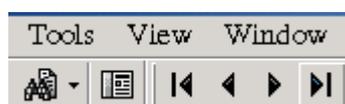


MỘT SỐ THAO TÁC CƠ BẢN ĐỌC TOÀN VĂN KQNC

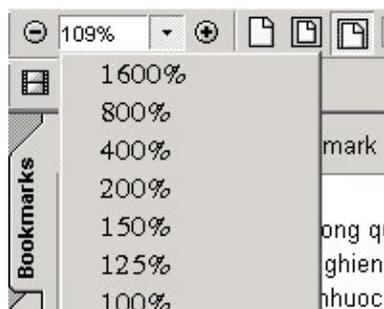


☞ Sử dụng mục lục đọc nhanh bên phải màn hình để đọc ngay Chương, Mục phù hợp (nháy chuột vào tên Chương, Mục muốn đọc)

☞ Sử dụng các phím PageUp, PageDown, Enter, phím mũi tên trên bàn phím hoặc các biểu tượng mũi tên trên thanh công cụ để lật trang:



☞ Sử dụng các biểu tượng trên thanh công cụ (hoặc chọn tỷ lệ hiện hình trang tài liệu trong hộp công cụ) dưới đây để phóng to/thu nhỏ trang tài liệu:



BỘ KHCN VÀ MT
CHƯƠNG TRÌNH KC-06

BỘ CÔNG NGHIỆP
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI
ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG CÁC SẢN PHẨM POLYSACCHARIT TỪ
NGUỒN NGUYÊN LIỆU TRONG NƯỚC LÂM PHỤ GIA CHỊO
DUNG DỊCH KHOAN THẨM DÒ DẦU KHÍ

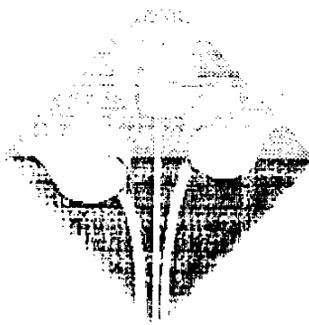
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC - CÔNG NGHIỆP CẤP NHÀ NƯỚC
CHƯƠNG TRÌNH KC - 06
MÃ SỐ : KC - 06 - 14

Cơ quan chủ trì đề tài
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP

Chủ nhiệm đề tài
PTS TRƯƠNG ĐÌNH THẠC

Hà nội - 1995

2655



Tập thể đề tài xin trân trọng cảm ơn Ban chủ nhiệm chương trình KC - 06 và các Bộ chủ quản, đã phê duyệt cho phép triển khai công trình và thường xuyên theo dõi hướng dẫn giúp đỡ.

Xin cảm ơn cơ quan chủ trì, các cơ quan phối hợp triển khai các chuyên viên nghiệp vụ, tài chính, kế hoạch đã tạo những điều kiện thuận lợi cho đề tài hoàn thành nhiệm vụ.

Xin chân thành nhớ ơn các nhà khoa học các bạn đồng nghiệp đã tham dự các Hội đồng xét duyệt đánh giá, đã đóng góp cho những chỉ dẫn khoa học quý báu, đã hỗ trợ thời gian, phương tiện kiểm tra phân tích trong suốt quá trình thực hiện.

Ban chủ nhiệm đề tài KC-06-14 xin ghi nhớ công sức, trí tuệ, nhiệt tình khoa học, và ý thức trách nhiệm của các cán bộ chủ trì, các cộng tác viên, đã đóng góp cho đề tài thực hiện được những nội dung nêu trong báo cáo này.

Hà Nội, 1995
Ban chủ nhiệm
Đề tài KC - 06 - 14



96-24-259/KQ
08/7/96

Cơ quan chủ trì đề tài :

Viện Hóa học công nghiệp - Bộ công nghiệp

Cơ quan phối hợp :

Viện Công nghệ sinh học Trung tâm KHTN và CNQG
Khoa hóa - Trường Đại học Bách khoa Hà nội
Phân viện Vật lý Nha trang Trung tâm KHTN và CNQG
Công ty dung dịch khoan và hóa phẩm dầu khí (DMC)

Những người tham gia chính trong đề tài :

Trương Đình Thạc	PTS	Viện Hóa học công nghiệp
Phạm Ngọc Hà	KS	Viện Hóa học công nghiệp
Nguyễn Văn Chính	KS	Viện Hóa học công nghiệp
Nguyễn Mậu Phương	KS	Viện Hóa học công nghiệp
Đoàn Hướng Dương	KS	Viện Hóa học công nghiệp
Trương Thanh Nga	KS	Viện Hóa học công nghiệp
Lại Thúy Hiền	PTS	Viện Công nghệ sinh học
Lý Kim Bằng	PGS.PTS	Viện Công nghệ sinh học
Nguyễn Đăng Mạnh	KS	Viện Công nghệ sinh học
Lê Phi Nga	KS	Viện Công nghệ sinh học
Đỗ Thu Phương	KS	Viện Công nghệ sinh học
Vũ Phương Anh	KTV	Viện Công nghệ sinh học
Tống Kim Thuần	PTS	Viện Công nghệ sinh học
Phan Văn Đoàn	KS	Viện CNSH và DMC
Nguyễn Thế Hoàn	KS	DMC
Huỳnh Thu Lan	KS	Viện Công nghệ sinh học
Đinh Hương Vân	KS	Viện Công nghệ sinh học
Tạ Đình Vinh	PTS	DMC
Lê Xuân Tú	GS.TS	Viện Công nghệ sinh học
Trịnh thanh Đoàn	KS	Trường ĐH BK - Hà nội
Nguyễn Dũng	KS	Trường ĐH BK - Hà nội
Vũ thị Minh Ngọc	KS	Trường ĐH BK - Hà nội
Tô Ngọc Phương	KS	Trường ĐH BK - Hà nội
Bùi Minh Lý	KS	Phân Viện Vật lý Nha Trang
Trần thị Thanh Vân	KS	Phân Viện Vật lý Nha Trang
Hoàng Ngọc Minh	KS	Phân Viện Vật lý Nha Trang

ĐỀ TÀI KC - 06 - 14

ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG CÁC SẢN PHẨM POLYSACHARIT TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU TRONG NƯỚC LÀM PHỤ GIA CHO DUNG DỊCH KHOAN THĂM DÒ DẦU KHÍ

I. MỞ ĐẦU

Hiện nay ở Việt nam các loại polysacharit dùng trong dung dịch khoan thăm dò dầu khí hoàn toàn phải nhập ngoại, trong khi đó chúng ta lại có nguồn nguyên liệu khá dồi dào. Việc nghiên cứu và sản xuất chưa được triển khai bao nhiêu. Các polysacharit là những sản phẩm không độc hại và không gây ô nhiễm môi trường, chúng được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp và kĩ thuật khác nhau: trong kĩ thuật khoan khai thác dầu khí, trong ngành chất tẩy rửa tổng hợp, ngành dệt, ngành giấy, ngành công nghiệp thực phẩm và ngành dược v.v... Các thiết bị dùng để sản xuất ra các sản phẩm polysacharit tuy có đặc chủng nhưng không phức tạp, công nghệ đơn giản và điều kiện áp dụng không khắc nghiệt.

Vì vậy việc tổ chức nghiên cứu, thực nghiệm sản xuất các loại polysacharit để sử dụng trong kĩ thuật khoan dầu khí và các ngành khác trong nền kinh tế quốc dân là rất cần thiết. Việc tạo ra một lĩnh vực nghiên cứu sản xuất dựa trên nguồn nguyên liệu polysacharit trong nước có ý nghĩa khoa học và thực tiễn lớn, đòi hỏi phải tập trung lực lượng của nhiều cơ quan tham gia và được sự chú ý quan tâm của các cơ quan nhà nước.

II. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ POLYSACHARIT SỬ DỤNG TRONG KHOAN KHAI THÁC DẦU KHÍ

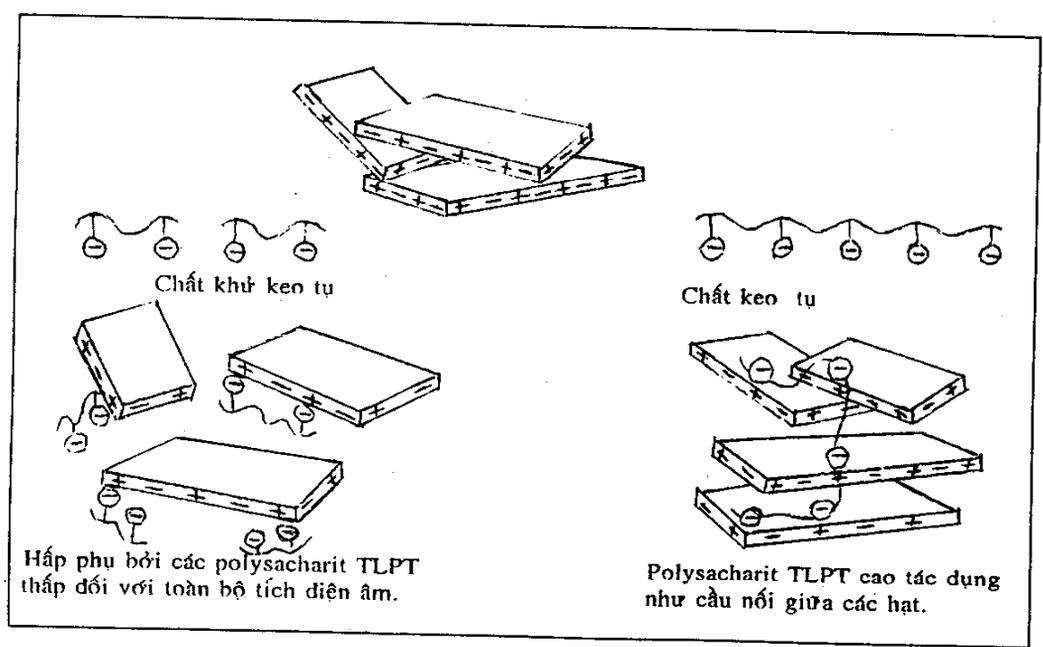
Các polysacharit được sử dụng trong dung dịch khoan lần đầu tiên từ năm 1937, từ đó đến nay chúng càng trở nên đa dạng và tinh xảo.

Polysacharit có những tính chất đặc biệt, có trọng lượng phân tử khác nhau, có nhóm chức khác nhau, có cấu trúc không gian khác nhau, nên chúng được sử dụng vào các trường hợp khoan cụ thể. Nhờ chúng nên các vấn đề kĩ thuật xảy ra trong dung dịch khoan tìm dầu khí đều dần dần được khắc phục. Người ta gọi polysacharit là chất cơ bản

điều khiển tính chất của dung dịch khoan. Chúng có tác dụng điều chỉnh hữu hiệu các tính chất lưu biến, xúc biến và ứng suất trượt cho dung dịch khoan. Polysaccharit trở thành một phụ gia quan trọng trong lĩnh vực khoan dầu:

- Nâng cao khả năng làm sạch đáy giếng khoan (tăng khả năng tải mùn khoan).
- Tăng tốc độ khoan và tuổi thọ của mũi khoan (do nâng cao hiệu ứng thủy lực).
- Giảm tới mức tối thiểu ảnh hưởng của dung dịch khoan đến thành tạo.
- Giảm giá thành giếng khoan.
- Phụ gia chống mất mát dung dịch khoan. Vai trò các polysaccharit làm phụ gia chống mất mát dung dịch khoan theo 3 cơ chế chủ yếu:

- + Theo cơ chế khử keo tụ.
- + Theo cơ chế làm tăng độ nhớt như CMC có trọng lượng phân tử cao và xanthan gum.
- + Đưa thêm tinh bột biến tính tạo ra các hạt keo bịt các kẽ hở trong khối lọc.



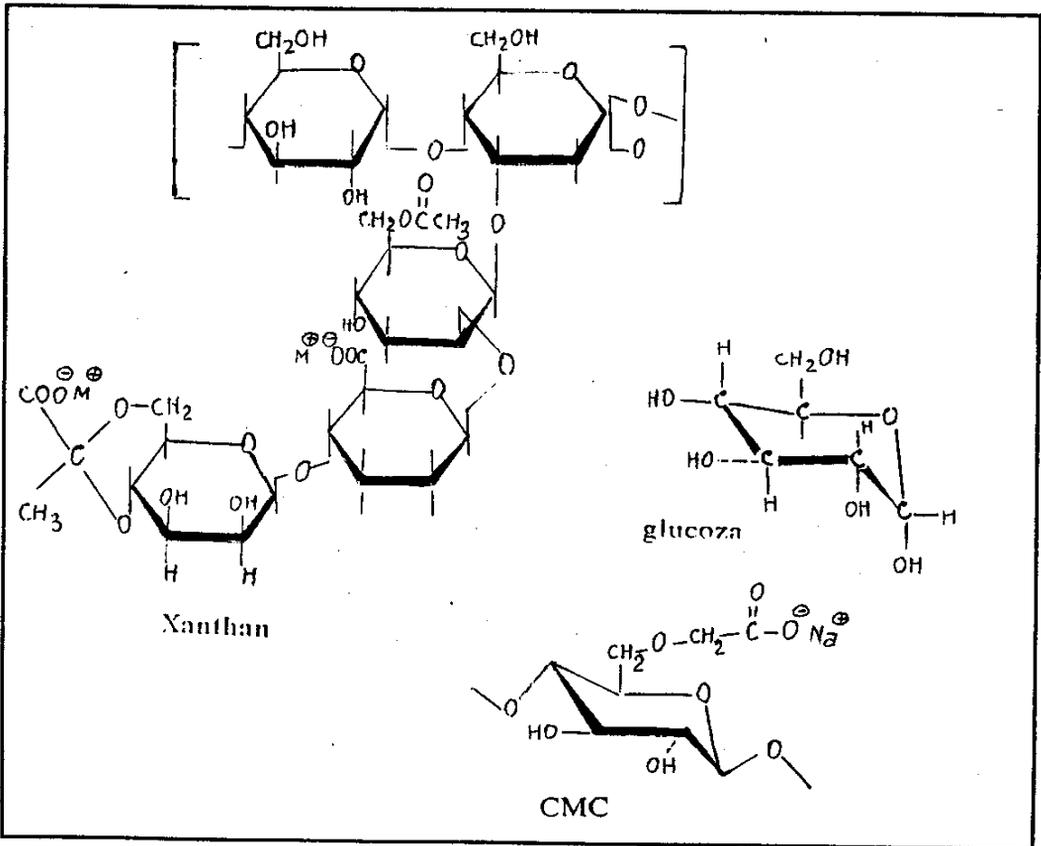
Hình 1: Mô tả tác dụng của polyanionic cellulose có T.L.P.T thấp làm vai trò chất khử keo tụ và có T.L.P.T cao đóng vai trò chất keo tụ.

III. MỘT SỐ LOẠI POLYSACCHARIT DÙNG TRONG DUNG DỊCH KHOAN

Ta cần biết sơ bộ cấu trúc của vài polysaccharit dùng trong dung dịch khoan và biết được quan hệ giữa cấu trúc và các trường hợp sử dụng.

Polysaccharit thương phẩm thường là hỗn hợp một số chất sao cho có tính chất tốt lên và tăng cường thêm một số tác dụng khác.

Polysaccharit được sử dụng nhiều trong dung dịch khoan bao gồm: các dẫn xuất polyanionic xenluloza, amylopectin biến tính, polysaccharit sinh học (xanthan), alginat và một vài loại gum. Đơn vị cơ bản chứa trong các polysaccharit trên là glucoza. Chúng chỉ chứa nguyên tử cacbon, hydro và oxy.



Hình 2 : Cấu trúc không gian của phân tử Glucoza, xanthan, CMC

Các phân tử glucoza liên kết với nhau qua nguyên tử oxy tạo thành dạng liên kết glucozit. Liên kết đó được hình thành giữa các nhóm hydroxyl ở C_1 , C_3 , C_4 , C_6 . Khi liên kết ở C_1 nằm trên vòng glucoza gọi là liên kết α , còn khi nằm dưới vòng gọi là liên kết β (3).

Nhiều loại sản phẩm khác nhau được sản xuất từ các polysacharit. Tuy chúng chứa cùng một dạng monome nhưng do khác nhau về trọng lượng phân tử (TLPT), về cách liên kết, về phương pháp phản ứng hóa học nên ta thu được nhiều loại polysacharit khác nhau. Các polysacharit thu được lại khác nhau về cấu trúc nên thể hiện các tính chất khác nhau. Các tính chất đó khá tinh tế và người ta lại sử dụng từng loại polysacharit trong mỗi trường hợp cụ thể của dung dịch khoan nhằm điều khiển hữu hiệu các tính chất lưu biến, xúc biến, ứng suất trượt, tính chất huyền phù ... cho dung dịch khoan (12). Một số các polysacharit được dùng ở Mỹ vào năm 1978 như sau: Tinh bột và tinh bột biến tính 13.000 tấn, guar gum 200 tấn, xanthan gum 500 tấn, CMC 12.000 tấn, HEC 2500 tấn (6).

Nhiệm vụ nghiên cứu chính của đề tài là điều chế các polysacharit từ nguồn nguyên liệu tự nhiên. Sau đó thực hiện các phản ứng hóa học với các nhóm chức hydroxyl nhằm điều chế các polysacharit có trọng lượng thấp và cao khác nhau. Các sản phẩm có các nhóm chức khác nhau (không ion, anionic cationic) và sinh tổng hợp xanthan gum trong phòng thí nghiệm và ổn định qui trình cho công nghệ sản xuất thử xanthan ở Quảng Ngãi.

IV. CÁC ĐƠN VỊ TIAM GIA ĐỀ TÀI :

1. Phòng Hữu cơ tinh vi-Viện hóa học công nghiệp
 - Nghiên cứu biến tính tinh bột
 - Nghiên cứu điều chế polyanionic xenluloza trong dung môi
 - Nghiên cứu điều chế cacboxylmetyl starch (CMS)
2. Viện Công nghệ sinh học - TTKHTN và CN quốc gia
 - Nghiên cứu điều chế xanthan vi sinh
3. Viện công nghệ sinh học và Công ty dung dịch khoan và hóa phẩm dầu khí (DMC)
 - Nghiên cứu ổn định qui trình tổng hợp xanthan gum ở quy mô sản xuất thử
4. Phân viện vật lý Nha Trang - TTKHTN và CN quốc gia
 - Nghiên cứu điều chế polysacharit từ nguồn nguyên liệu biển
5. Khoa hóa Trường đại học Bách khoa Hà nội
 - Nghiên cứu điều chế polyanionic xenluloza không dung môi có trọng lượng phân tử thấp

V. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU:

I. NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH TINH BỘT:

Tinh bột là dạng polysaccharit được dùng lượng lớn trong dịch khoan nhằm không chế sự lọc trong dịch. Từ khi đưa polyanionic xenluloza vào sử dụng thì lượng tinh bột có giảm. Tuy nhiên tinh bột còn sử dụng nhờ tính kinh tế cao. Chúng được dùng trong các lĩnh vực giảm sự lọc của các dịch có độ kiềm cao và bão hòa muối khi khoan nóng (4), (5), (7).

Ta biết rằng polysaccharit từ tinh bột gồm hai dạng. Dạng có cấu tạo nhánh là amylopectin. Dạng có cấu tạo thẳng là amylosa. Để có thể sử dụng các polysaccharit đó trong dung dịch khoan ta phải tiến hành tách amylosa khỏi amylopectin rồi biến tính chúng.

Quá trình biến tính tinh bột để dùng cho dung dịch khoan được thực hiện theo hai phương pháp: Phương pháp biến tính vật lý và phương pháp biến tính hóa học.

I.1. Nghiên cứu biến tính tinh bột bằng phương pháp vật lý

Trước khi đi vào nghiên cứu các quá trình biến tính, tiến hành tách amylosa khỏi amylopectin của tinh bột.

I.1.1 Nghiên cứu quá trình tách amylopectin bằng các dung môi khác nhau

Để tách các amylopectin khỏi tinh bột ta sử dụng tính chất tan khác nhau của chúng với amylosa. Dưới đây là kết quả sử dụng các dung môi khác nhau:

Tỉ lệ $\frac{\text{Metanol}}{\text{Polysaccharit}}$	1	2	3	4	5
Amylopectin %	20.0	22.3	40.8	56.8	62.4

Tỉ lệ $\frac{\text{Etanol}}{\text{Polysaccharit}}$	1	2	3	4	5
Amylopectin %	21	23.6	47	60.0	61.5

Tỉ lệ $\frac{\text{Butanol}}{\text{Polysaccharit}}$	1	2	3	4	5
Amylopectin %	19.5	31.2	46.5	60.1	61.7

Khi sử dụng hỗn hợp dung môi butanol/metanol

Tỉ lệ <i>butanol</i> / <i>etanol</i>	1	1	1	1
	1	0.5	0.25	0.2
Amylopectin %	62.5	61.2	58.6	56.2

Khi sử dụng các alcol có số cacbon thấp hiệu suất tách amylopectin có tốt hơn và dễ thu hồi sản phẩm polysaccharit. Tuy nhiên metanol độc hại khi tiếp xúc với nó.

1.1.2. Quá trình tách amylopectin dưới áp suất êm dịu :

at	1	2	3	4
Amylopectin %	60.1	61.2	60.8	62.4

Quá trình tách amylopectin thực hiện dưới áp suất êm dịu khoảng 1-2at trong nồi phản ứng kín với dung môi 1-butanol. Thời gian thực hiện trong khoảng 4-6 giờ. Phần amyloza lắng xuống ta đem lọc gạn. Dung dịch 5% amyloza nóng khi để nguội tạo thành gel cứng lại, cho màu xanh khi có iot. Còn dung dịch 5% amylopectin nóng khi để nguội vẫn giữ nguyên trong suốt và có màu đỏ khi cho iot vào.

1.2. Nghiên cứu biến tính tinh bột bằng phương pháp vật lý :

Ta cũng có thể sử dụng dạng polysaccharit từ tinh bột tách giữa các tạp chất và thực hiện quá trình gen hóa, cắt mạch, biến tính nhiệt, biến tính hóa học để làm tăng sự dẻo mạch trong phân tử. Qua quá trình biến tính đó polysaccharit có tính bền nhiệt cao, bền cơ học (2). Người ta sử dụng dạng polysaccharit để điều khiển và làm giảm sự thất thoát dung dịch khoan. Polysaccharit từ tinh bột được biến tính sử dụng tốt nhất vào dung dịch bị kết bông trong môi trường muối. Và chính các polysaccharit đó tạo thành những hạt nhỏ trong nước, bít kín các lỗ hở trong khối dung dịch khoan (9) (11).

1.2.1. Quy trình kỹ thuật biến tính polysaccharit từ tinh bột bằng nhiệt :

- Làm sạch tạp chất qua quá trình rửa, sử dụng SO₂ để tách loại protein, dùng NaOH 2-5% để trung hòa.
- Chuẩn bị dung dịch : Pha chế dung dịch polysaccharit 30-40%, đưa vào một lượng khoảng 1-3% muối photphat, foemandehit hoặc muối vô cơ khác.
- Hồ hóa tinh bột sau khi đã tương tác với các phụ gia trên máy cán trục ở nhiệt độ 120-160^oC và tốc độ quay 3 vòng/phút.
- Tạo màng hồ hóa ở các kích thước khác nhau
- Sấy, nghiền sản phẩm.

Ta thấy rằng sự thay đổi tính chất trong quá trình hồ hóa sấy ra ở 2 giai đoạn. Phá vỡ cân trúc hydrat hóa. Phân tử polysaccharit dưới tác dụng của lực cơ học với sự tham gia của các tác nhân hóa học làm thay đổi lại cân trúc do quá trình hydrat hóa màng mỏng khi hồ hóa. Đặc