

## References

1. Booming Petrochemical Industry Assures Cumene Sales to Grow by 4% [Internet resource]. – Retrieved from Process Worldwide, 2013: URL: [http://www.process-worldwide.com/management/markets\\_industries/articles/393591/](http://www.process-worldwide.com/management/markets_industries/articles/393591/) (date of publication 02.06.2013);
2. Reutov O. A., Kurtz A.L., Butin K.P. Organic chemistry. – 2009. – Part 2. – 544 p.

### MODIFIKATION DER ERDÖLPOLYMERENHARZE MIT ERHÖHTEM GEHALT VON ZYKLOPENTADIEN

M.V. Pangina, N.V. Yemelyanowa

Wissenschaftliche Betreuer Dozent W. Bondaletow, Dozentin L.S.Ratner  
Nationale Polytechnische Forschungsuniversität, Tomsk, Russland

Erdölpolymerharze und Kompositionen auf ihrer Basis sind sehr gefragte Produkte in verschiedenen Branchen. Als Rohstoffbasis für sie dienen die Nebenprodukte in den Anlagen für die Produktion von Ethylen und Propylen – flüssige Pyrolyseprodukte (FPP), die sich in einer Menge von 20 bis 40% Gew. bilden und eine beträchtliche Anzahl von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten. Flüssige Pyrolyseprodukte werden bedingt in helle und dunkle unterteilt. Eines der wichtigsten Einsatzgebiete von Erdölpolymerharzen, die sich auf hellen FPP basieren, ist ihre Verwendung in der Herstellung von Farben und Lacken.

Eine vielversprechende Richtung der Entsorgung von Abfällen und Nebenprodukten der petrochemischen Industrie ist die Entwicklung und Ausnutzung neuer, vor allem modifizierter Arten von Erdölpolymerharzen. Epoxydation ist ein weit verbreiteter Modifizierungsprozess, der die Eigenschaften von Harzen ändert und die Qualität der Produkte auf ihrer Basis verbessern lässt.

Die Eigenschaften der Erdölpolymerharze sind stark abhängig von der Herstellungsmethode – ob initiierte oder katalytische Systeme verwendet werden, von der Zusammensetzung der Fraktionen, der modifizierenden Agenten und variieren in weiten Grenzen. Die Modifikation der hellen Harze mit erhöhtem Gehalt der Zyklopentadienglieder ist von besonderem Interesse. In diesem Zusammenhang ist das Ziel der Arbeit – die Herstellung der modifizierten (epoxydierten) Erdölpolymerharze auf der Basis der Zyklopentadienfraktion, Kompositionen auf ihrer Basis und die Untersuchung der Eigenschaften.

Als Rohstoff für die Herstellung der Erdölpolymerharze werden Produkte der Petrochemie und Erdölraffination verwendet, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Das sind Fraktionen, die aus den Pyrolyseprodukten des flüssigen und gasförmigen Ölrohstoffes ausgetrieben werden, und einige Produkte des katalytischen und thermischen Crackens. Wirtschaftlich ist es zweckmäßig, für die Synthese der Erdölpolymerharze Rohstoff auszunutzen, der nicht weniger als 30% der ungesättigten reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffe (harzbildende Komponenten) enthält. Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Fraktion C<sub>5</sub> ist es empfehlenswert, eine gasflüssige Chromatographie zu benutzen, und die chemische Zusammensetzung der Fraktionen C<sub>8</sub> – C<sub>9</sub> wird anhand der Methode der Gaschromatographie auf Kapillarsäulen bestimmt. Die wichtigsten Merkmale der Fraktionen von Pyrolyseprodukten, die als Rohstoff für die Synthese von Erdölpolymerharzen verwendet werden, sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Für die Herstellung von hellen Erdölpolymerharzen werden die Fraktionen der flüssigen Pyrolyseprodukte benutzt, die bis 200°C, herauskochen, für die Herstellung von dunklen EPP – höhersiedende Fraktionen oder schweres Pyrolyseharz. Die Fraktionen aus den flüssigen Pyrolyseprodukten werden durch Rektifizierung ausgeschieden. Für die Herstellung der hellen Erdölpolymerharze bei der Ausscheidung der flüssigen Pyrolyseprodukte ist es wichtig, die Temperatur des Fraktionssiedens am Ende genau zu regulieren und zu verhindern, dass der Übergang in den Sumpfpfropf der leicht polymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die sich in den flüssigen Pyrolyseprodukten enthalten, zustande kommt. Das wird durch die Rektifikation unter Vakuum oder Destillation mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 150 bis 180°C erreicht [1].

Tabelle 1

Charakteristik der Fraktionen

Fraktion	C <sub>8</sub> – C <sub>9</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> (Sumpfpfropf des Debutanisators)
Außenansicht	Durchsichtige hellgelbe Flüssigkeit		Durchsichtige farblose oder hellgelbe Flüssigkeit
Dichte, kg/m <sup>3</sup>	890 – 940	900 – 950	710 – 785
Jodzahl, g I <sub>2</sub> /100g	≥50	≥60	≥80
Fraktionsbestand, °C:			
nk	≥120	≥140	≥30
50%	≤165	≤175	-
70%	-	-	≤75
95%	≤190	≤190	-
к.к.	≤195	≤195	≤190
Massenanteil des Wassers, %	≤0,3	≤0,3	≤0,5

Die Synthese der Erdölpolymerharze erfolgt durch die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Monomere), die im Ausgangsrohstoff enthalten sind. Die Polymerbildung aus Monomeren erfolgt durch die vielfachen Beziehungen oder Unterbrechung der Zyklen und der Verbindung der ursprünglichen Monomermoleküle in ein Riesenmolekül des Polymers. In Abhängigkeit von dem am Polymerisationsprozess beteiligten vermittelnden aktiven Zentrum – Radikal oder Ion, unterscheidet man Radikal- und Ionenpolymerisation. Bei Ionenpolymerisation verläuft die Interaktion des Katalysators und des Monomers mit der Bildung eines katalytischen Komplexes, der in Ionen dissoziiert. In diesem Fall sind die Katalysatoren kein Bestandteil des Polymers und deshalb werden während der Polymerisation nicht verbraucht.

Die Ionenpolymerisation verläuft mit der Bildung von Karbeniumkation oder Karbanion mit anschließender Übertragung von positiver oder negativer Ladung durch eine Kette [1].

Kationenpolymerisation nennt man den Prozess der Herstellung von makromolekularen Verbindungen, in denen die wachsende Kette als Kation eine positive Ladung trägt. Als Katalysatoren dieser Polymerisation werden Protonen, Karboniumkationen und andere elektrophile Partikel – Lewis-Säure benutzt.

Es werden einige Stoffgruppen ausgesondert, die als Katalysatoren dienen:

- Protonensäuren:  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ ;  $H^+$ ,  $H_2PO_4^-$ ;
- Protonenfreie Säuren (Lewis-Säuren, Friedel-Crafts-Katalysatoren)
- Halogene:  $I_2, ICl, IBr$
- Karboniumsalze  $PhC^+, A^-$ ,
- Oxoniumsalze des Typs  $RO^+, A^-$ ,
- Alkilderivate der Metalle  $R_3Al, R_2Zn$ .

Als Anionenpolymerisation nennt man die Prozesse, in denen die wachsende Kette ein negativ geladenes Teilchen Anion ist. [3]

Für 100g unserer Fraktion wird gebraucht:  $V_{TiCl_4}=0,58$  ml,  $V_{PO}=0,36$  ml,  $V_{LeaCh}=2,76$  ml и  $V_{OP}=2,36$  (für die Dekontamination des katalytischen Komplexes). Der Kolben wird mit einer frisch destillierten Fraktion von Dizyklopentadien in einer Menge von 100 g gefüllt. Es werden Titantrichlorid, Propylenoxid in einem Verhältnis von 1:1 und Diethylaluminiumchlorid hinzugefügt. Die Beladung wird bei der Raumtemperatur und dem eingeschalteten Rührer durchgeführt. Dann wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 60°C erhöht und der Polymerisationsprozess läuft weiter bei einer konstanten Temperatur im Laufe von 1,5 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch bis 30 - 35 °C abgekühlt und Propylenoxid hinzugefügt. Weiter wird der Entseuchungsprozess bei einer Temperatur von 60°C im Laufe von 30 min unter ständigem Rühren durchgeführt. Dann wird das produzierte Harz bei der Raumtemperatur und Normaldruck getrocknet.

Neben den Vorteilen besitzen die Erdölpolymerharze auch einige Nachteile – Oxidierbarkeit und geringe Haftung. Die Verbesserung der Qualität von EPH kann durch eine Modifizierung der Erdölpolymerharze erreicht werden, die im Einmischen verschiedener funktioneller Gruppen in die Struktur des Moleküls besteht. Chemische Modifizierung von EPH wird anhand der ungesättigten Karbonsäuren, ihrer Anhydride und Halogenanzydride, Sauerstoff, Ozon durchgeführt. Modifizierte Erdölpolymerharze werden sowohl durch Modifikation der Ausgangsmaterialien, als auch anhand der Erdölpolymerharze selbst produziert. Eine der Modifizierungsmethoden der Harze ist die Epoxidierung. Meistens werden die Erdölpolymerharze als Komponenten der Lackierung verwendet.

Es ist bekannt, dass die EPH-Modifizierung durch sauerstoffhaltige Gruppen mit dem Einsatz solcher Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid, [4], Sauerstoff und Ozon [5] zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Harze und der Betriebscharakteristik der Beschichtungen auf ihrer Basis führt. Allerdings sind die genannten Oxidationsmittel nicht genug effektiv gegen die Harze, deren wichtigste Komponenten zyklische Olefinverbindungen sind. Deshalb ist die Suche nach den neuen selektiven Modifizierungsagenten der TPH immer noch aktuell. Im Unterschied zu Flüssigphasenoxidation ist der Prozess der indirekten Oxidation wirksamer. In diesem Fall verläuft die Modifizierung an der Phasengrenze: organischen – die Harzlösung im Toluol, und anorganischen – Wasserlösung der Schwefelsäure, die eine Reihe von Folge- und Parallelreaktionen einschließt.

Erdölpolymerharze werden in vielen Volkswirtschaftsbereichen verwendet und nämlich:

- Klebstoff-Industrie. Harz wird breit bei der Herstellung von Heißschmelzkleber, Klebstoffen für die Herstellung der Klebebänder, Klebefilmen und anderer selbstklebender Produkte und Kontakt-Klebstoffen eingesetzt.
- Farbe- und Lackindustrie. 60% prozentige Harzlösungen werden als Erdölpolymerfirnis bezeichnet.
- Druckfarben. Harz ist Bestandteil des Polymerkomposits.
- Gummiindustrie. Harz ist Bestandteil verschiedener Komposite auf der Basis von Kautschuk und Gummi. Es spielt die Rolle eines Weichmachers.
- Andere Bereiche. Fußbodenbelag, Polyvinylchloridplatten, Dichtungsstoffe, Mastixharz, Kaugummi u.s.w.

Von besonderem Interesse ist die Anwendung von Erdölpolymerharzen für die Kostenherabsetzung auf teure und mangelhafte natürliche Produkte: Pflanzenöle in Lackiermitteln, Kolophonium in der Papierproduktion, holzpyrogene Harze und Indenharze in der Produktion der technischen Gummiwaren [1].

Der Ersatz der in verschiedenen Branchen eingesetzten Produkte natürlichen Ursprungs (Pflanzenöle, Kolophonium, Albumin) durch Erdölpolymerharze ist eine wichtige nationale wirtschaftliche Aufgabe. Angesichts dieses Programms ist die Reduzierung des Verbrauchs von Speiseölen, die für technische Ziele in der Herstellung von Farben und Lacken benutzt werden, durch die Anwendung von Erdölpolymerharze von besonderem praktischen Interesse. Die Farben- und Lackindustrie verbraucht im Jahr über 350 Tausend Tonnen Pflanzenöle, ein ungerechtfertigt großer Teil davon wird für die Herstellung von Firnis und Ölfarben verbraucht. Der Ersatz von Speiseölen, die für technische

Zwecke benutzt werden, reduziert den Verbrauch dieser wertvollen Lebensmitteln und fördert die Freisetzung der besten Ackerflächen für den Aufzucht der anderen Nahrungsmittelkulturen.

#### Literatur

1. Dumski Ju.W. Erdölpolymerharze - M: Chemie, 1988.
2. Suťjagin W.M., Bondaletowa L.I. Chemie und Physik der Polymere: Lehrbuch. – Tomsk: Verlag TPU. 2003. – 208 S.
3. Avdienko O.I. Modifizierung der Erdölpolymerharze mit der Anwendung des Peroxid-Wasserstoffes // Entwicklungsperspektiven der grundlegenden Wissenschaften: Schriften der VII Internationalen Konferenz der Studenten und Nachwuchswissenschaftler. Tomsk. – 2010.
4. Trojan A.A., Bondaletow W.G., Ogorodnikow W.D. Untersuchung des Osonierenprozesses von zykoaliphatischen Erdölpolymerharze // Nachrichten der TPU. 2010. – № 3 – S. 163 – 167.

### HIGH-TECH-BOHRUNGEN

**A.V. Pyatyshev**

Wissenschaftliche Betreuer Dozent V.I. Brylin, Oberlehrerin S.V. Kogut  
**Nationale Polytechnische Forschungsuniversität, Tomsk, Russland**

Wenn das Öl 4 Kilometer tief liegt und das Bohrloch 6 Kilometer entfernt, dann muss man um die Ecke denken. Viele Öl- und Gas-Bohrlöcher werden mehr oder weniger gerade in den Boden gebohrt. Und in den frühen Tagen der Öl- und Gas-Industrie blieb den Bohrtechnikern nichts anderes übrig. Aber was passiert, wenn das Öl unter einer Autobahn oder einem Berg liegt? Jetzt kommt Um-die-Ecke-Denken ins Spiel. Wenn Bohrtechniker ihre Bohrung stufenweise krümmen könnten, so könnten sie weit vom Bohrturm entfernte Ölvorräte erreichen. In den 40er Jahren fingen die Bohrtechniker an, mit diesem Konzept zu experimentieren, aber sie waren durch die damalige Technologie limitiert.

Über Jahrzehnte rotierten Bohrtürme Rohre mit großen Längen, an deren Ende Bohrmeißel durch den Fels frästen. Je tiefer der Bohrmeißel vorankam, desto mehr zusätzliches Bohrgestänge musste nachgeführt werden. Hatten die Bohrtechniker ihr Zielgebiet erreicht – vielleicht fünf oder sieben Kilometer unter der Oberfläche – befanden sich hunderte aneinander geschraubte Stangen im Bohrloch.

In den 70er Jahren entwickelten Ingenieure “Tiefbohr-Motoren”, die den Bohrmeißel am Ende des Bohrlochs rotieren konnten, ohne dass sich der gesamte Rohrstrang drehte. Mit diesen von Bohrspülung angetriebenen Motoren ließ sich der Bohrermeißel steuern und Schritt für Schritt weiterführen, um Zielpunkte zu erreichen, die in einer Entfernung von mehreren Kilometern vom Bohrturm entfernt lagen (Abb.). In jüngster Zeit ermöglichte es eine noch neuere Technologie, das so genannte Rotationslenkungsbohren, die Bohrmeißel mit einer noch nie da gewesenen Verlässlichkeit und Präzision zu führen. Entwickelt man das abgelenkte Bohrverfahren einen Schritt weiter, dann sind sogar Bohrungen möglich, in denen die letzten Rohrabschnitte horizontal zur Erdoberfläche liegen.

Horizontale Bohrungen bieten deutliche Vorteile in Lagerstätten, in denen das Öl in einer relativ flachen Gesteinsschicht vorhanden ist, wie Sahne zwischen zwei Kuchenschichten. Die Öl produzierende Zone kann nur 10 Meter dick sein, aber sie kann sich horizontal über mehrere Quadratkilometer ausdehnen. Eine senkrechte Bohrung würde in einem solchen Reservoir nur auf die 10-Meter-Schicht stoßen. Würde sich das Ende des Bohrmeißels horizontal bewegen, könnte er auf hunderte von Metern durch die ölfreiche Zone vordringen. Diese Technik wird auch angewendet, um geologisch voneinander getrennte Öl- und Gaslagerstätten zu verbinden.

Obwohl horizontale Bohrungen schwieriger und teurer sind als herkömmliche, sind ihre Wirtschaftlichkeits- und Umweltvorteile seit den frühen 90ern ein Segen für die Ölindustrie. Eine einzelne horizontale Bohrung kann genauso viel Öl fördern wie mehrere konventionelle Bohrungen zusammen. In den USA hat die Horizontal-Bohrtechnik viele ältere Ölfelder neu belebt, besonders im Golf von Mexiko, wo man sich schon am Ende der Produktionsphase wähnte. Ein Beispiel für ein neues Feld ist Alaskas North Slope, wo nur drei oberirdische Produktionsstandorte auf 11 Hektar benötigt werden, um Erdöl aus einem Feld zu fördern, das eine Ausdehnung von 47.000 Hektar hat.

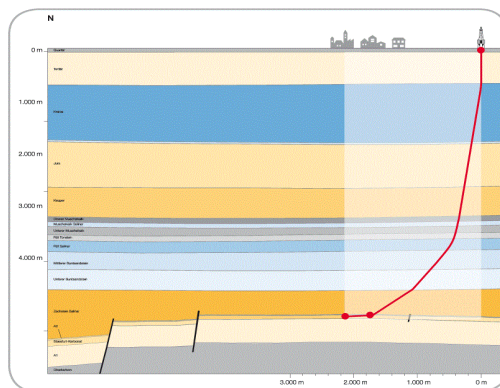


Abb. Schema einer Horizontalbohrung