III), y manganeso (IV). En una modalidad, el aceptor de electrones es nitrato. El uso del aceptor de electrones de nitrato puede evaluarse por su conversión a nitrato, que ocurre durante el metabolismo microbiano.

5 Las presentes composiciones pueden incluir componentes adicionales que promueven el crecimiento y/o la formación de una biopelícula por las cepas microbianas autóctonas. Estos componentes pueden incluir, por ejemplo, vitaminas, metales
10 traza, sales, nitrógeno, fósforo, magnesio, químicos reguladores y/o extracto de levadura. Sin embargo, aunque otras fuentes de carbono pueden estar presentes, estas son componentes menores, y el glutamato es la fuente de carbono predominante en la composición. El glutamato es por lo menos
15 aproximadamente 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, o 99 % de la fuente de carbono en la presente composición.

Introducción de la composición en el yacimiento de petróleo y
recuperación mejorada de petróleo

La composición que contiene glutamato puede introducirse en cualquier depósito de petróleo. Los
20 depósitos de petróleo pueden variar en su salinidad. En una modalidad, el sitio subterráneo del depósito de petróleo al que se introduce la presente composición es un medio de sales elevadas. La salinidad de muestras de cabezales de pozos de inyección y/o producción del depósito de petróleo
25 puede ser por lo menos aproximadamente 35 partes por mil

(ppt), que es similar a la salinidad del agua de mar. La salinidad puede ser mayor que 35 ppt, incluso en el intervalo de 65 a 75 partes por mil (ppt), que es aproximadamente el doble de la salinidad del agua de mar.

5 La composición que contiene glutamato puede introducirse en un depósito de petróleo mediante cualquier método conocido para un experimentado en la técnica. Típicamente, la composición se introduce hacia el interior del yacimiento de petróleo mediante la inyección de la composición en un pozo de
10 inyección de agua. En una modalidad, la presente composición fluye a través del pozo de inyección de agua hacia los sitios subterráneos adyacentes al pozo de inyección de agua, como se diagrama en la Figura 1. La presente composición (1) fluye hacia el entubado del pozo de inyección de agua (7), que está
15 dentro del orificio de pozo (5) perforado a través de las capas rocosas (2 y 3). Existe un espacio entre el entubado del pozo (7) y la superficie (6) de la capa rocosa hecha por el agujero del pozo (5). La capa rocosa (2) representa las rocas impermeables encima y debajo de una capa de roca permeable (3)
20 que guarda o atrapa petróleo. La composición (1) baja por el entubado del pozo (7) y pasa a través de las perforaciones en el entubado (5) hacia las fracturas (4) en la roca permeable (3). La composición, después, fluye a través de la capa rocosa permeable (3), y proporciona al glutamato la fuente de
25 carbohidratos para promover el crecimiento de microorganismos

endémicos que forman los biotaponos. Esta zona diluida (8) se extiende en forma radial hacia afuera del orificio de pozo (5) en todas las direcciones en la capa de roca(3). Si bien el volumen de la roca permeable (3) que abarca la línea discontinua (8) se ilustra solamente en un lado del orificio de pozo, en realidad existe en todos los lados del orificio de pozo. Esta zona diluida representa el sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua.

Después de la introducción de la presente composición, se deja por un periodo de tiempo para el crecimiento del glutamato utilizando microorganismos endémicos. Este periodo de tiempo para el crecimiento microbiano puede ser una semana o más. En una modalidad, este periodo es aproximadamente dos a tres semanas. Finalizada esta etapa, el agua de inyección se introduce en el orificio de pozo y sigue el mismo recorrido que se describe para la presente composición, hacia el sitio subterráneo adyacente al pozo de inyección de agua. Sin embargo, ahora la roca permeable está obturada por el glutamato, mediante la utilización de microorganismos formadores de biopelículas, de modo que el agua desplaza el petróleo al lado de la zona diluida adyacente al orificio de pozo. El petróleo que contiene agua se recupera de por lo menos un pozo de producción.

De este modo, la introducción de la presente composición causa una mejora en la eficacia de barrido de la

siguiente manera. La obturación de roca y arena permeable desvía el flujo de agua hacia áreas más ricas en petróleo. Así, la recuperación mejorada de petróleo se obtiene particularmente de depósitos de petróleo, en donde la
5 eficiencia de barrido es baja debido a, por ejemplo, interspersión en el estrato que contiene petróleo de capas de roca que tienen una permeabilidad sustancialmente mayor en comparación con el resto de las capas de roca. Las capas con mayor permeabilidad canalizarán el agua e impedirán la
10 penetración de agua en las otras partes del estrato que contiene petróleo. La formación de biopelículas obturadoras por parte de microorganismos reduce esta canalización.

En una modalidad, el sitio subterráneo del depósito de petróleo es un medio de sales elevadas. La salinidad de las
15 muestras de cabezales de pozos de inyección y de producción es de aproximadamente el doble del agua de mar, en el intervalo de 65 a 75 partes por mil (ppt).

EJEMPLOS

20 La presente invención se define más detalladamente a través de los siguientes ejemplos. Debe entenderse que si bien estos ejemplos indican modalidades preferidas de la invención, éstos se proporcionan con fines ilustrativos únicamente. A partir de la descripción anterior y de estos
25 ejemplos, una persona con experiencia en la técnica puede

determinar las características esenciales de esta invención y, sin apartarse del espíritu ni del alcance de ella, puede introducir varios cambios y modificaciones en la invención para adaptarla a los diversos usos y condiciones.

5 Métodos generales

El significado de las abreviaturas se usa en esta solicitud de la siguiente forma: “hr” significa hora(s), “min” significa minuto(s), “día” significa día(s), “ml” significa mililitros, “mg/ml” significa miligramo por mililitro, “L”
10 significa litros, “μL” significa microlitros, “mM” significa milimolar, “μM” significa micromolar, “nM” significa nanomolar, “μg/L” significa microgramo por litro, “pmol” significa picomol(s), “°C” significa grados centígrados, “°F” significa grados Fahrenheit, “bp” significa par base, “bps” significa
15 pares base, “mm” significa milímetro, “ppm” significa parte por millón, “g/L” significa gramo por litro, “ml/min” significa mililitro por minuto, “ml/hr” significa mililitro por hora, “cfu/ml” significa unidades que forman colonias por mililitro, “g” significa gramo, “mg/L” significa miligramo por litro,
20 “Kev” significa kilo o miles de voltios de electrón, “psig” significa libras por pulgada cuadrada de presión de manómetro (por encima de la presión atmosférica), “LB” significa caldo de cultivo Luria, “rpm” significa revoluciones por minuto, “NIC” significa control no inoculado.

Muestras de aguas de inyección y aguas de producción de
depósito de petróleo

Para este estudio se tomaron muestras de un sistema de pozo de petróleo en el campo Wainwright en la provincia de
5 Alberta, Canadá. Este pozo tiene una salinidad de aproximadamente el doble del agua de mar, que está en el intervalo de 65 a 75 ppt. Se obtuvieron muestras de agua de cabezas de pozos de inyección y de producción como líquidos combinados de petróleo/agua en botellas de 1,0 L, llenas hasta
10 arriba, tapadas y selladas con cinta para evitar la fuga de gas. El gas de los procesos anaeróbicos inherentes fue suficiente para mantener las condiciones anaeróbicas durante el envío. Las botellas se enviaron en grandes enfriadores plásticos con bloques de hielo a las instalaciones de las
15 pruebas en un lapso de 48 horas después de la toma de muestras.

Aparato de tubo delgado para ensayo de reducción de
permeabilidad

Se diseñó un aparato para medir el biotaponamiento de los tubos delgados horizontales permeables.

20 En la Figura 2 se muestra un diagrama esquemático del ajuste experimental del tubo delgado. Todos los números que aparecen en negrita más adelante se refieren a la Figura 2.

Una muestra de arena que se obtuvo de la formación Schrader Bluff en Milne Point Unit de la Vertiente Norte de
25 Alaska se limpió mediante un lavado con un solvente

compuesto de una mezcla 50/50 (volumen/volumen) de metanol y tolueno. Después, el solvente fue drenado y evaporado de la arena para producir arena limpia, seca e inundable. Esta arena se tamizó para retirar partículas de tamaño inferior a un micrómetro. Esta arena se combinó con Sil-co-Sil 125 lavado (U.S. Silica, Berkeley Springs, WV) en una relación 4:1, y la mezcla se introdujo firmemente en tubos delgados flexibles separados de cuatro pies (121,92 cm) de longitud, de aproximadamente 1 cm de diámetro interno (**17a, 17b**).
10 Además, la mezcla de arena se compactó mediante vibración por medio del uso de un grabador de laboratorio.

Ambos extremos de cada tubo delgado se taparon con accesorios comunes tipo compresión para mantener la mezcla de arena en el tubo. En los accesorios se colocaron tubos flexibles de 0,32 cm (1/8 de pulgada) capaces de soportar las presiones usadas en la prueba. Los tubos delgados se montaron en un vaso de presión (**16**) de forma que el tubo pasara a través de los extremos del vaso de presión (**15 y 21**), por medio del uso de una compuerta de unión con accesorios de presión comúnmente disponibles (0,32 cm (1/8 de pulgada)) (**14a, 14b y 20a, 20b**). Se usaron accesorios y tubos adicionales para conectar la entrada de cada tubo delgado a una bomba de presión (**12a, 12b,**) y depósito de alimentación (**11a, 11b**). Cuando se suministraron los nutrientes, las soluciones concentradas de
25 nutrientes se bombearon a una velocidad de flujo baja con

bombas de infusión por jeringas (**13a, 13b**), y se diluyeron en la salmuera que se suministraba desde el depósito de alimentación (**11a, 11b**). Otros accesorios de compresión comunes, que incluyen juntas de codo y "T"s y tubos, conectaban la entrada de cada tubo delgado a un transductor que medía la presión por encima de la presión atmosférica (calibrador de presión absoluta) (**23a, 23b**). La entrada del tubo delgado se conectó, además, mediante el uso de los mismos tipos de tubos y accesorios, al lado de alta presión de un transductor de presión diferencial disponible comercialmente (**24a, 24b**). Los accesorios y tubos conectaban la salida de cada tubo delgado al lado de baja presión del transductor de presión diferencial (**24b 24b,**) y a un regulador de presión posterior (**22a, 22b**). Las señales de los transductores de presión diferencial y de presión absoluta se transmitieron, a través de puerto, a una computadora y estas lecturas de presión se monitorearon y se registraron periódicamente. El vaso de presión (**16**) alrededor de los tubos delgados se llenó con agua, que actuó como fluido hidráulico, a través de un puerto de agua (**18**). Esta agua se presurizó lentamente con aire a través del puerto **19** a una presión de aproximadamente 0,74 megapascals (110 libras por pulgada cuadrada (psi)) mientras la Salmuera núm. 1 (a continuación) fluía desde los depósitos de alimentación (**11a, 11b**) a través de los tubos delgados y salía a través del regulador de contrapresión (**22a, 22b**). Esta operación se

realizó de manera tal que la presión en cada tubo delgado (**17a**, **17b**) fuera siempre de 0,034 - 0,137 megapascuales (5 a 20 psi) por debajo de la presión en el recipiente de presión (**16**).

5 Soluciones de nutrientes y salmuera que se usaron para los experimentos con tubos delgados:

Salmuera núm. 1: Agua de inyección que se usó en el sitio del pozo de Wainwright en Alberta, Canadá. El contenido total de sal disuelta fue aproximadamente 70 ppt. El pH de esta solución se ajustó a aproximadamente 6,2 a 6,4
10 mediante el uso de HCl o NaOH.

Nutrientes núm. 1

	Glutamato monosódico (MSG)	9,0 %
	Nitrato sódico	18,0 %
	NH ₄ Cl	0,044 %
15	NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0,88 %
	Extracto de levadura	0,44 %
	Agua desmineralizada	71,636 %

Nutrientes núm. 2A

	Acetato sódico	9,0 %
20	Nitrato sódico	18,0 %
	NH ₄ Cl	0,044 %
	NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0,88 %
	Extracto de levadura	0,44 %
	Agua desmineralizada	71,636 %

Nutrientes núm. 2B

	Lactato de sodio	9,0 %
	Nitrato sódico	18,0 %
	NH ₄ Cl	0,044 %
5	NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	0,88 %
	Extracto de levadura	0,44 %
	Agua desmineralizada	71,636 %

Inóculo para el tubo delgado de MSG/nitrato

- 10 En agua de grifo,
 10 ppt de NaCl,
 2000 ppm de MSG,
 4000 ppm de NaNO₃,
 200 mg/L de extracto de levadura.
- 15 40 ppm de NaH₂PO₄*H₂O
 200 mg/l NH₄Cl,
 Ajustar el pH a ~6,2 a 6,4 con HCl.
 (Sin solución amortiguadora)
 Agregar 1 parte de agua de producción potable a 1 parte
- 20 de esta mezcla de nutrientes

Inóculo para el tubo delgado del nutriente alternativo

- En agua de grifo,
 10 ppt de NaCl,
 2000 ppm de Nalactato,
- 25 4000 ppm de NaNO₃,

200 mg/L de extracto de levadura.

40 ppm de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

200 mg/l NH_4Cl ,

Ajustar el pH a ~6,2 a 6,4 con HCl.

5 (Sin solución amortiguadora)

Agregar 1 parte de agua de producción potable a 1 parte de esta mezcla de nutrientes.

Indicaciones para suministrar nutrientes dos veces a la semana:

10 Hacer funcionar la bomba de infusión por jeringas (**13a** o **13b**) a 0,04 cc/hr

Hacer funcionar la bomba de salmuera (**12a** o **12b**) a 0,04 cc/min o 2,4 cc/hr

15 Suministrar los nutrientes durante 8 horas, 2 días cada semana

Indicaciones para suministrar nutrientes una vez a la semana:

Hacer funcionar la bomba de infusión por jeringas (**13a** o **13b**) a 0,08 cc/hr

20 Hacer funcionar la bomba de salmuera (**12a** o **12b**) a 0,04 cc/min o 2,4 cc/hr

Suministrar los nutrientes durante 8 horas, 1 día cada semana

Medición de la caída de presión

La disminución de presión en los tubos delgados se midió mediante el uso del transductor de presión diferencial descrito más arriba. La disminución de presión se midió a lo largo de cada tubo delgado con varias velocidades de flujo. Esta disminución de presión fue aproximadamente proporcional a la velocidad de flujo. Se calculó la permeabilidad base del tubo delgado para cada caída de presión determinada en cada velocidad de flujo.

La caída de presión sola se puede comparar y usar como una medida del cambio en la permeabilidad, dado que las dimensiones del tubo delgado no cambian en toda la prueba, y las velocidades de flujo no cambiaron durante las pruebas.

El volumen vacío en los tubos delgados, llamado el volumen de poro, fue 40-50 ml. Este volumen de poro se calculó a partir del producto del volumen total del tubo delgado y un cálculo aproximado de la porosidad (~30 % a ~40 %).

Cálculo de la permeabilidad base

La permeabilidad base se midió con la Salmuera núm. 1 esterilizado con filtro, fluyendo a presión completa: aproximadamente 0,665 megapascuales (95 psi) en cada tubo delgado (controlado en el extremo de salida con el regulador de presión posterior), y aproximadamente 0,758 megapascuales (110 psi) en el vaso de presión (6). La permeabilidad base se calculó mediante el uso de la Ecuación Darcy:

$$k = \frac{4,08 * Q * \mu * L}{A_x * \Delta P}$$

ΔP = La disminución de presión en una roca o bulto
poroso, [=] psi

$\underline{Q}$ = Velocidad de flujo volumétrico en el bulto, [=] cc/h

μ = Viscosidad del fluido (una fase) en el bulto [=]
centipoise

L = Longitud del bulto (paralela al flujo), [=] cm

A_x = Área representativa (normal a flujo) [=] cm²

k = Permeabilidad [=] miliDarcy

4,08 = una constante de conversión para hacer que las
unidades sean compatibles [=] mD-hr-psi/cp/cc²

La permeabilidad base, junto con otras propiedades, se

proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de los tubos delgados

Tubo núm.	Número de ejemplo	Diámetro interno del tubo, cm	Longitud, L, cm	Masa de la arena, gr	permeabilidad Darcy
17a	1, 2	0,978	121,9	164,0	0,5
17b	3	0,978	121,9	182,4	0,42

Ejemplo 1

Medición de la caída de presión del tubo delgado con y sin MSG/Nitrato

Se usó la instalación del tubo delgado descrita en los
5 Métodos Generales para medir la presión con salmuera fluyendo
sin nutrientes agregados. La salmuera núm. 1 que se había
esterilizado con filtro se suministró continuamente durante
13 días al tubo delgado **17a**, mientras la caída de presión a
través del tubo delgado se midió como se muestra para el día
10 3 hasta el día 15 en la Figura 3. La Figura 3 muestra la
caída de presión (31) y la velocidad de alimentación de la
salmuera (32) por el tubo delgado. La caída de presión
permanece a aproximadamente 0,0345 megapascuales (5 psi). Esto
ilustra la estabilidad de la arena envasada en el tubo
15 delgado mientras se inundaba con la salmuera de la inyección
filtrada, y de forma experimental no se observó ningún cambio
en la caída de presión a través del tubo delgado. Esto se
opone a cuando los nutrientes se suministraron a este tubo
delgado como se describe en el Ejemplo 2, más adelante.

20

Ejemplo 2

Medición de la caída de presión del tubo delgado con MSG y nutrientes de nitrato

El tubo delgado **17a** del Ejemplo 1, se inoculó con 50 ml
25 de una mezcla de agua potable producida de pozos de petróleo

ubicados en las afueras de Wainwright, Alberta, Canadá, más los nutrientes, denominada “Inóculo para el tubo delgado de MSG/nitrato”, descrito anteriormente. El campo de petróleo que proporcionó el agua de producción potable es el mismo campo de petróleo que proporcionó el agua de inyección denominada Salmuera núm. 1, descrito anteriormente. El tubo delgado se inoculó en el día 15. Los 50 ml de inóculo se bombearon hacia el tubo delgado durante 17 horas y, después, el tubo delgado se cerró (sin flujo para permitir el crecimiento microbiano) hasta el día 22. En el día 22, se reanudó el flujo de Salmuera núm. 1, y se midió la caída de presión. Después, en el día 22, los Nutrientes núm. 1 que contienen MSG como una fuente de carbono se suministraron al tubo delgado con las “Indicaciones para suministrar nutrientes dos veces a la semana” (descrito anteriormente), y las mediciones de caída de presión continuaron. Este régimen de suministro de nutrientes se continuó hasta el día 33. Luego del día 33, se usaron las “Indicaciones para suministrar nutrientes una vez a la semana” (descrito anteriormente). Las mediciones de la caída de presión (31) y la velocidad de alimentación de la salmuera (32) se muestran en la Figura 4. Los suministros de los nutrientes se ilustran en la Figura 4 como barras, tal como 33. Para el día 47, la caída de presión a través del tubo delgado había aumentado hasta cerca de 172,3 kPa (25 psi) – un

aumento de cerca 5x en comparación con la caída de presión antes del suministro de MSG/nitrato. Esto corresponde a una dramática caída de 5x en la permeabilidad durante los 24 días que al tubo delgado se le suministró MSG/nitrato.

5

Ejemplo 3

Medición de la caída de presión del tubo delgado con otros nutrientes

Se usó la instalación del tubo delgado descrita en los
10 Métodos Generales para medir la presión con salmuera fluyendo, mientras se usaban nutrientes que no incluían MSG. La Salmuera núm. 1 que se había esterilizado con filtro se suministró continuamente durante 13 días al tubo delgado **17b**, mientras se medía la caída de presión a través del tubo delgado. La caída
15 de presión fue aproximadamente 0,0345 a 0,0483 megapascuales (5 a 7 psi). Esto ilustra la estabilidad de la arena envasada en el tubo delgado mientras se inundaba con la salmuera de la inyección filtrada, y de forma experimental no se observó ningún cambio sustancial en la caída de presión a través del
20 tubo delgado. El mismo tubo delgado (**17b**) se inoculó con 50 ml de una mezcla de agua potable producida de pozos de petróleo ubicados en las afueras de Wainwright, Alberta, Canadá, más los nutrientes (denominada “Inóculo para el tubo delgado del nutriente alternativo”, descrito anteriormente). El campo de

petróleo que proporcionó el agua de producción potable es el mismo campo de petróleo que proporcionó el agua de inyección denominada Salmuera núm. 1, descrito anteriormente. El tubo delgado se inoculó en el día 15. Los 50 ml de inóculo se bombearon hacia el tubo delgado durante 17 horas y, después, el tubo delgado se cerró (sin flujo para permitir el crecimiento microbiano) hasta el día 22. En el día 22, se reanudó el flujo de Salmuera núm. 1, y se midió la caída de presión. Después, en el día 22, los Nutrientes núm. 2A que contienen acetato como una fuente de carbono se suministraron al tubo delgado con las “Indicaciones para suministrar nutrientes dos veces a la semana” (descrito anteriormente). Este régimen de suministro de nutrientes se continuó hasta el día 33. Luego del día 33, se usaron las “Indicaciones para suministrar nutrientes una vez a la semana”. Las mediciones de la caída de presión (31) y la velocidad de alimentación de la salmuera (32) se muestran en la Figura 5. Los suministros de los nutrientes se ilustran en la Figura 5 como barras, tal como 33. Para el día 47, la caída de presión a través del tubo delgado había aumentado solo un poco. Esto ilustra la ineficacia de usar los Nutrientes núm. 2A con solo los microbios naturales de los pozos.

Luego del día 47, los Nutrientes núm. 2B que contienen lactato como una fuente de carbono se usó con las “Indicaciones para suministrar nutrientes una vez a la semana”. Este régimen

de suministro se continuó hasta el día 77. La caída de presión en todo este periodo de tiempo no mostró aumento (Figura 5). Se recogieron las muestras de efluentes del tubo delgado y se analizaron para determinar el lactato, acetato, y
5 nitrato/nitrito. No había, virtualmente, lactato o acetato, y no había nitrato restante que indicara el consumo prácticamente completo de los nutrientes de las soluciones de los Nutrientes núm. 2A y los Nutrientes núm. 2B. Al comparar estos resultados con los del Ejemplo 2, descrito anteriormente, es claro que el
10 MSG/nitrato proporciona una modificación de permeabilidad extraordinaria, mediante el uso de solamente los microbios nativos presentes en el sistema de pozo de petróleo.

Ejemplo 4

15 Ensayo de sílice después del enriquecimiento del agua de inyección con diferentes nutrientes

Muestras de agua de inyección del campo Wainwright salino descrito en los Métodos Generales, mediante el uso de diferentes compuestos como una fuente de carbono. A 10 ml de
20 agua de inyección potable que, previamente, se le había agregado 2000 mg/L de NaNO_3 , se añadió lo siguiente: 400 μL 65 ppt (partes por mil) de cultivo Luria (LB), 100 μL 5 % de solución estándar amortiguadora ACES (ácido de N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfónico), pH 6,5, 100 μL 10 % de
25 solución estándar de fuente de carbono (que se muestra en la

Tabla 1, columna 3), y 100 μL de 220 g/L de sílice cristalino (el intervalo del tamaño del grano es aproximadamente 2-20 micrones; Sil-co-Sil 125 producido por U.S. Silica, Berkeley Springs, WV). El sílice cristalino
5 representa un sustituto de los granos de arena comunes en muchas formaciones geológicas subterráneas. Las muestras de agua de inyección enriquecida con nutrientes se incubaron, estáticamente, en frascos de vidrio tapados durante 17 días a temperatura ambiente. La incubación estática y los frascos
10 cerrados dan lugar a una limitación del oxígeno, que causa una actividad reductora del nitrato. Además, las muestras de agua de inyección potable a las que no se agregaron nutrientes, pero que se les añadió la suspensión de partículas de sílice cristalino Sil-co-Sil, se incubaron,
15 además, a temperatura ambiente durante 17 días, y funcionaron como los controles no enriquecidos.

Luego de 16 días de incubación, se estimaron las concentraciones de nitrito en los cultivos enriquecidos mediante el uso de tiras de prueba de nitrito (EMD Chemicals
20 EM Science, núm.: 10007-1). Los resultados se muestran en la columna 2, Tabla 1. Los controles que se sometieron a prueba y no tenían nitrito al día 6, no se volvieron a someter a prueba. La presencia de nitrito es un indicador de actividad reductora del nitrato. Las concentraciones altas de nitrito se
25 correlacionan con un mayor consumo de la fuente de carbono.

Al término de 17 días cada frasco se invirtió, gradualmente, 10 veces y se determinó, en forma semicuantitativa, la adherencia de las partículas de Sil-co-Sil mediante inspección visual. La cantidad relativa de la suspensión de partícula restante que se adhirió al fondo del frasco luego de 10 inversiones graduales se muestra en la Tabla 1, columna 4. Este experimento evaluó la promoción de la interacción del adhesivo entre las partículas de sílice, y entre las partículas de sílice y el frasco causada por microorganismos que crecen bien en la fuente de carbono en particular suministrada. Los resultados indicaron que los cultivos enriquecidos con glutamato monosódico ocasionaron una “adherencia” mucho mejor que las otras fuentes de carbono que se sometieron a prueba). Los cultivos enriquecidos con sucrosa, glicerol, etilenglicol, acetato, lactato, y propionato no mostraron más adherencia que los controles, que no mostraron adherencia al fondo del frasco. Los cultivos enriquecidos con citrato, succinato, y butirato ocasionaron cierta “adherencia”, pero eran menos efectivos que el glutamato. Los resultados de los cultivos enriquecidos con glucosa y fumarato eran menos efectivos que los cultivos enriquecidos con glutamato, y eran inconsistentes.

Tabla 1. Adherencia de partículas de sílice después del enriquecimiento del agua de inyección con diferentes fuentes de carbono

5	frasco núm.	NO ₂	Fuente de carbono	Sil-co-Sil adherido al fondo
	1	400	lactato sódico	-
	2	800	lactato sódico	-
	3	200	etilenglicol	-
10	4	200	etilenglicol	-
	5	400	glicerol	-
	6	800	glicerol	-
	7	200	citrato de sodio dihidratado	+
	8	400	citrato de sodio dihidratado	+
15	9	400	acetato sódico	-
	10	400	acetato sódico	-
	11	200	butirato sódico	++
	12	200	butirato sódico	++
	13	100	propionato sódico	-
20	14	200	propionato sódico	-
	15	800	succinato disódico.6H ₂ O	++
	16	800	succinato disódico.6H ₂ O	+
	17	400	glutamato monosódico monohidratado	+++

5	18	400	glutamato monosódico monohidratado	+++
	19	50	glucosa	+
	20	50	glucosa	-
	21	50	sacarosa	-
	22	50	sacarosa	-
10	23	200	fumarato	++
	24	400	fumarato	-
	26	na*	control	-
	27	NA	control	-
	28	NA	control	-

* no analizados

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro a partir de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones. Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un método para mejorar la recuperación de petróleo de un yacimiento petrolero; el método comprende:
- a) proporcionar un depósito de petróleo;
 - b) introducir una composición que comprende glutamato y un aceptor de electrones en el
 - 10 depósito de petróleo; y
 - c) recuperar petróleo del depósito de petróleo;
- en donde el glutamato se usa como una fuente de carbono mediante microorganismos endémicos que causan un biotaponamiento en el depósito de petróleo.
- 15 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el glutamato es por lo menos aproximadamente 80 % de la fuente de carbono en la composición de (b).
- 20 3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el glutamato se selecciona del grupo que consiste en ácido glutámico, sal monosódica del ácido glutámico, sal disódica del ácido glutámico, sal de calcio del ácido glutámico, sal de magnesio del ácido glutámico, sal de amonio del ácido glutámico, sal de diamonio del ácido glutámico, sal de potasio del ácido glutámico, sal de dipotasio del ácido

glutámico, sal clorhidrato del ácido glutámico, y mezclas de estas, que incluyen las formas hidratadas.

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el aceptor de electrones de (b) se selecciona del grupo que consiste en nitrato, fumarato, hierro (III), manganeso (IV), y mezclas de estos.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la composición de (b) se inyecta en un pozo de inyección y fluye hacia un sitio subterráneo del depósito de petróleo.

6. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la recuperación de petróleo en (c) es mediante la introducción de agua de inyección al depósito de petróleo después de un periodo de crecimiento de microorganismos, y la recuperación del agua de inyección mezclada con el petróleo.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el sitio subterráneo es un medio de sales elevadas, con por lo menos aproximadamente 35 ppt de salinidad.

8. Una composición para mejorar la recuperación de petróleo; la composición comprende:

a) glutamato; y

b) por lo menos un aceptor de electrones.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 8, en donde el glutamato es por lo menos aproximadamente 80 % de la fuente de carbono en la composición.

10. La composición de conformidad con la reivindicación 8, en donde el glutamato se selecciona del grupo que consiste en ácido glutámico, sal monosódica del ácido glutámico, sal disódica del ácido glutámico, sal de calcio del ácido glutámico, sal de magnesio del ácido glutámico, sal de amonio del ácido glutámico, sal de diamonio del ácido glutámico, sal de potasio del ácido glutámico, sal de dipotasio del ácido glutámico, sal clorhidrato del ácido glutámico, y mezclas de estas, que incluyen las formas hidratadas.

10 11. La composición de conformidad con la reivindicación 8, en donde el aceptor de electrones de (b) se selecciona del grupo que consiste en nitrato, fumarato, hierro (III), manganeso (IV), y mezclas de estos.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se proveen métodos y composiciones para mejorar la recuperación de petróleo, en donde a la población microbiana autóctona de un depósito de petróleo se suministra una
5 composición que contiene glutamato y un aceptor de electrones. El efecto de la fuente de carbono del glutamato es promover el biotaponamiento de un ambiente permeable mediante el uso de microorganismos endémicos. El biotaponamiento en un depósito de petróleo mejorará la
10 eficacia de barrido que puede conducir, de esta manera, a una recuperación mejorada secundaria de petróleo.

Figura 1

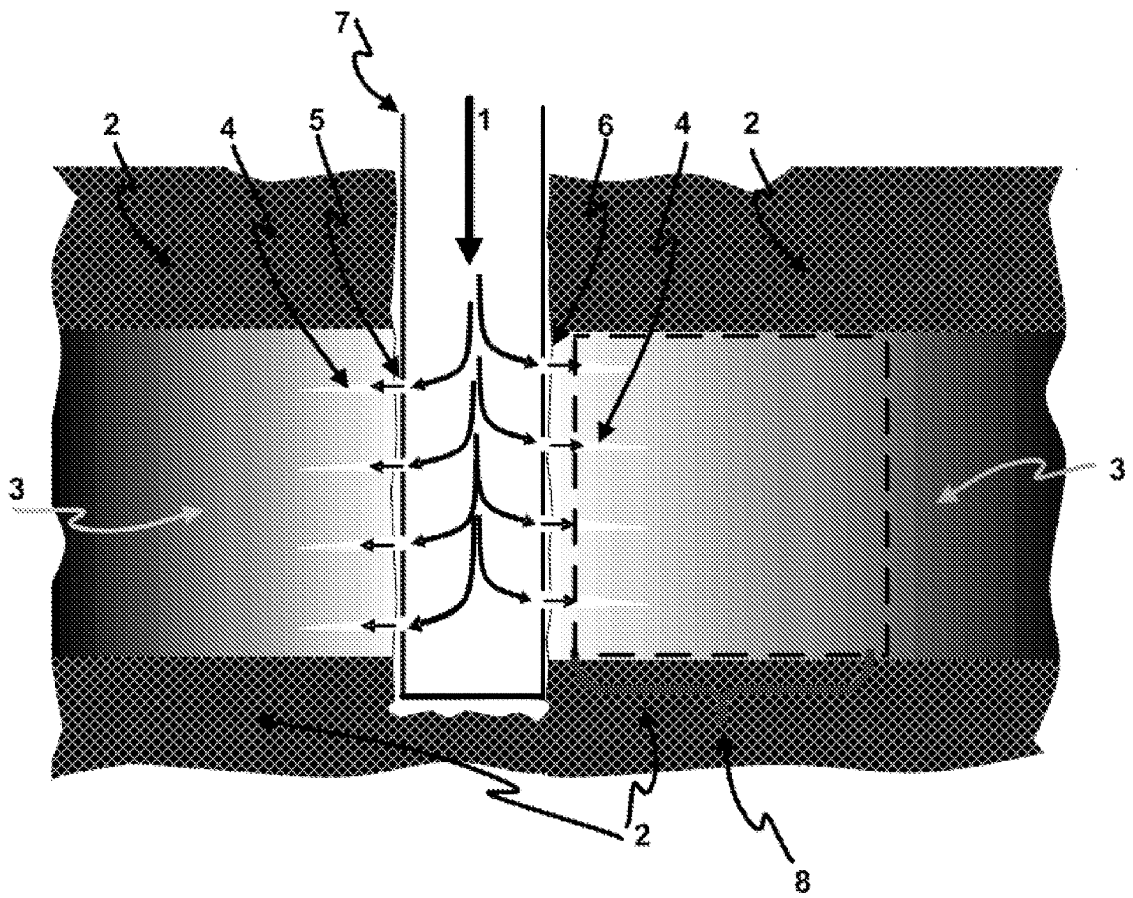


Figura 2

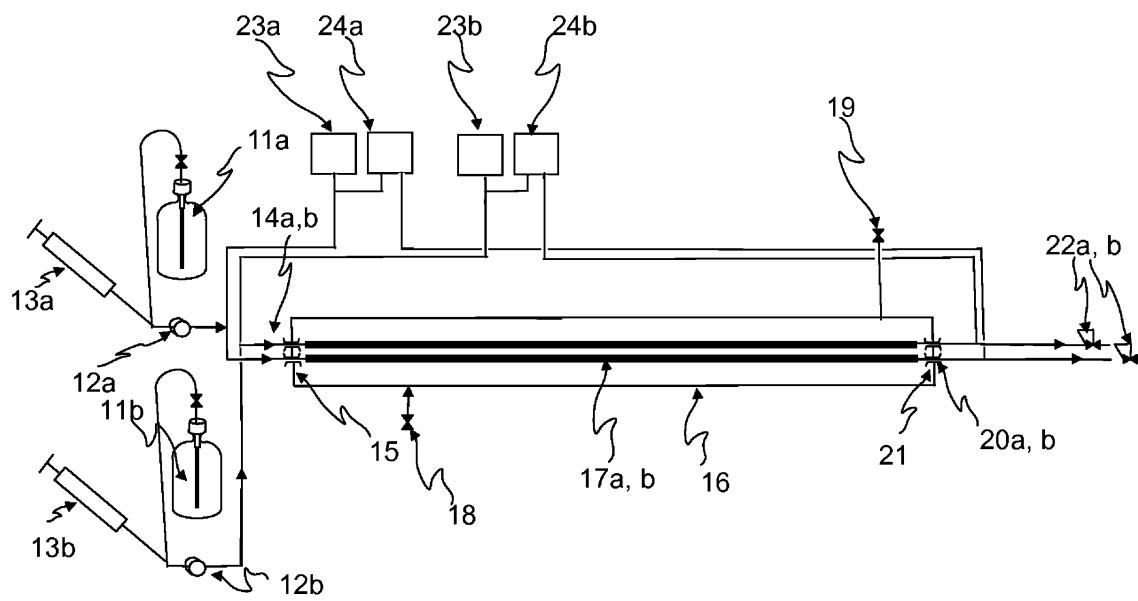


Figura 3

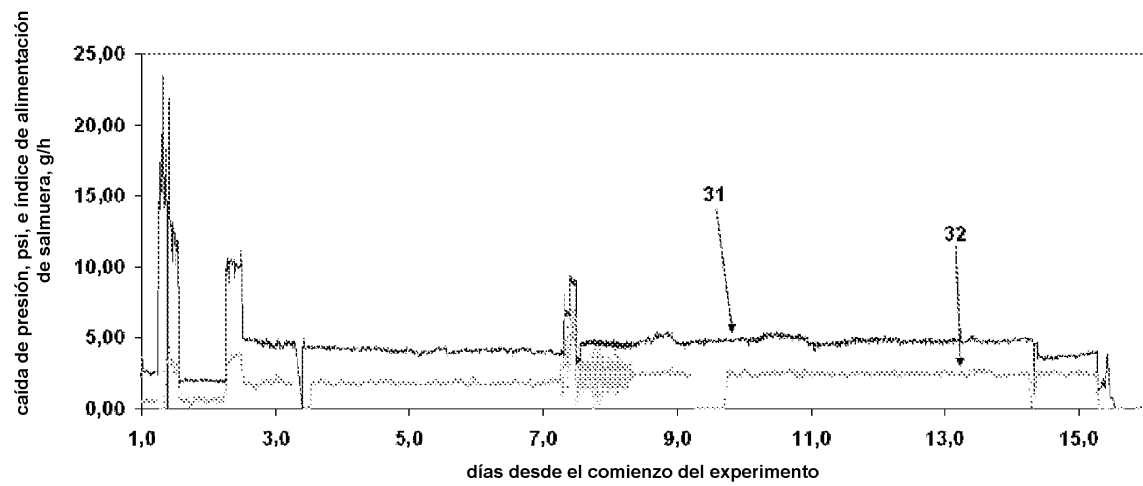


Figura 4

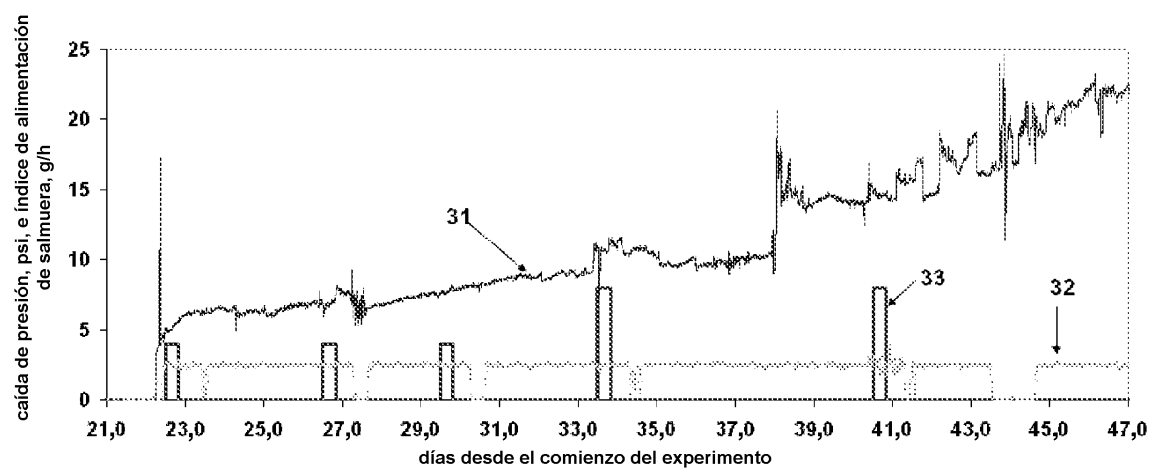


Figura 5

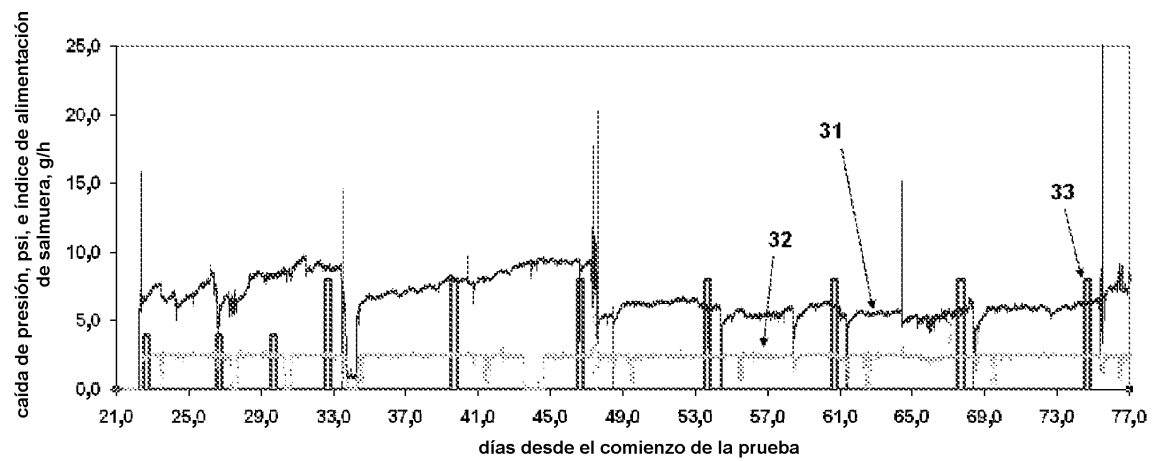


Figura 1

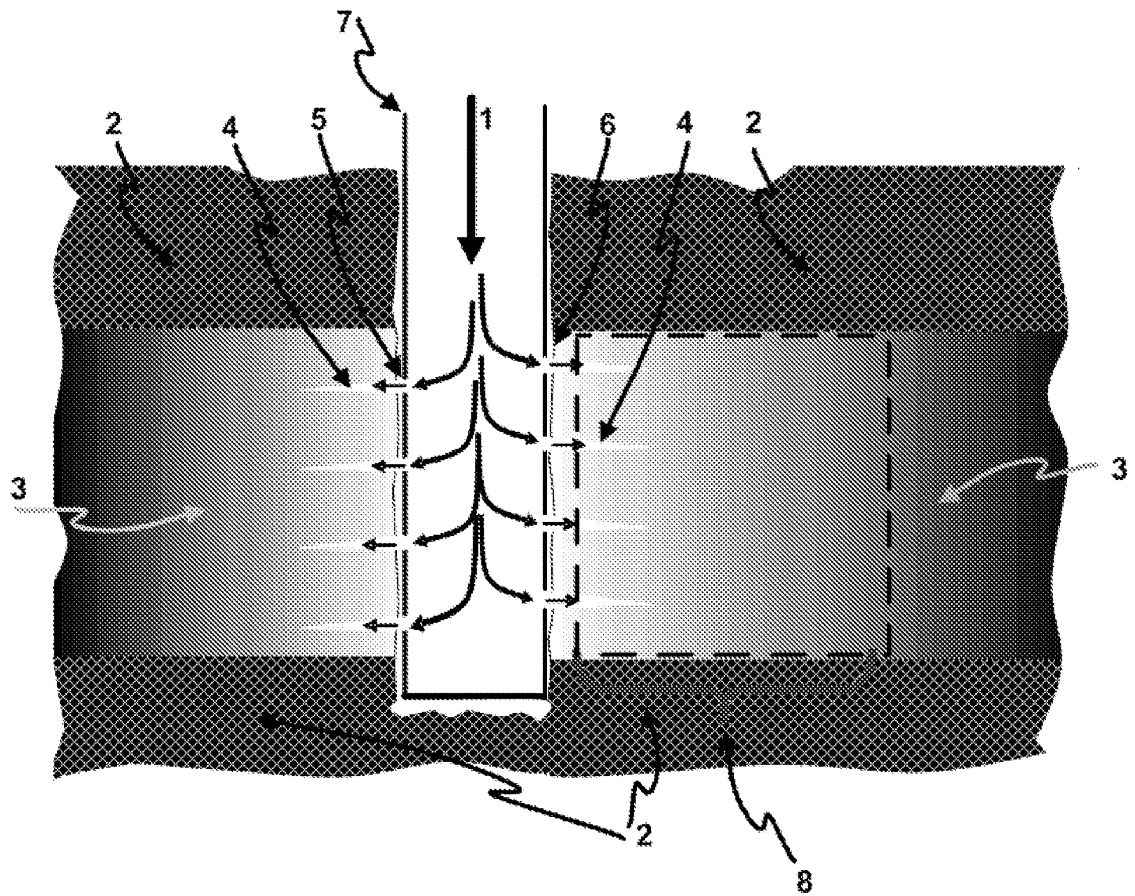


Figura 2

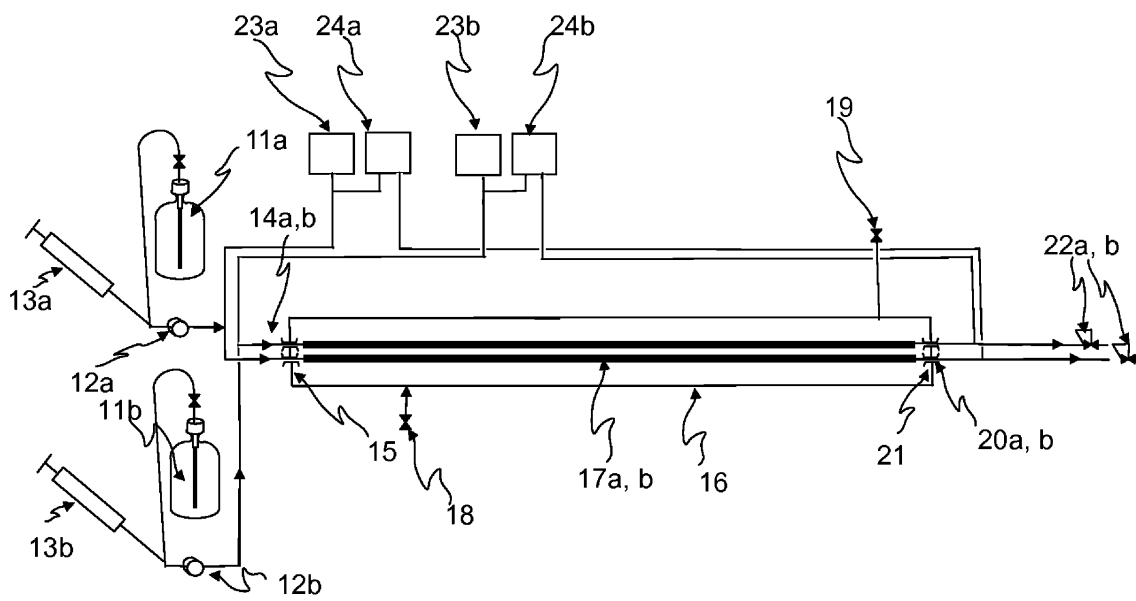


Figura 3

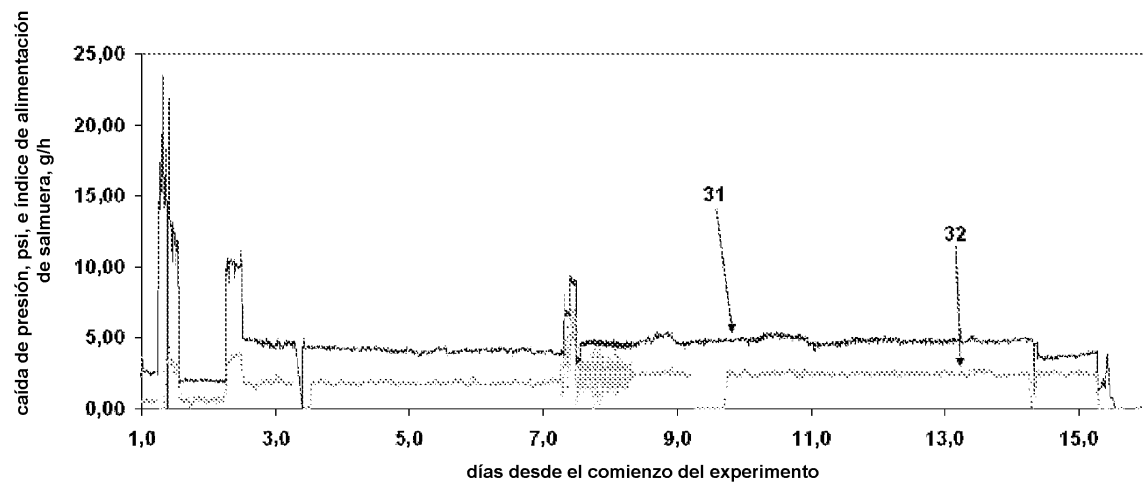


Figura 4

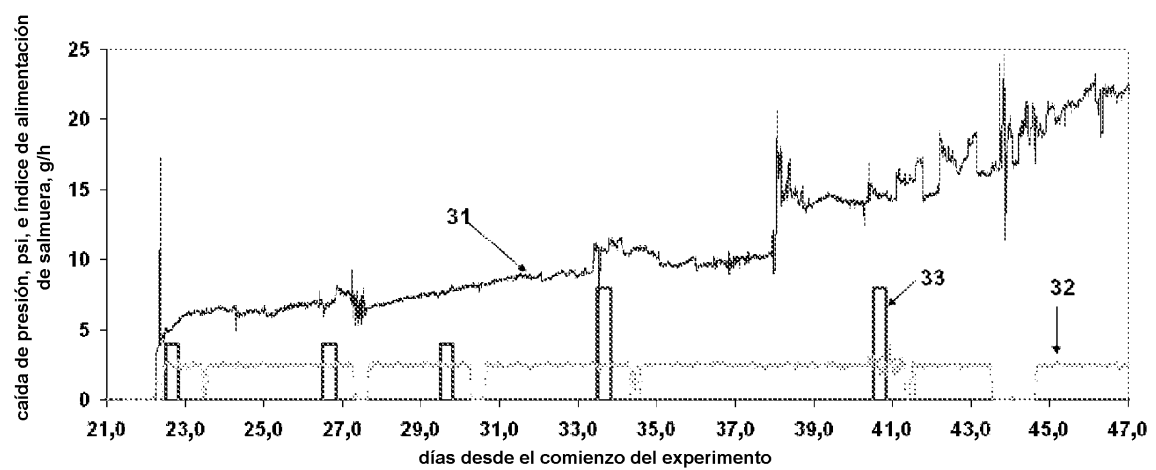
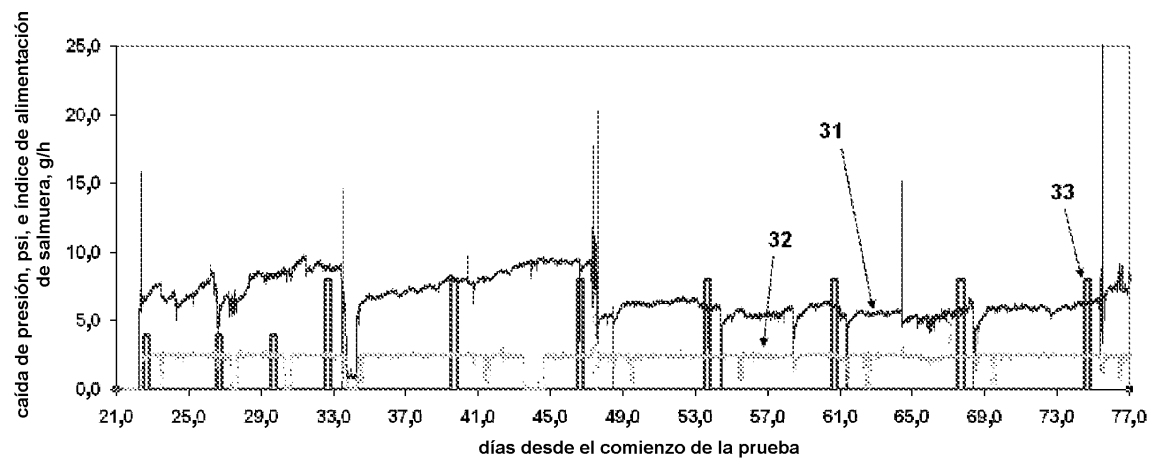


Figura 5



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 Interpreté Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

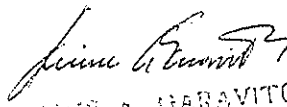
Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

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 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

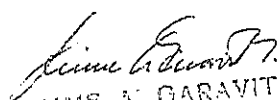
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República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

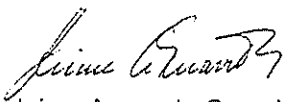

JAIME A. GARAVITO B 2
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
N° 034 de enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

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.

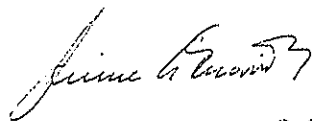


Jaime Armando Garavito Burgos

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 INTERPRETE OFICIAL
DE LENGUAJE INGLÉS AL ESPAÑOL
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-ORDÓÑEZ 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

William D. Macorahay

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-ORDÓÑEZ 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, enseññas, 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.

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:

Patricia Panariello

Patricia Panariello, Notary Public

El Notario Público

