

سنتز مشتقات سولفوسوکسینات به‌عنوان امولسیفایر جهت سیالات حفاری امولسیون پایه آبی

احمد نعلبندی^{۱*}، علی اصغر خلیلی^۱ و علیرضا نصیری^۲

۱- پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- گروه پژوهش حفاری و تکمیل چاه، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۲

چکیده

در این تحقیق سنتز آزمایشگاهی امولسیفایرهای آنیونی، منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات و دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله انجام گردید. از ترکیبات فوق در ساخت امولسیون‌های گازوییل/ آب شور و گازوییل/ آب شیرین استفاده شد و پایداری آنها براساس دستورالعمل مورد پذیرش مناطق نفت‌خیز جنوب مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین‌منظور با افزایش ۱ cc محلول‌های ۲۵، ۳۷ و ۵۰٪ وزنی از هر امولسیفایر در آب مقطر به ۱۰۰ cc مخلوط‌های گازوییل/ آب شور و گازوییل/ آب شیرین با نسبت‌های ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ و سپس هموژنایز کردن مخلوط توسط یک دستگاه هموژنایزر با دور بالا امولسیون‌هایی تهیه شد. در ادامه با بررسی پایداری امولسیون‌های تشکیل شده در دمای محیط (به مدت ۲۴ hr) و در دمای ۹۰°C (به مدت ۴ hr)، کارایی ترکیبات سنتز شده به‌عنوان امولسیفایر در ساخت سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمایشات مؤید آن است که این مواد در مقایسه با نمونه تجارتي دارای کارایی قابل قبولی بوده‌اند، به‌طوری‌که ترکیب سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در فرمولاسیون‌های گازوییل/ آب شور و گازوییل/ آب شیرین و نیز دی سدیم لوریل اتر سولفو سوکسینات در فرمولاسیون‌های گازوییل/ آب شور از خود تاثیرات امولسیفایری و پایداری مناسبی داشته‌اند. به‌منظور مطالعه اثرات زیست محیطی این دو ترکیب، فرآیند زیست تخریب‌پذیری هوازی آنها با اندازه‌گیری میزان کربن تشکیل شده در محلول آنها در برابر مدت زمان اقامت در گرمخانه نسبت به یک نمونه شاهد (کنترل) که فاقد آن ترکیبات می‌باشد بررسی گردید، نتایج حاصل از آزمایشات نشان می‌دهد که این دو امولسیفایر را می‌توان به‌عنوان مواد زیست تخریب‌پذیر در سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی در عملیات حفاری استفاده نمود.

کلمات کلیدی: امولسیفایر، گل حفاری، زیست تخریب‌پذیری، سورفکتانت، سولفو سوکسینات.

مقدمه

سولفوسوکسینات‌ها که مشتقات سدیم اسید سولفوسوکسینیک می‌باشند نخستین بار در سال ۱۹۳۹ سنتز شدند و مدت زمان کوتاهی پس از آن به‌عنوان مواد فعال سطحی به بازار عرضه گردیدند. این خانواده از سورفکتانت‌های آنیونی، عمدتاً در طی سه مرحله تهیه می‌شوند. برای نمونه در تهیه منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات، نخست از واکنش انیدرید مالئیک با ترکیب حاوی هیدروکسیل فعال، لوریل اتر الکل محصل میانی که نوعی منواستر و یا دی استر مالئات می‌باشد، تشکیل می‌گردد. در مرحله دوم با انجام واکنش سولفوناسیون ترکیب منواستر مالئات و متعاقباً با خنثی‌سازی اسیدیته مخلوط واکنش با سود، محصل نهایی منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات تشکیل می‌گردد. السباق و سایر محققین بررسی کاملی در زمینه سنتز سدیم منو آلکیل سولفوسوکسینات اتوکسیله انجام داده و با اجرای آزمایشاتی، تاثیرات گروه‌های آلکیلی آگریز بر خواص سورفکتانتی آنها را بررسی نموده‌اند. ترکیبات سولفوسوکسینات به‌دلیل خواص سطحی (ترکنندگی، کف‌کنندگی و پایدار سازی امولسیون) بسیار خوبی که در آب ایجاد می‌کنند و دارای رفتار زیست تخریب‌پذیری هوازی مطلوبی می‌باشند، ارزانی و در دسترس بودن این مواد مورد علاقه بسیاری از صنایع است. از جمله از این مواد در فرمولاسیون مواد آرایشی و بهداشتی (انواع شامپوهای حالت‌دهنده مو و سایر محصولات نظافت شخصی)، تولید منسوجات، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، چرم و صنایع کشاورزی استفاده می‌شود [۱۶-۱].

سورفکتانت‌ها با مقاصد متفاوتی در سیالات حفاری به‌کار گرفته می‌شوند. هدف از کاربرد مواد فعال سطحی، موسوم به امولسیفایرهای روغن در آب^۱ به‌هنگام تهیه سیالات حفاری پایه آبی آن است که گازوئیل استفاده شده در فرمولاسیون این نوع

سیالات بتواند به‌صورت ذرات ریز معلق و پایدار در فاز پیوسته آب قرار گیرند و به‌عبارت دیگر سیال حفاری پایه آبی در حالت امولسیون گازوئیل در آب^۲ در طی عملیات حفاری سرویس دهد [۱۷]. این چنین امولسیفایرهای روغن در آب در صنعت حفاری به DME^۳ مشهورند و عمدتاً از آنها در تهیه سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی برای برخی از چاه‌های نفت و گاز استفاده می‌شود [۱۸].

به‌کارگیری این سیالات مزیت‌های زیر را به‌دنبال دارد: ۱- استفاده از آنها باعث تمیزکاری چاه می‌شوند، خرده سنگ‌های کنده شده از درون چاه و نیز سطوح سرمرته را می‌زدایند و خرده سنگ‌ها را به‌صورت معلق در گل نگه می‌دارند، ۲- اصطکاک بین مته حفاری و دیواره چاه را کاهش می‌دهند، ۳- با حفظ پایداری حلقه چاه از ریزش دیواره آن جلوگیری می‌نمایند، ۴- ادوات متحرک حفاری نظیر سرمرته را خنک نموده و نیز باعث روانکاری آنها می‌شوند، ۵- از هدر رفتن سیال و نفوذ ناخواسته آن به سازند که منجر به تخریب مخزن می‌گردد جلوگیری می‌نمایند، ۶- در نقل و انتقال خرده سنگ‌ها به سطح زمین نقش اساسی دارند [۱۹]. فعالان در صنعت حفاری برای جلوگیری از تخریب زیست محیطی ناشی از تخلیه مواد هیدروکربوری موجود در گل‌های پایه روغنی در طبیعت، به سمت استفاده از سیالات حفاری پایه آبی روی آورده‌اند. گاهی استفاده از گل‌های پایه آبی مشکلاتی در عملیات حفاری ایجاد می‌کند. طبق گزارشات اعلام شده در منابع علمی، استفاده از گل‌های پایه آبی در سازندهایی که حساسیت به آب دارند نظیر سازندهای رسی^۴ منجر به تورم دیواره چاه و نهایتاً فروریختن دیواره می‌گردد. فروریختن چاه نیز باعث گیرکردن سرمرته و محور دوار آن می‌شود که عملاً عملیات حفاری را متوقف می‌نماید.

1. Oil In Water Emulsifier

2. Diesel in Water Emulsion

3. Drilling Mud Emulsifier

4. Shale and Clay Rich Formation

زمانی جلوگیری نماید. به عبارت دیگر به امولسیون پایداری می‌بخشد. اساساً ملکول‌های سورفکتانت از دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز تشکیل می‌شوند. بخش آب‌دوست ملکول‌های سورفکتانت حاوی اتم‌های O، S، P و N بوده که در تشکلهای شیمیایی نظیر گروه‌های الکل، تیول، استر سولفات، سولفونات، فسفات، آمین و آمید مشارکت می‌نمایند. بخش آب‌گریز از زنجیره هیدروکربوری نوع الکیل یا الکیل بنزنی تشکیل می‌گردند. به دلیل ماهیت قطبی، بخش آب‌دوست تمایل قوی به حلال‌ها و فازهای قطبی نظیر آب از خود نشان می‌دهد در حالی که بخش آب‌گریز بخاطر ساختار غیر قطبی گرایش به فازها و حلال‌های غیرقطبی دارند. سورفکتانت‌های آنیونی مواد فعال سطحی هستند که در آب به یک آنیون و یک کاتیون (یون‌های فلزات قلیایی نظیر K^+ ، Na^+ و یا یون آمونیوم نوع چهارم) تفکیک می‌گردند [۲۲]. سورفکتانت‌ها را عموماً از مشتقات نفتی و گاز طبیعی سنتز می‌نمایند. این باعث شده که اکثریت سورفکتانت‌های موجود در بازار نه تنها از مواد اولیه غیر تجدید پذیر باشند، بلکه پس از مصرف و تخلیه شدن در محیط امکان تجمع و انباشته شدن داشته باشند. به منظور برخورداری از محیط زیست پاک و سالم لازم است سورفکتانت‌هایی برای صنایع ساخته شوند که از منابع گیاهی تهیه شده و به آسانی در محیط تخریب گردند. امولسیفایرهای سولفوسوکسینات بر پایه لوریل اتر الکل از این منظر ماده‌ای دوست‌دار محیط زیست محسوب می‌شوند [۲۳]، زیرا اولاً از ماده اولیه لوریل اتر الکل با درجات مختلف اتوکسیلاسیون تهیه شده که آن نیز از روغن‌های گیاهی به دست می‌آید. ثانیاً طبق تحقیقات صورت گرفته توسط لیکوسکا و فورمانسکا امولسیفایرهای سولفوسوکسینات از سرعت تخریب زیستی مناسبی برخوردار بوده و می‌توانند در طبیعت به تدریج تجزیه شده و به ترکیبات بی‌خطر برای محیط زیست تبدیل گردند [۲۴].

البته این مشکل در حال حاضر با به‌کارگیری نوع خاصی از گل‌های پایه آبی موسوم به سیالات امولسیونی پایه آبی^۱ تا اندازه زیادی تحت کنترل قرار گرفته است [۲۰]. سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی به آن دسته از سیالات گفته می‌شود که قطرات یک سیال هیدروکربوری عمدتاً گازوئیل همراه با ذرات جامد سایر اجزای گل در فاز پیوسته آب، متفرق شده باشند. معمولاً از گازوئیل به‌عنوان فاز روغنی در ساخت این نوع امولسیون‌های روغن در آب استفاده می‌شود زیرا خواص رئولوژی و نیز افت صافی سیال حاصل بهتر از سایر سیالات امولسیونی پایه آبی می‌باشد [۲۱]. گل‌های حفاری امولسیونی پایه آبی، که به گل‌های امولسیونی گازوئیل در آب نیز معروف می‌باشند به‌طور گسترده در حفاری چاه‌های مربوط به مخازن نفتی و گازی کم فشار و نیز مخازن قدیمی که ذخایر هیدروکربوری آنها کاهش یافته‌اند، به‌کار گرفته می‌شوند.

ماهیتاً امولسیون‌های آب با ترکیبات نفتی سیستم‌های ناپایداری از نظر ترمودینامیکی می‌باشند و لذا برای پایدار نگهداشتن آنها لازم است یک جزء دیگری به نام امولسیفایر به آنها اضافه گردد. عوامل امولسیون کننده خود نوعی ماده فعال سطحی محسوب می‌شوند و در ساختار ملکولی شان یک سر قطبی آب‌دوست و یک سر غیرقطبی آب‌گریز وجود دارد. چنانچه از امولسیفایر در مخلوط آب و گازوئیل استفاده گردد، ملکول آن ماده ترجیح می‌دهد در سطح مشترک آب-گازوئیل تجمع یابد، زیرا در این صورت این امکان وجود دارد که بخش آب‌دوست ملکول در آب قرار گیرد و بخش آب‌گریز آن در گازوئیل غوطه‌ور گردد. در این وضعیت اگر با هم‌زدن دو سیال قطرات ریز یک فاز در داخل ماتریس فاز دیگر پراکنده گردد در این صورت ملکول‌های امولسیفایر تشکیل پوسته‌ای نازک بدور قطرات را می‌دهند. این پوسته می‌تواند به‌عنوان مانع فیزیکی عمل کرده و از بهم پیوستن قطرات معلق در هنگام برخورد با یکدیگر برای مدت

شد. کلیه مواد شیمیایی فوق به همان صورتی که خریداری شدند مصرف گردیدند، آب شور (با غلظت ۴٪ نمک کلرورسدیم) در تهیه امولسیون‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

سنتر منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات

سنتر منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات در طی سه مرحله انجام گردید. در مرحله نخست با افزایش لوریل الکل ۳ و یا ۷ مول اتوکسیله به انیدرید مالئیک، محصول لوریل اتر مالئات ۳ و یا ۷ مول اتوکسیله تهیه شد. در مرحله دوم با افزایش سدیم هیدروژن بی سولفیت (سدیم متا بی سولفیت) به محصول مرحله قبل، واکنش سولفوناسیون بر روی بانده دوگانه غیر اشباع در حضور ایزوپروپیل الکل و کاتالیزور آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل انجام گرفت [۲۶]. در ادامه با تقطیر و جداسازی محصول، با افزایش محلول سود ۲۵٪ به مخلوط واکنش محصول نهایی منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات تشکیل شد که پس از خشک شدن تحت خلاء به صورت جامد به دست آمد (شکل ۱).

سنتر دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله

ترکیب دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در طی سه مرحله واکنش به دست آمد. نخست با افزایش لوریل اتر الکل ۳ مول اتوکسیله به انیدرید مالئیک و انجام واکنش افزایشی نوکلئوفیلی، محصول منو استر لوریل اتر مالئات ۳ مول اتوکسیله تهیه شد. در مرحله بعد با افزایش اکسید اتیلن در یک راکتور پار به گروه آزاد کربوکسیلیک اسید، مشتق دی استر حاصل گردید (شرح انجام واکنش اتوکسیلاسیون در راکتور تحت فشار همراه با جزئیات کامل در ادامه آورده شده است).

برای اینکه بتوان امولسیون‌های پایدار از ذرات گازوئیل در آب تشکیل داد، شرط لازم این است که از امولسیفایرهایی با HLB^۱ مناسب در ساخت امولسیون‌ها استفاده گردد. HLB پارامتری تجربی است که اولین بار توسط گریفین در سال ۱۹۴۹ تعریف و به جوامع علمی معرفی گردید. این پارامتر طبق رابطه زیر مشخص کننده درصد جرمی بخش آب‌دوست نسبت به جرم کل ملکول سورفکتانت بوده و تمایل نسبی آن را نسبت به فازهای آب و روغن نشان می‌دهد [۲۵].

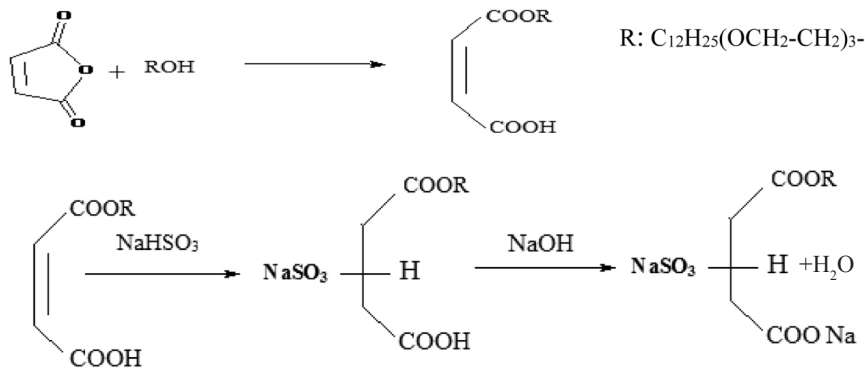
(جرم مولکولی سورفکتانت) / (جرم جزء آب‌دوست) $\times 20 = HLB$
پارامتر HLB برای مواد شیمیایی مختلف معمولاً بین ۲۰-۰ قرار دارد. بر طبق تئوری امولسیون‌ها، اگر HLB ماده‌ای در محدوده ۶-۴ قرار داشته باشد، سورفکتانت حاصل توانایی پایدار نگهداشتن قطرات آب در روغن را دارد و چنانچه HLB در محدوده ۸-۱۸ باشد از نظر تئوری امکان تشکیل امولسیون‌های پایدار از ذرات روغن (نظیر گازوئیل) در آب وجود خواهد داشت. تجربه نشان می‌دهد نسبت حجمی گازوئیل / آب در هر مخلوط تعیین کننده محدوده دقیق HLB امولسیفایرهایی است که در صورت مصرف می‌توانند امولسیون‌های پایدار از قطرات گازوئیل در آب تشکیل دهند. در این مقاله سنتر امولسیفایرهایی و زیست تخریب پذیر، منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات و دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله به منظور پایدار ساختن امولسیون‌های گازوئیل در آب‌های رودخانه (شیرین) و آب دریا (شور) مورد بحث قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد

لوریل اتر الکل ۳ و ۷ مول اتوکسیله از شرکت کیمیاگران امروز تهیه شد. انیدرید مالئیک و سدیم متا بی سولفیت از نمایندگی شرکت مرک خریداری گردید. اکسید اتیلن از پتروشیمی شازند اراک تهیه

1. Hydrophile Lipophile Balance



شکل ۱ مراحل سنتز منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات.

با وزن نمودن اکسید اتیلن تزریق شده در واکنش و وزن محصول نهایی تعداد مول اتوکسیلاسیون حدوداً ۱۱ مول محاسبه شد که طبق رابطه گریفین توازن آب دوستی - آب گریزی (HLB) حدود ۱۰/۷ تعیین گردید که باعث پایداری ذرات روغن (نظیر گازوئیل) در آب شد.

با سرد نمودن واکنش در دمای محیط و خنثی سازی با اسید کلریدریک، واکنش سولفوناسیون با افزایش سدیم متا بی سولفیت همراه با آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل با حضور ایزوپروپیل الکل به مدت ۴ hr صورت پذیرفت و محصول نهایی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله حاصل گردید. ساختار این ماده از طریق تفسیر طیف‌های FTIR و ¹H NMR (500 MHz) مورد تایید قرار گرفت، جدول ۱ نواحی پیک‌های موجود در طیف‌های FTIR و ¹H NMR دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله همراه با تفسیر آنها را نشان می‌دهد.

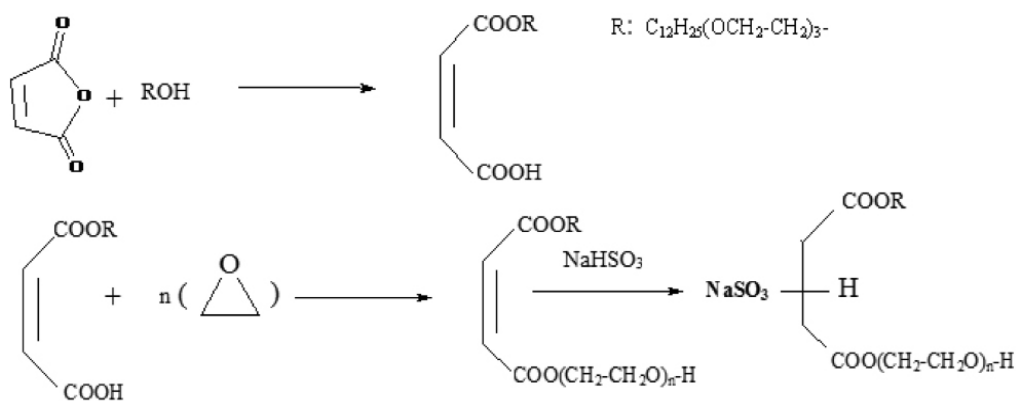
آزمون بررسی پایداری امولسیون‌ها

به منظور بررسی کارایی امولسیفایرهای سنتز شده (طبق دستورالعمل مورد قبول مناطق نفت خیز جنوب)، از آن ترکیبات در ساخت امولسیون‌های گازوئیل در آب استفاده شد تا پایداری امولسیون‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد.

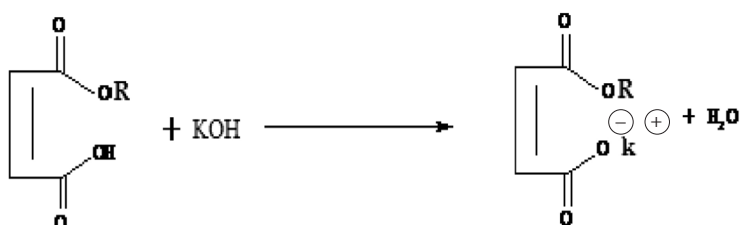
سپس در مرحله سوم با افزایش سدیم هیدروژن بی سولفیت (سدیم متا بی سولفیت) واکنش سولفوناسیون بر روی بانده دوگانه غیر اشباع انجام گرفت و بدین ترتیب یک عامل سولفونه در داخل زنجیره محصول قبل تشکیل گردید. مراحل سه گانه واکنش‌های درگیر در سنتز دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در شکل ۲ آورده شده‌اند.

واکنش اتوکسیلاسیون در راکتور تحت فشار پار

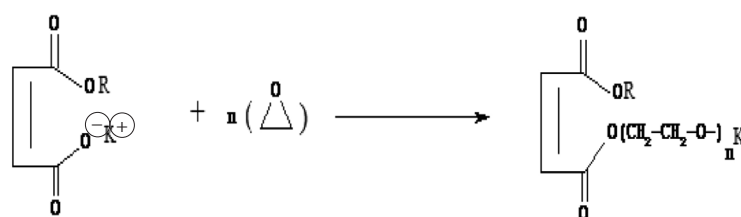
در یک راکتور ۳۰۰ cc تحت فشار از جنس فولاد ضد زنگ، مقدار ۶۰ g لوریل اتر مالئات ۳ مول اتوکسیله، همراه با ۰/۵ g کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید بارگیری گردید. سپس راکتور با عبور گاز نیتروژن عاری از اکسیژن شده و تحت فشار ۱۵۰ psig گاز نیتروژن به مدت ۲۴ hr قرار گرفت تا از عدم نشی آن اطمینان حاصل گردد. در ادامه با خروج گاز نیتروژن و گرم نمودن راکتور تا دمای ۱۰۰ °C عمل آب‌گیری مواد اولیه تحت خلاء ۱۰ mmHg انجام و نمک پتاسیم منو استر لوریل اتر مالئات اتوکسیله طبق واکنش شکل ۳ به دست آمد. دمای واکنش تدریجاً به ۱۳۰-۱۲۰ °C افزایش یافت، اکسید اتیلن به صورت پالس- پالس در حالی که دور همزن ۷۵۰ rpm به راکتور تزریق گردید. بدین ترتیب محصول میانی دی استر لوریل اتر مالئات اتوکسیله طبق واکنش شکل ۴ حاصل گردید.



شکل ۲ مراحل سنتز دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله.



شکل ۳ واکنش لوریل اتر مالئات اتوکسیله با پتاسیم هیدرواکسید.



شکل ۴ مشتق دی استر لوریل اتر مالئات اتوکسیله.

جدول ۱ نواحی پیک‌ها در طیف‌های FTIR و HNMR مربوط به دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله.

FTIR		H-NMR	
گروه	طول موج (cm ⁻¹)	گروه	(ppm)
stretch OH	۳۴۴۲	*m,CH ₃	۰/۸۷
CH ₃	۲۹۲۴	m,(CH ₂ --)n	۱/۲-۱/۵
CH ₃ Bend,	۱۳۵۱	**t,COO-CH ₂ -	۱/۴
CH ₂	۲۸۵۴	m,CHCO	۲/۱-۲/۳
Bend,CH ₂	۱۴۶۴	t,OH	۲/۵
Ester,C=O	۱۷۳۳	m,CH ₂ OH	۳/۴-۴
Ether C-O	۱۰۹۵	t,-OCH ₂ -	۴
SO ₃ Na, Asymmetric stretch	۱۳۴۴, ۱۰۲۵-۷۰۰		

* m=multiple

** t=triple

پایداری ظاهر گردید، در حالی که در مخلوط گازوئیل/ آب شیرین امولسیون ناپایداری تشکیل گردید. مزیت نمونه سنتزی (دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله) در مقایسه با نمونه تجارتي در آن بود که این نمونه در مخلوط گازوئیل/ آب شور و شیرین باعث پایداری امولسیونی گردید در حالیکه نمونه تجارتي فقط در مخلوط گازوئیل/ آب شور پایدار بود و در مخلوط گازوئیل/ آب شیرین پایدار نگردید. نتایج حاصل از جدول ۳ نشان می‌دهد که نمونه سنتزی منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات با غلظت ۵۰٪ وزنی با ۱۰۰ cc از مخلوط گازوئیل/ آب شور و شیرین با نسبت‌های ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ تست گردید که نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که تنها این نمونه در مخلوط گازوئیل/ آب شور تشکیل امولسیون پایداری را نمود.

آزمون زیست تخریب پذیری هوازی

به منظور تخمین میزان زیست تخریب پذیری هوازی سولفوسوکسینات‌های سنتز شده از آزمون تعیین مقدار کربن به صورت CO_2 ، موسوم به CO_2 headspace استفاده گردید [۲۷]. در این روش، زیست تخریب پذیری هوازی سولفوسوکسینات‌ها در محلول با اندازه‌گیری میزان کل کربن غیر آلی (کربن به صورت CO_2) تشکیل شده در طی زمان نسبت به یک نمونه شاهد (کنترل) که فاقد آن ترکیب می‌باشد، تعیین گردید.

سولفوسوکسینات‌ها به صورت محلول در آب با غلظت ۲۰ mg/L مورد آزمایش قرار گرفتند. نخست هر یک از سولفوسوکسینات‌ها، ترکیب مرجع و نمونه‌های شاهد با لجن فعال که از مراکز تصفیه پساب‌های شهری جمع‌آوری شده بود با نسبت جرم خشک ۱:۲ (دوتا نمونه یکی لجن) مخلوط شده و به ارلن‌های ۲۵۰ ml منتقل گردیدند. پس از اطمینان از بسته بودن درب ارلن‌ها، آن‌ها در گرمخانه، تحت دمای $22^\circ C$ نگهداری شدند.

بدین منظور ۱ cc از محلول‌های ۲۵، ۳۷ و ۵۰٪ وزنی از هر امولسیفایر در آب مقطر به ۱۰۰ cc مخلوط گازوئیل/ آب با نسبت‌های ۴۰/۶۰ و نیز ۳۰/۷۰ اضافه شد و مجموعه توسط یک دستگاه هموژنایزری که سرعت همزن آن در ۱۱۶۰۰ دور در دقیقه تنظیم گردیده بود، به مدت ۱۰ min مخلوط گردید.

در ادامه هر یک از امولسیون‌های ساخته شده به یک استوانه مدرج شیشه‌ای به حجم ۱۰۰ cc منتقل شده و پس از ۲۴ hr باقی‌ماندن سیلندر در دمای محیط وضعیت ظاهری آن با چشم غیر مسلح بررسی و ثبت شد. سپس آن امولسیون به یک ارلن ۲۵۰ cc منتقل گشته و دمای آن در حال همزدن توسط یک همزن مغناطیسی، برای ۴ hr در $90^\circ C$ ثابت نگهداشته شد. پس از سپری شدن این مدت، مجدداً امولسیون به یک استوانه مدرج ۱۰۰ cc منتقل گردید تا پایداری فازی آن طی یک ساعت در دمای محیط مشخص و ثبت گردد.

در جداول ۲ و ۳ نتایج بررسی پایداری امولسیون‌های تهیه شده با دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله و نمک منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفو سوکسینات به ترتیب نشان داده شده‌اند. نتایج حاصل از آزمایشات در جدول ۲ نشان می‌دهد که نمونه سنتزی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله با غلظت ۵۰٪ وزنی با ۱۰۰ cc از مخلوط گازوئیل/ آب شور و شیرین با نسبت‌های ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ امولسیون‌های پایداری تشکیل داده است.

نمونه تجارتي به صورت فرموله شده در اختیار قرار گرفت و امکان تغییر در غلظت ماده موثر آن نبود. بدین ترتیب طبق روش ذکر شده ۱ cc از محلول امولسیفایر تجارتي با ۱۰۰ cc از مخلوط گازوئیل/ آب شور و شیرین با نسبت‌های ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ مخلوط شد.

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که نمونه تجارتي در مخلوط گازوئیل/ آب شور به شکل امولسیون

جدول ۲ نتایج بررسی پایداری امولسیون‌های سنتز شده با دی استر سدیم لوریل اتر سولفونوسکینات اتوکسیله در مخلوط گازوئیل/آب، ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰.

وضعیت پایداری	مشاهدات	آب شور: x، آب شیرین: *	درصد وزنی امولسیفایر در محلول آبی	نسبت گازوئیل/آب
ناپایدار	در دمای محیط لایه نازکی از آب جدا شد و پس از اختلاط گرم لایه‌ای از روغن در بالا تشکیل گردید	x	۲۵	۴۰/۶۰
ناپایدار	پس از ۲۴ hr باقی‌ماندن در محیط ۵ cc آب جدا شد	x	۲۵	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط نسبتاً پایدار ولی پس از هات رول مقداری گازوئیل جدا شد	*	۲۵	۴۰/۶۰
ناپایدار	در دمای محیط پایدار، ولی پس از هات رول دو فاز شد	*	۲۵	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط لایه نازکی آب جدا شد و پس از هات رول لایه‌ای روغن در بالا تشکیل گردید	x	۳۷	۴۰/۶۰
ناپایدار	در دمای محیط لایه نازکی آب جدا شد و پس از هات رول لایه‌ای روغن در بالا تشکیل گردید	x	۳۷	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط پایدار ولی پس از هات رول جدایش گازوئیل دیده شد	*	۳۷	۴۰/۶۰
ناپایدار	در دمای محیط پایدار ولی پس از هات رول جدایش گازوئیل دیده شد	*	۳۷	۳۰/۷۰
وضعیت پایداری	مشاهدات	آب شور: x، آب شیرین: *	درصد وزنی امولسیفایر در محلول آبی	نسبت گازوئیل/آب
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکنواخت و پایدار	x	۵۰	۴۰/۶۰
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکنواخت و پایدار	x	۵۰	۳۰/۷۰
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکنواخت و پایدار	*	۵۰	۴۰/۶۰
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکنواخت و پایدار	*	۵۰	۳۰/۷۰

جدول ۳ نتایج بررسی پایداری امولسیون‌های سنتر شده با منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات در مخلوط گازوئیل / آب، ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰.

وضعیت پایداری	مشاهدات	آب شوز: ×، آب شیرین: *	درصد وزنی امولسیفایر در محلول آبی	نسبت گازوئیل / آب
ناپایدار	در دمای محیط لایه به ضخامت ۵ mm از آب در کف سیلندر جدا شد و پس از اختلاط گرم لایه‌ای از روغن در بالا تشکیل گردید.	×	۲۵	۴۰/۶۰
ناپایدار	پس از ۲۴ hr باقی ماندن در محیط ۱۰ mm جدایش آب مشاهده شد.	×	۲۵	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط جدایش آب مشاهده شد.	*	۲۵	۴۰/۶۰
ناپایدار	پس از ۲۴ hr جدایش آب کاملاً مشهود بود.	*	۲۵	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط لایه از آب جدا شد و پس از اختلاط گرم لایه‌ای از روغن در بالا تشکیل گردید.	×	۳۷	۴۰/۶۰
ناپایدار	در دمای محیط لایه از آب جدا شد و پس از اختلاط گرم لایه‌ای از روغن در بالا تشکیل گردید.	×	۳۷	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط جدایش لایه نازکی از آب مشاهده شد.	*	۳۷	۴۰/۶۰
ناپایدار	پس از ۲۴ hr در دمای محیط جدایش لایه نازکی از آب مشاهده شد.	*	۳۷	۳۰/۷۰
وضعیت پایداری	مشاهدات	آب شوز: ×، آب شیرین: *	درصد وزنی امولسیفایر در محلول آبی	نسبت گازوئیل / آب
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکپوخت و پایدار بود.	×	۵۰	۴۰/۶۰
پایدار	در دمای محیط و پس از اختلاط گرم کاملاً سفید یکپوخت و عاری از جدایش	×	۵۰	۳۰/۷۰
ناپایدار	در دمای محیط پایدار بود، پس از اختلاط گرم جدایش لایه آب دیده شد	*	۵۰	۴۰/۶۰
ناپایدار	در دمای محیط پایدار بود پس از اختلاط گرم جدایش لایه آب مشاهده شد	*	۵۰	۳۰/۷۰

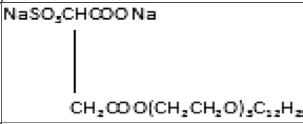
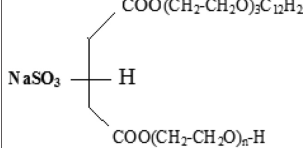
۵۰٪ وزنی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در آب مقطر توانسته است امولسیون‌های پایدار با مخلوط‌های گازوئیل/آب ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ تشکیل دهد. به طوری که امولسیون‌های حاصل پس از ۲۴ hr توقف در دمای محیط و ۴ hr هم خوردن در دمای ۹۰°C پایداری خود را حفظ کرده و دو فاز نشدند. این شرایط برای هر دوی آب شیرین و آب شور (با غلظت ۴٪ نمک کلرورسدیم) مصرف شده در تهیه امولسیون‌های با نتایج یکسان همراه بوده است. بدین ترتیب استنباط می‌شود محلول ۵۰٪ وزنی از ترکیب دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در آب شور و شیرین می‌تواند یک امولسیفایر مناسب جهت تهیه سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی باشد. همچنین، نتایج مربوط به ستون "وضعیت پایداری" در جدول ۳ نشان می‌دهد که محلول ۵۰٪ وزنی منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات توانسته در مخلوط‌های گازوئیل/آب شور ۴۰/۶۰ و ۳۰/۷۰ امولسیون‌های پایدار تشکیل دهد. این امولسیون‌ها ضمن اینکه پایداری خود را به مدت ۲۴ hr در دمای محیط حفظ نمودند، توانستند شرایط تنش برشی اعمال شده به مدت ۴ hr در دمای ۹۰°C و متعاقب آن ۱ hr توقف در دمای محیط را بدون دو فاز شدن پشت سر گذارند. نمودارهای زیست تخریب پذیری هوازی به دست آمده برای امولسیفایرهای دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله و منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات در شکل ۵ ارائه شده‌اند.

ترکیب سدیم n-دودسیل سولفات^۱ به عنوان مرجع در این آزمون استفاده گردید. جدول ۴ ساختار و نام شیمیایی سولفوسوکسینات‌ها و ترکیب مرجع به کار رفته در آزمون زیست تخریب پذیری را نشان می‌دهد. جهت به حداقل رساندن خطا در نتایج آزمایشات، هر آزمون با سه بار تکرار انجام گرفت. بدین منظور در هر روز تعداد دوازده ارلن که شش تای آنها حاوی دو دسته سه تایی مربوط به هر یک از سورفکتانت‌های ۱ و ۲ بودند به همراه سه نمونه دیگر شاهد و ترکیب مرجع، تحت آزمون تعیین مقدار کربن فرار گرفتند. آزمایش‌های زیست تخریب پذیری به مدت ۲۸ روز ادامه یافت. پس از خارج شدن هر ارلن از گرم‌خانه مقداری مشخصی محلول هیدروکسید سدیم به آن تزریق شده و به مدت ۱ hr بالرزساز (شیکر) مخلوط گردید. سپس ارلن تا ته نشینی کامل کنار گذاشته شد. در ادامه مقدار کافی از محلول بالای هر ارلن توسط سرنگ خارج شده و جهت اندازه‌گیری مقدار کربن غیر آلی تشکیل شده در آن، به دستگاه تجزیه گر کربن از نوع (Shimadzu TOC-5050) تزریق گردید. میزان زیست تخریب پذیری این مواد به صورت درصد کربن غیر آلی تشکیل شده نسبت به کل کربن غیر آلی که از نظری تئوری می‌تواند از ماده اولیه به دست آید، بیان شد.

نتایج و بحث

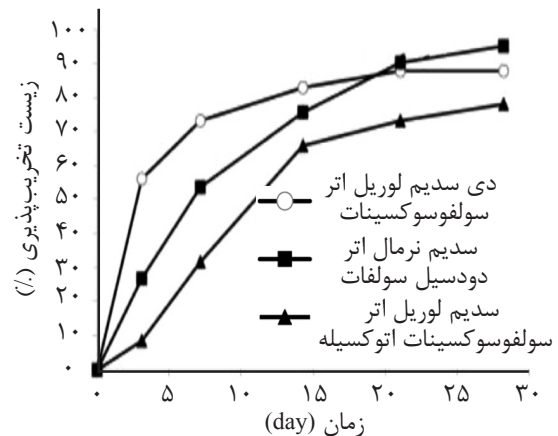
با دقت در نتایج جدول ۲، به ویژه ستون مربوط به "وضعیت پایداری"، مشاهده می‌شود که محلول

جدول ۴ ساختار و اسامی مواد فعال سطحی به کار رفته در آزمون زیست تخریب پذیری.

اختصار	ساختار	ماده فعال سطحی
SDS	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	سدیم n - دو دسیل سولفات
$C_{12}(EO)_3-SS$	$NaSO_3CH_2COONa$ 	منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات (منو آلکیل اتوکسی سولفوسوکسینات، نمک دی سدیم سولفوسوکسینات، منو استر دو دکانول ۳- مول اتوکسیله)
$C_{12}(EO)_3-SS-(EO)_n$		دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله

وزنی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله در آب مقطر می تواند در دمای محیط و 90°C با مخلوط های $40/60$ و $30/70$ گازوئیل/ آب شور و شیرین امولسیون های پایدار تشکیل دهد. در مقایسه، محلول 50% وزنی منواستر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات صرفاً می تواند با آب شور با نسبت های ذکر شده امولسیون پایدار تولید نماید. براین اساس نتیجه گیری می شود که ترکیب دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات را می توان به عنوان DME برای آب های شور و شیرین استفاده نمود. در حالی که منواستر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات صرفاً با نقش DME آب شور قابلیت کاربرد دارد. لازم بذکر است نمونه تجارتي به صورت فرموله شده در اختیار قرار گرفت که مطابق دستورالعمل ذکر شده با مخلوط های گازوئیل/ آب شور و شیرین با نسبت های $40/60$ و $30/70$ مورد ارزیابی قرار گرفت، نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که نمونه تجارتي در مخلوط گازوئیل/ آب شور امولسیونهای پایدار ایجاد می نماید و در مخلوط گازوئیل/ آب شیرین پایدار نمی گردد. مزیت ماده سنتزی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله بر نمونه تجارتي در این بود که باعث پایداری هر دو مخلوط گازوئیل/ آب شور و شیرین گردید گرچه نمونه دی سدیم لوریل اتر سولفو سوکسینات در مخلوط گازوئیل/ آب شور باعث پایداری شد. براساس آزمایشات زیست تخریب پذیری انجام شده مشخص گردید که ترکیبات آلی دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله و منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات موادی زیست تخریب پذیر هستند که بیش از 80% ساختار شیمیایی خود را طی 28 روز تخریب هوازی از دست می دهند. بدین ترتیب این دو امولسیفایر را می توان به عنوان DME های زیست تخریب پذیر در ساخت سیالات حفاری امولسیونی پایه آبی مورد مصرف قرار داد.

در خاتمه 28 روز آزمون، درصد نهایی ماده تخریب شده مربوط به دی استر سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات اتوکسیله و منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات به ترتیب 80% و 90% بوده اند (شکل ۵).



شکل ۵ نمودار زیست تخریب پذیری هوازی مواد فعال سطحی.

بر طبق اطلاعات درج شده در منابع علمی [۲۸] یک ترکیب زمانی زیست تخریب پذیر شناخته می شود که میزان زیست تخریب پذیری هوازی آن پس از 28 روز فراتر از 60% باشد. بر این اساس می توان استنباط کرد که هر دو امولسیفایر مذکور زیست تخریب پذیر می باشند. تفاوت 10% در میزان زیست تخریب پذیری هوازی امولسیفایرهای سنتز شده را می توان به تاثیرات گروه های شیمیایی متصل به ساختار آن دو ماده مربوط دانست. همچنین این احتمال وجود دارد که در فرآیند زیست تخریب پذیری منو استر دی سدیم لوریل اتر سولفوسوکسینات که با واکنش آبکافت (هیدرولیز) [۲۹]، گروه های استری همراه می باشد، به دلیل آزاد شدن اسید چرب، منجر به افزایش زیست تخریب پذیری آن نسبت به ترکیب دیگر شده باشد [۲۹-۳۰].

نتیجه گیری

آزمایشات پایداری صورت گرفته (طبق دستورالعمل مناطق نفت خیز جنوب) نشان داد، محلول 50%

مراجع

- [1]. AlSabagh A. M., Azzam E. M. S., Mahmoud S. A. and Saleh N. E. A., "Synthesis of ethoxylated alkyl sulfosuccinate surfactants and the investigation of mixed solutions," J. Surfact Deterg, 103-8, Vol. 10, Issue 1, pp 3-8, February 2007.
- [2]. Al-Sabagh A. M., Azzam E. M. S. and Noor El-Din M. R., "Synthesis and evaluation of ethoxylated alkyl sulfosuccinates as oil spill dispersants," J. Dispersent Science and Technology, Vol. 29, pp. 866-872, 2008.
- [3]. Al-Sabagh A. M., Azzam E. M. S. and Noor El-Din M. R., "The surface and thermodynamic properties of ethoxylated sodium monoalkyl sulfosuccinate surfactants," J. Dispersent Science and Technology, Vol. 30, pp. 260-266, 2009.
- [4]. Gordinskii B. Y. U., Shimanski V. M., and vishyakova R. S., "Preparation and separation of pure monoalkyl maleates," Zh.Prik Khim, Vol. 40(8), pp. 1881-3, 1967.
- [5]. Deepika and Tyagi V. K., "The role of surface active agents in sulfonation of double bonds," Journal of Oleo Science, Vol. 51, No. 4, pp. 352-355, 2006.
- [6]. Al-Sabagh A. M., "Colloids and surfaces," A: Physicochemical and Engineering Aspects 204, 73, DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01115-3, 2002.
- [7]. "The American association of textile chemists and colorists; its aims, accomplishments and standard test methods," American Association of Textile Chemists & Colorists Year Book, Standard Test Method, Vol. 17- 245, 1974.
- [8]. Schenk R. T. E., Danishefsky I., J. Org. Chem. 16 (1951) 1683, DOI: 10.1021/jo50005a004; Browne, M.F., Shiner, R.L.: J. Org. Chem. 22 (1957) 1320, DOI: 10.1021/jo01362a007, Pitman, I.H., Shefter, E., Ziser M.: J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3413, DOI: 10.1021/ja00714a031.
- [9]. Kharasch M. S., May E. M. and Mayo F. R., 175, DOI: 10.1021/ jo01219a010, J. Org. Chem. 3, 1938.
- [10]. Norton C. J., Seppi N. F. and Reuter M. J. ibid 33, 4158, DOI: 10.1021/jo01275a032, 1968.
- [11]. Bright S. C., Stubbs and Thompson, L.: J. Appl. Chem. Biotechnol. 25, 901, DOI: 10.1002/jctb.5020251204, 1975.
- [12]. Norton C. J., and Drayer D. E., Advances in Chemistry, ACS Publication, Oxidation of Organic Compounds, 75, 78, DOI: 10.1021/ba-1968-0075.ch006, 1968.
- [13]. Silverstein R. M., Bassler G. C. and Morrill T. C., "Spectrometric identification of organic compounds," John Wiley & Sons, New York, NY, 1981.
- [14]. Herke R., Rasheed K., Journal of the American Oil Chemists Society 69, 47, DOI: 10.1007/BF02635876
- [15]. Dariush Farkhani, Ali asghar Khalili, and Ali Mehdizadeh, "the role of surface active agent in sulfonation of double bonds," Tenside Surf. -Det. 51 (2014) 4:pages 352-355, DOI 103139/113.110317, 1992+.
- [۱۶]. فرخانی د، خلیلی ع. ا، "سننتز و ارزیابی عملکرد سولفوسوکسینات اتوکسیله در بسته‌های پراکنده ساز (دیسپرسانت) لکه‌های نفتی در دریا،" پژوهش نفت، دوره ۲۲، شماره ۷۲، اسفند ۱۳۹۱، صفحه ۱۳۱-۱۲۰. DOI:10.22078/Pr.2013.157
- [17]. Jha P. K., Mahto Vikas Saxena V. K., "Emulsion based drilling fluids," An Overview International Journal of

ChemTech Research Vol. 6, No. 4, pp. 2306-2315, 2014.

[۱۸]. صباغی صمد رودباری، پوریا: صادق الوعد، مهران "بررسی ویژگی‌های گل حفاری اصلاح شده با نانوکامپوزیت باریت/پلی‌اکریل‌آمید" نشریه شیمی و مهندسی شیمی، دوره ۳۴، شماره ۳، ۱۳۹۴..

[19]. Lummus J. L. and Azar J. J., "Drilling fluids optimization," A Practical Field Approach ,Pennwell Publishing, Tulsa, Oklahoma, pp. 43-61, 1986.

[20]. Mahto V., "The prevention of differential pipe sticking problems caused by water based drilling," J. Pet.Sci. Technol., 31:21, pp. 2237-2243, 2013.

[21]. Jha P. K., Mahto V. and Saxena V. K., "Study the rheological and filtration properties of oil-in-water emulsion for its application in oil and gas well drilling," J. Pet. Engg. Technol., Vol. 3, pp. 25-30, 2013.

[22]. SALAGER, Jean-Louis, Teaching aid in Surfactant Science and Engineering, FIRP BOOKLET # E300 A. SURFACTANTS. Types and Uses.

[23]. Deepika V. K. Tyagi, "Sulfosuccinates as mild surfactants," Journal of OLEO Science, Vol. 55, No. 9, pp. 429-439 2006.

[24]. Lebkowska M. and Furmanska M., Chem. Abstract, Vol. 113, 1579645d, 1990.

[25]. Griffin W. C., "Classification of surface active agents by "h1b"," J. Soc. Cosmet.Chem., Vol. 1, pp. 311-326, 1949.

[26]. Hillary Robinette Jr., Philadelphia Pa., "Surface active sulfonates and process of preparing same by the reaction of alpha olefines and bisulfites," United State Patent, Vol. 3, pp. 706,791, Dec.19,1972.

[27]. Regulation (EC) NO648/2004 of The European Parliamentand of the council of detergents (text with EEA Relevance) official journal of the European Union , 31 march 2004.

[28]. Stephen G. Hales, Biodegradation of the anionic Surfactant Dialky SulfoSuccinate Enviroment Toxicol Chem 12 (10), October, 1821-1828, DOI: 10.1002/etc. 5620121008, 1993.

[29]. Swisher, R.D., Surfactant Biodegradation . In: Surfactant Science Series, 2th ed., Vol 18. Marcel Dekker New York, USA.

[30]. Steber, J., Wierich, P, The Environmental Fate of fatty acid α sulpho methyl esters.Biodegradation Studies with 14C. Labelled model Surfactan. Tenside Sur. Det. Vol. 26 (82), pp. 406-411 1988.