

# Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese

## Experimente für die Erdölindustrie

Dissertation – Abstract

von Sven Haferkamp

Essen 2010

Ziel dieser Dissertation war die Erarbeitung von erfolgreichen Strategien um Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese zu erhalten, die für Fragestellungen aus der Ölfeldchemie von belang sind. Durch Experimente mit *n*-Paraffinen konnte gezeigt werden, dass durch Lichtstremethoden aussagefähige Hinweise zum Kristallisationsverhalten innerhalb einer Lösung gewonnen werden können. Informationen wie Kristallisationstemperatur, Unterkühlung, metastabile Zone, Wachstums-/Auflöseprozesse an Kristallembryos und Keimbildungsprozesse sind durch die SLS-Methode zugänglich. Durch die kontinuierliche Beobachtung *in-situ* ist eine Art Historie der Lösung und der darin enthaltenen Kristalle bekannt, aus der sich eventuell auf das Entstehen verschiedener Reaktionsmechanismen schließen lässt. Auch das Phänomen der unvollständigen Auflösung von Kristallembryos und der Prozeß der Agglomeration und Desagglomeration kann beobachtet und verfolgt werden. Durch zahlreiche Experimente wurden Messstrategien und Untersuchungs-methoden entwickelt und Erfahrungen in der richtigen Interpretation der Daten gesammelt.

In den Experimenten mit Kristallisationsinhibitoren konnten einige Einblicke in die Funktionsweise von Parachek 140 und Parachek 160 erlangt werden. Bereits durch Zugabe geringer Inhibitormengen ( $w = 0,4\%$ ) konnte mit Parachek 140 eine Unterkühlung von  $5,5\text{ °C}$  und mit Parachek 160 eine von  $6,3\text{ °C}$  erwirkt werden, während aus der inhibitorfreien Lösung *n*-Octacosan bereits nach einer Unterkühlung von  $2,0\text{ °C}$  auskristallisiert. Die Inhibitorpolymere von Parachek 140 scheinen vor allem das Wachstum zu großen Kristallembryos zu verhindern und weniger die frühe Bildung von Kristallembryos, auch bleibt die orthorhombische kristalline Phase unverändert. Das *n*-Octacosan wächst vermutlich bevorzugt an den geeigneten Seitenketten der Polymerstränge. Dagegen beeinflusst der

Inhibitor Parachek 160 offensichtlich die kristalline Genese dahingehend, dass speziell die Bildung der sonst üblichen orthorhombischen kristallinen Phase verhindert wird, stattdessen wird ein Polymorph von *n*-Octacosan gebildet und die Kristallisationskinetik deutlich verändert. Hierdurch wird der Weg zu einem rationalen „Inhibitor design“ eröffnet, das sich auf einen Einblick in die molekularen Prozesse der Kristallgenese stützt.

Eine weitere Fragestellung aus der Ölfeldchemie war die nach der Wirkungsweise der auf Zirkonium basierenden *crosslinkern* beim *hydraulic fracturing*. Der Schlüssel zum Verständnis des *crosslinking* ist die Identifizierung der Struktur der aktiven Spezies im *fracturing fluid* und die Charakterisierung der Wechselwirkungsvorgänge mit dem Polymer des *fracturing fluids*. Auch wenn die genaue Struktur der aktiven Spezies nach wie vor unbekannt ist, so gelang schließlich die Entdeckung der ersten Kristallstruktur eines Zirkoniumlactats: Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV). Obwohl man davon ausgehen kann, dass im *fracturing fluid* bei einem pH-Wert von 6 eher Tetramere vorliegen und keine Monomere, so sind die Erkenntnisse aus der gefundenen Struktur nicht unbedeutend für die weitere *crosslinker*-Forschung. Denn die bei einem pH-Wert von 1 kristallisierten Stränge von Monomeren sind über starke Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft, von denen anzunehmen ist, dass sie auch in Lösung existieren können. Dies ist wahrscheinlich ein entscheidender Hinweis auf den Vorzug von reversiblen Bindungen durch intermolekulare Wechselwirkungen, ebenso für die möglicherweise vorherrschende Tetramer-Spezies mit ihren acht Lactatliganden. Schließlich ist eine zentrale Bedeutung beim *crosslinking* die Reversibilität der Vernetzung mit dem Polymer. Während die Bindung zwischen dem *crosslinker* und dem Polymer sehr wahrscheinlich koordinativer oder kovalenter Art ist, so sind Verknüpfungen der Tetramere untereinander reversibel.