(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101772559 B
(45)授权公告日 2014.06.25

(21)申请号 200880101452.1
(22)申请日 2008.06.18
(30)优先权数据
11/890,109 2007.08.03 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.02.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2008/007571 2008.06.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/020494 EN 2009.02.12
(73)专利权人 麦克德米德近海方案股份有限公司
地址 美国康涅狄格州
(72)发明人 伊恩·D·史密斯
(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所（普通合伙） 11216
代理人 刘激扬
(51)Int.Cl.
C10M 173/02(2006.01)
审查员 李蔚慰

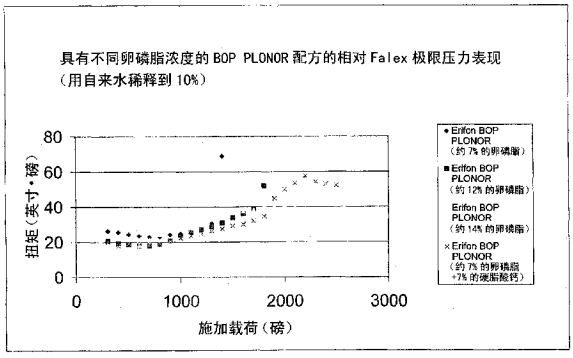
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

液压流体组合物

(57)摘要

一种含水液压流体组合物，包含第一润滑剂（其包含至少一种磷脂）和第二润滑剂（其包含烷氧基化物盐）。该含水液压流体组合物含有少于约20%重量的（优选不含或基本不含）从矿物油、合成烃油及它们的混合物中选出的油。使用烷氧基化物盐提供了改善的润滑性，并且其还用作该组合物的乳液稳定剂。



CN 101772559 B

1. 一种含水液压流体组合物，包含：

含有至少一种磷脂的第一润滑剂；和

第二润滑剂，其是从月桂酸盐、棕榈酸盐、油酸盐及硬脂酸盐的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和锌盐中选出的；

其中该液压流体组合物基本不含从矿物油、合成烃油及它们的混合物中选出的油；并且

其中，所述至少一种磷脂的浓度与第二润滑剂的浓度成比例以便所述第二润滑剂溶解于该含水液压流体组合物中。

2. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中基于液压流体组合物的总重量，该组合物含有 10% 至 95% 重量的水。

3. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中磷脂润滑剂包含从磷脂酰胆碱、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺以及前述物质中一种或多种的组合中选出的磷脂。

4. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中第二润滑剂选自硬脂酸钙、硬脂酸锌及硬脂酸镁。

5. 根据权利要求 4 的含水液压流体组合物，其中第二润滑剂是硬脂酸钙。

6. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中该组合物还包含抗微生物剂。

7. 根据权利要求6的含水液压流体组合物，其中该抗微生物剂选自含硼盐、三嗪、噁唑烷、胍和脂肪酸季铵盐。

8. 根据权利要求 7 的含水液压流体组合物，其中该抗微生物剂是十水硼砂。

9. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中该组合物还包含腐蚀抑制剂。

10. 根据权利要求 9 的含水液压流体组合物，其中该腐蚀抑制剂选自无机磷酸盐、用链烷醇胺中和的烷基羧酸、烷基胺、链烷醇胺、羧酸胺和苯并三唑。

11. 根据权利要求 1 的含水液压流体组合物，其中该组合物还包含防冻剂。

12. 根据权利要求 11 的含水液压流体组合物，其中该防冻剂选自一乙二醇、丙三醇、丙二醇、2- 丁烯 -1,4- 二醇、聚乙二醇和聚丙二醇。

13. 根据权利要求 12 的含水液压流体组合物，其中该防冻剂是一乙二醇。

液压流体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含水液压流体组合物，特别是适于用于防喷装置的液压流体组合物，该防喷装置用于控制油井的井口压力。

背景技术

[0002] 液压流体是低粘度流体，用于在压力下通过流体由能量源到负载的流动来传输有效能量。液态液压流体通常依靠其在压力状态下的位移来传输能量。液压流体通常也降低摩擦系数。为了有效，该组合物典型地具有足够的耐磨性、抗焊性及耐极压特性，以在高负载条件下使由金属对金属接触而产生的对金属的伤害最小化。

[0003] 液压流体可用于防喷装置 (BOP) 中，该防喷装置用于控制正处于钻探的和 / 或例如海上钻井平台的海洋环境中的油井的井口压力。在此“喷出”被定义为气体、油或其它钻井流体不可控地流入到空气中或流入到地下地层中。当地层压力超过钻孔或抽提装置施加给它的压力时就可能发生喷出（或自喷井）。因此，“防喷装置”是安装在井口的几个阀门之一，用来防止套筒和钻杆之间环形间隙内或者裸井（即没有钻杆的洞）内的压力在钻井完成操作期间逸出。防喷装置是在钻杆柱周围形成有效瞬间密封的液压装置，以便当接触了例如高压气泡的高压区时密封井口压力。典型地，陆上钻井平台的 BOP 位于陆地表面处钻井平台之下；升降式或平台式钻井平台的BOP位于水表面处；漂浮的海上钻井平台的BOP位于海底。BOP 控制单元存储加压的液压流体并提供快速且可靠地打开及关闭 BOP 的机械装置。典型地，该单元中打开及关闭的力是由压缩空气和液压提供的。

[0004] 与用于 BOP 应用的常规液压流体有关的问题已经有许多报道。例如，许多常规液压流体的处理可能由于它们的可燃性（即低闪点）以及差的耐火性而变得复杂。另外，许多常规液压流体是有毒的，因此偶然泄露特别是泄露到海洋中将造成重大环境问题。

[0005] 许多常规液压流体由于它们对海水污染或对由烃造成的污染的低耐受力（即它们容易与少量烃形成乳液）而不适于 BOP 应用。而且，在海洋环境中，由于液压流体缺乏生物降解能力以及液压流体中产生的细菌侵扰，特别是来自厌氧细菌如海水中普遍存在的硫酸盐还原细菌，而产生了问题。

[0006] 与 BOP 装置中遇到的在极端条件下使用常规液压流体有关的其它问题包括：(1) 一些常规液压流体可能导致与该流体接触的金属腐蚀；(2) 一些常规液压流体与涂料或其它金属涂层反应，或者倾向于与弹性物质反应，或者至少引起弹性物质的溶胀；(3) 较差的长期稳定性，特别是在高温下；(4) 一些液压流体需要抗氧化剂来避免所包含的组分氧化；(5) 一些液压流体不易于为方便运输而进行浓缩；以及 (6) 许多常规液压流体的 pH 值非中性，从而增加了与接触它的原料反应的机会。由于所有这些原因，已经变得有利的是在 BOP 应用中使用含水液压流体，并且已经开发出各种可用于这类应用的含水配方。

[0007] 另外，由于水基液压流体组合物与常规非含水、油类液压流体相比在环境、经济及安全性（例如高不燃性）方面具有优势，对这类流体的要求例如可用在 BOP 装置中，而持续升高。

[0008] 为保护东北大西洋的海洋环境的 OSPAR 公约提供了一系列被认为对环境造成很少危险或未造成危险 (PLONOR)，并且不需要严格控制的用于海上使用和释放的制品的物质。因此，期望能用于 BOP 应用且基本上仅含有 PLONOR 认可的物质的含水液压流体组合物。

[0009] Askew 的第 2007/0078068 号美国专利公开公报描述了用于 BOP 装置中的含水液压流体组合物的实例，该专利的主题以引用的方式全部并入于此。Askew 描述了一种含水液压流体组合物，其包含至少一种磷脂润滑剂，其优选是一种源自植物的卵磷脂作为该组合物中唯一的润滑剂，并含有用量少于 20％重量的矿物油、合成烃油或它们的混合物。Luciani 等的美国专利 5,698,498 描述了另一个含水液压流体组合物的实例，该专利的主题以引用的方式全部并入于此。

[0010] 本发明的发明人已经确定了可以给含水液压流体组合物提供改进的润滑性和提高的稳定性的额外添加剂，使所述组合物可用于 BOP 装置遇到的极端条件下。

[0011] 为此，本发明的发明人已经确定了使用硬脂酸盐如硬脂酸钙为含水液压流体组合物提供了改进的润滑性。组合物中硬脂酸钙的使用也为该组合物提供了明显升高的稳定性。硬脂酸钙也在 PLONOR 可接受物质的列表中。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是提供一种在 BOP 设备遭遇的极端条件下应用的改进的含水液压流体组合物。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种显示出改进的润滑性的含水液压流体组合物。

[0014] 本发明又一个目的是提供一种在浓缩态和稀释态都具有更大稳定性的含水液压流体组合物。

[0015] 本发明还有另一个目的是提供一种含有 PLONOR 可接受物质的列表中的原料的液压流体组合物。

[0016] 为此，本发明涉及一种改进的含水液压流体组合物，其包含：

[0017] 含有至少一种磷脂的第一润滑剂；以及

[0018] 含有烷氧基化物盐的第二润滑剂，该烷氧基化物盐为一种或多种从月桂酸盐、棕榈酸盐、油酸盐及硬脂酸盐中选出的烷氧基化物的盐；

[0019] 其中该液压流体组合物包含少于约 20％重量的（优选不含或基本不含）从矿物油、合成烃油及它们的混合物中选出的油。

附图说明

[0020] 图 1 描述了对只含有卵磷脂或含有卵磷脂与硬脂酸钙结合的各种配方进行 Falex 极限压力测试的曲线图。

[0021] 图 2 描述了对用水稀释到 10％ w/w 后的含有 8％重量卵磷脂的含水配方进行 Falex 极限压力测试的曲线图。

[0022] 图 3 描述了对用水稀释到 10％ w/w 后的含有 4％ w/w 卵磷脂的含水配方进行 Falex 极限压力测试的曲线图。

具体实施方式

[0023] 本发明的发明人已经发现了将含有烷氧基化物盐的第二润滑剂加入到含有磷脂作为第一润滑剂的含水液压流体组合物中，改善了液压流体组合物的润滑性，还提高了该组合物在其浓缩态的稳定性。之前从没有预期过用烷氧基化物盐来稳定 PLONOR 液压流体组合物的应用。

[0024] 合适的烷氧基化物盐包括烷氧基碳链（直链或支链）中有 2 ～ 30 个碳原子的烷氧基化物的盐。优选的烷氧基化物盐包括月桂酸盐、棕榈酸盐、油酸盐和硬脂酸盐的碱金属盐、碱土金属盐及铵盐（优选钙盐、镁盐及锌盐），例如硬脂酸钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌。最优选的是硬脂酸钙，因为它在 PLONOR 列表中。

[0025] 为此，在一个实施方案中，本发明涉及一种含水液压流体组合物，包含：

[0026] 含有至少一种磷脂的第一润滑剂；和

[0027] 含有烷氧基化物盐的第二润滑剂；

[0028] 其中该液压流体组合物含有少于 20％重量的（优选不含或基本不含）从矿物油、合成烃油及它们的混合物中选出的油。

[0029] 可用于本发明配方的磷脂包括任意含有磷酸衍生物的脂质，如卵磷脂或脑磷脂，优选卵磷脂或其衍生物。磷脂的实例包括磷脂酰胆碱、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰肌醇、磷脂酰乙醇胺、磷脂酸以及它们的混合物。磷脂还可以是甘油磷脂，更优选以上列出的磷脂的丙三基衍生物。典型地，这类甘油磷脂在甘油残基上有一个或两个酰基，每个酰基含有一个羰基和一个烷基或链烯基。烷基或链烯基通常含有约 8 至约 30 个碳原子，优选 8 至约 25 个，最优选 12 至约 24 个。这些基团的实例包括辛基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、二十二烷基、辛烯基、十二碳烯基、十六碳烯基和十八碳烯基。

[0030] 甘油磷脂上的酰基通常衍生自脂肪酸，该脂肪酸为具有约 8 至约 30 个碳原子，优选约 12 至约 24，最优选约 12 至约 18 个碳原子的酸。脂肪酸的实例包括肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生四烯酸或它们的混合物，优选硬脂酸、油酸、亚油酸及亚麻酸或它们的混合物。

[0031] 包括酰化或羟基化磷脂在内的磷脂衍生物也可用于本发明实践中。例如，卵磷脂与酰化的和羟基化的卵磷脂可用于本发明中，并可用本领域技术人员已知的方法制备。

[0032] 磷脂可通过合成来制备或来自天然来源。合成的磷脂可用本领域技术人员已知的方法制备。天然来源的磷脂是用本领域技术人员已知的工序提取的。磷脂可来自动物或植物来源。动物来源包括鱼、鱼油、贝、牛脑及任何蛋类，特别是鸡蛋。植物来源包括油菜籽、向日葵籽、花生、棕榈仁、葫芦籽、小麦、大麦、稻米、橄榄、芒果、鳄梨、紫铆 (palash)、番木瓜、jangli、bodani、胡萝卜、大豆、玉米及棉籽。磷脂还可衍生自微生物，包括蓝绿藻、绿藻、在甲醇或甲烷上生长的细菌以及在链烷上生长的酵母。一个优选实施方案中，磷脂来自植物来源，包括大豆、玉米、向日葵籽及棉籽。

[0033] 本发明还包含烷氧基化物盐作为该液压流体组合物的第二润滑剂。本发明的发明人已经确定了当如卵磷脂的磷脂是用于含水液压流体组合物中的良好的主润滑剂时，通过向该组合物中以与磷脂浓度成比例且与溶液中溶解的烷氧基化物盐的多少成比例的量添加烷氧基化物盐（优选烷氧基化物金属盐），实现了对润滑性的改善。其至少可以部分地由磷脂与烷氧基化物盐的比率控制。如果使用的磷脂与烷氧基化物盐的比率太小，烷氧基化物盐在配方中用水稀释时可能由溶液中沉淀出。一个实施方案中，需要大约 10％的磷脂来

防止稀释时配方中的烷氧基化物盐沉淀。

[0034] 还已知的是 PLONOR 组合物可能非常难达到稳定。本发明的发明人令人惊奇地发现了向液压流体组合物中添加烷氧基化物盐稳定了该流体组合物，这给流体组合物提供了更长的储存期限。另外，含有低浓度卵磷脂的配方，如运动补偿流体，也可用本发明的烷氧基化物盐稳定。尽管硬脂酸钙是用于本发明组合物的优选烷氧基化物盐，包括硬脂酸锌和硬脂酸镁在内的其它烷氧基化物盐也可用于本发明的组合物。

[0035] 由于该烷氧基化物盐用作液压流体组合物的稳定剂，配方中不需要额外添加稳定剂。在卵磷脂 / 一乙二醇浓缩物中含有含硼盐（如硼砂）和 / 或无机磷酸盐的这种典型的 PLONOR 含水液压流体组合物非常不稳定而且特别是在温暖环境中具有非常快的相分离的倾向。单独的硼砂以所需浓度在这类配方中也非常难稳定。本发明的发明人已经确定了烷氧基化物盐，特别是硬脂酸钙，用作这类组合物的乳液稳定剂以及润滑剂。该组合物中使用硬脂酸钙稳定了该组合物并防止该组合物在更长时期内发生相分离。从而，在本发明的含水液压流体中使用硬脂酸钙既提供了第二润滑剂又提供了乳液稳定剂。

[0036] 本发明的含水液压流体组合物还优选含有抗微生物剂。选择与润滑成分相容的抗微生物剂，即它不影响润滑性。一个实施方案中，如十水硼砂的含硼盐被用作抗微生物剂。另一个实施方案中，该抗微生物剂可以是含硫抗微生物剂或含氮抗微生物剂。含氮抗微生物剂包括三嗪、噁唑烷和胍以及选自脂肪酸季铵盐的化合物，如氯化二癸基二甲基季铵盐。Mosier 的美国第 4,470,918 号专利和 Askew 的美国第 US 2007/0078068 号专利公开公报描述了各种抗微生物剂，它们各自的主题以引用的方式全文并入于此。该抗微生物剂的浓度对于至少基本防止液压流体内的细菌生长是足够的并且优选地对于杀死存在的细菌是足够的。

[0037] 液压流体还包含一种能够降低液压流体的凝固点到至少约 -30° F 的防冻剂，该温度低于这类环境预期遭遇的最低温度。这样选择该防冻剂以便其不与润滑成分和抗微生物剂反应，从而其不会对该液压流体的润滑性有害。

[0038] 一个实施方案中，防冻剂包含至少一种醇（优选二羟基醇），其具有 2 ～ 4 个碳原子，它的用量足以将凝固点降低到 -30° F。优选的醇包括一乙二醇、丙三醇、丙二醇、2- 丁烯 -1,4- 二醇、聚乙二醇或聚丙二醇。一个优选实施方案中，PLONOR 认可的一乙二醇被用作本发明的防冻剂，其用量足以将液压流体组合物的凝固点降低到预期温度。

[0039] 一个优选实施方案中，本发明的液压流体组合物还可含有一种防止腐蚀和氧化的腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂的实例包括无机 / 有机磷酸盐、用链烷醇胺中和的脂肪羧酸、羧酸胺、烷基胺和链烷醇胺以及铜腐蚀抑制剂如苯并三唑。合适的链烷醇胺包括一乙醇胺和三乙醇胺。合适的烷基胺包含 C_6-C_{20} 直链或支链烷基。合适的链烷醇胺典型地包含 1 ～ 12 个碳原子，并可包含超过一个烷醇基，如二链烷醇胺和三链烷醇胺。其它可用于本发明实践的腐蚀抑制剂包括水溶性聚乙氧基化的脂肪胺和聚乙氧基化的二胺。该腐蚀抑制剂可用的浓度为足以基本不发生腐蚀，即，如果存在腐蚀，则腐蚀导致与液压流体接触的金属厚度损失少于每年 10 微米。

[0040] 另外，尽管优选将上述实施方案应用于如在海上石油钻探设备中的防喷装置的液压流体中，其它实施方案也适于许多应用。例如，在基本无腐蚀的环境中，液压流体组合物中不需包含腐蚀抑制剂。类似地，在细菌侵扰不是问题的环境中，可以省去抗微生物剂。对

于中温或高温的应用，不需要防冻剂。

[0041] 一个具体的实施方案中，液压流体被制备成浓缩物的形式，每约 1 份浓缩物必须用约 9 份水或水 / 二醇混合物稀释，以便得到工作浓度。

[0042] 本发明还参考以下非限制性实例进行进一步描述：

[0043] 实施例 1.

[0044] 用卵磷脂制备配方的浓缩物，且不含 PLONOR 配方中的硬脂酸钙。用 7％重量的卵磷脂制备第一配方的浓缩物，不含硬脂酸钙。用 12％重量的卵磷脂制备第二配方，不含硬脂酸钙。用 14％重量的卵磷脂制备第三配方，不含硬脂酸钙。第四配方含有 7％重量的卵磷脂和 7％重量的硬脂酸钙。除以上成分之外，PLONOR 配方含有：

[0045] 成分 重量％

[0046] 一乙二醇 62

[0047] 无机磷酸盐 6

[0048] 水 余量

[0049] 每种配方用水稀释到 10％ w/w，在每种流体上进行 Falex 极限压力 (EP) 测试。

[0050] Falex 测试仪测量了淹没在测试流体内的旋转测试销当其经受增加的载荷时其上受到的扭矩。该销上的载荷以 100 磅的增加量而增加，在每个载荷增加量处测量扭矩。结果如下所示：

[0051] 表 1 各种含水液压流体组合物的对比

[0052]

配方（浓度％重量）	最大施加载荷（磅）	扭矩（英寸·磅）
7％卵磷脂	1400	69.0
12％卵磷脂	1800	52.1
14％卵磷脂	2500	44.0
7％卵磷脂和 7％硬脂酸钙	2500	52.3

[0053] 图 1 给出了该数据的图形表示。如所见，只含有 14％卵磷脂的组合物与含有 7％卵磷脂和 7％硬脂酸钙的组合物得到了最高的最大施加载荷，从而提供了最佳极限压力性能。

[0054] 实施例 2.

[0055] 用 8％重量的卵磷脂与 66％重量的一乙二醇 (MEG) 和水制备第一配方，向第一配方中加入 1％重量的硬脂酸钙制备第二配方。在每种流体上进行极限压力测试，数据列表于表 2 中。图 2 给出了该数据的图形表示。

[0056] 表 2Falex 极限压力测试数据

[0057]

	8%卵磷脂与 MEG/ 水	8%卵磷脂与 MEG/ 水和 1%硬脂酸钙
施加载荷（磅）	扭矩（英寸·磅）	扭矩（英寸·磅）
300	7.1	3.3
400	7.6	5.1
500	9.4	6.2
600	11.4	6.9
700	13.9	8.1
800	18.5	10.5
900	22.0	14.5
1000	22.8	19.3
1100	23.4	21.4
1200	25.4	22.6
1300	28.3	24.0
1400	29.6	25.7
1500	30.5	27.3
1600	31.6	29.1
1700	33.0	31.1
1800	33.5	32.8
1900	34.9	34.6
2000	36.8	36.5

[0058] 实施例 3.

[0059] 用 4%重量的卵磷脂与 78%重量的一乙二醇 (MEG) 和水制备第一配方，向第一配方中加入 1%重量的硬脂酸钙制备第二配方。在每种流体上进行极限压力测试，数据列表于表 3 中。图 3 给出了该数据的图形表示。

[0060] 表 3Falex 极限压力测试数据

[0061]

	4％卵磷脂与 MEG/ 水	4％卵磷脂与 MEG/ 水和 1％硬脂酸钙
施加载荷（磅）	扭矩（英寸·磅）	扭矩（英寸·磅）
300	5.0	5.2
400	8.0	7.0
500	9.3	8.8
600	10.8	10.2
700	12.8	12.5
800	15.6	16.0
900	20.1	19.5
1000	25.5	21.0
1100	25.6	21.5
1200	26.5	23.1
1300	27.9	25.6
1400	29.6	27.5
1500	31.0	29.0
1600	32.7	30.7
1700	34.6	32.9
1800	35.8	34.8
1900	37.3	35.2
2000	38.8	35.0
2100	40.0	35.2
2200	41.2	35.1
2300	42.8	35.5

2400	43.8	35.4
2500	42.8	36.6

[0062] 以上实施例表明本发明的发明人已经确定了硬脂酸钙改善了每种情况下配方的润滑性。

[0063] 还应理解的是以下权利要求意在覆盖这里描述的本发明的所有上位和下位特征，本发明范围的字面意义上的所有声明均落入其中。

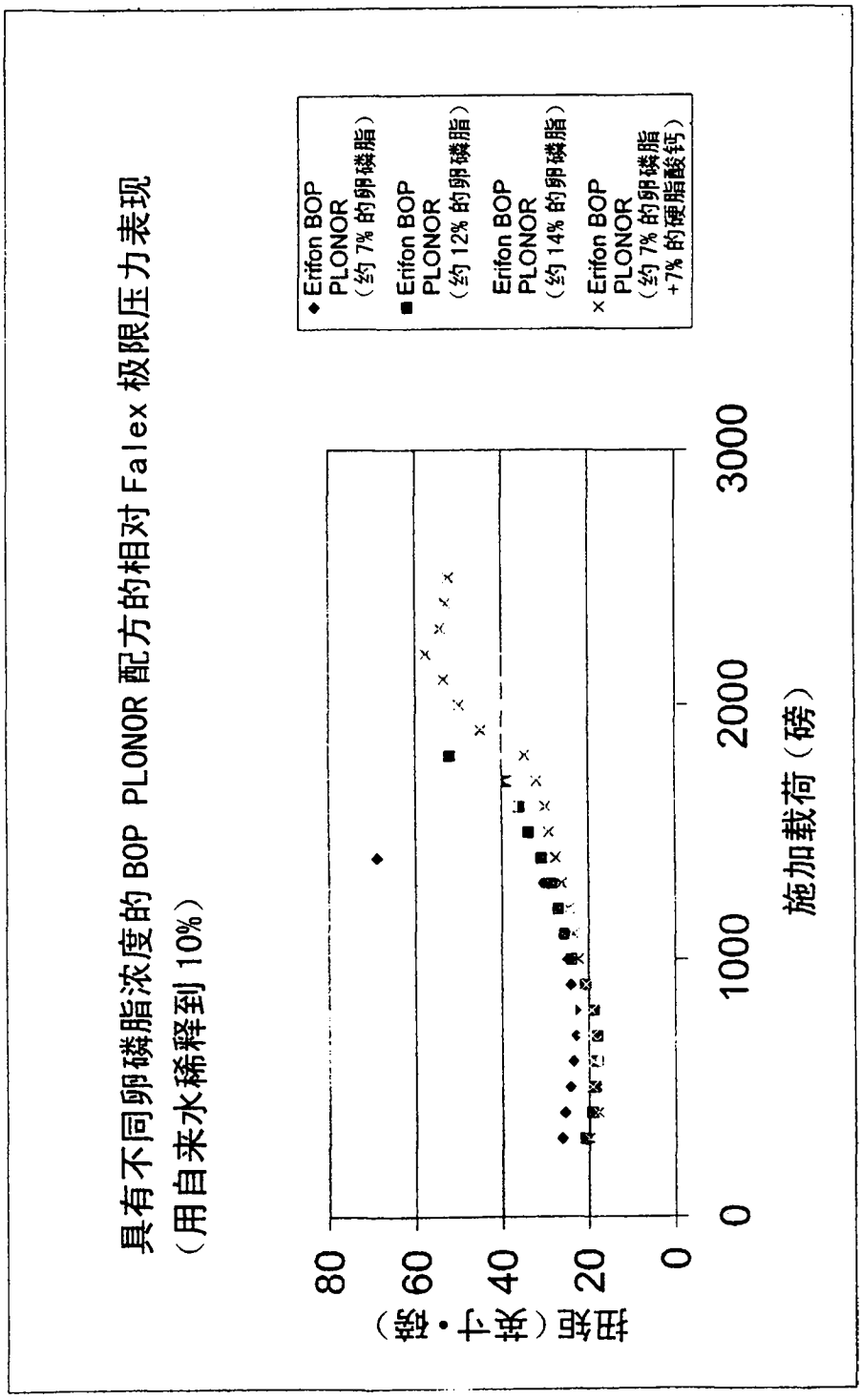

具有不同卵磷脂浓度的 BOP PLONOR 配方的相对 Falex 极限压力表现
（用自来水稀释到 10%）
◆ Erifon BOP PLONOR（约 7% 的卵磷脂）
■ Erifon BOP PLONOR（约 12% 的卵磷脂）
Erifon BOP PLONOR（约 14% 的卵磷脂）
× Erifon BOP PLONOR（约 7% 的卵磷脂 +7% 的硬脂酸钙）
扭矩（牛·顿）
0
20
40
60
80
0
1000
2000
3000
施加载荷（磅）

图 1

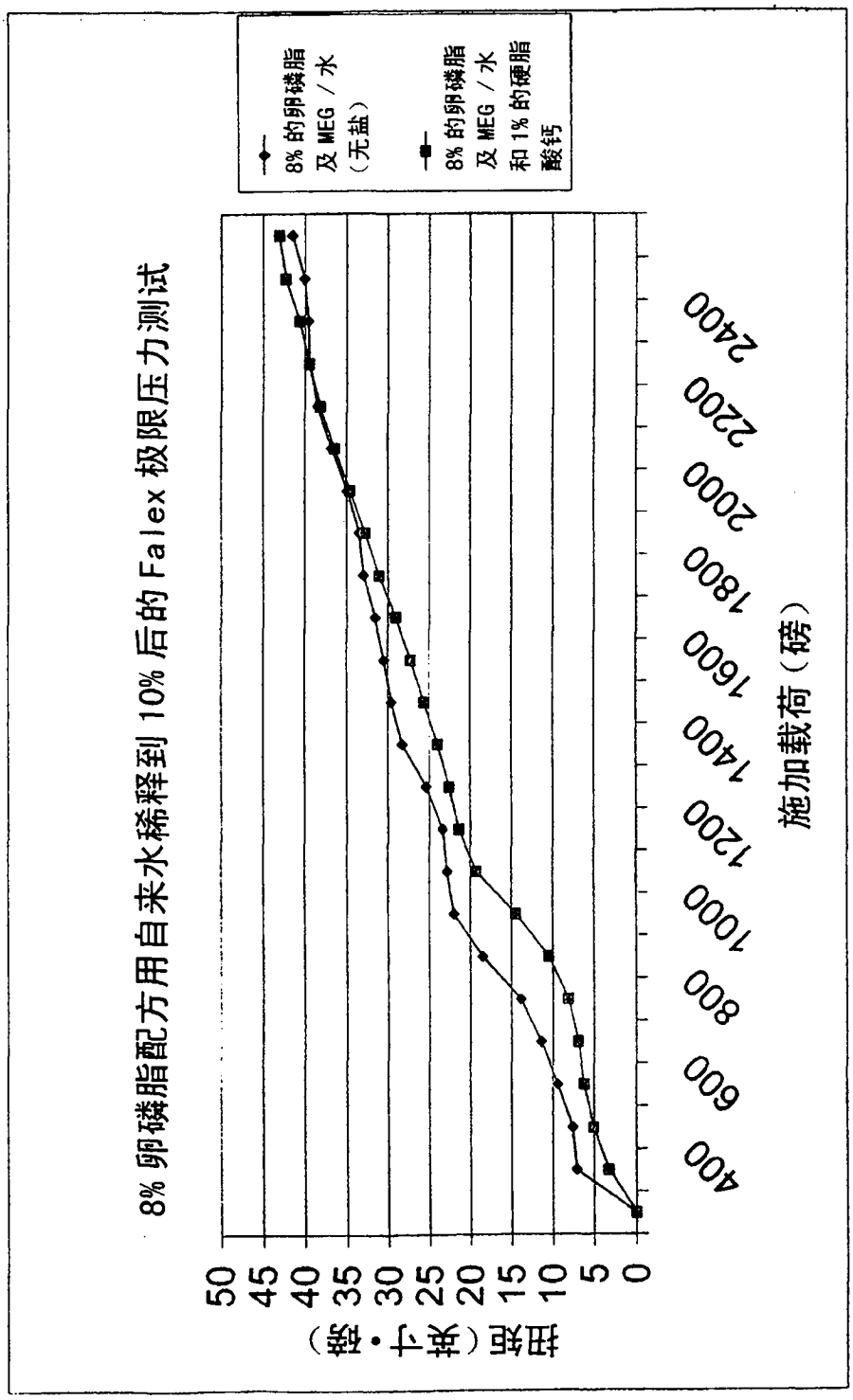

8% 卵磷脂配方用自来水稀释到 10% 后的 Falex 极限压力测试
8% 的卵磷脂及 MEG / 水（无盐）
8% 的卵磷脂及 MEG / 水和 1% 的硬脂酸钙
扭矩（英寸·磅）
施加载荷（磅）
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400

图 2

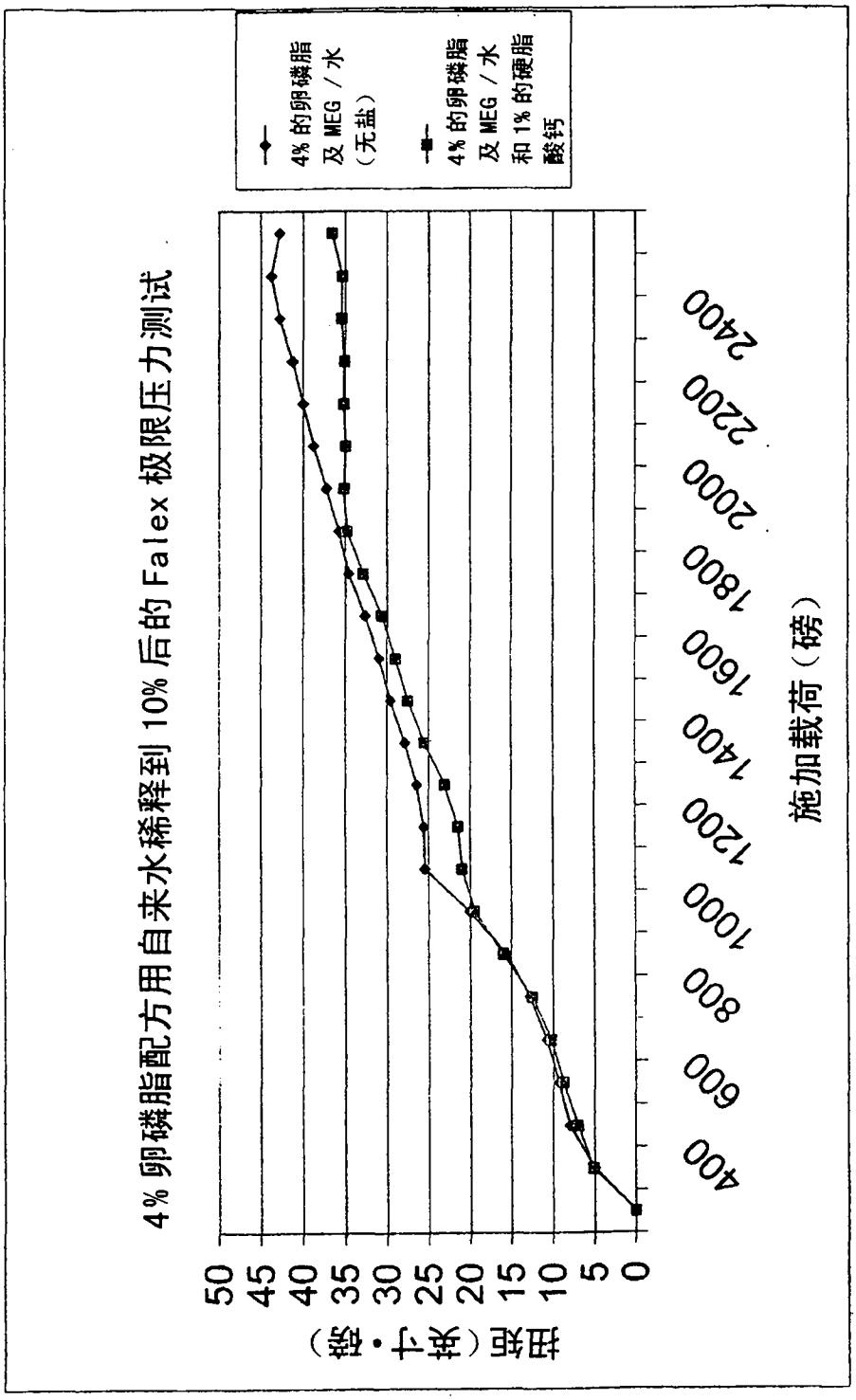

4% 卵磷脂配方用自来水稀释到 10% 后的 Falex 极限压力测试
4% 的卵磷脂及 MEG / 水（无盐）
4% 的卵磷脂及 MEG / 水和 1% 的硬脂酸钙
扭矩（牛·磅）
施加载荷（磅）
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400

图 3