

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO REDUCCION DE SULFURO EN LOS
FLUIDOS DE PRODUCCION DURANTE LA
RECUPERACION DE PETROLEO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE E.I. DU PONT DE NEMOURS.

DOMICILIO WILMINGTON, ESTADOS UNIDOS.

74. APODERADO ALVARO CORREA.

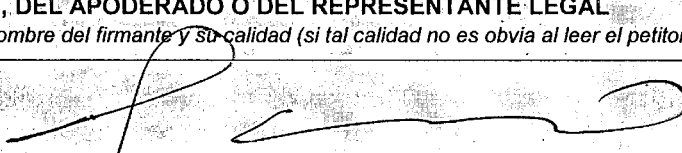
22. BOGOTÁ, D.C., 2 DE ABRIL 2014.



No. 14-070790-00000-0000
Fecha: 2014-04-02 16:40:53
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 10

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2012/044626	Fecha 28/06/2012
Publicación Internacional No.		WO/2013/036316	Fecha 14/03/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)		
REDUCCIÓN DE SULFURO EN LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
E21B 43/28 (2006.01), E21B 43/22 (2006.01)			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL NOMBRE IDENTIFICACIÓN TIPO			
1.	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		1007 Market Street Wilmington, Delaware 19899	No. TELÉFONO 6341500
CIUDAD		Wilmington	CORREO ELECTRÓNICO Alvaro.correa@bakermckenzie.com
DEPARTAMENTO/ESTADO		Delaware	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN Estados Unidos de América
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. ALSOP,		Albert W.	Estados Unidos de América
2. FALLON,		Robert D.	Estados Unidos de América
3. JACKSON,		Scott Christopher	Estados Unidos de América
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Delaware	Wilmington	2 Bradley Drive Wilmington, Delaware 19803
2. Estados Unidos de América	Maryland	Elkton	104 Black Oak Drive Elkton, Maryland 21921
3. Estados Unidos de América	Delaware	Wilmington	700 Kilburn Road Wilmington, Delaware 19803
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
Correa		Alvaro	C.C. 79.143.366 T.P. 20.281
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO 6341500	
Av. 82 No. 10-62 Piso 5			
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO Alvaro.correa@bakermckenzie.com	
Bogotá			

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. Estados Unidos de América		US	13/226,717	07/09/2011
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° 14-0027385 N° 14-0034964	Fecha 12/03/2014 Fecha 01/04/2014	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
				
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: 15		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 1		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 - 0027385

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. 14-070790- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:40:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 10

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

, Marzo 12 de 2014 - 08:21:01

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0034964

Bogotá D.C., Abril 01 de 2014 - 08:28:49

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	14525	07/02/2014		31.000.00
RECIBO DE CA	999999999	14526	07/02/2014		31.000.00
RECIBO DE CA	999999999	14527	07/02/2014		31.000.00
RECIBO DE CA	999999999	32743	09/04/2013		124.000.00
RECIBO DE CA	999999999	127600	10/12/2013		125.000.00
RECIBO DE CA	999999999	127635	10/12/2013		30.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT. RENTISTICO

5 50005-01-01 SOLICITUDES

CONCEPTO

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

Vr.UNDITARIO

Vr.CONCEPTO

31.000.00

155.000.00

\$155.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-070790- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:40:53

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 10

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

Abril 1 de 2014 - 08:28:50

(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. 32) Fecha (33) País 13/226,717 07/09/2011 US	(72) Inventor(es) ALSOP, Albert W.; FALLON, Robert D.; JACKSON, Scott Christopher
	(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 07/04/2014	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 28/06/2012 No. de solicitud PCT/US2012/044626	Fecha: 14/03/2013 N° publicación: WO/2013/036316
(54) Título: REDUCCIÓN DE SULFURO EN LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO	

Resumen:

Se proporcionan métodos para tratar el fluido de producción de un reservorio de petróleo para reducir la cantidad de sulfuro en el fluido de producción. El fluido de producción se trata con iones nitrato y/o nitrito o agente oxidante inorgánico en una solución acuosa que se adiciona al entubado del pozo.

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)

ALSOP, Albert W.; FALLON, Robert D.; JACKSON, Scott Christopher

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**

(32) **Fecha**

(33) **País**

13/226,717

07/09/2011

US

(85) Fecha inicio fase nacional: **07/04/2014**

(87) Publicación internacional

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

Fecha: **14/03/2013**

Fecha de presentación de la solicitud: **28/06/2012**

N° publicación: **WO/2013/036316**

No. de solicitud **PCT/US2012/044626**

(54) Título:

REDUCCIÓN DE SULFURO EN LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

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

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

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es)

ALSOP, Albert W.; FALLON, Robert D.; JACKSON, Scott Christopher

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

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**
13/226,717

(32)

Fecha
07/09/2011

(33) **País**
US

(85) Fecha limite inicio fase nacional: **07/04/2014**

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

Fecha de presentación de la solicitud: **28/06/2012**

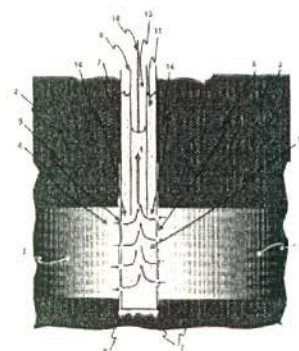
No. de solicitud **PCT/US2012/044626**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **14/03/2013**

No. Publicación: **WO/2013/036316**

Figura 1



(54) Título:

REDUCCIÓN DE SULFURO EN LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

(57) Resumen:

Se proporcionan métodos para tratar el fluido de producción de un reservorio de petróleo para reducir la cantidad de sulfuro en el fluido de producción. El fluido de producción se trata con iones nitrato y/o nitrito o agente oxidante inorgánico en una solución acuosa que se adiciona al entubado del pozo.

ASSIGNMENT

Albert W. ALSOP; Robert D. FALLON; Scott Christopher JACKSON

by means of this document assign to

E. I. du Pont de Nemours and Company

a corporation organized under the laws of

Delaware

domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
United States of America

(hereinafter referred to as the "ASSIGNEE"),
all my (our) rights, title and interest in and to my
(our) invention for a new and useful
improvement entitled and as fully set forth and
described in:

REDUCING SULFIDE IN PRODUCTION
FLUIDS DURING OIL RECOVERY

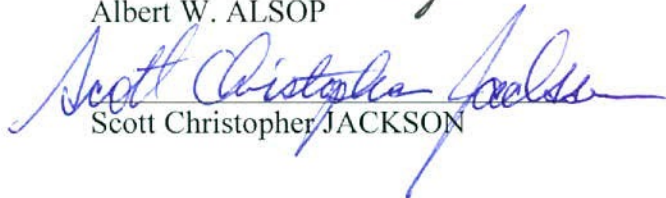
so far as the Republic of Colombia is concerned.

Place: Wilmington, DE, USA

Date: 21 March 2014



Albert W. ALSOP



Scott Christopher JACKSON

CESION

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

por medio de la presente cedo (cedemos) a

E. I. du Pont de Nemours and Company
una corporación organizada bajo las leyes de

Delaware

domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898
Estados Unidos de América

(de ahora en adelante el "CESIONARIO"),
todos mis (nuestros) derechos, título e interés
sobre mi (nuestra) invención tal como describe
en:

REDUCCIÓN DE SULFURO EN LOS
FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE
LA RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

en lo que concierne a la República de Colombia.

Lugar y fecha: WILMINGTON, DE, USA.

21 DE MARZO DE 2014



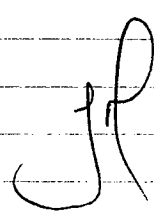
Robert D. FALLON

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		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	14-70790	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
X	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 9
--





No. 14-070790- -00000-0000

Fecha: 2014-04-02 16:40:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 10

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 ☐



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

TITLE

REDUCING SULFIDE IN PRODUCTION FLUIDS DURING OIL RECOVERY

5 This application claims the benefit of United States National Application 13/226,717, filed September 7, 2011, which is incorporated by reference in its entirety.

FIELD OF THE INVENTION

10 This disclosure relates to the field of oil recovery. More specifically, it relates to reducing sulfide in production fluids recovered from oil reservoirs.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 Hydrogen sulfide (H₂S) is commonly found in oil reservoirs due to its production by sulfate-reducing bacteria (SRB), which may be indigenous to an oil reservoir and/or introduced such as during water injection in water flooding secondary oil recovery methods. The metabolism of these SRB converts sulfate that is typically present in
20 injection water to sulfide, which results in souring of a reservoir and the oil produced, thereby reducing the value of the recovered crude oil. In addition sulfide in production water causes corrosion of equipment used to recover oil including storage reservoirs, surface facilities, and pipelines, and it can cause plugging by the formation of iron sulfide, as well as
25 causing health and environmental hazards.

 In oil reservoirs and in production and injection fluids either or both of SRB and nitrate-reducing bacteria (NRB) may be present, either as indigenous populations or through introduction. When both are present, there may be competition for nutrients between SRB and nitrate-reducing
30 bacteria (NRB). The presence of SRB and NRB, the presence and types of nutrients available, as well as the balance of sulfate, nitrate, and nitrite are all factors affecting levels of sulfide in the reservoirs and fluids.

One method used to reduce sulfide has been to add nitrate to injection water that is administered field-wide to an oil reservoir through multiple injection wells (Griroryan et al. (2009) J. Can. Petrol Technol. 48:58-61). Injection of water containing nitrate has been tested in
5 continuous or pulsed applications, and when introduced to a portion of a limited section of a reservoir, using nitrate at 150 ppm to 40,000 ppm (Voordouw et al. (2009) Environ. Sci. Technol. 43:9512-9518). Recently it was shown that light components of oil, like toluene, were degraded when nitrate was introduced into a reservoir via injection wells to prevent sulfide
10 formation, because the presence of nitrate in the reservoir for a long period of time was sufficient to encourage growth of oil degrading nitrate reducers (Agrawal, et al. (2011) Abstract Published in the 3rd International Symposium on Applied Microbiology and Molecular Biology in Oil Systems June 13-15, 2011, Calgary, Alberta, Canada). Biodegradation of
15 light oil components is undesirable because this causes increased oil viscosity and the higher viscosity causes increased resistance to oil flow.

US 5,405,531 discloses removing H₂S and preventing SRB production of H₂S in an aqueous system by introducing nitrite and nitrate and/or molybdate ions in concentrations where denitrifying
20 microorganisms outcompete SRB for available nutrients. Generally less than about 3000 ppm of total nitrate and nitrite ions is added to the aqueous system that is then injected into an oil-bearing formation, more particularly between about 25 and 500 ppm. US 7,833,551 discloses inhibiting sulfide production by SRB by treating SRB with a non-oxidizing
25 biocide and a metabolic inhibitor, which requires lower concentrations of biocide and inhibitor than when each is used alone.

There remains a need for additional effective methods to reduce sulfide in production fluid.

30 SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to methods that lead to reduced sulfide in production fluid obtained from an oil reservoir. Accordingly, the invention provides a method for treating an oil production well comprising:

- a) providing an oil production well in an oil reservoir having a well casing and a production pipe;
- b) adding an aqueous solution comprising at least one inorganic oxidizing agent to the well casing wherein said solution flows down the well casing and contacts production fluid in the well bore below the production pipe ; and
- c) producing the production fluid through the production pipe; wherein the sulfide concentration in the production fluid is reduced as compared to the sulfide concentration in production fluid obtained with omission of step (b).

In one embodiment the inorganic oxidizing agent is nitrate ions, nitrite ions, or a mixture of nitrate and nitrite ions.

In another embodiment the inorganic oxidizing agent is selected from permanganates, persulfates, inorganic peracids, chromates, bromates, iodates, chlorates, perchlorates, chlorites, hypochlorites, inorganic peroxides, and oxides.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a schematic representation of a production well, the subterranean sites adjacent to the production well, and fluids in the well.

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. 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 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.

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

5 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 example, a composition, a mixture, process, method, article, or apparatus that comprises a list of elements is not necessarily limited to only those
10 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
15 present), A is false (or not present) and B is true (or present), and both A 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.

20 Therefore "a" or "an" should be read to include one or at least one, and the 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
25 particular invention but encompasses all possible embodiments as 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
30 and liquid handling procedures used for making concentrates or use 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 mixture. Whether or not modified by the term "about", the claims include equivalents to the quantities. In one embodiment, the term "about" means
5 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 herein interchangeably and refer to a subterranean or sub sea-bed formation from which oil may be recovered. The formation is generally a
10 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, called an "injection well", or
15 from the oil-bearing stratum to the surface, called a "production well".

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
20 an oil reservoir when the oil no longer flows on its own out of the reservoir.

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
25 efficiency of the water, i.e., the water can channel through certain portions 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
30 encourage flow through some portions of the reservoir and not others.

The term "pure culture" means a culture derived from a single cell isolate of a microbial species. The pure cultures specifically referred to

herein include those that are publicly available in a depository, and those identified herein.

The term "electron acceptor" refers to a molecular compound that receives or accepts an electron(s) during cellular respiration.

- 5 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 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.

- 10 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.

- 20 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.

- 25 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 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, sedimentation and centrifugation.

5 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.

10 The term "inoculating an oil well" means injecting one or more microorganisms or microbial populations or a consortium into an oil well or oil reservoir such that microorganisms are delivered to the well or reservoir without loss of viability.

The term "souring" refers to an increase in free sulfide concentration with time, which can be measured by recording the H_2S concentration in the gas phase of a sample.

15 The present invention relates to methods for reducing sulfide in production fluid that include adding a treatment solution that is an aqueous solution containing nitrate ions or nitrite ions or a mixture of nitrate and nitrite ions, where any of these compositions is herein called a "nitrate/nitrite solution", to the well casing of an oil production well. In
20 addition, the present invention relates to methods for reducing sulfide in production fluid that include adding a treatment solution that is an aqueous solution containing another strong inorganic oxidizing agent to the well casing of an oil production well. The treatment solution mixes with production fluid containing oil and water whereby sulfide is removed by
25 oxidation. By adding the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing treatment solution to the well casing of a production well, a greatly reduced volume of the solution is needed to reduce souring as compared to when injecting a solution into an injection well where it flows into an oil reservoir. In addition, removing sulfide occurs rapidly in the
30 production fluid in the well as compared to slow sulfide removal when injecting a solution into an injection well where it flows into an oil reservoir. An additional benefit is limited biodegradation of oil components during the short residence time in the well pipe.

Nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution and treatment

In the present method an aqueous solution containing nitrate ions and/or nitrite ions, or another inorganic oxidizing agent, is added to the well casing of a production well. The total concentration of nitrate and/or nitrite ions, or of other inorganic oxidizing agent, is sufficient to reduce sulfide concentration in production fluid. The ions move, or the other inorganic oxidizing agent moves, by mixing and diffusion into the production fluid of oil and water as shown in one embodiment that is diagrammed in Figure 1.

The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing treatment solution (11) is added into the water production well casing (7) which is inside the well bore (6) drilled through rock layers (2 and 3). A gap exists between the well casing (7) and the face of the rock layer made by the well bore (6). Rock layer (2) represents impermeable rock above and below a permeable rock layer (3) that holds or traps oil. Perforations in the casing (5) allow oil containing production fluid to flow from fractures (4) in the permeable rock (3) into the well casing that extends through the permeable rock that is the oil reservoir (3) near the bottom of the well hole (8). The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution flows down the well casing outside of the production tubing or production pipe (9) and contacts the oil and water production fluid from the oil reservoir (12) below the production pipe in the well bore as both fluids enter the lower part of the well (14). The volume of nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution that is added is sufficient to fill the well casing. With the height of the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution in the well casing higher than the natural level of production fluid in the well bore, the concentrated nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution mixes down into the production fluid towards the bottom of the well forming a production fluid mixture containing nitrate ions, nitrite ions, or a mixture of nitrate and nitrite ions or a production fluid mixture containing the other inorganic oxidizing agent. In production mode the production fluid mixed

with nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution flows up (1) through the production tubing or production pipe (9) inside the well casing (7) through action of the pump rod with check valves (10). The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing treatment solution is thus in contact with the production fluid and removes sulfide from the production fluid as the mixture flows up in the production pipe to the surface and is recovered. Sulfide in the production fluid is removed before it gets to the fluid processing unit on the surface.

Nitrite ions are either supplied in the nitrate/nitrite treatment solution and/or are formed during contact with the production fluid as a product of nitrate ion metabolism by nitrate-reducing bacteria (NRB) in the production fluid. In one embodiment at least a portion of nitrate ions are reduced to nitrite ions by NRB in the production fluid. Sulfide concentration is reduced by direct chemical conversion of sulfide by nitrite (oxidation to sulfur or sulfate). Sulfide concentration is also reduced by promoting growth of sulfide oxidizing nitrate reducing bacteria (SONRB) by nitrate. In addition, production of sulfide is reduced by promoting growth of NRB by nitrate, resulting in reduced growth and therefore activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) which produce sulfide.

In mixing of the nitrate/nitrite solution with oil and water production fluid from the reservoir, nitrate and/or nitrite ions diffuse into the production fluid and are diluted. If no nitrite is provided in the nitrate/nitrite solution, nitrite ions are generated by NRB in the well. In the mixture of oil and water production fluid with nitrate/nitrite solution the concentration of nitrite ions (supplied or formed from nitrate) is sufficient to oxidize the majority of sulfide to remove it from the production fluid. In the mixture the concentration of nitrate ions is sufficient to promote growth of nitrate reducing bacteria (NRB) so that dissolved organic carbon (DOC) nutrients are used by NRB instead of by sulfate-reducing bacteria (SRB) to reduce new production of sulfide.

In one embodiment the nitrite concentration following mixing of the nitrate/nitrite solution with oil and water production fluid from the oil reservoir is at least about 5-fold greater than the concentration of sulfide in

the production fluid in the well. Applicants have found that a ratio of at least about 5:1 of nitrite ions:sulfide ions ($\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$) supports rapid oxidation of the sulfide, as shown herein in Example 2. The concentration of sulfide in the oil and water production fluid of an oil reservoir may be readily measured by one skilled in the art, for example, by using a colorimetric assay based on methylene blue formation (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454–458) or a paper strip assay such as Hydrogen Sulfide Test strips (#481197-1, Industrial Test Systems, Inc., Rock Hill, SC USA),.

Mixing of the nitrate/nitrite solution from the well casing with the oil and water production fluid in the well below the production pipe will dilute the nitrate/nitrite solution. The rate and amount of dilution will depend on factors including the method of adding the solution to the well casing (such as pulse, continuous, or single addition), and the density of the production fluid in the bottom of the well. Typically dilution may be by about 1- fold to about 5-fold or more. The concentration of nitrate and/or nitrite ions in the solution added to the well casing may be adjusted to accommodate any dilution factor. For example, with 5-fold dilution in order to have a final 5:1 ratio of $\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$, a 25-fold higher molar concentration of nitrite than sulfide in the oil and water production fluid is needed in the nitrate/nitrite solution. The nitrite may be supplied in the nitrate/nitrite solution directly, or formed by reduction of nitrate by NRB. Thus for sulfide oxidation, the total molar concentration of nitrate and/or nitrite ions in the nitrate/nitrite solution is 25-fold greater than the molar concentration of sulfide in the production fluid. For example, when treating an oil reservoir with production fluid having a sulfide concentration of about 25 ppm or 0.78 mMoles per liter and based on having a 5-fold excess of nitrite ions and a 5-fold dilution factor, a nitrate/nitrite solution added to the well casing has a total concentration of nitrate and/or nitrite ions of at least about 897 ppm or 19.5 mMoles per liter.

Additional nitrate may be included in the nitrate/nitrite solution to promote growth of NRB so that available carbon source in production fluid is used up by NRB thereby suppressing growth and production of sulfide

by SRB. For example, about 93 ppm nitrate would be used in metabolism of about 50 ppm glucose, as calculated based on the assumption that all glucose carbon is converted to carbon dioxide. Again assuming a 5-fold dilution of the nitrate/nitrite solution in mixing with production fluid in the well below the production pipe, about 465 ppm of nitrate would support growth of NRB to metabolize 50 ppm of available carbon source.

In addition, native or introduced populations of a specialized type of sulfide oxidizing, nitrate reducing organisms (SONRB), which rely on sulfide oxidation to generate energy for growth, rather than oxidation of organic material, such as glucose used in the example above, may be present in the treated zone of the well. Growth and metabolism of SONRB are supported by the nitrate provided in the nitrate/nitrite solution. These bacteria may contribute to reducing the amount of sulfide in production fluid such that the concentration of nitrite needed to oxidize sulfide is reduced. Thus a lower amount of nitrite ions, or nitrate ions that are reduced to nitrite ions by NRB, is needed in the presence of SONRB.

Maximum concentrations of nitrate and/or nitrite ions used would be determined by the desired treatment goal as determined by one skilled in the art controlling well souring. In one embodiment to support both effects of oxidizing sulfide already present and reducing new production of sulfide, the nitrate/nitrite solution has a combined concentration of nitrate and/or nitrite ions of at least about 700 ppm. Typically excess concentration is used. The nitrate and/or nitrite combined concentration may be about 800, 900, 1000 ppm or more, up to a limit where toxic effects of the salts on the desired microbial populations becomes an issue, which is approximately 1500 ppm for nitrite and 3000 ppm for nitrate. In another embodiment, to maximize sulfide oxidation capacity where toxicity to microorganisms is not a concern, nitrite concentrations in excess of 100,000 ppm may be used as limited by concentrations that do not adversely corrode metal parts of the system and/or cause problems in down stream oil processing.

The nitrate/nitrite solution may be made using nitrate ions and/or nitrite ions in any form that are released in solution, such as in any soluble

salt form such as calcium, sodium, potassium, ammonium, and any combination mixtures of salts. Typically sodium salts of nitrate and/or nitrite are used. These salts are dissolved in an aqueous solution from any suitable source such as for example, sea water, brine, production water, water recovered from an underground aquifer, including 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 desired to remove particulate matter including dust, bits of rock or sand and corrosion by-products such as rust from the water prior to use in a treatment solution. Methods to remove such particulate matter include filtration, sedimentation and centrifugation.

An aqueous solution of the present method may contain a different inorganic oxidizing agent, other than nitrate/nitrite. The inorganic oxidizing agent may be any water soluble strong inorganic oxidizing agent, with strong meaning that the inorganic oxidizing agent has reaction standard half-cell potential of greater than -0.478 volts. One of skill in the art will be familiar with, or can readily identify, a strong inorganic oxidizing agent, examples of which include, but are not limited to, permanganates, persulfates, inorganic peracids, chromates, bromates, iodates, chlorates, perchlorates, chlorites, hypochlorites, inorganic peroxides, and certain oxides. Some specific examples include ammonium dichromate, ammonium perchlorate, ammonium permanganate, barium bromate, barium chlorate, barium peroxide, cadmium chlorate, calcium chlorate, calcium chromate, calcium perchlorate, chlorine dioxide, potassium persulfate, and hydrogen peroxide. In one embodiment the inorganic oxidizing agent is chlorine dioxide, hypochlorite, persulfate, or hydrogen peroxide. At least one inorganic oxidizing agent is included in the aqueous solution. Typically oxidizing agents are used separately.

In mixing of the inorganic oxidizing agent-containing solution with oil and water production fluid from the reservoir, the agent diffuses into the production fluid and is diluted. In the mixture of oil and water production fluid with the inorganic oxidizing agent-containing solution, the concentration of the agent is sufficient to oxidize the majority of sulfide to

remove it from the production fluid. Sulfide is directly oxidized by the agent by direct chemical conversion of sulfide to sulfur or sulfate.

In one embodiment the inorganic oxidizing agent concentration following mixing of the inorganic oxidizing agent-containing solution with
5 oil and water production fluid from the oil reservoir is at least about 1.5 to 6 times greater than the concentration of sulfide in the production fluid in the well. The agent concentration may be at least about 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, or 6 times greater than the concentration of sulfide in the production fluid in the well. The exact agent concentration needed to
10 oxidize the majority of the sulfide may be readily determined for a specific agent by one skilled in the art, as shown in examples herein for chlorine dioxide, potassium persulfate, and hydrogen peroxide. It is found herein that ratios of 1.71:1, 5.3:1, and 3.76:1 are effective in causing rapid and complete or almost complete oxidation of sulfide by these agents,
15 respectively. The concentration of sulfide in the oil and water production fluid of an oil reservoir may be readily measured by one skilled in the art, for example, by using a colorimetric assay based on methylene blue formation (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454–458) or a paper strip assay such as Hydrogen Sulfide Test strips (#481197-1, Industrial Test
20 Systems, Inc., Rock Hill, SC).

Mixing of the inorganic oxidizing agent-containing solution from the well casing with the oil and water production fluid in the well below the production pipe will dilute the agent solution. The rate and amount of dilution will depend on factors including the method of adding the solution
25 to the well casing (such as pulse, continuous, or single addition), and the density of the production fluid in the bottom of the well. Typically, dilution may be by about 1- fold to about 5-fold or more. The concentration of inorganic oxidizing agent in the solution added to the well casing may be adjusted to accommodate any dilution factor. For example, with 5-fold
30 dilution in order to have a final 1.5:1 ratio of chlorine dioxide to sulfide ($\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$), a 7.55-fold higher molar concentration of agent than sulfide in the oil and water production fluid is needed in the agent-containing solution. Thus for sulfide oxidation, the total molar concentration of the

chlorine dioxide in the chlorine dioxide containing solution added is 7.5-fold greater than the molar concentration of sulfide in the production fluid. For example, when treating an oil production well containing production fluid having a sulfide concentration of about 25 ppm or 0.78 mMoles per liter and based on having a 1.5-fold excess of chlorine dioxide and a 5-fold dilution factor, a chlorine dioxide-containing solution added to the well casing has a total concentration of chlorine dioxide of at least about 394.29 ppm [$7.5 \times 0.78 = 5.85$ mMoles ClO_2 ; 5.85×67.4 (Mwt of ClO_2) = 394.29 ppm] or 5.85 mMoles per liter.

The inorganic oxidizing agent-containing solution may be made using any of the agents, as exemplified above, in a form that is soluble in water. The agent is dissolved in an aqueous solution from any suitable source such as for example, sea water, brine, production water, water recovered from an underground aquifer, including 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 desired to remove particulate matter including dust, bits of rock or sand and corrosion by-products such as rust from the water prior to use in a treatment solution. Methods to remove such particulate matter include filtration, sedimentation and centrifugation. The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution is first added to the well casing prior to producing from the well. Typically the first addition is just prior to producing from the well. Addition of the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution to the well casing of a production well may be by any method typically used to add fluids to the well casing such as by pumping. The nitrite/nitrate or other inorganic oxidizing agent-containing solution may be added to the well casing only once, or intermittently by periodic filling of the well casing before and during production from the well (pulsed). Alternatively the nitrite/nitrate or other inorganic oxidizing agent-containing solution may be added to the well casing continuously by continuous introduction of the solution into the well casing at the top of the production well casing at the surface, before and during production from the well.

In one embodiment there is a separate delivery tubing or pipe within the well casing that is outside of the production tubing or production pipe. This delivery tubing extends from the surface to the lower part of the well to deliver the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution to the point where it mixes with the production fluid below the production pipe. Though this system for addition requires a separate tubing, it allows more specific control of the concentration of nitrate and/or nitrite ions, and of another inorganic oxidizing agent, delivered to the production fluid.

10 The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution may be added alone, or as a mixture with one or more other fluids added to the well casing. When mixed with other fluids, the final nitrite and nitrate ion concentrations, or other inorganic oxidizing agent concentration, in the mixture are those described above. For example, nitrite and nitrate ions or other inorganic oxidizing agent may be added to power water used to drive a jet type production well pump. A more concentrated nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution may be prepared and diluted into another fluid to be added to the well casing.

20 The nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution may be added to the casing of a production well that is a single well oil recovery system or a production well in a multiple well oil recovery system. In a single well oil recovery system the production well is alternately the production well and the injection well. This type of well is typically used in a "Huff and Puff" process. For this type of well and process, the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution is typically added to the well casing after a well treatment is injected or introduced to the well when the well is returned to production. In a multiple well system, the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution is typically added to the production well casing prior to and/or during the period when production fluids are being recovered.

Combination of nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution and MEOR treatments

The present method may be used in oil reservoirs where microbially enhanced oil recovery (MEOR) methods (Brown, L. R., Vadie, A. A., Stephen, O. J. SPE 59306, SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma, April 3-5, 2000) are practiced. MEOR methods are used to improve oil recovery by the actions of microorganisms in an oil reservoir, which may include releasing oil from substrates and/or plugging highly permeable zones by formation of plugging biofilms. MEOR methods include injecting oil reservoirs with nutrient solutions that support microbial growth, and also may include inoculation of oil reservoirs with one or more microorganisms as disclosed for example in US 7,776,795, US 7,708,065, and commonly owned and co-pending US Pat. Appl. Pub. #20090263887, which are each incorporated herein by reference. Thus when using MEOR the production fluid may contain relatively higher levels of one or more carbon substrates to support growth of indigenous microorganisms. Carbon substrates may be in excess in the oil reservoir, and in the oil and water mixture that enters the well becoming production fluid. When microorganisms are introduced in MEOR, there may be higher levels of microorganisms, and/or different populations of microorganisms, than without MEOR.

When higher levels of carbon substrates are present in production fluid, and SRB are present, higher levels of sulfide may be present in production fluid than encountered when not injecting a nutrient solution in a MEOR process. It is thus of particular importance to remove sulfide and reduce growth and production of sulfide by SRB that thrive on the injected nutrients when a MEOR process is used in an oil reservoir. When using a MEOR treatment, the nitrate/nitrite or other inorganic oxidizing agent-containing solution is first added to the well casing of a production well after the MEOR treatment to the production well or to an injection well in the same oil reservoir and connected to the production well, but prior to producing from the well.

Depending on the sulfide concentration in the production fluid, it may be advised to use higher concentrations of nitrate and/or nitrite ions in a nitrate/nitrite solution or other inorganic oxidizing agent in solution in conjunction with a MEOR process. The concentration needed may be determined by one skilled in the art by analysis of the concentration of sulfide in production fluids, and following ratios described above.

EXAMPLES

The present invention is further defined in the following Examples. It should be understood that these Examples, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only. From the above discussion and these Examples, one skilled in the art may ascertain the essential characteristics of this invention, and without 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

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, "pmol" means picomol(s), "°C" means degrees Centigrade, "°F" means degrees Fahrenheit, "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, "g" means gram, "mg/L" means milligram per liter, "

Sulfide Analysis

Sulfide analysis was done using the methylene blue colorimetric assay with optical density read at 670 nm as described in (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454–458) .

Example 1

NO₂⁻ reactivity with sulfide

A sodium nitrite solution was used to oxidize a sodium sulfide solution at room temperature in a closed system in order to look at the kinetics of the reaction and to prevent the volatilization of sulfide. Based on a balanced redox reaction, 1 mole of nitrite should be able to oxidize at least 0.5 mole of hydrogen sulfide. The nitrite and sulfide solutions used in the experiment were made up in artificial brine, which mimics the moderately high salinity of many oil reservoirs. The brine had the following composition: CaCl₂·2H₂O, 6.75 g, NaCl, 26.1 g, Na₂SO₄, 0.015 g, MgCl₂·6H₂O g, 4.45, KCl, 0.7 g plus enough water to make a total of 500 ml of brine solution. The sulfide solution in brine was approximately 15 ppm S²⁻. The nitrite solutions were approximately 50 ppm and 725 ppm NO₂⁻. Two different treatments were run. In treatment 1 (Table 1) the nitrite:sulfide molar ratio was 29:1, which resulted in reaction conditions where nitrite was approximately 14.5 (i.e. 29/2) fold in excess of the nominal concentration needed to oxidize all sulfide in the reaction vessel. In treatment 2 (Table 1) the nitrite/sulfide molar ratio was 2.1:1, which resulted in reaction conditions where nitrite was approximately 1.05 (i.e. 2.1/2) fold in excess of the nominal concentration needed to oxidize all sulfide in the the 26 ml crimp-cap-sealed glass reaction vessel. The sulfide remaining was assayed as described in General Methods at 10 min and 120 min of reaction time and the results are given in Table 1.

Although both treatments had enough nitrite to oxidize all of the sulfide present based on the redox balanced equation, only treatment 1 showed complete removal of sulfide at the 10 minute and 2 hour observation time points (Table 1). These data show that in order to have the oxidation reaction occur rapidly the nitrite:sulfide ratio should be in excess of 2.1:1.

Table 1: Changes in sulfide concentrations with time following the addition of nitrite.

Treat-ment	NO ₂ ⁻ :S ²⁻ molar ratio in reactor	Reaction Time, min	ppm S ²⁻ added to reactor	Observed ppm S ²⁻ following NO ₂ ⁻ addition	Expected ppm S ²⁻ after NO ₂ ⁻ addition
1	29	10	19	0	0
		120	19	0	0
2	2.1	10	19	15	0
		120	19	15	0

5

Example 2

NO₂⁻ reactivity with sulfide: Titration of molar ratios needed for a rapid reaction

A range of nitrite:sulfide ratios were tested to determine the molar ratio needed to cause a rapid oxidation of sulfide. The nitrite and sulfide solutions used in the experiments were made up in artificial brine as described in Example 1. Experiments were performed as described in Example 1 using eight different treatments. The nitrite/sulfide molar ratios used were 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, and 35. Results given in Table 2 showed that the reaction rate remained slow at a ratio of 2, as seen in the previous Example, but at a ratio of 5:1 or higher the reaction occurred rapidly with sulfide becoming undetectable in 10 minutes or less. The ability to rapidly remove sulfide at lower nitrite:sulfide ratios makes the process more economical

25

Table 2: Changes in sulfide concentrations with time following the addition of nitrite at $\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$ ratios from 2:1 to 35:1.

$\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$ molar ratio in reactor	Reaction Time, min	ppm S^{2-} added to reactor	Observed ppm S^{2-} following NO_2^- addition
2:1	10	26	8.9
	120	26	3.8
5:1	10	26	0
	120	26	0
10:1	10	26	0
	120	26	0
15:1	10	26	0
	120	26	0
20:1	10	26	0
	120	26	0
25:1	10	26	0
	120	26	0
30:1	10	26	0
	120	26	0
35:1	10	26	0
	120	26	0

5

Example 3 (prophetic)

Production well treatment using continuous addition of nitrate/nitrite solution in well casing to mitigate sulfide present in production fluid of soured wells

10

In this example, a producer well is continuously treated to mitigate sulfide present in the production water using a nitrate/nitrite mixture. Sulfide in the production fluids often results from well souring, following the start of water injection for secondary oil recovery. Rather than treating the injected water and all reaches of the subterranean oil reservoir, as is the normal practice to mitigate souring by sulfide formation, a process is used that treats the smaller produced water volume, making it more economical, while still sweetening the produced fluids by removing sulfide.

15

A nitrate/nitrite solution is produced by dissolving any

20

inexpensive nitrate and nitrite salts, such as NaNO_2 or NaNO_3 , in water. This solution is continuously pumped into the well casing of a production well. The production fluid flow entrains the casing solution of nitrate/nitrite into the production fluid moving up the well pipe or, in the case of a jet pump, the nitrate/nitrite solution is incorporated into the power water, which joins the produced fluid flow after passing through the jet pump drive. The nitrate/nitrite mixture contains nitrite (NO_2^-) at a molar ratio of approximately 25:1 with respect to the molar concentration of sulfide (S^{2-}) in the produced water and contains nitrate at a concentration of about 7.5 mMoles NO_3^-/L per 50 ppm of dissolved organic carbon (DOC) in the production water. This fluid is pumped down the casing at a rate such that the nitrate/nitrite solution is entrained into the production fluids at a ratio of at most 5 parts production fluids per 1 part nitrate/nitrite solution.

Two production wells in a soured field are found to contain approximately 25 ppm S^{2-} and 50 ppm DOC.. A solution containing 900 ppm NO_2^- + 465 ppm NO_3^- is pumped into the well casing to treat one of the wells as described above. After a week, S^{2-} concentration is observed to have dropped to 5 ppm, and a week later sulfide is found to be undetectable in the treated well. The neighboring, untreated production well, producing oil from the same soured reservoir, is observed to still contain approximately 25 ppm S^{2-} in its produced water after the same two week period.

Example 4 (prophetic)

Nitrate/nitrite treatment combined with a MEOR process that utilizes organic nutrients

In this example, a producer well is treated for microbial enhanced oil recovery using an organic nutrient. A solution of 100 ppm yeast extract plus 4000 ppm of disodium malate is fed batch wise to an oil reservoir through a production well. This is accomplished by pumping this nutrient solution down the casing of the well and into the oil reservoir. The intent

of this treatment is to improve oil recovery from this single well. After pumping these nutrients into the reservoir, the oil well is shut in for a period of 2 weeks while the microbial population in the well consumes the malate carbon substrate. Analysis of water in the reservoir and of the injection water pumped into the reservoir before and after the nutrient treatment show that there are sulfate reducing bacteria present and that there is 100 ppm sulfate in these waters. It is therefore anticipated that some sulfide will be produced from the sulfate reducing bacteria metabolizing the malate or metabolic byproducts of the malate. After the 14 day shut in and just before the well is put back onto production, a solution of 1 wt% nitrate and 6.5 wt% nitrite is pumped into the well casing. The volume of this solution is enough to fill the well casing. The well is then put back on production. The nitrate/nitrite solution in the well casing becomes mixed with the production fluids and analysis of the well effluent shows no signs of sulfide in the produced water.

In contrast, an identical nearby production well producing oil from the same reservoir is treated in the exact same fashion without the nitrate/nitrite post treatment. It is observed that there is 50 ppm of sulfide present in the water produced by this well when this well was put back on production. Both wells show a substantial increase in oil production amounting to an extra 30% increase in production rate for a period of a month after the MEOR treatment.

Example 5

Chlorine dioxide removal of sulfide: Titration of molar ratios needed for a rapid reaction

A range of chlorine dioxide:sulfide ratios was tested to determine the molar ratio needed to cause a rapid oxidation and removal of sulfide. The chlorine dioxide and sulfide solutions used in the experiments were made up in artificial brine as described in Example 1. Experiments were performed as described in Example 1 using five different treatments and testing for sulfide remaining after 10 min of reaction time. The chlorine dioxide:sulfide molar

ratios (ClO_2 , $\text{M}:\text{S}^{2-}$, M) used were approximately 0.11:1, 0.29:1, 0.57:1, 1.7:1, and 3.42:1. Results given in Table 3 showed that sulfide at 100 mg/L concentration was rapidly and completely removed with the $\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$ molar ratio of approximately 1.71:1. At this ratio of reactants and above the sulfide concentration dropped from 100 ppm to undetectable in 10 minutes or less.

Table 3 Changes in sulfide concentrations after a 10 minute reaction time following the addition of chlorine dioxide at various molar ratios.

$\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$ molar ratio in reactor	Reaction Time, min	mg/L S^{2-} added to reactor	Observed mg/L S^{2-} following ClO_2 addition
0.11:1	10	100	79.6
0.29:1	10	100	56.4
0.57:1	10	100	21.4
1.71:1	10	100	0.0
3.42:1	10	100	0.0

Example 6

Persulfate removal of sulfide: Titration of molar ratios needed for a rapid reaction

Using a solution of potassium persulfate, a range of persulfate:sulfide ratios was tested to determine the molar ratio needed to cause a rapid oxidation and removal of sulfide. The potassium persulfate and sulfide solutions used in the experiments were made up in artificial brine as described in Example 1. Experiments were performed as described in Example 1 using seven different treatments with replication and testing for sulfide remaining after 10 min of reaction time. The persulfate:sulfide ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}:\text{S}^{2-}$) molar ratios used were 0.1:1, 0.2:1, 0.3:1, 0.7:1, 1.3:1, 2.7:1, and 5.3:1. Results given in Table 4 showed that at the highest ratio of oxidant (persulfate) to sulfide that was tested, 5.3:1, the 100 mg/L sulfide concentration was greatly reduced, but not reduced to an undetectable concentration. This shows that a molar

ratio exceeding 5.3 is needed to rapidly and completely remove sulfide present at a concentration of 100 mg/L.

- Table 4 Changes in sulfide concentrations after a 10 minute
 5 reaction time following the addition of a persulfate solution at various molar ratios.

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}:\text{S}^{2-}$ molar ratio in reactor	Reaction Time, min	mg/L S^{2-} added to reactor	Observed mg/L S^{2-} following $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ addition
0.1:1	10	100	101.9
0.1:1	10	100	97.4
0.2:1	10	100	96.7
0.2:1	10	100	94.5
0.3:1	10	100	76.7
0.3:1	10	100	78.0
0.7:1	10	100	24.5
0.7:1	10	100	25.8
0.7:1	10	100	40.3
0.7:1	10	100	40.2
1.3:1	10	100	14.8
1.3:1	10	100	15.4
1.3:1	10	100	19.8
1.3:1	10	100	20.6
2.7:1	10	100	9.2
2.7:1	10	100	8.6
5.3:1	10	100	3.7
5.3:1	10	100	3.0

10

Example 7

Hydrogen peroxide removal of sulfide: Titration of molar ratios needed for a rapid reaction

- A range of hydrogen peroxide:sulfide ratios was tested to determine the molar ratio needed to cause a rapid oxidation and
 15 removal of sulfide. The hydrogen peroxide and sulfide solutions used in the experiments were made up in artificial brine as described in Example 1. Experiments were performed as described

- in Example 1 using five different treatments and testing for sulfide remaining after 10 min of reaction time. The hydrogen peroxide:sulfide ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$) molar ratios used were approximately 0.19:1, 0.47:1, 0.94:1, 1.88:1, and 3.76:1. Results given in Table 5
- 5 showed that sulfide at 100 mg/L concentration was rapidly and completely removed with the $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$ molar ratio of approximately 3.76:1. At this ratio of reactants the sulfide concentration dropped from 100 ppm to undetectable in 10 minutes or less.
- 10 Table 5 Changes in sulfide concentrations after a 10 minute reaction time following the addition of hydrogen peroxide at various molar ratios.

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$ molar ratio in reactor	Reaction Time, min	mg/L S^{2-} added to reactor	Observed mg/L S^{2-} following H_2O_2 addition
0.19:1	10	100	72.2
0.47:1	10	100	42.8
0.94:1	10	100	23.4
1.88:1	10	100	2.5
3.76:1	10	100	0.0

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method for treating production fluid in an oil production well comprising:

5 a) providing an oil production well in an oil reservoir having a well casing and a production pipe;

 b) adding an aqueous solution comprising at least one inorganic oxidizing agent to the well casing wherein said solution flows down the well casing and contacts production fluid in the well bore below the

10 production pipe; and

 c) producing the production fluid through the production pipe;

 wherein the sulfide concentration in the production fluid is reduced as compared to the sulfide concentration in production fluid obtained with omission of step (b).

15

2. The method of claim 1 wherein the inorganic oxidizing agent has a reaction standard half-cell potential that is greater than -0.478 volts.

3. The method of claim 2 wherein the inorganic oxidizing agent is selected from the group consisting of permanganates, persulfates, inorganic peracids, chromates, bromates, iodates, chlorates, perchlorates, chlorites, hypochlorites, inorganic peroxides, and oxides

20

4. The method of claim 3 wherein the inorganic oxidizing agent is selected from the group consisting of chlorine dioxide, hypochlorite, persulfate, and hydrogen peroxide.

25

5. The method of claim 1 wherein the inorganic oxidizing agent comprises nitrate ions, nitrite ions, or a mixture of nitrate and nitrite ions.

30

6. The method of claim 5 wherein the total molar concentration of nitrate ions, nitrite ions, or the mixture of nitrate and nitrite ions is at least about five-fold higher than the molar concentration of sulfide in production fluid of

the production well measured prior to addition of the aqueous solution of (b).

7. The method of claim 5 wherein at least a portion of nitrate ions are reduced to nitrite ions in the production fluid mixture by nitrate reducing bacteria.

8. The method of claim 1 wherein the oil production well of (a) is a single well oil recovery system or in a multiple well oil recovery system.

10

9. The method of claim 1 wherein prior to step (b) the oil reservoir is injected with a nutrient solution and optionally with at least one microorganism.

15 10. The method of claim 1 wherein the aqueous solution of (b) is combined with power water added to the well casing.

11. The method of claim 1 wherein adding the aqueous solution to the well casing in (b) is intermittent or continuous, starting prior to producing from the well.

20

12. The method of claim 1 wherein the oil production well has a delivery tubing in side the well casing and outside of the production pipe, and the aqueous solution of (b) is added to the delivery tubing.

25

13. The method of claim 5 wherein the aqueous solution comprises nitrite ions.

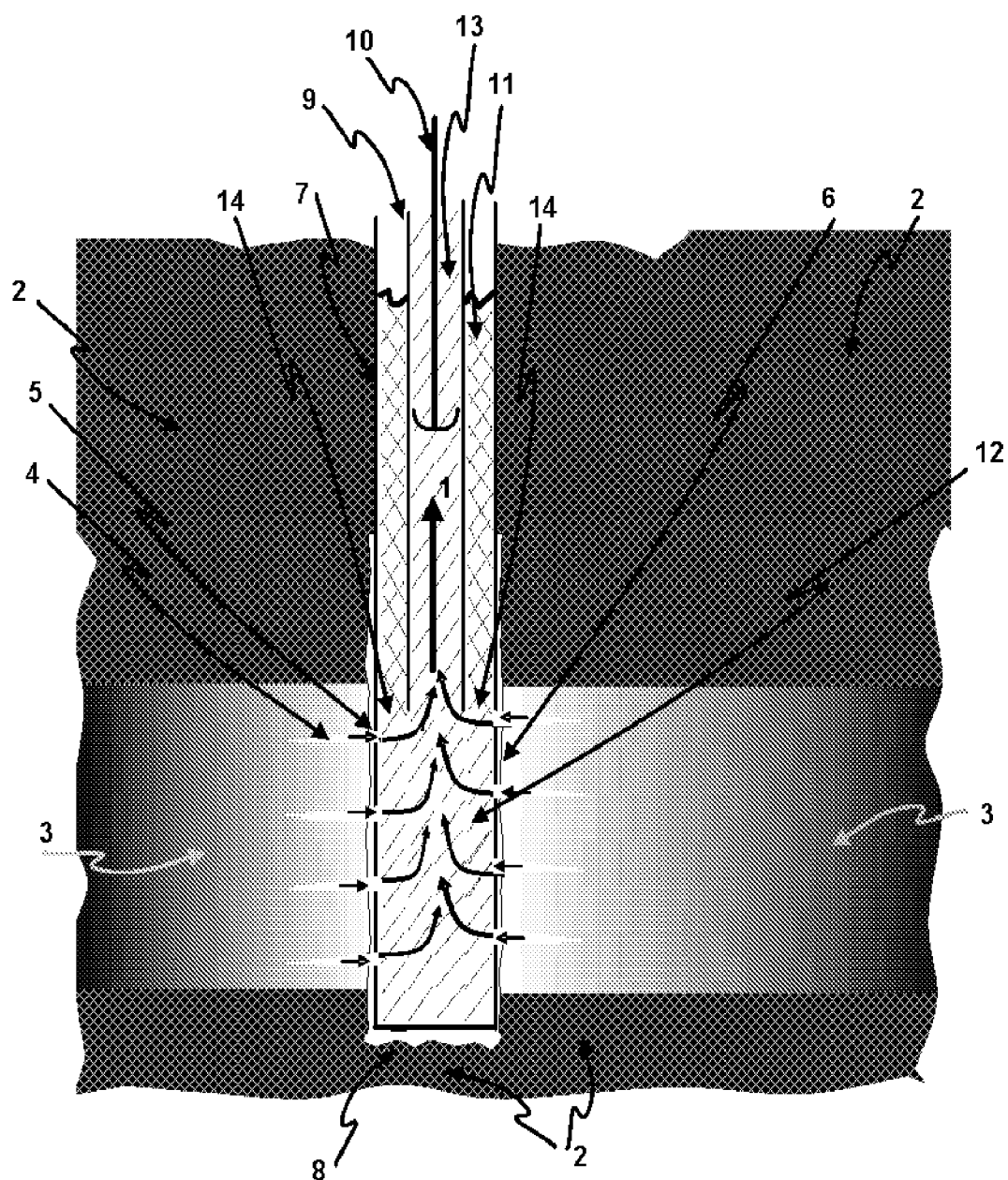
14. The method of claim 13 wherein the aqueous solution comprises nitrite ions and omits nitrate ions.

30

15. The method of claim 2 wherein the total molar concentration of the inorganic oxidizing agent is at least about 1.5-fold higher than the molar

concentration of sulfide in production fluid of the production well measured prior to addition of the aqueous solution of (b).

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/044626**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****E21B 43/28(2006.01)i, E21B 43/22(2006.01)i***

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)

E21B 43/28; C10G 67/14; E21B 43/22; C10G 67/12; C10G 27/00; C12N 1/20

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

Korean utility models and applications for utility models

Japanese utility models and applications for utility models

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

eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: oil recovery, reducing sulfide, inorganic oxidizing agent, nitrate and nitrite.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 04507212A A (DRIA; DENNIS E. et al.) 26 March 1985 See abstract and claim 6.	1-15
Y	US 2004-0007501 A1 (EDWARD L. SUGHRUE et al.) 15 January 2004 See abstract and claims 1, 2.	1-15
Y A	US 04905761A A (BRYANT; REBECCA S.) 06 March 1990 See abstract and claim 1.	9 1-8, 10-15
A	US 05789236A A (JENNEMAN; GARY E.) 04 August 1998 See abstract and claim 1.	1-15
A	US 2005-0040078 A1 (HERMAN, A. ZINNEN et al.) 24 February 2005 See abstract and claim 1.	1-15

☐ 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 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

08 JANUARY 2013 (08.01.2013)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2013 (10.01.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

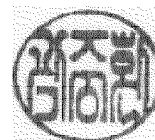
Korean Intellectual Property Office
189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan
City, 302-701, Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Kwak Joong Hwan

Telephone No. 82-42-481-8279



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/044626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 04507212A A	26.03.1985	None	
US 2004-0007501 A1	15.01.2004	AR 040347A1 AU 2003-253764 A1 WO 2004-005435 A1	30.03.2005 23.01.2004 15.01.2004
US 04905761A A	06.03.1990	None	
US 05789236A A	04.08.1998	GB 2303127 A US 05686293A A	12.02.1997 11.11.1997
US 2005-0040078 A1	24.02.2005	CA 2535349 A1 CN 1852966 A RU 2006108543 A WO 2005-019386 A1	03.03.2005 25.10.2006 10.08.2006 03.03.2005

REDUCCION DE SULFURO EN LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN DURANTE LA RECUPERACION DE PETROLEO

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud
5 nacional de los Estados Unidos núm. 13/226.717, presentada
el 7 de septiembre de 2011, la cual se incorpora como
referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

10 Esta descripción se refiere al campo de recuperación de
petróleo. Más específicamente, se refiere a la reducción de
sulfuro en los fluidos de producción recuperados de los
reservorios de petróleo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El sulfuro de hidrógeno (H_2S) se encuentra, comúnmente,
en reservorios de petróleo debido a su producción por
bacterias reductoras de sulfato (SRB, por sus siglas en
inglés), que pueden ser autóctonas en un reservorio de
20 petróleo y/o introducirse tal como durante la inyección de
agua en métodos secundarios de recuperación de petróleo de
inundación de agua. El metabolismo de estas SRB convierte el
sulfato que está, típicamente, presente en la inyección de
agua a sulfuro, lo cual resulta en la acidificación de un
25 reservorio y el petróleo producido y, de esa forma, reduce el

valor del petróleo crudo recuperado. Adicionalmente, el sulfuro en el agua de producción causa la corrosión del equipo usado para recuperar el petróleo que incluye reservorios de almacenamiento, instalaciones de superficie y tuberías, y
5 puede causar taponamiento por la formación de sulfuro de hierro, así como causar riesgos de salud y ambientales.

En los reservorios de petróleo y en los fluidos de producción e inyección, una o ambas, las SRB y las bacterias reductoras de nitrato (NRB, por sus siglas en inglés) pueden
10 estar presentes, como poblaciones autóctonas o mediante introducción. Cuando ambas están presentes, puede existir competencia por los nutrientes entre las SRB y las bacterias reductoras de nitrato (NRB). La presencia de SRB y NRB, la presencia y tipos de nutrientes disponibles, así como el
15 equilibrio de sulfato, nitrato y nitrito, son factores que afectan los niveles de sulfuro en los reservorios y fluidos.

Un método usado para reducir sulfuro ha sido añadir nitrato al agua de inyección que se administra en todo el campo a un reservorio de petróleo a través de pozos de
20 inyección múltiple (Griroryan et al. (2009) J. Can. Petrol Technol. 48:58-61). La inyección de agua que contiene nitrato se ha probado en aplicaciones continuas o impulsadas, y cuando se introduce a una porción de una sección limitada de un reservorio, mediante el uso de nitrato a 150 ppm a 40.000 ppm
25 (Voordouw et al. (2009) Environ. Sci. Technol. 43:9512-9518).

Se mostró, recientemente, que los componentes ligeros del petróleo, como el tolueno, se degradaron cuando el nitrato se añadió en un reservorio mediante pozos de inyección para prevenir la formación de sulfuro, porque la presencia de nitrato en el reservorio por un periodo largo de tiempo fue suficiente para fomentar el crecimiento de reductores de nitrato que degradan petróleo (Agrawal, et al. (2011) Resumen publicado en el 3.º Seminario internacional en Applied Microbiology and Molecular Biology in Oil Systems del 13 al 15 de junio de 2011, Calgary, Alberta, Canada). La biodegradación de los componentes ligeros de petróleo no es deseable porque causa el aumento de la viscosidad de petróleo y la viscosidad mayor causa una mayor resistencia al flujo de petróleo.

La patente de los Estados Unidos núm. 5.405.531 describe la eliminación de H_2S y la prevención de la producción de SRB de H_2S en un sistema acuoso al introducir iones nitrito y nitrato y/o molibdato en concentraciones donde los microorganismos desnitrificantes compiten con la SRB por los nutrientes disponibles. Generalmente, menos de aproximadamente 3000 ppm de los iones nitrato y nitrito totales se añaden al sistema acuoso que se inyecta después en una formación que contiene petróleo, más particularmente, entre aproximadamente 25 y 500 ppm. La patente de los Estados Unidos núm. 7.833.551 describe la inhibición de la producción de sulfuro por SRB al tratar las SRB con un biocida no oxidante y un inhibidor

metabólico, lo cual requiere concentraciones inferiores de biocida e inhibidor que cuando cada uno se usa solo.

Persiste la necesidad de métodos efectivos adicionales para reducir el sulfuro en el fluido de producción.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a métodos que resultan en la disminución de sulfuro en el fluido de producción obtenido de un reservorio de petróleo. En consecuencia, la presente
10 invención proporciona un método para tratar un reservorio de producción de petróleo; el método comprende:

- a) proporcionar un pozo de producción de petróleo en un reservorio de petróleo que tiene un entubado del pozo y una tubería de producción;
- 15 b) añadir una solución acuosa que comprende al menos un agente oxidante inorgánico al entubado del pozo, en donde dicha solución se desliza en el entubado del pozo y está en contacto con el fluido de producción en el orificio de pozo por debajo de la tubería de producción; y
- 20 c) producir el fluido de producción a través de la tubería de producción;

en donde la concentración de sulfuro en el fluido de producción se reduce en comparación con la concentración de

sulfuro en el fluido de producción obtenido con la omisión de la etapa (b).

En una modalidad, el agente oxidante inorgánico es iones nitrato, iones nitrito, o una mezcla de iones nitrato y nitrito.

En otra modalidad, el agente oxidante inorgánico se selecciona de permanganatos, persulfatos, perácidos inorgánicos, cromatos, bromatos, yodatos, cloratos, percloratos, cloritos, hipocloritos, peróxidos inorgánicos y óxidos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una representación esquemática de un pozo de producción, los sitios subterráneos adyacentes al pozo de producción y los fluidos en el pozo.

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, al describir 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 por separado. 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 este 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, 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 lo 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

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

El término “invención” o “presente invención”, como se usa en la presente descripción, es un término no limitante y
5 no está previsto para referirse a cualquier modalidad individual de la invención particular, sino que abarca todas las modalidades posibles como 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
20 “aproximadamente” también abarca 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, de preferencia, dentro del 5 % del valor numérico reportado.

Los términos “reservorio de petróleo”, y “estrato que
5 contiene petróleo” pueden usarse indistintamente 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 ya sea desde la superficie hasta el estrato que
15 contiene petróleo, denominado un “pozo de inyección”, o desde el estrato que contiene petróleo hasta la superficie, denominado un “pozo de producción”.

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

El término “inundación de agua” se refiere a inyectar agua a través de orificios de pozos en un reservorio de petróleo. La inundación de agua se realiza para eliminar

petróleo de un reservorio de petróleo cuando el petróleo ya no fluye por sí solo fuera del reservorio.

El término “eficiencia de barrido” se refiere a la fracción de un estrato que contiene petróleo por el que ha pasado fluido o agua a través para mover el petróleo a los pozos de producción durante la inundación de agua. Un problema que puede surgir con las operaciones de inundación de agua es la eficiencia de barrido relativamente deficiente del agua, es decir, el agua puede canalizarse a través de ciertas porciones de un reservorio a medida que se desplaza desde el(los) pozo(s) de inyección hacia el(los) pozo(s) de producción, por lo tanto, pasa por alto otras porciones del reservorio. 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 porciones del reservorio y no a través de otras.

El término “cultivo puro” significa un cultivo derivado de un solo aislado celular de una especie microbiana. Los cultivos puros mencionados, específicamente, en la presente descripción incluyen aquellos que están disponibles públicamente en una depositaria y aquellos identificados en la presente descripción.

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 electrón”
5 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. Los azúcares, ácidos orgánicos de peso molecular bajo,
10 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.

El término “biopelícula” significa una película o “capa de biomasa” de microorganismos. Las biopelículas a menudo están
15 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 compacta de microorganismos con heterogeneidad estructural, que
20 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 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.

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

El término “agua de inyección” se refiere al fluido inyectado en los depósitos de petróleo para la recuperación
10 secundaria de petróleo. El agua de inyección puede suministrarse mediante cualquier fuente apropiada y puede incluir, por ejemplo, agua de mar, salmuera, agua de producción, agua recuperada de un acuífero subterráneo, que incluye aquellos acuíferos que están en contacto con el
15 petróleo, o agua de superficie proveniente de una corriente, río, laguna o lago. Como se conoce en la técnica, es posible que sea necesario retirar del agua materia particulada, incluido polvo, trozos de roca o arena y productos de la corrosión tales como herrumbre, antes de la inyección en uno
20 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

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 “inocular un pozo de petróleo” significa
5 inyectar uno o más microorganismos o poblaciones de microbios o un consorcio en un pozo de petróleo o depósito de petróleo de forma que los microorganismos sean proporcionados al pozo o depósito sin pérdida de viabilidad.

El término “acidificación” se refiere a un aumento en la
10 concentración de sulfuro libre con el tiempo, la cual puede medirse al registrar la concentración de H_2S en la fase gaseosa de una muestra.

La presente invención se refiere a métodos para reducir el sulfuro en el fluido de producción; los métodos incluyen
15 adicionar una solución de tratamiento que es una solución acuosa que contiene iones nitrato o iones nitrito o una mezcla de iones nitrato e iones nitrito, en donde cualquiera de estas composiciones se denomina, en la presente descripción, una “solución de nitrato/nitrito”, al entubado
20 del pozo de un pozo de producción de petróleo. Adicionalmente, la presente invención se refiere a métodos para reducir el sulfuro en el fluido de producción; los métodos incluyen adicionar una solución de tratamiento que es una solución acuosa que contiene otro agente oxidante

inorgánico fuerte al entubado del pozo de un pozo de producción. La solución de tratamiento se mezcla con el fluido de producción que contiene petróleo y agua por lo cual se retira el sulfuro mediante oxidación. Al añadir la
5 solución de tratamiento que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico al entubado del pozo de un pozo de producción, se requiere un volumen bastante reducido de la solución para reducir la corrosión en comparación con la inyección de una solución en un pozo de inyección donde fluye
10 a un reservorio de petróleo. Además, el retiro de sulfuro ocurre, rápidamente, en el fluido de producción en el pozo en comparación con el retiro lento de sulfuro cuando se inyecta una solución en un pozo de inyección donde fluye a un reservorio de petróleo. Un beneficio adicional es la
15 biodegradación limitada de los componentes de petróleo durante el tiempo de permanencia corto en la tubería de pozo.
Tratamiento y solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico

En el método de la presente invención, se añade una
20 solución acuosa que contiene iones nitrato y/o iones nitrito u otro agente oxidante inorgánico al entubado del pozo de un pozo de producción. La concentración total de iones nitrato y/o nitrito, o de otro agente oxidante inorgánico, es suficiente para reducir la concentración de sulfuro en el
25 fluido de producción. Los iones se mueven, u otro agente

oxidante inorgánico se mueve, mediante el mezclado y difusión de petróleo y agua en el fluido de producción como se muestra en una modalidad que se representa en la Figura 1.

La solución de tratamiento que contiene nitrato/nitrito u
5 otro agente oxidante inorgánico (11) se adiciona en el entubado del pozo de producción (7), el cual está dentro del orificio de pozo (6) perforado a través de las capas de roca (2 y 3). Existe un espacio entre el entubado del pozo (7) y la superficie de la capa de roca hecha por el orificio de pozo
10 (6). La capa de roca (2) representa las rocas impermeables encima y debajo de una capa de roca permeable (3) que guarda o atrapa petróleo. Las perforaciones en el entubado (5) permiten que el petróleo que contiene fluido de producción fluya a partir de las fisuras (4) en la roca permeable (3) en el
15 entubado del pozo que se extiende a través de la roca permeable que es el reservorio de petróleo (3) cerca a la parte inferior del orificio de pozo (8). La solución de tratamiento que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico se desliza al entubado del pozo fuera del tubo de producción o
20 tubería de producción (9) y está en contacto con el fluido de producción de petróleo y agua del reservorio de petróleo (12) más abajo de la tubería de producción en el orificio de pozo a medida que ambos fluidos ingresan a la parte inferior del pozo (14). El volumen de la solución que contiene nitrato/nitrito u
25 otro agente oxidante inorgánico que se añade es suficiente para

llenar el entubado del pozo. Con la altura de la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico en el entubado del pozo mayor que el nivel natural del fluido de producción en el orificio de pozo, la solución concentrada que
5 contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico se mezcla en el fluido de producción hacia la parte inferior del pozo para formar una mezcla de fluido de producción que contiene iones nitrato, iones nitrito o una mezcla de iones nitrato y nitrito o una mezcla de fluido de producción que
10 contiene el otro agente oxidante inorgánico. En modo de producción el fluido de producción mezclado con la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico fluye (1) a través del tubo de producción o tubería de producción (9) dentro del entubado del pozo (7) a través del
15 funcionamiento de las varillas de bomba con válvulas de comprobación (10). La solución de tratamiento que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico está, de esta manera, en contacto con el fluido de producción y retira el sulfuro del fluido de producción a medida que la mezcla fluye
20 en la tubería de producción a la superficie y se recupera. El sulfuro en el fluido de producción se retira antes de que llegue a la unidad de procesamiento de fluido en la superficie.

Los iones nitrito se suministran en la solución de tratamiento de nitrato/nitrito y/o se forman durante el
25 contacto con el fluido de producción como un producto de

metabolismo de ion nitrato por bacterias reductoras de nitrato (NRB, por sus siglas en inglés) en el fluido de producción. En una modalidad, al menos una porción de iones nitrato se reduce a iones nitrito por las NRB en el fluido de producción. La concentración de sulfuro se reduce por conversión química directa de sulfuro por nitrito (oxidación a azufre o sulfato). La concentración de sulfuro se reduce, además, al promover el crecimiento de bacterias reductoras de nitrato oxidantes de sulfuro (SONRB) por nitrato. Además, la producción de sulfuro se reduce mediante la promoción del crecimiento de NRB por nitrato, lo cual resulta en un crecimiento reducido y, por lo tanto, actividad de bacterias reductoras de sulfato (SRB, por sus siglas en inglés) que producen sulfuro.

En el mezclado de la solución de nitrato/nitrito con el fluido de producción de agua y petróleo en el reservorio, los iones nitrato y/o nitrito se dispersan en el fluido de producción y se diluyen. Si no se proporciona nitrito en la solución de nitrato/nitrito, los iones nitrito se generan por NRB en el pozo. En la mezcla del fluido de producción de agua y petróleo con la solución de nitrato/nitrito, la concentración de iones nitrito (suministrados o formados a partir de nitrato) es suficiente para oxidar la mayor parte del sulfuro para retirarlo del fluido de producción. En la mezcla, la concentración de iones nitrato es suficiente para promover el crecimiento de bacterias reductoras de nitrato

(NRB) de manera que los nutrientes de carbono orgánico disuelto (DOC, por sus siglas en inglés) son consumidos por las NRB en lugar de las bacterias reductoras de sulfato (SRB) para reducir la producción nueva de sulfuro.

5 En una modalidad, la concentración de nitrito que sigue al mezclado de la solución de nitrato/nitrito con el fluido de producción de petróleo y agua del reservorio de petróleo es al menos aproximadamente 5 veces mayor que la concentración de sulfuro en el fluido de producción en el pozo. Los solicitantes
10 han descubierto que una relación de al menos aproximadamente 5:1 de iones nitrito:iones sulfuro ($\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$) soporta una oxidación rápida del sulfuro, como se muestra en la presente invención, en el Ejemplo 2. La concentración de sulfuro en el fluido de producción de agua y petróleo puede ser medida,
15 fácilmente, por una persona con experiencia en la técnica, por ejemplo, mediante el uso de un ensayo colorimétrico con base en la formación de azul de metileno (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454-458) o un ensayo de tira de papel, tal como tiras de prueba de sulfuro de hidrógeno (núm. 481197-1,
20 Industrial Test Systems, Inc., Rock Hill, SC, Estados Unidos).

El mezclado de la solución de nitrato/nitrito del entubado del pozo con el fluido de producción de petróleo y agua en el pozo por debajo de la tubería de producción diluirá la solución de nitrato/nitrito. La velocidad y
25 cantidad de dilución dependerá de los factores que incluyen

el método de adicionar la solución al entubado del pozo (tal como pulso, continuo, o adición simple), y la densidad del fluido de producción en la parte inferior del pozo. Típicamente, la dilución puede ser por aproximadamente 1 vez a aproximadamente 5 veces o mayor. La concentración de iones nitrato y/o nitrito en la solución añadida al entubado del pozo puede ajustarse para adaptarse a cualquier factor de dilución. Por ejemplo, con una dilución de 5 veces con el propósito de tener una relación final de 5:1 de $\text{NO}_2:\text{S}^{2-}$, una concentración molar de 25 veces de nitrito mayor que sulfuro en el fluido de producción de petróleo y agua se necesita en la solución de nitrato/nitrito El nitrito puede suministrarse en la solución de nitrato/nitrito directamente o formarse mediante la reducción de nitrato por NRB. De este modo, para la oxidación de sulfuro, la concentración molar total de iones nitrato y/o nitrito en la solución de nitrato/nitrito es 25 veces mayor que la concentración molar de sulfuro en el fluido de producción. Por ejemplo, cuando se trata un reservorio de petróleo con fluido de producción que tiene una concentración de sulfuro de aproximadamente 25 ppm o 0,78 mmoles por litro y con base en un exceso de 5 veces de iones de nitrito y un factor de dilución de 5 veces, una solución de nitrato/nitrito añadida al entubado del pozo tiene una concentración total de iones nitrato/nitrito de al menos aproximadamente 897 ppm o 19,5 mmoles por litro.

El nitrato adicional puede incluirse en la solución de nitrato/nitrito para promover el crecimiento de NRB de manera que la fuente de carbono disponible en el fluido de producción se usa por NRB; de esta manera, se suprime el
5 crecimiento y producción de sulfuro por SRB. Por ejemplo, aproximadamente 93 ppm de nitrato se usaría en el metabolismo de aproximadamente 50 ppm de glucosa, como se calcula con base en la suposición de que todo el carbono de la glucosa se convierte en dióxido de carbono. Nuevamente, al asumir una
10 dilución de 5 veces de la solución de nitrato/nitrito en el mezclado con el fluido de producción en el pozo por debajo de la tubería de producción, aproximadamente 465 ppm de nitrato soportarán el crecimiento de NRB para metabolizar 50 ppm de fuente de carbono disponible.

15 Adicionalmente, las poblaciones nativas o introducidas de un tipo especializado de organismos reductores de nitrato y oxidantes de sulfuro (SONRB, por sus siglas en inglés), que dependen de la oxidación de sulfuro para generar energía para el crecimiento, en lugar de la oxidación de material
20 orgánico, tal como glucosa usada en el ejemplo que se mencionó anteriormente, pueden estar presentes en la zona tratada del pozo. El crecimiento y metabolismo de las SONRB están soportados por el nitrato proporcionado en la solución de nitrato/nitrito. Estas bacterias pueden contribuir a
25 reducir la cantidad de sulfuro en el fluido de producción de

manera que se reduce la concentración de nitrito necesario para oxidar el sulfuro. Por lo tanto, en presencia de las SONRB se necesita una cantidad menor de iones nitrito o iones nitrato que se reducen a iones nitrito.

5 Las concentraciones máximas de iones nitrato y/o nitrito usadas pueden determinarse mediante el objetivo deseado de tratamiento según lo determinado por una persona con experiencia en la técnica que controla la acidificación del pozo. En una modalidad para soportar ambos efectos de oxidificación de sulfuro ya presente y reducción de producción
10 nueva de sulfuro, la solución de nitrato/nitrito tiene una concentración combinada de iones nitrato y/o nitrito de al menos aproximadamente 700 ppm. Se usa, típicamente, el exceso de concentración. La concentración combinada de nitrato y/o
15 nitrito puede ser aproximadamente 800, 900, 1000 ppm o mayor, hasta un límite en donde los efectos tóxicos de las sales en las poblaciones microbianas deseadas se convierten en un problema, que es aproximadamente 1500 ppm para nitrito y 3000 ppm para nitrato. En otra modalidad, para maximizar la
20 capacidad de oxidación de sulfuro en donde la toxicidad de microorganismos no es una preocupación, las concentraciones de nitrito en exceso de 100.000 ppm pueden usarse como limitadas por las concentraciones que no corroen, negativamente, las partes metálicas del sistema y/o causan problemas en el
25 procesamiento de petróleo de corriente abajo.

La solución de nitrato/nitrito puede prepararse mediante el uso de iones nitrato y/o iones nitrito de cualquier forma que se liberen en solución, tal como en cualquier forma de sal soluble, tal como calcio, sodio, potasio, amonio, y cualquier
5 mezcla de combinación de sales. Se usan, típicamente, sales de sodio de nitrato y/o nitrito. Estas sales se disuelven en una solución acuosa a partir de cualquier fuente adecuada como, por ejemplo, agua de mar, salmuera, agua de producción, agua recuperada de un acuífero subterráneo, que incluye aquellos
10 acuíferos en contacto con el petróleo, o agua de superficie de un arroyo, río, estanque o lago. Como se conoce en la técnica, puede ser deseable eliminar el material particulado que incluye polvo, trozos de roca o arena y subproductos de corrosión, tales como el óxido del agua antes de usarla en una solución de
15 tratamiento. Los métodos para retirar dicha materia particulada incluyen filtración, sedimentación y centrifugación.

Una solución acuosa del método de la presente invención puede contener un agente oxidante inorgánico diferente, que no sea nitrato/nitrito. El agente oxidante inorgánico puede
20 ser cualquier agente oxidante inorgánico fuerte soluble en agua, lo que significa que el agente oxidante inorgánico tiene un potencial de reacción de celda media estándar mayor que -0,478 voltios. Una persona con experiencia en la técnica puede estar familiarizada con, o puede identificar,
25 fácilmente, un agente oxidante inorgánico fuerte, cuyos

ejemplos incluyen, pero no se limitan a, permanganatos, persulfatos, perácidos inorgánicos, cromatos, bromatos, yodatos, cloratos, percloratos, cloritos, hipocloritos, peróxidos inorgánicos, y ciertos óxidos. Algunos ejemplos
5 específicos incluyen dicromato amónico, perclorato amónico, permanganato amónico, bromato bórico, clorato bórico, peróxido bórico, clorato de cadmio, clorato cálcico, cromato cálcico, perclorato cálcico, dióxido de cloro, persulfato potásico, y peróxido de hidrógeno. En una modalidad, el
10 agente oxidante inorgánico es dióxido de cloro, hipoclorito, persulfato, o peróxido de hidrógeno. Al menos un agente oxidante inorgánico se incluye en la solución acuosa. Típicamente, los agentes oxidantes se usan por separado.

En el mezclado de la solución que contiene el agente
15 oxidante inorgánico con el fluido de producción de petróleo y agua del reservorio, el agente se dispersa en el fluido de producción y se diluye. En la mezcla del fluido de producción de petróleo y agua con la solución que contiene el agente oxidante inorgánico, la concentración del agente
20 es suficiente para oxidar la mayor parte del sulfuro para retirarlo del fluido de producción. El sulfuro se oxida, directamente, por el agente mediante conversión química directa de sulfuro a azufre o sulfato.

En una modalidad, la concentración del agente oxidante
25 inorgánico después de mezclar la solución que contiene el

agente oxidante inorgánico con el fluido de producción de petróleo y agua del reservorio de petróleo es al menos aproximadamente 1,5 a 6 veces mayor que la concentración de sulfuro en el fluido de producción en el pozo. La

5 concentración del agente puede ser al menos aproximadamente 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 o 6 veces mayor que la concentración de sulfuro en el fluido de producción en el pozo. La concentración exacta del agente que se necesita para oxidar la mayoría del sulfuro puede determinarse,

10 fácilmente, para un agente específico por una persona con experiencia en la técnica, como se muestra en los ejemplos de la presente invención para dióxido de cloro, persulfato potásico, y peróxido de hidrógeno. En la presente invención, se ha encontrado que las relaciones de 1,71:1, 5,3:1 y

15 3,76:1 son efectivas para causar una oxidación rápida y completa o casi completa de sulfuro por estos agentes, respectivamente. La concentración de sulfuro en el fluido de producción de agua y petróleo puede ser medida, fácilmente, por una persona con experiencia en la técnica, por ejemplo,

20 mediante el uso de un ensayo colorimétrico con base en la formación de azul de metileno (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454-458) o un ensayo de tira de papel, tal como tiras de prueba de sulfuro de hidrógeno (#481197-1, Industrial Test Systems, Inc., Rock Hill, SC).

El mezclado de la solución que contiene el agente oxidante inorgánico del entubado del pozo con el fluido de producción de petróleo y agua en el pozo por debajo de la tubería de producción diluirá la solución agente. La

5 velocidad y cantidad de dilución dependerá de los factores que incluyen el método de adición de la solución al entubado del pozo (tal como pulso, continuo, o adición simple), y la densidad del fluido de producción en la parte inferior del pozo. Típicamente, la dilución puede ser por aproximadamente

10 1 vez a aproximadamente 5 veces o mayor. La concentración de agente oxidante inorgánico en la solución añadida al entubado del pozo puede ajustarse para adaptarse a cualquier factor de dilución. Por ejemplo, con una dilución de 5 veces con el propósito de tener una relación final de 1,5:1 de

15 dióxido de cloro a sulfuro ($\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$), una concentración molar 7,55 veces mayor de agente que sulfuro en el fluido de producción de petróleo y agua se necesita en la solución que contiene el agente. Por lo tanto, para la oxidación de sulfuro, la concentración molar total del dióxido de cloro

20 en la solución que contiene dióxido de cloro añadido es 7,5 veces mayor que la concentración molar de sulfuro en el fluido de producción. Por ejemplo, cuando se trata un pozo de producción de petróleo que contiene fluido de producción que tiene una concentración de sulfuro de aproximadamente

25 25 ppm o 0,78 mmoles por litro y con base en que tiene 1,5

veces de exceso de dióxido de cloro y un factor de dilución de 5 veces, una solución que contiene dióxido de cloro añadida al entubado del pozo tiene una concentración total de dióxido de cloro de al menos aproximadamente 394,29 ppm

5 [7,5 x 0,78 = 5,85 mmoles de ClO_2 ; 5,85 x 67,4 (peso molar de ClO_2) = 394,29 ppm] o 5,85 mMoles por litro.

La solución que contiene el agente oxidante inorgánico puede usarse mediante el uso de cualquiera de los agentes, como se ilustró, anteriormente, en una forma que es soluble en

10 agua. El agente se disuelve en una solución acuosa a partir de cualquier fuente adecuada tal como, por ejemplo, agua de mar, salmuera, agua de producción, agua recuperada de un acuífero subterráneo, que incluye aquellos acuíferos en contacto con el petróleo, o agua de superficie de un arroyo, río, estanque o

15 lago. Como se conoce en la técnica, puede ser deseable eliminar el material particulado que incluye polvo, trozos de roca o arena y subproductos de corrosión, tales como óxido del agua antes de usarla en una solución de tratamiento. Los métodos para retirar dicho material particulado incluyen

20 filtración, sedimentación y centrifugado. La solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico se añade primero al entubado del pozo antes de la producción del pozo. Típicamente, la primera adición es justo antes de la producción del pozo. La adición de la solución que contiene

25 nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico al entubado

del pozo de un pozo de producción puede ser cualquier método típicamente usado para adicionar fluidos al entubado del pozo tales como bombeo. La solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico puede añadirse al entubado del pozo solo una vez, o intermitentemente mediante llenado periódico del entubado del pozo antes y durante la producción del pozo (pulsado). Alternativamente, la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico puede añadirse, continuamente, al entubado del pozo mediante adición continua de la solución en el entubado del pozo en la parte superior del entubado del pozo de producción en la superficie, antes y durante la producción del pozo.

En una modalidad, existe una tubería o tubo de suministro separado en el entubado del pozo que está fuera del tubo de producción o tubería de producción. Este tubo de suministro se extiende desde la superficie hasta la parte inferior para suministrar la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico al punto donde se mezcla con el fluido de producción por debajo de la tubería de producción. Aunque este sistema de adición requiere un tubo separado, permite un control más específico de la concentración de iones nitrato y/o nitrito, y de otro agente oxidante inorgánico, suministrado al fluido de producción.

La solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico puede añadirse solo, o como una mezcla con

uno o más fluidos añadido al entubado del pozo. Cuando se mezcla con otros fluidos, las concentraciones finales de ión nitrito y nitrato, u otra concentración de otro agente oxidante inorgánico, en la mezcla son aquellas descritas
5 anteriormente. Por ejemplo, los iones nitrito y nitrato u otro agente oxidante inorgánico pueden añadirse al agua industrial usada para impulsar una bomba de pozo de producción del tipo inyección. Una solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico más concentrada puede prepararse y
10 diluirse en otro fluido para añadirse al entubado del pozo.

La solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico puede añadirse al entubado de un pozo de producción que es un sistema de recuperación de petróleo de un solo pozo o un pozo de producción en un sistema de
15 recuperación de petróleo de múltiples pozos. En un sistema de recuperación de petróleo de un solo pozo, el pozo de producción es, alternativamente, el pozo de producción y el pozo de inyección. Este tipo de pozo se usa, típicamente, en un proceso de “resoplado”. Para este tipo de pozo y proceso,
20 la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico se añade, típicamente, al entubado del pozo después que un tratamiento de pozo se inyecta o añade al pozo cuando el pozo regresa a producción. En un sistema de múltiples pozos, la solución que contiene nitrato/nitrito u
25 otro agente oxidante inorgánico se añade, típicamente, al

entubado del pozo de producción antes de y/o durante el periodo cuando se están recuperando los fluidos de producción. Combinación de una solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico y tratamientos MEOR

5 El método de la presente invención puede usarse en reservorios de petróleo donde se realizan métodos para la recuperación mejorada de petróleo por vía microbiana (MEOR) (Brown, L. R., Vadie, A. A., Stephen, O. J. SPE 59306, SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma, del 3 al 5
10 de abril de 2000). Los métodos MEOR se usan para mejorar la recuperación de petróleo mediante las acciones de microorganismos en un reservorio de petróleo, las cuales pueden incluir la liberación de petróleo a partir de sustratos y/o el taponamiento de zonas altamente permeables
15 por formación de biopelículas de taponamiento. Los métodos MEOR incluyen inyectar reservorios de petróleo con soluciones de nutrientes que soportan el crecimiento microbiano, y pueden incluir, además, la inoculación de reservorios de petróleo con uno o más microorganismos como se describe, por
20 ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núm. 7.776.795; 7.708.065 y la publicación de solicitud de patente copendiente y de propiedad mancomunada núm. 20090263887, que se incorporan como referencia en la presente descripción. Por lo tanto, cuando se usa un proceso MEOR, el fluido de
25 producción puede contener niveles relativamente más altos de

uno o más sustratos de carbono para soportar el crecimiento de microorganismos autóctonos. Los sustratos de carbono pueden estar en exceso en el reservorio de petróleo, y en la mezcla de petróleo y agua que ingresa al pozo que se vuelve fluido de producción. Cuando se introducen microorganismos en MEOR, pueden existir niveles más altos de microorganismos, y/o poblaciones de microorganismos diferentes, que sin MEOR.

Cuando niveles más altos de sustratos de carbono están presentes en el fluido de producción, y las SRB están presentes, niveles más altos de sulfuro pueden estar presentes en el fluido de producción que los encontrados cuando no se inyecta una solución de nutriente en un proceso MEOR. Por lo tanto, es muy importante eliminar el sulfuro y reducir el crecimiento y la producción de sulfuro por las SRB que se alimentan de los nutrientes inyectados cuando se usa un proceso MEOR en un reservorio de petróleo. Cuando se usa un tratamiento MEOR, la solución que contiene nitrato/nitrito u otro agente oxidante inorgánico primero se añade al entubado del pozo de un pozo de producción después del tratamiento MEOR al pozo de producción o a un pozo de inyección en el mismo reservorio de petróleo y se conecta al pozo de producción, pero antes de la producción del pozo.

Dependiendo de la concentración de sulfuro en el fluido de producción, puede sugerirse usar concentraciones mayores de iones nitrato y/o nitrito en una solución de nitrato/nitrito u

otro agente oxidante inorgánico en solución en conjunto con un proceso MEOR. La concentración requerida puede determinarse por una persona con experiencia en la técnica mediante análisis de la concentración de sulfuro en fluidos de producción, y seguir las relaciones descritas anteriormente.

EJEMPLOS

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, estos se proporcionan, únicamente, con fines ilustrativos. A partir de la descripción anterior y de estos 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.

Métodos generales

El significado de las abreviaturas se usa en esta solicitud de la siguiente forma: “h” significa hora(s), “min” significa minuto(s), “día” significa día(s), “ml” significa mililitros, “mg/ml” significa miligramo por mililitro, “l” significa litros, “μl” significa microlitros, “mM” significa milimolar, “μM” significa micromolar, “nM” significa nano molar,

“ $\mu\text{g/l}$ ” significa microgramo por litro, “ pmol ” significa picomol(es), “ $^{\circ}\text{C}$ ” significa grados centígrados, “ $^{\circ}\text{F}$ ” significa grados Fahrenheit, “ mm ” significa milímetro, “ ppm ” significa parte por millón, “ g/l ” significa gramo por litro, “ ml/min ”
 5 significa mililitro por minuto, “ ml/h ” significa mililitro por hora, “ g ” significa gramo, “ mg/l ” significa miligramo por litro,

Análisis de sulfuro

El análisis de sulfuro se realizó mediante el ensayo colorimétrico de azul de metileno con la densidad óptica
 10 leída a 670 nm como se describe en (Cline (1969) Limnol. Oceanogr. 14:454-458).

Ejemplo 1

Reactividad de NO_2^- con sulfuro

15 Se usó una solución nitrito de sodio para oxidar una solución de sulfuro de sodio a temperatura ambiente en un sistema cerrado con el propósito de observar la cinética de la reacción y para evitar la volatilización de sulfuro. Con base en una reacción redox equilibrada, 1 mol de nitrito debe ser
 20 capaz de oxidar al menos 0,5 moles de sulfuro de hidrógeno. Las soluciones nitrito y sulfuro usadas en el experimento se prepararon en salmuera artificial, que imita la salinidad moderadamente alta de muchos reservorios de petróleo. La salmuera tuvo la composición siguiente: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6,75 g,

NaCl, 26,1 g, Na₂SO₄, 0,015 g, MgCl₂·6H₂O g, 4,45, KCl, 0,7 g más agua suficiente para preparar un total de 500 ml de solución de salmuera. La solución de sulfuro en salmuera fue aproximadamente S²⁻. Las soluciones de nitrito fueron de 5 aproximadamente 50 ppm y 725 ppm de NO₂⁻. Se realizaron dos tratamientos diferentes. En el Tratamiento 1 (Tabla 1) la relación molar nitrito:sulfuro fue 29:1, lo que resultó en condiciones de reacción en donde el nitrito fue aproximadamente 14,5 (es decir, 29/2) veces en exceso de la concentración 10 nominal necesaria para oxidar todo el sulfuro en el recipiente de reacción. En el Tratamiento 2 (Tabla 1) la relación molar nitrito/sulfuro fue 2,1:1, lo que resultó en condiciones de reacción en donde el nitrito fue aproximadamente 1,05 (es decir, 2,1/2) veces en exceso de la concentración nominal 15 requerida para oxidar todo el sulfuro en el vaso de reacción de vidrio de 26 ml sellado con tapa de plástico con arandela. El sulfuro restante se analizó como se describe en los métodos generales a los 10 min y 120 min de tiempo de reacción y los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

20 Aunque ambos tratamientos tuvieron nitrito suficiente para oxidar todo el sulfuro presente con base en la ecuación redox equilibrada, solo el Tratamiento 1 mostró la eliminación completa de sulfuro en los puntos de tiempo de observación de 10 minutos y 2 horas (Tabla 1). Estos datos mostraron que para

hacer que la reacción de oxidación ocurra rápidamente, la relación nitrito:sulfuro deberá tener un exceso de 2,1:1.

Tabla 1: Cambios en las concentraciones de sulfuro con el tiempo después de la adición de nitrito.

Tratamiento	Relación molar de $\text{NO}_2^-:\text{S}^2-$ en el reactor	Tiempo de reacción, min	ppm de S^{2-} añadido al reactor	Observado ppm de S^{2-} después de la adición de NO_2^-	Esperado ppm de S^{2-} después de la adición de NO_2^-
1	29	10	19	0	0
		120	19	0	0
2	2,1	10	19	15	0
		120	19	15	0

Ejemplo 2

Reactividad de NO_2^- con sulfuro: Titulación de relaciones molares necesarias para una reacción rápida

Un intervalo de relaciones nitrito:sulfuro se sometieron a prueba para determinar la relación molar necesaria para determinar la relación molar necesaria para causar una oxidación rápida del sulfuro. Las soluciones nitrito y sulfuro usadas en los experimentos se prepararon en salmuera

artificial como se describió en el Ejemplo 1. Los experimentos se realizaron como se describió en el Ejemplo 1 mediante el uso de ocho tratamientos diferentes. Las relaciones molares de nitrito/sulfuro usadas fueron 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35.

5 Los resultados proporcionados en la Tabla 2 mostraron que la velocidad de reacción permaneció lenta en una relación de 2, como se observó en el ejemplo anterior, pero a una relación de 5:1 o mayor, la reacción ocurrió, rápidamente, y el sulfuro se volvió no detectable en 10 minutos o menos. La capacidad para

10 retirar rápidamente el sulfuro en relaciones nitrito:sulfuro menores hace al proceso más económico

Tabla 2: Cambios en las concentraciones de sulfuro con el tiempo después de la adición de nitrito en las relaciones de $\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$ de 2:1 a 35:1.

15

20

Relación molar de $\text{NO}_2^-:\text{S}^{2-}$ en el reactor	Tiempo de Reacción, min	ppm de S^{2-} añadido al reactor	ppm de S^{2-} Observado después de la adición de NO_2^-
2:1	10	26	8,9
	120	26	3,8
5:1	10	26	0
	120	26	0

25

5	10:1	10	26	0
		120	26	0
	15:1	10	26	0
		120	26	0
	20:1	10	26	0
		120	26	0
	25:1	10	26	0
		120	26	0
	30:1	10	26	0
		120	26	0
	35:1	10	26	0
		120	26	0

15 Ejemplo 3 (esperado)

Tratamiento del pozo de producción mediante el uso de
adición continua de solución de nitrato/nitrito en el
entubado del pozo para mitigar la presencia de sulfuro en el
fluido de producción de pozos ácidos

20 En este ejemplo, un pozo productor se trata continuamente
para mitigar la presencia de sulfuro en el agua de producción
mediante el uso de una mezcla de nitrato/nitrito. El sulfuro
en los fluidos de producción resulta, frecuentemente, a partir
de la acidificación del pozo, después del inicio de la
25 inyección de agua para la recuperación de petróleo secundario.

En vez de tratar el agua inyectada y todos los alcances del reservorio de petróleo subterráneo, como es la práctica normal para mitigar la acidificación por formación de sulfuro, se usa un proceso que trata el volumen de agua producido menor, lo
5 que lo hace más económico, mientras que dulcifica los fluidos producidos mediante el retiro de sulfuro.

Una solución de nitrato/nitrito se produce mediante la disolución de cualquier sal de nitrato y nitrito económica, tal como NaNO_2 o NaNO_3 , en agua. Esta solución se bombea
10 continuamente en el entubado del pozo de un pozo de producción. El fluido de producción fluye y arrastra la solución de entubado de nitrato/nitrito en el fluido de producción desplazando la tubería del pozo o, en el caso de una bomba de inyección, la solución de nitrato/nitrito se incorpora en el
15 agua industrial, que une el flujo de fluido producido después de pasar a través del impulsor de bomba de inyección. La mezcla nitrato/nitrito contiene nitrito (NO_2^-) en una relación molar de aproximadamente 25:1 con relación a la concentración molar de sulfuro (S^{2-}) en el agua producida y contiene nitrato en una
20 concentración de aproximadamente 7,5 mmoles NO_3^-/l por 50 ppm de carbono orgánico (DOC) en el agua de producción. Este fluido se bombea hacia abajo a una velocidad de manera que la solución de nitrato/nitrito se atrapa en los fluidos de producción a una relación de como máximo 5 partes de fluidos de producción por 1
25 parte de solución de nitrato/nitrito.

Se descubre que dos pozos de producción en un campo ácido contienen aproximadamente 25 ppm S^{2-} y 50 ppm DOC. Una solución que contiene 900 ppm NO_2^- + 465 ppm NO_3^- se bombea en el entubado del pozo para tratar uno de los pozos como se describió anteriormente. Después de una semana, se observó que la concentración S^{2-} disminuyó a 5 ppm, y una semana después se descubrió que el sulfuro no es detectable en el pozo tratado. El pozo de producción vecino no tratado, que produce petróleo a partir del mismo reservorio fuente, se observa que aún contiene aproximadamente 25 ppm S^{2-} en el agua producida después del mismo periodo de dos semanas.

Ejemplo 4 (esperado)

Tratamiento de nitrato/nitrito combinado con un proceso MEOR que usa nutrientes orgánicos

En este ejemplo, un pozo productor se trata para recuperación microbiana mejorada de petróleo mediante el uso de un nutriente orgánico. Una solución de 100 ppm de extracto de levadura más 4000 ppm de malato disódico se suministra de manera discontinua a un reservorio de petróleo a través de un pozo de producción. Esto se logra mediante el bombeo de esta solución de nutrientes hacia abajo del entubado del pozo y en el reservorio de petróleo. El propósito de este tratamiento es mejorar la recuperación de petróleo de este único pozo. Después de bombear estos nutrientes en el reservorio, el pozo

de petróleo se cierra por un periodo de 2 días mientras que la población microbiana en el pozo consume el sustrato de carbón malato. Los análisis del agua en el reservorio y del agua de inyección bombeada en el reservorio antes y después
5 del tratamiento de nutrientes muestran que existen bacterias reductoras de sulfato presentes y que existe 100 ppm de sulfato en estas aguas. Por lo tanto, se prevé que se producirá cierta cantidad de sulfuro a partir de las bacterias reductoras de sulfato que metabolizan el malato o
10 los subproductos metabólicos del malato. Después del día 14 de cerrado y justo antes de reiniciar el pozo a producción, una solución de nitrato al 1 % en peso y nitrato al 6,5 % en peso se bombea en el entubado del pozo. El volumen de esta solución es suficiente para llenar el entubado del pozo. El
15 pozo después se reinicia en producción. La solución de nitrato/nitrito en el entubado del pozo se mezcla con los fluidos de producción y el análisis del efluente del pozo no muestra ninguna señal de sulfuro en el agua producida.

En contraste, un pozo de producción vecino idéntico que
20 produce petróleo a partir del mismo reservorio se trata de la misma manera sin el tratamiento posterior de nitrato/nitrito. Se observa que existen 50 ppm de sulfuro presentes en el agua producida por este pozo cuando este pozo se reinicia en producción. Ambos pozos muestran un
25 aumento sustancial en la producción de petróleo que asciende

a un 30 % de aumento en el índice de producción durante un periodo de un mes después del tratamiento MEOR.

Ejemplo 5

5 Reducción de sulfuro con dióxido de cloro: Titulación de relaciones molares necesarias para una reacción rápida

Un intervalo de relaciones de dióxido de cloro:sulfuro se sometieron a prueba para determinar la relación molar necesaria para causar una oxidación rápida y la eliminación
10 de sulfuro. Las soluciones de dióxido de cloro y sulfuro usadas en los experimentos se prepararon en salmuera artificial como se describió en el Ejemplo 1. Los experimentos se realizaron como se describió en el Ejemplo 1 mediante el uso de cinco tratamientos diferentes y pruebas
15 para el sulfuro restante después de 10 min de tiempo de reacción. Las relaciones molares de dióxido de cloro:sulfuro (ClO_2 , $\text{M}:\text{S}^{2-}$, M) usadas fueron aproximadamente 0,11:1, 0,29:1, 0,57:1, 1,7:1 y 3,42:1. Los resultados proporcionados en la Tabla 3 mostraron que el sulfuro en una concentración de
20 100 mg/l se eliminó, rápida y completamente, con la relación molar de $\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$ de aproximadamente 1,71:1. En esta relación de reactivos y con relaciones mayores, la concentración de sulfuro disminuyó de 100 ppm hasta una concentración no detectable en 10 minutos o menos.

Tabla 3: Cambios en las concentraciones de sulfuro después de un tiempo de reacción de 10 minutos después de la adición de dióxido de cloro en varias relaciones molares.

5	Relación molar de $\text{ClO}_2:\text{S}^{2-}$ en el reactor	Tiempo de reacción, min	mg/L S^{2-} añadido al reactor	mg/L S^{2-} Observado después de la adición de ClO_2
	0,11:1	10	100	79,6
10	0,29:1	10	100	56,4
	0,57:1	10	100	21,4
	1,71:1	10	100	0,0
	3,42:1	10	100	0,0

15

Ejemplo 6

Eliminación de sulfuro con persulfato: Titulación de relaciones molares necesarias para una reacción rápida

Mediante el uso de una solución de persulfato de potasio, un intervalo de relaciones persulfato/sulfuro se sometieron a prueba para determinar la relación molar necesaria para causar una oxidación rápida y la eliminación de sulfuro. Las soluciones de persulfato de potasio y sulfuro usadas en los experimentos se prepararon en salmuera artificial como se describió en el Ejemplo 1. Los

25

experimentos se realizaron como se describió en el Ejemplo 1 mediante el uso de siete experimentos diferentes con replicación y pruebas para el sulfuro restante después de 10 min de tiempo de reacción. Las relaciones molares persulfato/sulfuro ($S_2O_8^{2-}:S^{2-}$) usadas fueron 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,7:1, 1,3:1, 2,7:1 y 5,3:1. Los resultados proporcionados en la Tabla 4 mostraron que en la relación más alta de oxidante (persulfato) a sulfuro que se sometió a prueba, 5,3:1, la concentración de sulfuro de 100 mg/l se redujo enormemente, pero no se redujo hasta una concentración no detectable. Esto muestra que se necesita una relación molar mayor que 5,3 para eliminar, rápida y completamente, el sulfuro presente en una concentración de 100 mg/l.

Tabla 4: Cambios en las concentraciones de sulfuro después de un tiempo de reacción de 10 minutos después de la adición de una solución de persulfato en varias relaciones molares.

Relación molar de $S_2O_8^{2-}:S^{2-}$ en el reactor	Tiempo de Reacción, min	mg/L S^{2-} añadido al reactor	mg/L S^{2-} Observado después de la adición de $S_2O_8^{2-}$
0,1:1	10	100	101,9
0,1:1	10	100	97,4
0,2:1	10	100	96,7

5	0,2:1	10	100	94,5
	0,3:1	10	100	76,7
	0,3:1	10	100	78,0
	0,7:1	10	100	24,5
	0,7:1	10	100	25,8
10	0,7:1	10	100	40,3
	0,7:1	10	100	40,2
	1,3:1	10	100	14,8
	1,3:1	10	100	15,4
	1,3:1	10	100	19,8
15	1,3:1	10	100	20,6
	2,7:1	10	100	9,2
	2,7:1	10	100	8,6
	5,3:1	10	100	3,7
	5,3:1	10	100	3,0

Ejemplo 7

20 Eliminación de sulfuro con peróxido de hidrógeno: Titulación de relaciones molares necesarias para una reacción rápida

Un intervalo de relaciones de peróxido:sulfuro se sometieron a prueba para determinar la relación molar necesaria para causar una oxidación rápida y la eliminación de
 25 sulfuro. Las soluciones de peróxido de hidrógeno y sulfuro

usadas en los experimentos se prepararon en salmuera artificial como se describió en el Ejemplo 1. Los experimentos se realizaron como se describió en el Ejemplo 1 mediante el uso de cinco tratamientos diferentes y pruebas para el sulfuro

5 restante después de 10 minutos de tiempo de reacción. Las relaciones molares de peróxido de hidrógeno:sulfuro ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$) usadas fueron aproximadamente 0,19:1, 0,47:1, 0,94:1, 1,88:1 y 3,76:1. Los resultados proporcionados en la Tabla 5 mostraron que el sulfuro en una concentración de 100 mg/l se eliminó,

10 rápida y completamente, con la relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$ de aproximadamente 3,76:1. En esta relación de reactivos, la concentración de sulfuro disminuyó de 100 ppm hasta una concentración no detectable en 10 minutos o menos.

Tabla 5: Cambios en las concentraciones de sulfuro después

15 de un tiempo de reacción de 10 minutos después de la adición de peróxido de hidrógeno en varias relaciones molares.

Relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}^{2-}$ en el reactor	Tiempo de reacción, min	mg/L S^{2-} añadido al reactor	mg/L S^{2-} observado después de la adición de H_2O_2
0,19:1	10	100	72,2
0,47:1	10	100	42,8
0,94:1	10	100	23,4

1,88:1	10	100	2,5
3,76:1	10	100	0,0

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor
5 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 tratar el fluido de producción en un pozo de producción de petróleo; el método comprende:
- a) proporcionar un pozo de producción de petróleo en un reservorio de petróleo que tiene un entubado de pozo y una tubería de producción;
- 10 b) añadir una solución acuosa que comprende al menos un agente oxidante inorgánico al entubado de pozo, en donde la solución se desliza en el entubado de pozo y está en contacto con el fluido de producción en el orificio de pozo más
- 15 abajo de la tubería de producción; y
- c) producir el fluido de producción a través de la tubería de producción; en donde la concentración de sulfuro en el fluido de producción se reduce en comparación con la concentración de sulfuro
- 20 en el fluido de producción obtenido con la omisión de la etapa (b).
2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el agente oxidante inorgánico tiene un potencial de reacción de celda media estándar que es mayor que -
- 25 0,478 voltios.

3. El método de conformidad con la reivindicación 2, en donde el agente oxidante inorgánico se selecciona del grupo que consiste en permanganatos, persulfatos, perácidos inorgánicos, cromatos, bromatos, yodatos, cloratos, percloratos, cloritos, hipocloritos, peróxidos inorgánicos y óxidos.

4. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el agente oxidante inorgánico se selecciona del grupo que consiste en dióxido de cloro, hipoclorito, persulfato, y peróxido de hidrógeno.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el agente oxidante inorgánico comprende iones nitrato, iones nitrito, o una mezcla de iones nitrato y nitrito.

6. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde la concentración molar total de iones nitrato, iones nitrito o la mezcla de iones nitrato y nitrito es al menos aproximadamente cinco veces mayor que la concentración molar de sulfuro en el fluido de producción del pozo de producción medido antes de la adición de la solución acuosa de (b).

7. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde al menos una porción de iones nitrato se reduce a iones nitrito en la mezcla de fluido de producción mediante bacterias reductoras de nitrato.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el pozo de producción de petróleo de (a) es un

sistema de recuperación de petróleo de un solo pozo o un sistema de recuperación de petróleo de múltiples pozos.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde antes de la etapa (b) el reservorio de petróleo se inyecta con una solución de nutriente y, opcionalmente, con al menos un microorganismo.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la solución acuosa de (b) se combina con agua industrial que se añade al entubado del pozo.

10 11. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la adición de solución acuosa al entubado del pozo en (b) es intermitente o continua, que inicia antes de la producción del pozo.

12. El método de conformidad con la reivindicación 15 1, en donde el pozo de producción de petróleo tiene un tubo de suministro dentro del entubado del pozo y fuera de la tubería de producción y la solución acuosa de (b) se adiciona al tubo de suministro.

13. El método de conformidad con la reivindicación 20 5, en donde la solución acuosa comprende iones nitrito.

14. El método de conformidad con la reivindicación 13, en donde la solución acuosa comprende iones nitrito y omite iones nitrato.

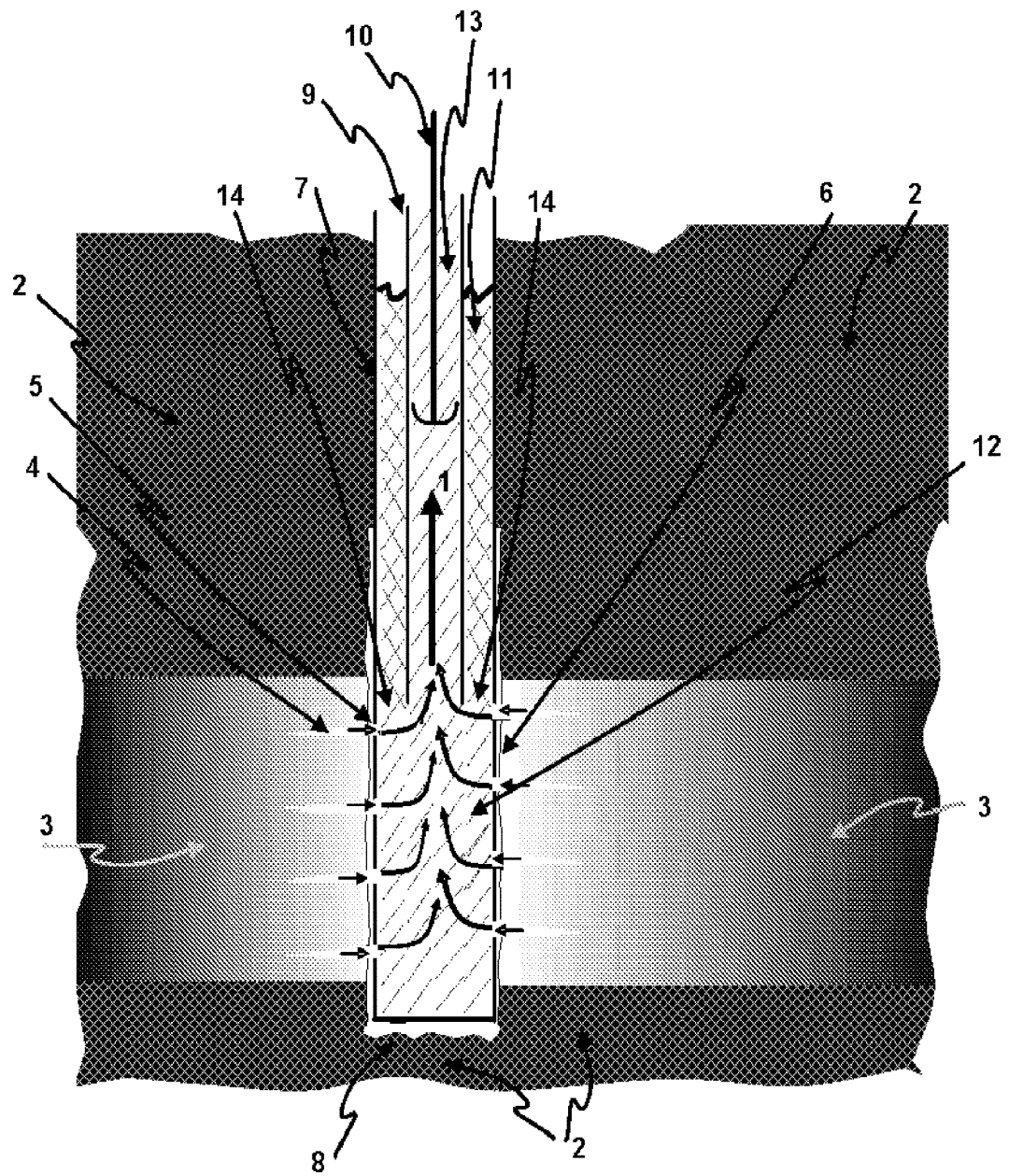
15. El método de conformidad con la reivindicación 25 2, en donde la concentración molar total del agente oxidante

inorgánico es al menos aproximadamente 1,5 veces mayor que la concentración molar de sulfuro en el fluido de producción del pozo de producción medida antes de la adición de la solución acuosa de (b).

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se proporcionan métodos para tratar el fluido de producción de un reservorio de petróleo para reducir la cantidad de sulfuro en el fluido de producción. El fluido de producción se trata con iones nitrato y/o nitrito o agente oxidante inorgánico en una solución acuosa que se adiciona al entubado del pozo.

Figura 1



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

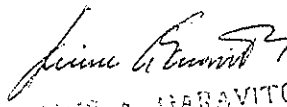
Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

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

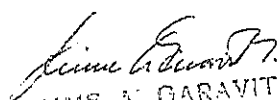
TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República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

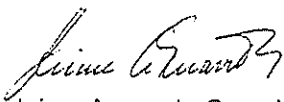

JAIME A. GARAVITO B 2
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
N° 034 de enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

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.

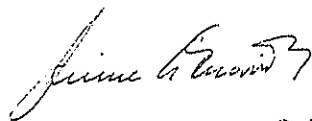


Jaime Armando Garavito Burgos

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

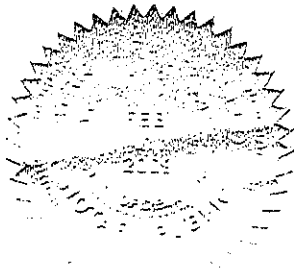
DA FE

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



ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HERRELL, Roger, W., Jr.
E. I. du Pont de Nemours and Company
Legal Patent Records Center
4417 Lancaster Pike
Wilmington, Delaware 19805
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 14 February 2014 (14.02.2014)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CL5452PCT	
International application No. PCT/US2012/044626	International filing date (day/month/year) 28 June 2012 (28.06.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address FALLON, Robert D. 104 Black Oak Drive Elkton, Maryland 21921 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address See Box 3.	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary: The person identified in Box 1 is now recorded as applicant for US only and inventor for all designated States.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Takeuchi Junko e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
Facsimile No. +41 22 338 89 75	