

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 427**

51 Int. Cl.:

C10M 173/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09847632 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2318478**

54 Título: **Composiciones térmicamente estables de fluido hidráulico para control submarino**

30 Prioridad:

15.07.2008 US 173284

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.12.2015

73 Titular/es:

**MACDERMID OFFSHORE SOLUTIONS, LLC
(100.0%)**

**245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

SMITH, IAN, D.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 553 427 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones térmicamente estables de fluido hidráulico para control submarino

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones acuosas de fluido hidráulico, y especialmente a métodos para aumentar la estabilidad térmica de una composición acuosa de fluido hidráulico.

10 **Antecedentes de la invención**

Los fluidos hidráulicos son fluidos de baja viscosidad usados para la transmisión de energía útil por medio del flujo del fluido bajo presión a partir de una fuente de energía hasta una carga. Generalmente, un fluido hidráulico líquido transmite energía por medio de su desplazamiento bajo una condición de tensión. Generalmente los fluidos hidráulicos operan con un bajo coeficiente de fricción. Para resultar eficaces, las composiciones normalmente tienen propiedades suficientes anti-desgaste, anti-soldadura, y presión extrema con el fin de minimizar el daño metálico a partir del contacto metal-metal en condiciones de elevada carga.

Los fluidos hidráulicos se pueden usar en dispositivos de control submarino que se usan para controlar la presión en la cabecera de un pozo petrolífero en condiciones de producción. El equipamiento hidráulico puede abrir o cerrar el pozo, suspender el flujo de petróleo o gas, inyectar sustancias químicas en el interior del pozo o desviar agua y/o gas al interior del pozo para re-presurizar el sistema. Algunos de los componentes hidráulicos se colocan dentro del pozo, tal como la Válvula de Seguridad de Fondo de Pozo y los sistemas de control de flujo "Pozo Inteligente".

Una de los retos más grandes en la industria petrolífera y gasífera es "producir" petróleo y gas en entornos más agrestes con elevada presión y temperatura. Debido a que parte del sistema hidráulico se encuentra dentro del pozo, el equipo hidráulico y el flujo asociado deben ser apropiados para aguantar estas temperaturas y mantener el rendimiento. Además, la demanda de composiciones de fluido hidráulico de base acuosa, tales como las que se pueden usar en los dispositivos submarinos, continúa creciendo debido a las ventajas ambientales, de rentabilidad y seguridad (por ejemplo, carácter no inflamable) de dichos fluidos con respecto a los fluidos hidráulicos convencionales de tipo petróleo.

Muchos fluidos hidráulicos convencionales no resultan apropiados para aplicaciones marinas y aplicaciones marinas en profundidad, debido a su escasa tolerancia a la contaminación por agua de mar o la contaminación por hidrocarburos, es decir, tienden a formar fácilmente emulsiones con pequeñas cantidades de agua de mar. Además, en entornos marinos, surgen problemas debidos a la ausencia de naturaleza biodegradable del fluido hidráulico y a las infecciones bacterianas que surgen a partir del fluido hidráulico, especialmente por bacterias anaerobias tales como bacterias reductoras de sulfato que prevalecen en el agua de mar.

Otros problemas asociados al uso de los fluidos hidráulicos convencionales en condiciones extremas que surgen en los dispositivos para entornos marinos y marinos en profundidad incluyen: (1) algunos fluidos hidráulicos convencionales pueden provocar corrosión de metales en contacto con el fluido; (2) algunos fluidos hidráulicos convencionales son reactivos con las pinturas u otros revestimientos o tienden a reaccionar con sustancias elastoméricas o al menos provocan hinchamientos de sustancias elastoméricas; (3) pobre estabilidad a largo plazo, especialmente a temperaturas elevadas; (4) algunos fluidos hidráulicos requieren anti-oxidantes para evitar la oxidación de los componentes presentes; (5) algunos fluidos hidráulicos no se concentran fácilmente para facilitar su transporte; y (6) los fluidos hidráulicos convencionales pueden tener un pH que no sea neutro, mejorando de este modo la oportunidad de reacción con materiales que se encuentran en contacto con ellos. Por todos estos motivos, resulta ventajoso usar fluidos hidráulicos acuosos en determinadas aplicaciones marinas y marinas en profundidad y se han desarrollado diversas formulaciones acuosas que se pueden usar en dichas aplicaciones.

La OSPAR Convention for the Protection of de Marine Environment del Atlántico Noreste proporciona un marco de requisitos ambientales en cuanto a las sustancias químicas usadas en mar abierto. Actualmente, existen pocos fluidos, si es que existen algunos, que puedan mantener la lubricación a temperatura elevada y cumplir el perfil ambiental requerido.

El inventor de la presente invención ha identificado otros lubricantes que proporcionan buena lubricidad y buena estabilidad para su uso en las condiciones extremas típicas de los dispositivos submarinos. En particular, el inventor de la presente invención ha determinado que se pueden usar las sales de un diácido con buenos resultados para mejorar la lubricidad de una composición acuosa de fluido hidráulico.

El documento US-A-2.737.497 divulga un fluido hidráulico no inflamable. El documento EP-A-0060224 divulga una composición protectora frente a la corrosión. El documento US-A-2004/0248744 divulga fluidos de trabajo de metal de alto rendimiento de éster metílico basado en soja. El documento WO 99/35219 divulga un fluido hidráulico acuoso submarino que comprende un glicol, un ácido carboxílico neutralizado con una amina, un inhibidor de corrosión y agua.

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para mejorar una composición acuosa de fluido hidráulico para su uso en las condiciones térmicas extremas típicas de los dispositivos de control submarino.

5 Para ello, la presente invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 para aumentar la estabilidad térmica de una composición acuosa de fluido hidráulico. Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

10 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Por consiguiente, generalmente la presente invención se refiere a un método para aumentar la estabilidad térmica de una composición acuosa de fluido hidráulico, comprendiendo el método las etapas de:

15 a) proporcionar una composición acuosa de fluido hidráulico que comprende:

- i) uno o más lubricantes;
- ii) una sal de alcoxilato;
- 20 iii) opcionalmente, un aditivo seleccionado del grupo que consiste en biocidas, aditivos anticongelantes, inhibidores de la corrosión y combinaciones de uno o más de los anteriores; y

b) añadir de un 0,1 a un 35 % en peso de al menos una sal de un ácido dicarboxílico a la composición acuosa de fluido hidráulico, de modo que dicha sal de dicho ácido dicarboxílico comprenda una sal de alcanolamina de un ácido dicarboxílico C21 y aumente la estabilidad térmica de la composición acuosa de fluido hidráulico.

25 Por ácido dicarboxílico, el inventor entiende un ácido orgánico que comprende dos grupos de ácido carboxílico. En una realización, la presente invención utiliza una solución acuosa de una sal de un diácido. En el método de la presente invención, la sal del ácido dicarboxílico comprende una sal de alcanolamina del ácido dicarboxílico C21. Un ácido dicarboxílico preferido en este sentido es ácido 2-ciclohexene-1-octanoico, 5-carboxi-4-hexilo. Preferentemente, el fluido hidráulico de la invención comprende más de un ácido dicarboxílico o una de sus sales. La concentración de la sal de ácido dicarboxílico en el fluido hidráulico es de un 0,1 a un 35 % en peso.

30 Además, el inventor de la presente invención ha determinado que la lubricación, corrosión y otras propiedades físicas de la(s) sal(es) de ácido dicarboxílico en las formulaciones de fluido hidráulico se mantienen tras la exposición a temperaturas elevadas tales como 190 °C durante un tiempo considerable (30 días o más). También se piensa que determinas alcanolaminas y otras sales de dichos ácidos dicarboxílicos de la formulación exhiben elevada estabilidad térmica y frente al agua de mar.

40 Además, preferentemente, la composición de fluido hidráulico también puede comprender un segundo lubricante, estando seleccionado dicho segundo lubricante entre el grupo que consiste en ésteres de fosfato de alquilo/arilo, ésteres de fosfito de alquilo/arilo, fosfolípidos, sales de ácido carboxílico mono, di, tri o polimérico y combinaciones de los anteriores. Los fosfolípidos que se pueden usar en las formulaciones de la invención incluyen cualquier lípido que contenga un derivado de ácido fosfórico, tal como lecitina o cefalina, preferentemente lecitina o sus derivados. Ejemplos de fosfolípidos incluyen fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidilinositol, fosfatidiletanolamina, ácido fosfatídico y sus mezclas. Los fosfolípidos también pueden ser glicerofosfolípidos, más preferentemente, derivados glicero de los fosfolípidos comentados con anterioridad. Normalmente, dichos glicerofosfolípidos tienen uno o dos grupos acilo sobre un residuo de glicerol, y cada grupo acilo contiene un grupo carbonilo y un grupo alquilo o alquenilo. Generalmente, los grupos alquilo o alquenilo contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de 8 a aproximadamente 25, del modo más preferido de 12 a aproximadamente 24. Ejemplos de estos grupos incluyen octilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, docosanilo, octenilo, dodecenilo, hexadecenilo y octadecenilo. La concentración del segundo lubricante en el fluido hidráulico de la invención debería estar preferentemente dentro del intervalo de un 0,1 a un 20 % en peso.

55 Generalmente, los grupos acilo sobre los glicerolípidos proceden de ácidos grasos, que son ácidos que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 24, del modo más preferido de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos grasos incluyen ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linoléico, araquídico, araquidónico, o sus mezclas, preferentemente ácidos esteárico, oleico, linoleico y linoléico o sus mezclas.

60 También se pueden usar derivados de fosfolípidos, incluyendo fosfolípidos acilados o hidroxilados, en la práctica de la invención. Por ejemplo, se puede usar lecitina así como también lecitina acilada e hidroxilada en la presente invención como lubricante primario y secundario.

65 Se pueden preparar los fosfolípidos por vía sintética o procedentes de fuentes naturales. Los fosfolípidos sintéticos se pueden preparar por medio de métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los fosfolípidos de origen natural se extraen por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Los fosfolípidos pueden proceder de

fuentes animales o vegetales. Las fuentes animales incluyen pescado, aceite de pescado, marisco, cerebro bovino y cualquier huevo, especialmente huevos de pollo. Las fuentes vegetales incluyen colza, semilla de girasol, cacahuete, nuez de palma, semilla de cucurbitáceas, trigo, cebada, arroz, oliva, mango, aguacate, palash, papaya, jangli, bodani, zanahoria, soja, maíz y semilla de algodón. Los fosfolípidos también pueden proceder de microorganismos, incluyendo algas azules-verdes, algas verdes, bacterias sometidas a desarrollo en metanol o metano y levaduras sometidas a desarrollo en alcanos. En una realización preferida, los fosfolípidos proceden de fuentes vegetales, incluyendo soja, maíz, semilla de girasol y semilla de algodón.

La composición acuosa de fluido hidráulico comprende uno o más lubricantes y también comprende una sal de alcoxilato. Los inventores de la presente invención han determinado que se puede lograr una mejora de la lubricidad y estabilidad frente a agua de mar por medio de la adición de la sal de alcoxilato (preferentemente un metal o una sal de alcanolamina de un alcoxilato mono, di, tri o polimérico) a la composición. Las sales de alcoxilato apropiadas incluyen sales de alcoxilatos con 2 a 30 carbonos en la cadena carbonada de alcoxilato (lineal, ramificada o cíclica). También se sabe que las composiciones normales pueden resultar difíciles de estabilizar desde el punto de vista térmico. Sorprendentemente, el inventor de la presente invención ha descubierto el uso de sales(s) de alcoxilato en la composición acuosa de fluido hidráulico estabiliza la composición de fluido frente a la degradación térmica, incluso en presencia de agua de mar sintética de 10 % en volumen/volumen, lo cual proporciona una vida de servicio mucho más larga a las composiciones de fluido en condiciones extremas.

Las composiciones acuosas de fluido hidráulico también pueden contener un biocida. El biocida se escoge para que sea compatible con los componentes lubricantes, es decir, que no afecte a las propiedades lubricantes. En una realización, se usa una sal que contiene boro, tal como bórax decahidratado, como biocida. En otra realización, el biocida puede ser un biocida que contiene azufre, o un biocida que contiene nitrógeno. Los biocidas que contienen nitrógeno incluyen gluteraldehído, triazinas, oxazolidinas y guanidinas, así como también compuestos seleccionados entre sales de amonio cuaternarias de ácidos grasos, tales como sal de cloruro de amonio cuaternario de dimetilo y didecilo. La concentración del biocida es suficiente para al menos evitar sustancialmente la proliferación bacteriana en el fluido hidráulico y preferentemente matar las bacterias presentes.

El fluido hidráulico puede también comprender un aditivo anticongelante capaz de rebajar el punto de congelación del fluido hidráulico hasta al menos aproximadamente -34°C (aproximadamente -30°F), lo cual se encuentra por debajo de la temperatura mínima esperada en dichos entornos. Si se usa, el aditivo anticongelante se escoge de modo que no sea reactivo con los componentes lubricantes y el biocida y, por tanto, no resulte perjudicial para las propiedades lubricantes del fluido hidráulico. En una realización, el aditivo anticongelante comprende al menos un alcohol (preferentemente un dihidroxi alcohol) que tiene de 2 a 4 átomos de carbono en una cantidad suficiente para reducir el punto de congelación por debajo de -34°C (-30°F). Los alcoholes preferidos incluyen monoetilenglicol, glicerol, propilenglicol, 2-buten-1,4-diol, polietilenglicoles o polipropilenglicoles. En una realización preferida, monoetilenglicol, que es PLONOR aprobado, se usa como aditivo anticongelante de la invención, en una cantidad suficiente para reducir el punto de congelación de la composición de fluido hidráulico hasta la temperatura deseada, al tiempo que evita la formación de "hidratos" en el equipo submarino durante el uso.

El fluido hidráulico también puede comprender uno o más tensioactivos tales como un etoxilato de alcohol o co-disolventes tales como polialquilenglicol o mezclas de ambos para contribuir a la estabilidad frente al agua de mar (tolerancia).

En una realización preferida, la composición de fluido hidráulico también puede contener uno o más inhibidores de la corrosión que evitan la corrosión y la oxidación. Los ejemplos de inhibidores de la corrosión incluyen fosfatos/fosfitos inorgánicos/orgánicos, ácidos carboxílicos mono, tri o poliméricos neutralizados con una alcanolamina, amonio o metal monovalente, carboxilatos de amina, alquilaminas y alcanolaminas, así como también inhibidores de la corrosión de cobre tales como benzotriazoles. Las alcanolaminas apropiadas incluyen monoetanolamina y trietanolamina. Las alquilaminas apropiadas comprenden un grupo alquilo lineal o ramificado $\text{C}_6\text{-C}_{20}$. Normalmente, las alcanolaminas apropiadas comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y pueden comprender más de un grupo alcohol, tal como dialcanolaminas y trialcanolaminas. Otros inhibidores de la corrosión que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen aminas grasas polietoxiladas solubles en agua y diaminas polietoxiladas. El inhibidor de corrosión se puede utilizar en una concentración suficiente para que no tenga lugar corrosión de forma sustancial, es decir, que la corrosión, si está presente tenga como resultado una pérdida de espesor de menos de 10 micras al año de un metal en contacto con el fluido hidráulico. La concentración del inhibidor de corrosión en el fluido hidráulico de la presente invención debería estar preferentemente dentro del intervalo de un 0,1 a un 20 % en peso.

Además, al tiempo que se prefiere la realización anteriormente descrita para aplicaciones tales como en un fluido hidráulico para fluidos de control submarino que se encuentran en equipos de perforación de petróleo en mar abierto, otras realizaciones resultan apropiadas para muchas aplicaciones. Por ejemplo, en un entorno sustancialmente libre de corrosión, no es necesario incluir el inhibidor de corrosión en la composición del fluido hidráulico. Similarmente, en un entorno donde la infección bacteriana no constituye un problema, se puede omitir el biocida. Para aplicaciones a temperaturas cálidas o elevadas, no se requiere un depresor del punto de congelación.

En una realización particularmente preferida, se prepara el fluido hidráulico en forma de concentrado de uso inmediato que no precisa dilución para lograr el rendimiento de trabajo.

Ejemplo I

5

Se preparó un fluido hidráulico acuoso que tenía la siguiente composición:

Componente	Porcentaje en Peso
sal de 5-carboxi-4-hexil dipotasio de ácido 2-ciclohexen-1-octanoico (40 % en peso/peso)	10
Monoetilenglicol	46
Ácido dicarboxílico C-12	5
Trietanol amina	10
Butil glicol	1
Hidróxido de potasio (50 % en peso/peso)	5
Agua	23

10

Esta composición se ensayó como fluido hidráulico de alta presión. Se mantiene su lubricidad tras un uso prolongado (30 días) a 190 °C y fue capaz de tolerar la contaminación con 10 % en peso/peso de agua de mar.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la estabilidad térmica de una composición acuosa de fluido hidráulico, comprendiendo el método las etapas de:

- 5
- a) proporcionar una composición acuosa de fluido hidráulico que comprende:
- i) uno o más lubricantes;
 - ii) una sal de alcoxilato;
 - 10 iii) opcionalmente, un aditivo seleccionado del grupo que consiste en biocidas, aditivos anticongelantes, inhibidores de la corrosión y combinaciones de uno o más de los anteriores; y
- b) añadir de un 0,1 a un 35 % en peso de al menos una sal de un ácido dicarboxílico a la composición acuosa de fluido hidráulico, de modo que dicha sal de dicho ácido dicarboxílico comprenda una sal de alcanolamina de un ácido dicarboxílico C21 y aumente la estabilidad térmica de la composición acuosa de fluido hidráulico.
- 15
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición acuosa de fluido hidráulico comprende agua en una cantidad entre un 10 % y un 65 % en peso, basado en el peso total de la composición de fluido hidráulico.