



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

Dimetüüleetri tootmine sünteesgaasist
Production of dimethyl ether from synthesis gas
KEEMIASTEHNOLÓGIA ÖPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Svetlana Andrjuštšenko

Üliõpilaskood: 178614EDKR43

Juhendaja: Larisa Grigorieva, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"02" juuni 2021

Autor: Svetlana Andrjuštšenko

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"04" juuni 2021

Juhendaja: Larisa Grigorieva

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"04" juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimeesAntonina Zguro.....

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Svetlana Andrjuštšenko (sünnikuupäev: 22.12.1967)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Dimetüüleetri tootmine sünteesgaasist, mille juhendaja on Larisa Grigorieva,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Svetlana Andrjuštšenko, 178614

Õppekava, peeriala: EDKR16/17 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): teadur, Larisa Grigorieva, larisa.grigorieva@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Dimetüüleetri tootmine sünteesgaasist*

(inglise keeles) Production of dimethyl ether from synthesis gas

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida olemasolevad tehnoloogiad tootmise dimetüüleetri, nende erinevus.
2. Tehnoloogia tootmise dimetüüleetri valik, selle põhjenduse.
3. Arvestus materjalide bilanssid (maagasist sünteesgaasi ja metanooli sünteesgaasist saamise), konstruktiivne arvestus reaktori.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusandmete kogumine ja töötlemine. Kirjanduse ülevaate kirjutamine.	01.03.21
2.	Vajalike arvutuste läbiviimine, tulemuste üldistamine.	01.04.21
3.	Lõputöö vormistamine.	05.05.21

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg:

“25” mai 2021.a

Üliõpilane: Svetlana Andrjuštšenko

/allkiri/

“22” veebruar 2021.a

Juhendaja: Larisa Grigorieva

/allkiri/

“25” veebruar 2021.a

Programmijuht: Antonina Zguro

/allkiri/

“25” veebruar 2021.a

SISUKORD

EESSÕNA	6
LÜHENDITE JA SÜMBOLITE LOETELU	7
SISSEJUHATUS	8
1. DIMETÜÜLEETRI OMADUSED, RAKENDUSVALDKONNAD, KASUTAMISE PERSPEKTIIVID	9
1.1. Kütus.....	9
1.2. Külmaine ja propellent	12
1.3. Kütus kütuseelementidele	14
1.4. Vesiniku allikas	15
2. DIMETÜÜLEETRI SAAMISE MEETODID.....	17
2.1. Dimetüüleetri saamine looduslikust gaasist läbi sünteesgaasi.....	17
2.2. Dimetüüleetri saamine metanoolist.....	19
3. KAASAEGETE KATALÜSAATORITE ÜLEVAADE	23
3.1. Firma «Johnson Matthey Catalysts» katalüsaatorid	23
3.2. «Sud-Chemie» AG katalüsaatorid	24
3.3. Firma «Haldor Topsoe» katalüsaatorid	25
3.4. Tseoliitkatalüsaatorid	26
4. ARVUTUSLIK OSA.....	28
4.1. Maagaasist sünteesgaasi saamise materjalibilanss.....	28
4.1.1. Metanooli sünteesgaasist saamise materjalibilanss	35
4.1.2. Reaktori konstruktsiooniline arvutus	36
4.1.3. Järeldused.....	41
KOKKUVÕTE	43
SUMMARY.....	44
KASUTATUD KIRJANDUS	45
Lisa 1 Ohutuskaart Dimetüül eetri.....	49
Lisa 2 Ohutuskaart methanoli.....	60
Lisa 3 Kuu keskmine gaasi kvaliteet	82
Lisa 4 Dünaamiline viskoossus gaaside ja aurude	83

EESSÕNA

Antud lõputöö teema oli valitud autori ja juhendaja koostööl.

Dimetüüleeter on tuleviku toode. See omab mitmeplaanilist kasutust: alates külmutusagensist kuni kütuseni. Selle tootmise korraldamine Eestis aitab laiendada toodetavate keemiatoodete sortimenti. Peamisteks DME saamise allikateks on maagaas ja biogaas. Biogaas on gaas, mis tekib tänu anaeroobsete bakterite tööle biomassi metaanilise lagundamise teel. See sisaldab metaani ja süsihappegaasi oma koostises. Sellest eraldatud metaani võib peale maagaasi saamist kasutada sünteesgaasi, metanooli ja seejärel DME tootmiseks.

Antud lõputöös on tehtud temaatiline ülevaade kaasaegsest teaduskirjandusest, patentidest, nende analüüs. Koostatud metaani muundamise sünteesgaasiks, sünteesgaasi metanooliks konverteri materjalibilansid. Tehtud reaktori arvutused sünteesgaasi katalüütiliseks muundamiseks DME-ks.

Autor tänab oma lõputöö juhendajat, PhD lektorit Larisa Grigorievat abi eest arvutustes ja informatsiooni kogumises.

Võtmesõnad: Dimetüüleeter, biogas, metaan, sünteesgaas, diplomitöö.

LÜHENDITE JA SÜMBOLITE LOETELU

DME – dimetüüleeter

DK – diislikütus

KE – kütuseelement

VKA – voolu keemiline allikas

Pt-Ru - platin-elavhõbe

GTEJ – gaasiturbiinelektrijaam

SISSEJUHATUS

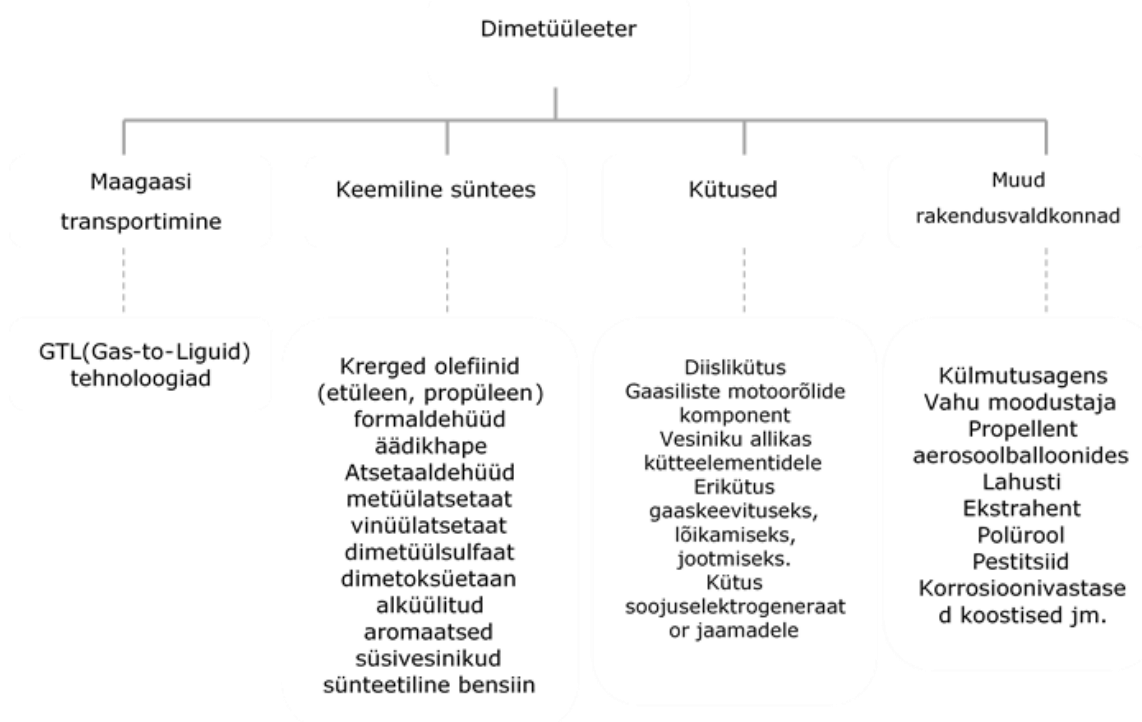
Dimetüüleetri (DME) saamine ja kasutamine muutub täna kogu maailmas üha aktuaalsemaks. Käesoleval ajal on autokütuse tootmise põhitoomeks nafta. Sõidukite arv kasvab iga aastaga, naftavarud aga vähenevad. Kõik see nõuab alternatiivkütuse liikide väljatöötamist ja rakendamist. Soodustab seda ka planeedi öökoolukorra üleüldine halvenemine. Täna on dimetüüleeter kõige perspektiivsem ökokütus. Dimetüüleetri kasutamine lubab lahendada keskkonna halvenemise probleeme - selliseid kui õhusaaste ja ressursside ammendumine. Dimetüüleetri kasutamine mootorikütusena võimaldab oluliselt alandada diiselmootorite kahjulikke väljaheiteid. Dimetüüleeter pooltootena muutub kergesti parandatud ökokomposiitiga bensiniks. Dimetüüleeter kuulub osoonkihi kahanemise potentsiaali nulltähendusega külmade hulka. Dimetüüleetri saamise toormeks on sünteesgaas: $\text{CO} + 2\text{H}_2$. Selle tootmise allikateks on nafta süsivesinikud ja looduslik gaas. Sünteesgaasi võib saada:

- kivisöest maa-aluse gaasistamise meetodil
- seotud naftagaasiga
- olmejäätmete ja biomassi konversiooni teel biogaasi saamisega.

Dimetüüleetri tootmine biogaasist aitab tõsta elutaset, tervist ja veeresursside puhtust. 2019.aasta oktoobris kinnitas Eesti Vabariigi Valitsus oma seisukoha Euroopa Komisjoni poolt pakutud strateegias väljuda 2050.aastaks neutraalsele kliimamõjutusele [1]. Eestis ei ole suuri loodusliku gaasi ja muude maavarade maardlaid. Mistõttu fossiilkütustest keeldumine 2050.aastaks koos põlevkivitööstuse sulgemisega sunnib mõtlema sellele, kuidas võiks teiste väärtuslike toodete tootmiseks kasutada toormena muid alternatiivallikaid. Üheks selliseks on dimetüüleeter. Antud töö eesmärgiks on dimetüüleetri sünteesiks sünteesgaasist vajalike arvutuste tegemine. Nende eesmärkide täitmise ülesandesse kuulub vajalike materjalide, teadusartiklite ja patentide otsing ja uurimine. Käesoleva töö aktuaalsus seisneb dimetüüleetri saamise kõige perspektiivsema tehnoloogia valikus, mis annaks võimaluse kasutada nimetatud toodet nii siseturul, kui väljuda sellega ka maailmatasemele.

1. DIMETÜÜLEETRI OMADUSED, RAKENDUSVALDKONNAD, KASUTAMISE PERSPEKTIIVID

Dimetüüleeter on lihtsaim eeter valemiga $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$. Ei ole toksiline ja ei reosta keskkonda. Normaalsetes tingimustes on dimetüüleeter gaasilises olekus, veeldub kergesti temperatuuril $20\text{ }^\circ\text{C}$ ja rõhul $0,5\text{ MPa}$. Inimorganismile toimetaseme poolest kuulub väheohtlike ainete hulka (vt Lisa 1 Ohutuskaart Dimetüül eetri). Tänu oma väärtuslikele omadustele võib dimetüüleetrit kasutada erinevates valdkondades (vt Joonis 1.1).



Joonis 1.1. Dimetüüleetri rakendusvaldkonnad [2]

Üheks kõige perspektiivsemaks suunaks on dimetüüleetri kasutamine alternatiivkütusena, eriti diislikütusena (DK).

1.1. Kütus

Autokütus

1995.aasta detsembris Detroitis toimunud rahvusvahelisel kongressil ja näitusel esitlesid selliste kuulsate firmade kui Amoco Corporation - USA, AVL List GmbH - Austria, HaldorTopsoe- Taani esindajate dimetüüleetrile pühendatud ettekanded. Esitletud töodes oli võtmekohaks väide, et dimetüüleetril on kõik ökopuhta kütuse omadused. Selle kongressijärgselt hakati dimetüüleetrit nimetama "XXI sajandi diislikütuseks" [3].

Tabelis 1.1 toodud andmetest lähtuvalt [4] ületab dimetüüleeter alternatiivseid ja traditsioonilisi kütuse liike.

Tabel 1.1. Kütuste füüsilis-keemilised omadused

Omadused	DME	DK	Metanool	Metaan	Propaan
Kütteväärtus, MJ/kg	28,8	42,5	19,5	50,0	46,4
Tihedus, g/cm ³	0,66	0,84	0,79	-	0,5
Tsetaaniarv	55-60	40-55	5	-	5
Isesüttimistemperatuur, °C	235	250	450	650	470
Keemispunkt, °C	-25	180-370	65	-162	-42
Aurustumise soojus, (20 °C), kJ/kg	410	250	1110	-	344
Plahvatuspiir, % õhus	3,4-18	0,6-6,5	5,5-26	5-15	2,1-9,4

Tabelist lähtuvalt ületab dimetüüleeter diislimootori kütusena alternatiivseid liike, muuhulgas traditsioonilist kütust. Dimetüüleetri ainsaks miinuseks on kütteväärtus, jäädes alla traditsioonilise kütuse analoogilisele suurusele poolteist korda. Ülejäänud näitajates on dimetüüleeter liidrikohal. Dimetüüleetri ja diislikütuse omaduste võrdlus näitab, et tänu kõrgele tsetaaniarvule on dimetüüleeter väärtuslik kütus diislikütusega masinatele. Kõrge hapinikusisaldus molekulis ja süsinikusidemete puudumine võimaldab saavutada suitsuta põlemist. Dimetüüleetri tsetaaniarv moodustab 55-60, diislikütuse tsetaaniarv - 40-55, DME süttimistemperatuur võrdub 235 °C, DK - 250 °C. Nimetatud omadused lubavad kergesti käivitada külma mootorit. Spetsiaalselt väljatöötatud katalüsaatorite olemasolul muutub dimetüüleeter bensiiniks oktaanarvuga 92. Kahjulikke lisandeid on selles vähem kui naftakütuses. Samas on dimetüüleetril kui kütusel terve rida puuduseid. Madala keemistemperatuuri tõttu komplitseerub kütusesüsteem, tekib kütuse lekkimisoht ja plahvatusohtliku segu moodustumine dimetüüleetri kontsentratsiooni korral õhus enam kui 3,4 %. Töötamine dimetüüleetriga nõuab samasuguseid ettevaatusmeetmeid nagu veeldatud naftagaasi korral. DME vähema tiheduse ja kütteväärtuse tõttu tuleb etteandmise mahtu suurendada 1,85 korda. Dimetüüleetril on madal viskoossus. Mistõttu tuleb kasutada kulumisvastaseid lisandeid. Seega on vaja diislikütusel töötavate mootorite kohandamiseks dimetüüleetril töötamiseks kaasajastada olemasolev kütuse etteandmise aparatuur. Kaasajastamine seisneb:

- kütuse etteandmis mahu suurendamises;
- gaasitaolise faasi tekkimise välistamises kütusemagistraalides ja pumpades;
- ohutuselementide juurutamises, küttepaakide asendamises madalrõhuga balloonide vastu.

Konstruktsiooni poolest on analoogilised veeldatud naftagaasil töötavate autode balloonidega [5]. 24.mail 2019.aastal toimus Berliinis seminar, mille käigus esitleti

osalejatele maailma esimene sõiduauto Ford Mondeo, kus kütusena kasutati dimetüületrit [6]. DME, propaani ja butaani füüsilised omadused on esitatud tabelis 1.2 [4].

Tabel 1.2. DME, propaani ja butaani omadused

Omadused	DME	Propaan	Butaan
Keemispunkt, °C	-24,9	-42,1	-0,5
Auru rõhk (20 °C), bar	5,1	8,4	2,1
Vedeliku viskoossus, sP	0,15	0,10	0,18
Vedeliku tihedus (20 °C), kg/m ³	668	501	610
Suhteline tihedus (õhus)	1,59	1,52	2,01
Lahustuvus vees, g/l	70	0,12	0,39
Kütteväärtus, MJ/kg	28,43	46,36	45,74
Isesüttivustemperatuur, °C	235	470	365

Tabelist nähtuvalt iseloomustub dimetüüleeter võrreldes propaani ja butaaniga kõrgema veeslahustuvuse ja madalama kütteväärtusega. Selgitatav dimetüüleetri molekulis hapnikuaatomi leidumisega, moodustades kolmandiku selle massist. Analoogiliselt propaani ja butaaniga säilitatakse dimetüületrit veeldatud seisundis rõhu all olevates balloonides. Veeldatud gaasidega töötamise tehnoloogiat kasutatakse juba ammu ning on hästi täiustatud. Mistõttu dimetüüleetri taoline omadus ei takista selle kasutamist. Dimetüüleetri kasutamist sisepõlemismootorite mootorikütusena, selle laiamastaapse tootmise võimalusi ja diislikütusel töötavate sõidukite kasutamise esimesi tulemusi avaldasid firmad «AMOCO» ja «NAVISTAR» (USA), «Haldor Topsoe» (Taani) ja «AVL» (Austria) 1995. aastal Detroidis (USA) toimunud "SAE" kongressil. Juba esimesed dimetüüleetri katsetused diislikütusena tunnistasid sellest, et dimetüüleeter kujutab endast paljulubavat alternatiivkütust [7]. Võimalus toota dimetüületrit ja bensiini biomassist on veelgi kõitvam, kuna kogu kütuse põlemisel eralduvat süsihappegaasi kasutab biomass selle rekultiveerimise protsessis. See teeb dimetüüleetri täiesti puhtaks ja taaskasutatavaks energiaallikaks [8].

Olmekütus

Dimetüüleetri kasutamine olmekütusena on realiseeritud Hiinas. 5-20 %-lise dimetüüleetri lisamine seotud naftagaasile või looduslikule gaasile alandab tahma ja kahjulike ainete väljaheiteid selle olmekütusena kasutamisel. Kui vaadata dimetüüleetri füüsilisi omadusi (vt Tabel 1.2), võib näha, et praktiliselt ei erine see millegagi ei propaanist, ei butaanist. Dimetüüleeter säilib suurepäraselt rõhu all balloonides ning põleb hästi. Just Hiina on muutumas dimetüüleetri ülemaailmseks tootjaks. Hiinal on liidripositsioon metanooli tootmises. Dimetüüleetri väljalase nõuab täiendavalt vaid ühe staadiumi loomist. See suurendab kapitalikuluseid vaid 20 % võrra. Dimetüüleetri

realiseerimisturg laieneb. See on energeetika, transport ja alternatiiv veeldatud gaaside tarbijatele. Hiinal on juba kaks maailma suurimat dimetüüleetri tootmistehast Shandong´is ja Luzhou´s. Kasutatavate võimsuste üldmaht moodustab enam kui 200 tuhat tonni aastas (vt Tabel 1.3) [8]. Täna ehitatakse uusi tootmiseid. Käesoleva aastatuhande lõpuks võib dimetüüleetri tootmise üldmaht küündida 1500 tuhande tonnini aastas. Selleks läheb vaja 4500 tuhat tonni metanooli.

Tabel 1.3. Hiina metanooliturg, tuh.t/aastas

Plats	Suurused	Protsess	Toore	Kasutusse juurutamine
Lutianhua	10 tuh.t/aastas	Toyo	Looduslik gaas	2003
Shangdong	100 tuh.t/aastas	MGC	Süsi	2004
Lutianhua	110 tuh.t/aastas	Toyo	Looduslik gaas	2006
Shangdong	1000 tuh.t/aastas	teadmata	Süsi	2010

Kütus gaasiturbiin elektri jaamadele (GTE)

Dimetüüleeter põleb hästi gaasiturbiinis, seda võib kasutada kütusena elektrienergia tootmises. Dimetüüleetri põlemissoojus moodustab umbes 30 MJ/kg, klassikalistel naftakütustel on see umbes 42 MJ/kg (vt Tabel 1.2). Dimetüüleetri kasutamise üheks eripäraks on hapnikuaatomi olemasolu. See tagab kõrgema oksüdeerumiskiiruse, kui seda on klassikalisel kütusel. Dimetüüleetri säilitamine ja transportimine lubab seda kasutada kütusena gaasiturbiin elektri jaamades kaugel asuvates rajoonides, kus puudub tsentraliseeritud soojus ja elektrivarustus, samuti võib seda kasutada lokaalsete elektri jaamadena. Dimetüüleetrit võib toota looduslikust gaasist, naftast, söest, tööstus-, põllumajandus- ja olmejäätmetest ning isegi ettevõtete poolt õhku heidetavast süsihappegaasist. See võimaldab autonoomselt saada soojust ja elektrienergiat arenenud loomakasvatuse majandusega rajoonides, samuti suurtele tööstusettevõtetele alandamiseks süsihappegaasi väljaheiteid atmosfääri.

1.2. Külmaine ja propellant

Eesmärgiga luua aerosoolballoonides ülerõhku erinevate ainete väljapigistamiseks ja pihustamiseks õhukeskkonda, kasutatakse spetsiaalseid keemiliselt inertseid aineid - propellente. Nende hulka kuuluvad erinevad süsivesinikgaasid, halogeenvesinikud jne. Nende peamisteks eripäradeks on küllastunud aurude keemiline inertsus, kahjutus ja kõrge rõhk normaalsete tingimuste korral. Peamisteks propellantide liigiks olid möödunud sajandi seitsmekümnendate aastateni halogeenvesinikud. Nendel on kõik ülalkirjeldatud propellantide omadused, samas on nendel ka terve rida puuduseid. Halogeenvesinikud reageerivad pihustavate aktiivainete vesilahustega. Reaktsioonitooted tooted kutsuvad esile anumate korrosiooni. Lisaks on halogeenvesinikud ka kallihinnalised. Nende negatiivne toime Maa osoonkihile andis

tõuke alternatiivainete väljatöötamisele ja juurutamisele propellantidena: propaan, butaan, isobutaan ja nende segud, samuti ka dimetüüleeter. Kõrge puhastusastmega dimetüületrit (99,9 %) kasutatakse parfümeerias aerosoolpropellendina juukselakkide balloonides. Sama laialt kasutatakse dimetüüleetri omadusi ka ehituses - sõiduautode värvides, graffitis, tehnilistes aerosoolides, montaaživahu pihustajana [9]. Dimetüüleetri külmainena kasutamine on tingitud selle üsna kõrgest aurustumissoojusest, keemistemperatuurist (-24,9 °C). Oma selliste omaduste kui rõhk, kondensatsioon ja mahuka külmatootlikuse poolest ei jää dimetüüleeter alla sellistele keelu alla sattunud ainetele kui R12 ja R134a (vt Tabel 1.4) [5]. Dimetüüleetri kasutamine nende külmutusagensite asemel ei nõua kompressorite ümberehitamist ja õli vahetamist, tagades seejuures energiatarbimise alanemise ja tankimismassi alanemise 3-4 korda.

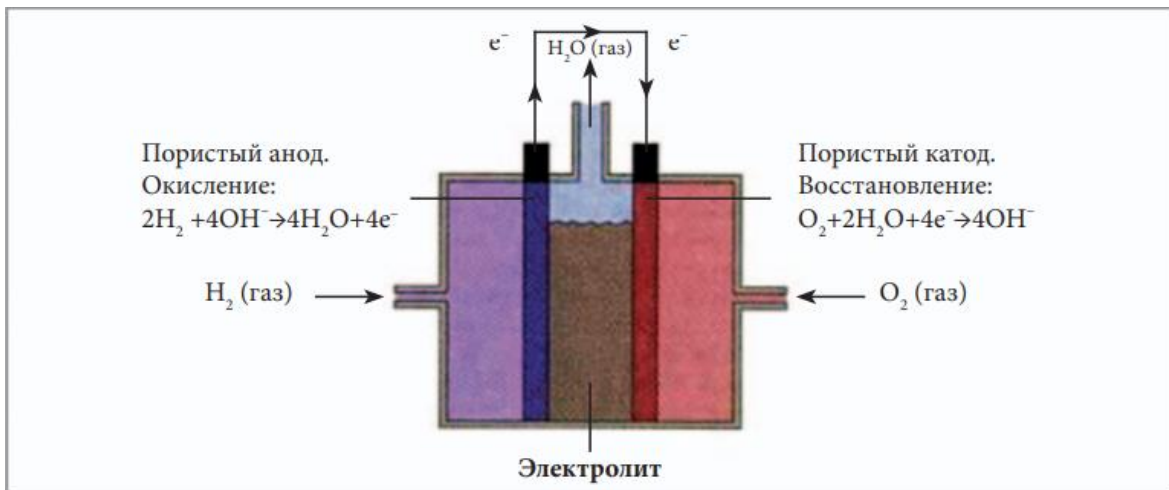
Tabel 1.4. Levinud külmutusagensite omadused

T, °C	Aurustumissoojus, kJ/kg, rõhu juures 101,3 KPa			
	Dimetüüleeter	Propaan-butaan	Freon(R-22)	Ammoniaak
-30	474,16	412,14	226,52	1360,8
-20	462,44	401,7	219,52	1328,4
-10	450,22	390,78	212,14	1294,6
0	437,44	379,32	204,31	1259,3
10	424,01	367,22	195,96	1222,2
20	409,85	354,39	186,99	1183,3
30	394,84	340,69	177,25	1142,2
40	378,84	325,92	166,54	1098,4

Tabelist tuleneb, ei dimetüüleeter on igati suuteline asendada külmutusseadmetel kasutatavaid külmutusagensid. Osoonohutute ja "mittekasvuhoone" külmainete kasutamisel on üks oluline miinus - need on põlevained. "Propaan-butaan" segu kasutamine on seotud terve rea puudustega. Propaani kasutus tõstab järsult rõhku ja nõuab kompressorite ümbertegemist. Täna on olemas dimetüüleetri põhiste segude väljatöötused, mis võivad parandada külmutusseadmetiku omadusi. Energiakulude poolest on külmutusseadmetes kõige efektiivsemaks ammoniaak, kuna sellel on kõige kõrgem aurustumissoojus. Kuid ammoniaagil on üks oluline puudus - ta on toksiline. Alternatiivset ühekomponendilist külmainet ammoniaagil ei ole. Dimetüüleetri ja ammoniaagi aseotroopne segu masskontsentratsiooniga 40 % ja 60 % vastavalt, võib lähitulevikus asendada puhta ammoniaagi kasutamist. Selle kasutamine ammoniaagisüsteemides on võimalik kompressori konstruktsiooni muutmata. Freon R-22 peab 2030.aastaks olema külmainena kasutusest täielikult kõrvaldatud.

1.3. Kütus kütuseelementidele

Kütuseelemendid – voolu keemiline allikas (VKA), milles toimub kütuse keemilise energia vahetu muundumine elektrienergiaks. Kütuseelemendi (KE) leiutas inglise füüsik ja keemik William Robert Grove (1811–1896). 1838.aastal avastas Grove, et hapniku ja vesiniku reaktsioonis toimub mitte ainult vee moodustumine, genereerub ka elektrivool. Nagu ka galvaaniline element, koosneb kütuseelement (vt Joonis 1.2) kahest elektrolüüdiga jaotatud elektroodist. Elektroodidele antakse reagente katkematult. Keemiliste reaktsioonide kiirendamiseks kasutatakse elektroodidel katalüsaatoreid. Kütuseelementide töötamisel toimub kütuse oksüdeerumine (külm põlemine). Elektroodide materjale ei kulutata keemiliste elementide protsessis elektrivoolu genereerimiseks.



Joonis 1.2. Kütuseelemendi struktuur [10]

Põlevaineiks on vesinik, mida võib saada looduslikust gaasist, metanoolist ja muudest ühenditest. Oksüdandiks on puhas hapnik ehk õhuhapnik. Põhimõtteliselt on kõik kütuseelemendid valmistatud ühtmoodi. Erinevad elektrolüüdi ja konstruktiivelementide tüübi, töötemperatuuride, elektroodiliste reaktsioonide, konstruktiivse teostuse poolest [10]. Sellisel moel muutub kütuse keemiline energia elektriks mitte vahetult, vaid üsna keerulist ja pikka teedpidi. Mistõttu on tähtsaks küsimuseks kütuseelemendi kasuteguri kindlaksmääramine. Elektrienergia portatiivsetes allikates kasutatakse käesoleval ajal metanooli. Portatiivsete kütuseelementide toime põhimõte põhineb metanooli vahetul oksüdeerumisel, vesiniku eelneva saamiseta. Niisiis muutub kütuse keemiline energia elektriks mitte vahetult, vaid üsna keerulisel ja pikal teel. Seetõttu on tähtskohaks kütuseelemendi kasuteguri määramine. Elektrienergia portatiivsetes allikates kasutatakse täna metanooli. Portatiivsete kütuseelementide toime põhimõte seisneb metanooli vahetul oksüdeerumisel vesiniku eelneva saamiseta. Lisaks metanooli kasutamisele kütuseelementide kütusena reagentide otsese oksüdeerimisega, pakub

huvi dimetüüleeter. Metanool on mürk. Selle kasutamine on ohtlik inimeste elule (vt Lisa 2 Ohutuskaart methanoli). Dimetüüleeter ohtliku kemikaalina võib asendada metanooli kütuseelementides. Normaalses tingimustes on dimetüüleeter gaas, mis vedeldub umbes 0,6 MPa rõhu korral. See võimaldab ühendada vedeldatud dimetüüleetri energia kõrget tihedust ja selle kütuseelementi etteandmise lihtsust. Dimetüüleetri molekulis puudub C-C side, mistõttu on võimalik selle täielik oksüdeerumine (muuhulgas Pt-Ru katalüsaatoril). Erinevalt metanoolist ei ole dimetüüleeter toksiline (kasutatakse parfüümitööstuses repellendina) Atmosfääris mädaneb see mõnekümne tunni kestel ja ei hävita osoonikihti [10]. Kuid üsna tõsiseks probleemiks dimetüüleetri kasutamisel on membraani hoidmine niisutatud seisundis. Kütuseelementide omadused dimetüüleetrile ei ole esialgu kõrged: 100 °C juures ja hapniku rõhul 0,3 MPa, moodustab voolu tihedus umbes 100 mA/cm² pinge juures 0,4 B.

1.4. Vesiniku allikas

Vesinikuenergeetika – üldkokkuvõttes perspektiivne tehnika arengusuund. Vesinikul on terve rida huvitavaid omadusi. See on kerge, reaktsioonide poolest aktiivne, kütusena omab kõrget energeetilist potentsiaali. Esmakordselt saadi puhtal kujul veel 18 sajandil. Erinevatel aegadel kasutati seda lennunduses, keevituses, keemias ja naftakeemias. Vesiniku laialdane kasutamine kütusena oli kestvalt pidurdatud selle plahvatusohtu ja tootmise kõrge hinna tõttu. Kuid lahendus leiti. Nendel eesmärkidel hakati kasutama flegmatisaatoreid. Need on ained, mis ahendavad plahvatusohtu piire [11]. Seda efekti kasutati BMW sõiduauto prototüübi loomisel veel kahekümnenda sajandi seitsmekümnendatel aastatel. Sõiduauto mootor töötas vesinikul, heitgaasid koosnesid peamiselt veeaurudest. Diislikütuse ja vesiniku segu sakutatakse USA-s sadulvedukite mootorite tööks. Veoautot tangitakse veega ja diislikütusega. Küttesüsteemi konstruktsiooni on lülitatud vee hüdrolüüsi plokk, see tähendab, et vesinikku saadakse vahetult tarbimiskohas [11]. Kütus-vesiniksegu antakse diiselmootori silindritesse. Sellise süsteemi juurutamise tulemusel alaneb kütusekulu, tõuseb väljaheitegaaside puhtus, kasvab veidi mootori erivõimsus. Vesiniku lisandid mõjuvad soodsalt diislikütuse põlemisprotsessi efektiivsusele. Vaatamata vesiniku kõrgetele energeetilistele ja ökoloogilistele eelistele, ei ole esialgu vesiniksisepõlemismootorit võimalik kasutada. H₂ alandamine on seotud suurte energiakuludega. Vedelvesinikku tuleb hoida väga paksude seintega mahutites H₂ ülerõhu tõttu mahuti sees. Ballooni mass, mis mahutab 1 kg vedelat vesinikku, moodustab 80 kg. See raskendab transporti, millele tuleb paigaldada vesinikkütusega balloon [11]. Kaasaegses tehnikas on levinud kolm vesiniku säilitamise viisi: kokkusurumine, vedeldamine, adsorptsioon.

Kokkusurumine seisneb võimsa kompressorseadmestiku kasutamisel ja surugaasi laadimisel paksuseinalisse mahutisse. Tehnoloogiliselt on seda teha üsna lihtne, kuid selliste transpordivahendite kasutamine ei ole ohutu. Igasugune leke võib lõppeda võimsa plahvatusega [11].

Vedeldamine on kõige säästvam ja ohutum meetod. Nimetatud meetodi realiseerimine on seotud oluliste tehnoloogiliste raskustega. Esiteks - vesinikul on üsna madal kriitiline temperatuur. Mistõttu tuleb seda jahutada temperatuurini kuni $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hoida sellist temperatuuri on väga keeruline. Vajalik on väga hea isolatsioon, kuid ka see ei suuda välistada kütuse soojenemist. Toimub vesiniku aurustumine atmosfääri ning kütusepaak osutub tühjaks [11].

Adsorbtsioon – üks perspektiivsemaid meetodeid. Tänu nanotehnoloogiate arengule saadi materjalid, mis imavad väga hästi vesinikku. Sagedamini kasutatakse selleks metalle, mis moodustavad vesinikuga stabiilseid hüdrüide. Lisaks on nanotorude põhised väljatöötused. Meetodi olemus seisneb selles, et taolised materjalid võivad jahutamisel "imada" olulisel hulgal vesinikku (kuni 80 kg 1 kg materjali kohta). Soojenemisel vabaneb vesinik ning seda võib kasutada kütusena. Antud materjali kasutus on piiratud selle kõrge hinnaga [11].

Veel üheks tõsiseks miinuseks on vesiniku püüdlus difusioonile ja voolavusele läbi anumate seinte. Lisaks teeb vesinik hapraks materjali, millest on valmistatud kütuse säilitamiseks mõeldud mahutid. Ülalöeldust lähtudes on kõige kasulikumaks vesiniku saamine kohapeal, see tähendab pardal ning see tuleb viivitamatult ära kulutada. Selleks on vaja vahepealse kütusena omada ohutut ainet, mida võis toota suurtes kogustes [11]. Tänapäeva seisuga vastab nendele nõuetele dimetüüleeter. Dimetüüleetrit vaadeldakse perspektiivse vesiniku allikana kütuseelementide toitmiseks [12]. Dimetüüleetrist vesinikku sisaldava gaasi saamise efektiivseks viisiks on selle katalüütiline partsiaalne oksüdeerimine õhuhapnikuga [12]. See reaktsioon erineb tulusalt dimetüüleetri aurkonversioonist energiaefektiivsuse, veesõltumatuse ja energiaseadme kiire käivitamise vaatepunktist kütuseelemendi baasil, seda isegi negatiivsete temperatuuride korral [12].

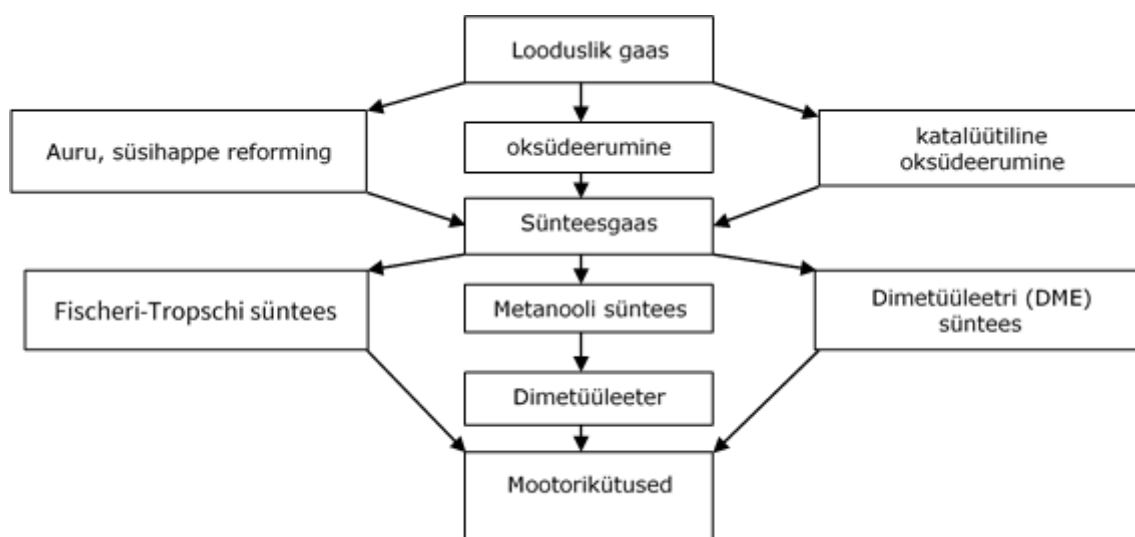
2. DIMETÜÜLEETRI SAAMISE MEETODID

Dimetüüleetri tootmise tehnoloogia on välja töötatud terve rea välismaiste tehnoloogiliste firmade poolt: «Haldor Topsoe» (Taani), «Air Products and Chemicals» (USA), «NKK Corp.»(Jaapani), «BP» (Suurbritannia), «Mitsui», «Japan Oil» ja «Mitsubis Gaz Chemistri». Tootmist laiendatakse pidevalt. Sellised suurfirmitasud kui «Mitsui», «Japan Oil» ja «Mitsubis Gaz Chemistri», viivad peagi dimetüüleetri tootmise 10 tuhande tonnini ööpäevas [13]. Ajalooliselt saadi tööstuses dimetüületrit sünteesgaasist metüülpiirituse tootmise kõrvaltootena tsink-kroom ja vaske sisaldavatel oksiidkatalüaatoritel temperatuuril 200–400 °C ja rõhul 4-40 MPa. Täna eksisteerib dimetüüleetri tootmise korraldamisele kaks lähenemist:

1. Kahe järjestikku töötava reaktori kasutamine metanooli saamisega esimeses reaktoris ja selle dehüdreerimisega teises.
2. Bifunktsionaalse katalüsaatori kasutamine. Sel juhul toimub reaktoris metanooli moodustumine selle samaaegse dehüdreerimisega dimetüüleetriks, edasi on vajalik vaid nende toodete jagamise staadium, arvestades olulist erinevust dimetüüleetri (miinus 25 °C), metanooli (56 °C) ja vee (100 °C) keemistemperatuurides. Seda staadiumit tehakse üsna lihtsalt - rektifitseerimise või järjestikkuse kondensatsiooni teel [14, 15].

2.1. Dimetüüleetri saamine looduslikust gaasist läbi sünteesgaasi

Loodusliku gaasi peamised ümbertöötlemise meetodid on sitatud joonisel 2.1.



Joonis 2.1. Loodusliku gaasi mootorikütusesse ümbertöötlemise põhiteed [16]

Dimetüüleetri tootmine otsesünteesi teel, metanooli saamise staadiumita, on majanduslikus plaanis kasulik, kuna eksploatatsioon- ja kapitalikulutused on

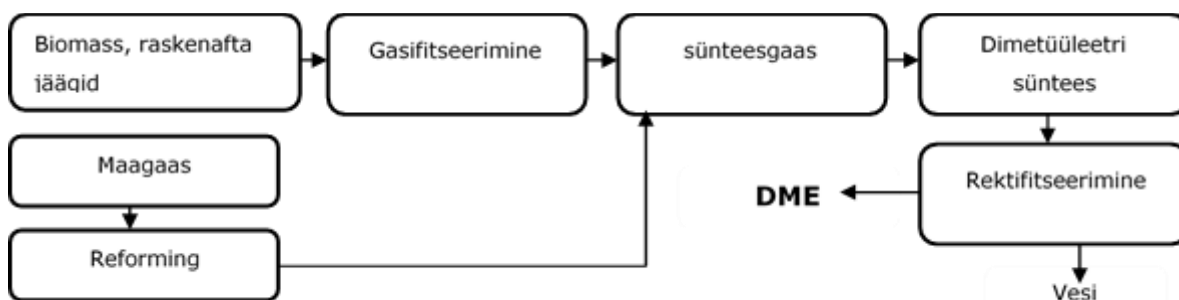
väiksemad, seda isegi metanooli tootmisega võrreldes. Metanooli sünteesi ja selle dehüdreerimise temperatuurid on lähedased. Mõlemad protsessid kulgevad ühes reaktoris, ühel ja samal "bifunktsionaalsel" katalüsaatoril [17]. Sel juhul kulgevad üheaegselt järgmised eksotermilised reaktsioonid:



Sünteesgaasi muutmist dimetüüleetriks teostatakse ühes ja enamas reaktoris. Nendes muudetakse sünteesgaasi katalüütiliselt metanooliks, võrrand (2.1.1) ja dimetüüleetriks, võrrand (2.1.2). Samuti toimub nihkumise reaktsioon, võrrand (2.1.3) [18]. Dimetüüleetri saamisel saavutatakse sünteesgaasi maksimaalset konversiooni vesiniku ja süsinikoksiidi stehhiomeetrilises vahekorras, mis võrdub ühega. Ühest suurema või väiksema suhte korral saadakse vähemal hulgal dimetüületrit. Maksimaalse konversiooni ($\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$) korral kulgeb kogu reaktsioon vastavalt võrrandile (2.1.4) [18]:



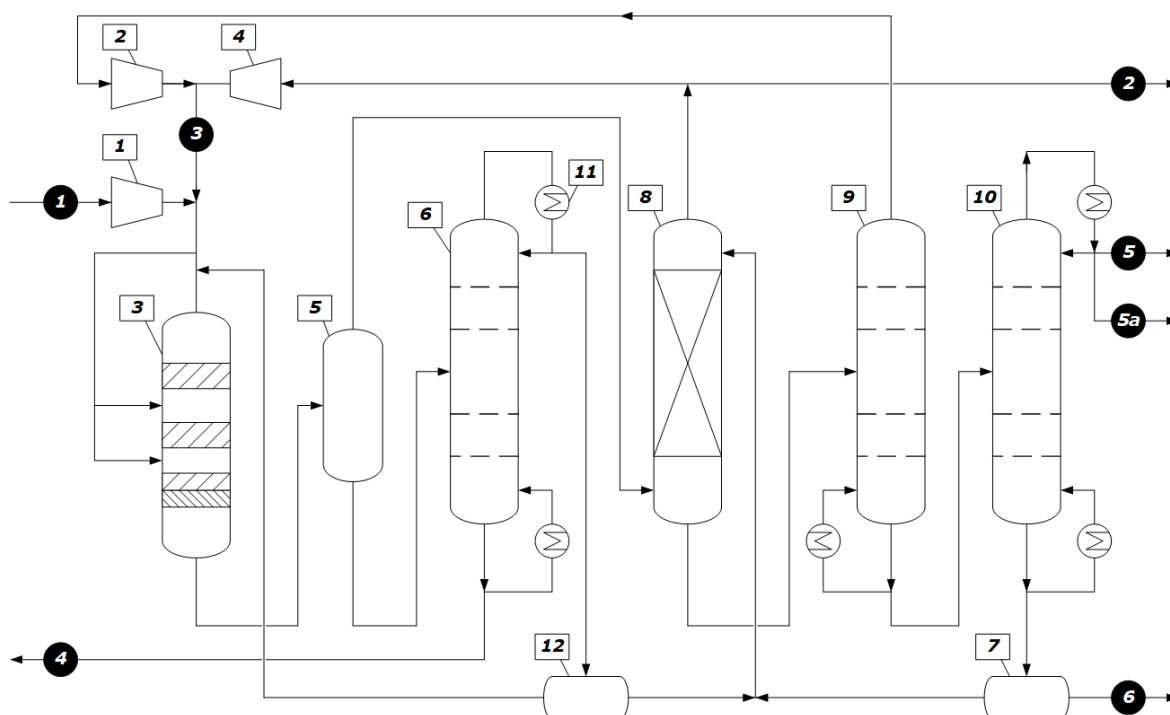
Süsinikdioksiid lahustub dimetüüleetris. Mistõttu tuleb vajaliku puhtusega lõpptoote saamiseks eemaldada moodustunud süsinikdioksiid. Reageerimata sünteesgaasi koostis, mida retsirkuleeritakse dimetüüleetri sünteesi reaktorisse, on lähedane sünteesgaasile, mida kasutatakse dimetüüleetri saamiseks. See on lisaelis. Süsinikdioksiidi eemaldamine dimetüüleetrist peale sünteesireaktorit on väga kallis protsess [18]. Sünteesgaasist dimetüüleetri tootmise protsess on lihtsustatult näidatud skeemina joonisel 2.2 [19].



Joonis 2.2. Sünteesgaasi otsene konversioon dimetüüleetris [18, 19]

Looduslikust gaasist või biogaasist saadav sünteesgaas suunatakse DME sünteesi reaktorisse katalüütiliseks konversiooniks metanooli ja dimetüüleetrisse vastavalt reaktsioonidele (1) ja (2). Teisaldamise reaktsioon toimub reaktsiooni (3) põhjal. Dimetüüleetri sünteesi reaktorist väljuv vool sisaldab dimetüüleetri, süsivesinikoksiidi ja

reageerimata sünteesgaasi segu ning suunatakse rektifitseerimiskolonnidimetüüleest metanooli, vee eraldamiseks (vt Joonis 2.3).



Joonis 2.3. Ühestadiumilise sünteesi meetodil dimetüüleetri saamise protsessi ning selle eraldamise põhimõtteline skeem [20, 21]

Skeemil: 1 – värsk sünteesgaasi kompressor; 2,4 – tsirkulatsioonkompressor; 3 – reaktor; 5 – separaator; 6, 10 – rektifitseerimiskolonn; 7, 12 – metanooli kogumismahuti; 8 – absorber; 9 – strippkolonn; 11 – kondensaator.

Voolud:

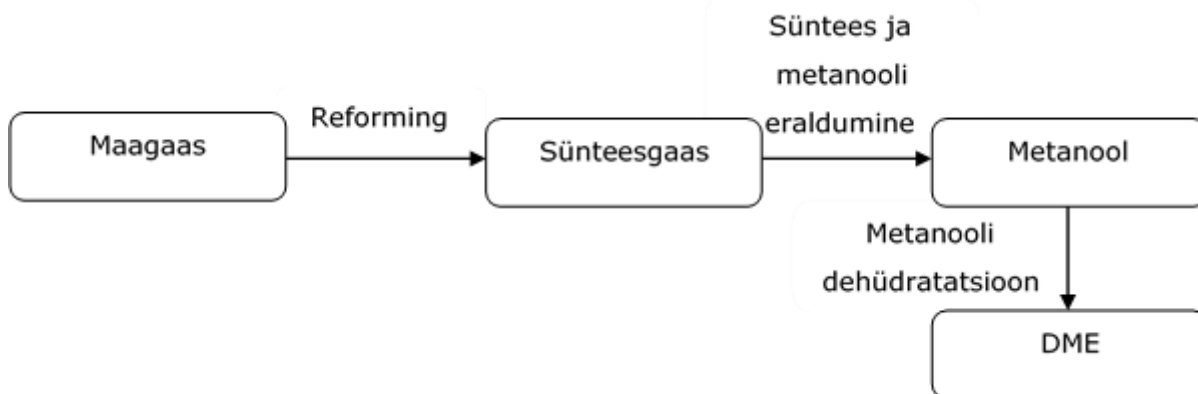
- 1** - sünteesgaas; **2** - puhur; **3** - petsükel; **4** - vesi; **5** - DME
- 6** - metanool. **5a** - DME

Kogu protsess toimub ühtses, suure soojusefektiga reaktsioonruumis. Mistõttu nõuab aparaadist pidevat soojuse ärajuhtimist. Protsessi temperatuur 240–280 °C, rõhk 0,3–1,0 MPa. Dimetüüleetri sünteesi ühestmelist meetodit tehakse metanooli sünteesi vahepealse protseduurita. Nõuab vähem aparate, tootmis- ja ekspluatatsioonkulusid. Seega on dimetüüleetri sünteesi ühestmeline meetod väga huvitav uuringute ja äritööstuste vaatepunktist paljudes riikides.

2.2. Dimetüüleetri saamine metanoolist

Dimetüüleetri metanoolist saamise protsessi on igati uuritud ja seda kasutatakse juba möödunud sajandist. Saksamaal, Jaapanis, Koreas, Hiinas saadakse dehüdratsiooni teel

iga aasta kuni 4 miljonit tonni dimetüületrit. Jaapanis ja USA-s on ehitatud piloottehased - vastava võimsusega 5 ja 4 tonni ööpäevas. Sellised suurfirmitas kui «Mitsui», «JapanOil» ja «Mitsubis Gaz Chemistri», viivad peagi dimetüüleetri väljalaske 10 tuhande tonnini ööpäevas. Loodusliku gaasi põhjal dimetüüleetri tootmise lihtsustatud skeemi sünteesgaasi ja metanooli edasise dehüdreerimisega võib esitada joonisel 2.4 toodud skeemina.



Joonis 2.4. Looduslikust gaasist dimetüüleetri sünteesi skeem läbi metanooli sünteesi ja dehüdreerimise [16, 21]

Lähtemetanooli saadakse sünteesgaasist (süsiniku ja vesiniku oksiidide segu), mida võib valmistada erinevast toormest, esmajärjekorras looduslikust gaasist. Esimene staadium - loodusliku gaasi konversioon või reformimine - kujutab endast faktiliselt metaani mittetäielikku oksüdeerimist. Hapnikuallikana kasutatakse H₂O (aurureformimine), CO₂ (süsihappeline reformimine) või oksüdantide kombinatsiooni (auruhappeline reformimine, aurusüsinikhappeline reformimine). Metanooli sünteesi protsessis kulutatakse sellele staadiumile umbes 2/3 kapitalimahutustest ja enam kui pool eksploatatsioonikuludest. Metanooli süntees kulgeb kahes reaktsioonis:

Süntees:



$$\Delta H = 50,1 \text{ kJ/mol}$$

CO konversioon veega:



$$\Delta H = 40,9 \text{ kJ/mol}$$

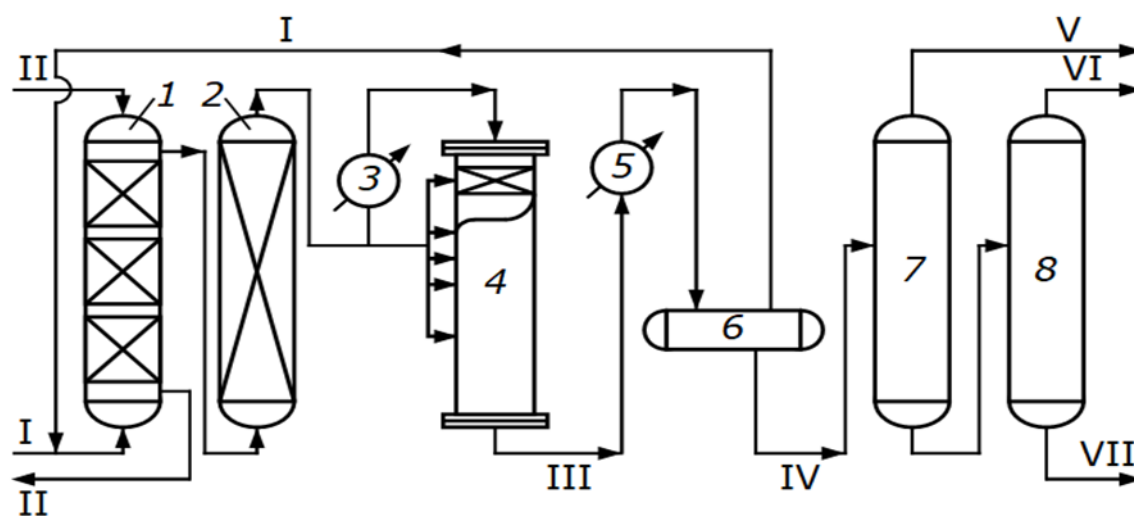
Reaktsiooni termodünaamika (1) on ebasoodne. Seetõttu juhitakse protsessi reaktsioonilise gaasisegu mitmekordse (vähemal 6 korda) tsirkuleerimise teel läbi katalüsaatori kihi moodustunud metanooli ja vee selekteerimisega reaktorist väljumisel. "Ühe läbimisega" konversioon ei ole tavaliselt suur ning ei ületa 16 %. Protsessi

teostamine tsirkulatsiooniskeemis lihtsustab soojuste ärajuhtimist tugeva soojuspingega metanooli sünteesi protsessiks. Edasi allutatakse metanool eraldi reaktoris spetsiaalsetel katalüsaatoritel dehüdratsioonile dimetüüleetrini. Temperatuur reaktoris sisenemisel moodustab 220-250 °C, väljundil 300-350 °C. Metanooli dehüdratsiooni reaktsioon näeb välja nii:



$$\Delta H = 23,4 \text{ kJ/mol}$$

See reaktsioon kulgeb lihtsalt praktiliselt igal dehüdreerival katalüsaatoril (tööstuses kasutatakse näiteks $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) suhteliselt madalatel temperatuuridel (250–300 °C) ja ülerõhul 1-2 MPa [16].



Joonis 2.5. Metanooli sünteesi skeem [20]

Skeemil: 1 - gaasipesur; 2 - adsorber; 3 - soojusvaheti; 4 - sünteesi reaktor; 5 - külmik; 6 - separaator; 7,8 - rektifitseerimiskolonnid K - 7, K - 8; I - sünteesgaas; II - vesi; III - reaktsioongaasid; IV - metanool - pooltoode; V - dimetüüleeter; VI - metanool; VII - kõrgemad piiritused.

Käesoleval ajal seisneb metanooli katalüütilise dehüdreerimise protsess gaasilises faasis dimetüüleetri saamiseks peamiselt järgnevas. Metanooli lähtetoorainet soojendatakse aurutis või aurustuskolonnis. Seejärel suunatakse kõik aurud reaktoris reaktsiooni läbiviimiseks. Reaktorist väljuv reaktsioonitoodet kondenseerub, seejärel suundub dimetüüleetri rektifitseerimiskoloni. Dimetüüleetri toode väljub dimetüüleetri rektifitseerimiskoloni ülemisest osast. Metanooli ja vee segu väljub dimetüüleetri rektifitseerimiskoloni põhjast ning siseneb metanooli regeneerimiskoloni rektifikatsioonjaotuse läbiviimiseks. Regeneerimiskolonnist saadud metanool tagastatakse metanooli reservuaari lähtetoormega segamiseks ja korduvaks aurustumiseks. Heitveed väljutatakse süsteemist metanooli regeneerimiskoloni

põhja kaudu [18] (vt Joonis 2.5). Kaheastmelises meetodis kasutatakse toormena puhastatud metanooli. Selle meetodi väärtuseks on väiksem kogus kõrvaltooteid, dimetüüleetri puhtuse kõrge tase, viimistletud tehnoloogia, seadmestiku universaalsus ja saadud toote edasise töötamise lihtsus. Kahestaadumilist meetodit võib kasutada vahetult metanooli tootmise tehases või muus tootmisettevõttes, millele on juurde viidud kõik vajalikud tehnilised kommunikatsioonid. Tavaliselt teenivad dehüdratsiooni katalüsaatoritena $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sisaldavad molekulaarsõelad ZSM-5. Reaktsiooni temperatuuri hoitakse 280 °C – 340 °C tasemel, rõhku 0,5 MPa kuni 0,8 MPa. Metanooli konversioon ühe läbimisega moodustab 70 % kuni 85 %. Dimetüüleetri selektiivsus ületab 98 % [19]. Dimetüüleetri saamise kaheastmelise meetodi kasutamisel on turu konjunktuurist lähtudes võimalik toota mistahes koguses metanooli (0–100 %) ja dimetüüleetrit (0–100 %).

3. KAASAEGSETE KATALÜSAATORITE ÜLEVAADE

Katalüsaatorite tootmine ja väljatootamine on üks keerulisemaid tehnoloogilisi protsesse. Pidevalt toimuvad olemasolevate sünteesi katalüsaatorite täiustamisega seotud tööd ning toodetakse uusi. Metanooli sünteesi katalüsaatorite tootmises on maailmaliidriteks sellised suured ja ülemaailmselt tuntud firmad kui «Johnson Matthey», mis ostis firmalt "ICI" (Suurbritannia) katalüsaatorjaoskonna «Synetix» (2002.aastal), «Sud-Chemie» AG – Saksamaa, «Haldor Topsoe» – Taani. Nende firmade poolt pakutavad metanooli sünteesi katalüsaatorid hõlmavad praktiliselt kogu maailma turgu [17]. Käesoleval ajal toodetakse dimetüületrit metanooli dehüdreerimise teel happelistel katalüsaatoritel, sellised kui $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja tseoliidid. Metanooli sünteesitakse sünteesgaasist $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ katalüsaatoritel. Tööstusliku huvi äratav dimetüületri otsene saamine sünteesgaasist segakatalüsaatoritel. Dimetüületri saamine ühe staadiumiga, kasutades selleks bifunktsionaalseid katalüsaatoreid, lubab oluliselt suurendada dimetüületri saagist. Kirjandusandmete põhjal on kõige levinumateks segakatalüsaatoriteks sünteesgaasist dimetüületri saamise protsessis metanooli sünteesi katalüsaatorite segud, muuhulgas $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ja dehüdratsiooni happelised katalüsaatorid [23]. Katalüsaatorite põhimääratlus tööstussünteesis - sihttoote saagise suurendamine ja seejuures energia- ja majanduskulude alandamine.

3.1. Firma «Johnson Matthey Catalysts» katalüsaatorid

Firma «Johnson Matthey» «Katalco» sarja katalüsaatorid leidsid laialdase rakenduse metanooli sünteesi maailmapraktikas. Firma laseb välja katalüsaatoreid metanooli tootmise kõikidele etappidele (puhastamine, eelreformimine, süntees ise jm.). Metanooli sünteesiks lastakse välja «Katalco-51» (Katalco 51-7, Katalco 51-8, Katalco 51-8PPT, Katalco 51-9, Katalco 51-8S) sarja katalüsaatoreid (vt Joonis 3.1). Uusimateks katalüsaatoriteks on Katalco-51-8S ja Katalco-51-9. Katalüsaatorite Katalco-51-8/9 koosseisu kuulub lisaks tavalisele $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ kandjale ka magneesiumoksiid (MgO). Soodustab kristallide moodustumist katalüsaatori valmistamisel ja nende sellist jaotust kandja pinnal, et vase kõrge pind säiliks katalüsaatori kogu teenistusaja jooksul. Katalüsaatori põhieelis seisneb selles, et säilitab oma kõrge aktiivsuse tööaja viimastel etappidel. Katalüsaatori 4 kasutusaasta järgselt alaneb seadme tootlikkus mitte üle 2,5 %. See näitaja ületab olemasolevate analoogide näitajaid.



Joonis 3.1. Katalüsaatorid «Katalco 51, Katalco 51-7, Katalco 51-8, Katalco 51-8PPT, Katalco 51-9, Katalco 51-8S» [24]

Kasutuse viimastel etappidel, võrreldes enamike analoogidega, on tootlikkus sellel katalüsaatoril umbes 3,5 % võrra kõrgem. Katalüsaatoril on kõrgenenud aktiivsus 1 ja 4 tööaasta vahel. Katalüsaator, mis viimasel kasutusperioodil on säilitanud kõrgenenud 25%-lise aktiivsuse, toodab 2,5 % rohkem metanooli, kui analoogid samast toorme kogusest [24].

3.2. «Sud-Chemie» AG katalüsaatorid

Firma töötab välja katalüsaatorid, mis suudavad hoida optimaalset tasakaalu aktiivsuse, selektiivsuse ja teenistusaja vahel töötingimuste laialdases ulatuses. Väljatöötluste tulemusena tekkis terve rida metanooli sünteesi katalüsaatoreid. C 79-4 GL sarja katalüsaatoritel on parem selektiivsus nendele isotermilistele reaktoritele, milles toodetakse värsket gaasi nafta või söe osalise oksüdeerimisega. C 79-5 GL sarja katalüsaatorid iseloomustuvad kestva tööajaga, kõrge aktiivsuse ja selektiivsusega isotermilistes ja adiabaatilistes reaktorites, milles toodetakse värsket gaasi auru reformimisega.



Joonis 3.2. C79-7 GL (Megamax 700) [25]

C 79-6 GL sarja katalüsaatoritel (vt Joonis 3.2) on spetsiaalse värsket gaasi jaoks parimad kasutusnäitajad, sellised kui kõrge olefiinpüsivusega atsetüleenitõrkegaasid. Hiljuti töötati välja uus katalüsaator C 79-7 GL, ühendades endas pikka teenistusaega

ning kõrget aktiivsust (kuni 7 aastat) ja selektiivsust. 2008.aasta alguses kirjutasid Sud-Chemie ja Alvigo AS (Tallinn) alla kokkuleppe ühissettevõtte - Sud-Chemie Alvigo Catalysts loomiseks. Ühissettevõtte toodangu lõviosa moodustavad sünteesgaasi katalüsaatorid, mida kasutatakse loodusliku gaasi ja söe keemiliseks ümbertöötamiseks [26].

3.3. Firma «Haldor Topsoe» katalüsaatorid

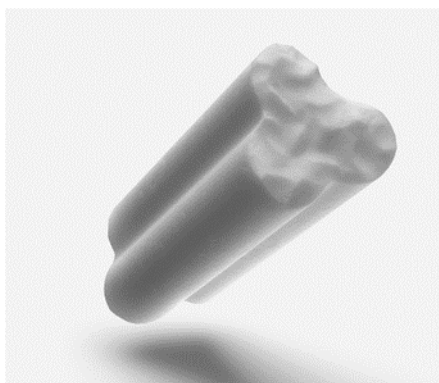
Firma töötas ja lasi välja metanooli sünteesi katalüsaatori MK-101 (1984) ja uuema katalüsaatori MK-121 (1999) (vt Joonis 3.3). Katalüsaatoril MK-101 on kõrge ja stabiilne katalüütiline aktiivsus. See tagab süsivesiniktoorme kasutamise optimaalse efektiivsuse. Samuti on sellel kõrge selektiivsus. Selle töötemperatuuri soovitatav vahemik moodustab 205-310°C. Võimalik ka lühiaegne kõrgete temperatuuride mõjutus, lausa kuni 350°C.



Joonis 3.3. Katalüsaator MK – 121 [26]

Katalüsaator on välja töötatud tööõhule 40–120 kg/cm² ja enam. Katalüsaatori termiline vananemine ja aglomeratsioon tingivad katalüütilise aktiivsuse aeglast loomulikku alanemist. Selline protsess ilmneb esimesel kasutusaastal, mille järgselt muutub katalüsaator stabiilseks. Katalüsaatori MK-101 oodatav tööaeg moodustab 3-6 aastat, sõltuvalt agregaadid konstruktsioonist ja katalüsaatori kehtestatud mahust. 1999.a. töötas firma välja metanooli sünteesi katalüsaatori MK121. Nimetatud katalüsaatoril on 10 % kõrgem aktiivsus, stabiilsus ja selektiivsus (umbes 15 % võrra), kui katalüsaatoril MK-101 [26].

Dimetüüleetri sünteesiks pakub firma dimetüüleetri katalüsaatorit – 99 - ECOTM (vt Joonis 3.4).

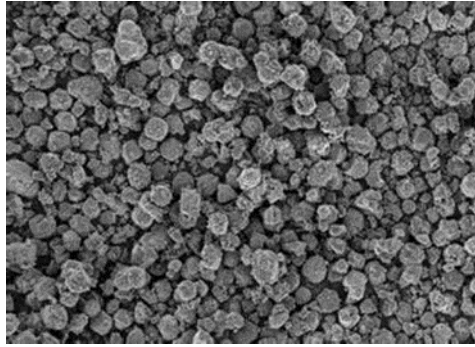


Joonis 3.4. Katalüsaator DME-99-ECO™ [26]

See on alumiiniumoksiid põhine katalüsaator. Mõeldud metanooli dehüdreerimiseks. Püsikindel metanooltoormes olevate lisandite suhtes. DME – 99 - ECOTM kasutatakse metanoolist dimetüüleetri mitteotseseks sünteesiks. Nimetatud katalüsaatoriga võib kasutada metanooli-pooltoodet ja A klassi metanooli. See on nimetatud katalüsaatori eeliseks. Dimetüüleetri tehnoloogia ühendamine muude «HaldorTopsoe» protsessidega, näiteks CO happelise konversiooni protsessiga ja metanooli tootmise protsessiga, annab võimaluse ümber töödelda praktiliselt kõiki toorme tüüpe, alates söest ja lõpetades biomassiga, dimetüüleetriks. DME-99-ECO™ omab kõrget aktiivsust, seda isegi madalatel temperatuuridel.

3.4. Tseoliitkatalüsaatorid

Tseoliidid – korrastatud struktuuriga unikaalne ühendite klass, moodustades molekulaarmõõtmega homogeensete pooride kolmemõõtmelise süsteemi. Tänu pooride ehituse ja geomeetria eripäradele, suudavad need materjalid valikuliselt adsorbeerida vastavate mõõtmega molekule, järelkult on suutelised ilmutama molekulaarsõela omadusi. Käesoleval ajal on teada enam kui 225 tseoliitsete molekulaarsõelte struktuurset tüüpi, võimaldades varieerida pooride suuruseid kuni 0,1 nm täpsusega intervallis 0,3 kuni 1,2 nm. Lisaks molekulaarsõela omadustele ilmutavad tseoliidid ionvahetus ja katalüütilisi omadusi, omavad kõrget termostabiilsust ja happekindlust. Kasutatakse laialdaselt naftatööstuses, nafta- ja gaasikeemias, orgaanilises ja peenorgaanilises sünteesis ning on heterogeen-katalüütiliste protsesside katalüsaatorite seas erilisel kohal. Aktiivsete keskuste tüübi järgi võib need jagada nelja põhirühma: pruunhapped, Lewise happed, põhisüsteemid ja redoks-keemilised süsteemid [28].



Joonis 3.5. Na-Y tseoliit [27]

Bronstedhappesuse tekkimist tseoliitidel seostatakse ränihapniku võres olevate räniaatomite Si^{4+} asendamisega alumiiniumaatomitega Al^{3+} või muude kolmevalentsete elementidega. Lewise happekeskused on moodustatud Al, Sn, Zr jm. koordinatsioonküllastunud aatomitega, mida võib lokaliseerida nii molekulaarsõela struktuuris, kui ka lülituste ühendites. Põhikeskused tekivad tseoliitide leeliselistes ja leelismuld vormides. Redoks-keemilised omadused seotakse üleminekumetallide aatomitega, mis kuuluvad anioon või katioon struktuuri koosseisu, samuti erinevate kaasamisühendustega: metallide, oksiidide osakestega, immobiliseeritud fermentide või aktiivsete metallkompleksidega (vt Joonis 3.5). Erinevate keskuste jõudu määratletakse ehituse, lokaliseerimisega tseoliidi struktuuris ja lähima ümbruskonnaga [28].

4. ARVUTUSLIK OSA

Huvi DME vastu kasvab iga aastaga kogu maailmas. See on tingitud selle rakendusvaldkondade laia spektrist. DME-d on võimalik saada sünteesgaasist või metanoolist. Sünteesgaasi toodetakse omakorda maagaasist, mille põhikomponendiks on metaan. Metaani ja veeauru koostoime leiab aset torukujulistes või kaevandus-konvektorites. Nii metanooli kui ka DME-d on võimalik saada sünteesgaasi segust, seetõttu esitatakse lõputöös metanooli ja DME sünteesi arvutused CO-st ja 2H₂-st.

4.1. Maagaasist sünteesgaasi saamise materjalibilanss

Materjalibilansi arvutamine viidi läbi vastavalt meetodikale [29]. Lähteandmed:

Aastane tootlikkus metanooli järgi, t - 180000;

Paigaldamise tööpäevade arv - 7200;

Maagaasi kulu 1 tonni metanooli saamiseks, m³ - 965;

Konversiooni rõhk, MPa - 2;

Temperatuur katalüüsitsoonist väljmisel, °C - 860 [30];

Veeauru : maagaasi suhe = 2,9 : 1 [33];

Võtame, et metaani konversiooni aste on 0,83 [31];

Maagaasi koostis (φ_i, %) [32] (vt Lisa 3):

CH₄ - 96,154; C₂H₆ - 2,33; C₃H₈ - 0,54; C₄H₁₀ - 0,17; N₂ - 0,68; CO₂ - 0,13.

C₅H₁₂ - 0,008; C₆H₁₄ - 0,008; C₆+ - 0,008 väärtused on tähtsusetud, seega liidame need metaanisisalduse hulka.

Protsessi kemism:

Reaktsioonid:



Reaktsioonid (4.1.1) ja (4.1.2) on endotermilised, see tähendab, et need kulgevad soojuse neeldumisega, reaktsiooni jaoks on vaja juurde viia soojust, mis saadakse maagaasi osa põletamise protsessis ja reaktsioonide (4.1.3) ja (4.1.4) tulemusena. Metaaniga koos konverteeritakse CO-ks ja H₂-ks lisaks maagaasis sisalduvad kõrgemad süsivesinikud: C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄.

Arvutuse järjestus:

1. Arvutame auru-gaasisegu komponentide mahukulu toruahju sisenemisel.
2. Määrame gaasikoostise muutus pärast metaani homologide konversiooni.
3. Arvutame gaasi koostis pärast metaani ja süsinikoksiidi (II) konversiooni reaktsioonide läbimist.

Tunnitootlikkus metanooli – rektifikaadi järgi:

$$T = \frac{B}{\tau} \text{ t/h, kus}$$

T – tootlikkus, t/h;

B – saadud produkti kogus, t/g;

τ – aeg, tund.

$T = 180000 \text{ tonni} / 7200 \text{ tundi} = 25,00 \text{ t/h.}$

Maagaasi kulub:

$V_m = T \cdot 965 = 25,00 \cdot 965 = 24125 \text{ m}^3/\text{h.}$

Arvutame maagaasi koostise.

Tabel 4.1. Lähtemaagaasi koostis

Maagaasi komponent	Sisaldus, mol%	Kulu, m ³ /h
CH ₄	96,2	23197
C ₂ H ₆	2,3	562
C ₃ H ₈	0,5	130
C ₄ H ₁₀	0,2	41
N ₂	0,7	164
CO ₂	0,1	31
Kokku:	100	24125

Tähistame reageerimata komponentide mahtu konverteeritud gaasis (m³) – V_{CO₂}, V_{CO}, V_{H₂O}, V_{H₂}.

Võrrandi (4.1.5) põhjal määrame reageerimata süsivesinike mahtu konverteeritud gaasis (ümbearvutatult CH₄-sse):

$$V_{CH_4}^m = (1 - x) \cdot V_{CnHm} \cdot \sum n \cdot \frac{\% C_n C_m}{100}, \text{ kus} \quad (4.1.5)$$

$V_{CH_4}^m$ – reageerimata süsivesinike maht ümbearvutatult CH₄-sse, m³;

x – maagaasi konversiooni aste;

V_{CnHm} – süsivesinike maht maagaasi koostises, m³;

$\% C_n C_m$ – süsivesinike moolimurd maagaasi koostises.

$$V_{CH_4}^m = (1 - 0,83) \cdot 24125 \cdot (0,962 + 2 \cdot 0,023 + 3 \cdot 0,0054 + 4 \cdot 0,002) = 4229,00 \text{ m}^3.$$

Koostame materjalibilansi võrrandid konverteeritud gaasi koostise määramiseks.

1. Bilanss süsiniku järgi:

$$V_{CnHm} + V_{CO_2}^{alg} = V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4}^m$$

$$24125 \cdot 0,01(96,2 + 2 \cdot 2,3 + 3 \cdot 0,5 + 4 \cdot 0,2 + 0,1) = V_{CO_2} + V_{CO} + 4229,00, \text{ kust:}$$

$$V_{CO_2} = 20648,73 - V_{CO}. \quad (4.1.6)$$

2. Bilanss hapniku järgi. Algne õhu-auru segu sisaldab:

$$V_{H_2O}^{alg} = 24125 \cdot 2,9 = 69962,50 \text{ m}^3.$$

$$0,5 \cdot V_{H_2O}^{alg} + V_{CO_2}^{alg} = V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O}, \text{ kust:}$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 0,5 \cdot V_{H_2O}^{alg} + V_{CO_2}^{alg};$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 0,5 \cdot 69962,50 + 24125 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 35012,61;$$

$$V_{CO_2} + 0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2O} = 35012,61. \quad (4.1.7)$$

3. Bilanss vesiniku järgi:

$$24125 \cdot 0,01 \cdot \sum \frac{m}{2} \cdot \frac{\% C_n C_m}{1} + V_{H_2O}^{alg} = V_{H_2} + 2 \cdot V_{CH_4}^m + V_{H_2O};$$

$$24125 \cdot 0,01 \cdot (2 \cdot 96,2 + 3 \cdot 2,3 + 4 \cdot 0,5 + 5 \cdot 0,2) + 69962,50 = V_{H_2} + 2 \cdot 4229,00 + V_{H_2O},$$

kust:

$$V_{H_2} = 110311,78 - V_{H_2O} \quad (4.1.8)$$

Gaaside mahud on seotud avaldisega süsinikoksiidi konversiooni reaktsiooni tasakaalukonstandi jaoks. Meie reaktsiooni jaoks võib konstanti väljendada järgmiselt:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = K_c, \text{ kus:} \quad (4.1.9)$$

$P_{CO_2}, P_{H_2}, P_{CO}, P_{H_2O}$ – süsinikoksiidi (IV), vesiniku, süsinikoksiidi (II) ja vee osarõhud, $[CO_2], [H_2], [CO], [H_2O]$ tasakaalu kontsentratsioonid vastavalt.

Kuna mis tahes gaasi korral kehtib võrrand:

$$P_i = P_{uld} \cdot \frac{V_i}{V_{uld}}, \text{ kus:}$$

P_i – gaasisegu komponendi osarõhk, MPa;

P_{uld} – gaasisegu üldrõhk, MPa;

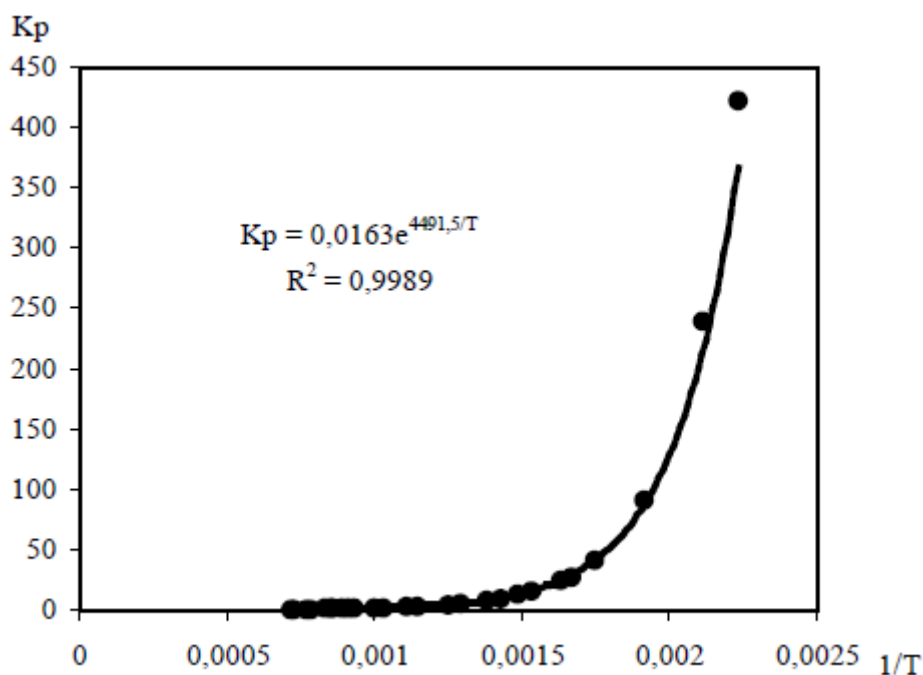
V_i – maht, mida täidab gaasisegu komponent, m^3 ;

V_{uld} – gaasisegu üldmaht, m^3 ,

siis asendades konstandi P_i avaldise V_i kaudu, saame järgmise võrrandi:

$$K = \frac{P_{uld} \cdot \frac{V_{CO_2}}{V_{uld}} \cdot P_{uld} \cdot \frac{V_{H_2}}{V_{uld}}}{P_{uld} \cdot \frac{V_{CO}}{V_{uld}} \cdot P_{uld} \cdot \frac{V_{H_2O}}{V_{uld}}} = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}}.$$

Tasakaalukonstant temperatuuril 860 °C arvutame järgmise valemi järgi (vt Joonis 4.1):



Joonis 4.1. Reaktsiooni (4) tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist [29]

$$K_p = 0,0163 * e^{4491,5/1133} = 0,8587$$

Seega saab avaldis järgmise kuju:

$$K = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}} = 0,8587, \text{ kus} \quad (4.1.10)$$

V_{CO_2} – süsinikoksiidi (IV) maht, m³;

V_{H_2} – vesiniku maht, m³;

V_{CO} – süsinikoksiidi (II) maht, m³;

V_{H_2O} – veeauru maht, m³.

Võrrandites (4.1.6), (4.1.7) ja (4.1.8) väljendame komponentide mahud V_{H_2O} kaudu ja asetame need võrrandisse (4.1.10).

Asetame võrrandist (4.1.6) V_{CO_2} väärtus võrrandisse (4.1.7) ja saame:

$$V_{CO} = V_{H_2O} - 28727,76. \quad (4.1.11)$$

Asetades võrrandisse (4.1.7) V_{CO} väärtuse võrrandist (4.1.11), saame:

$$V_{CO_2} = 49376,49 - V_{H_2O}.$$

Asetades võrrandisse (4.1.10) V_{CO_2} , V_{CO} , V_{H_2} asemel nende avaldised V_{H_2O} kaudu saame järgmise võrrandi:

$$\frac{(49376,49 - V_{H_2O}) \cdot (110311,78 - V_{H_2O})}{(V_{H_2O} - 28727,76) \cdot V_{H_2O}} = 0,8587 \quad (4.1.12)$$

Võrrandi (4.1.12) lahend:

$$V_{H_2O}^2 - 49376,49 \cdot V_{H_2O} - 110311,787 \cdot V_{H_2O} + 5446808634 = -28727,76 \cdot V_{H_2O} + 0,8587 \cdot V_{H_2O}^2,$$

$$0,1413 \cdot V_{H_2O}^2 - 135019,75 \cdot V_{H_2O} + 5446808634 = 0.$$

Lahendame ruutvõrrand:

Leiame diskriminanti:

$$D = b^2 - 4 \cdot a \cdot c = -135019,75^2 - 4 \cdot 0,1413 \cdot 5446808634 = 15151791591.$$

Leiame veeauru mahtu:

$$V_{H_2O} = \frac{135019,75 \pm \sqrt{15151791591}}{2 \cdot 0,1413} = \frac{135019,75 \pm 123092,61}{0,2826} = 42204,94. \quad \text{Teine väärtus,}$$

258112,36 ei sobi, kuna see on suurem kui algne komponentide kogus.

$$V_{H_2O} = 42204,94 \text{ m}^3.$$

Leiame teiste komponentide mahud:

$$V_{CO_2} = 49376,49 - V_{H_2O} = 49376,49 - 42204,94 = 7171,55 \text{ m}^3.$$

$$V_{CO} = V_{H_2O} - 28727,76 = 42204,94 - 28727,76 = 13477,18 \text{ m}^3.$$

$$V_{H_2} = 110311,78 - V_{H_2O} = 110311,78 - 42204,94 = 68106,84 \text{ m}^3.$$

$$\text{Veeauru on reageerinud: } 69962,50 - 42204,94 = 27757,56 \text{ m}^3.$$

Tabel 4.2. Konverteeritud gaasi koostis

Komponent	Niiske gaas		Kuiv gaas	
	m ³ /h	mahu%	m ³ /h	mahu%
CH ₄	4229,00	3,12	4229,00	4,54
H ₂	68106,84	50,32	68106,84	73,12
CO	13477,18	9,96	13477,18	14,47
CO ₂	7171,55	5,30	7171,55	7,70
N ₂	164,00	0,12	164,00	0,18
H ₂ O	42204,94	31,18	-	-
Kokku:	135353,57	100,00	93148,63	100,00

Metaani konversiooni astme selgitamiseks arvutame reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuuril 835 °C. Selleks arvutame segu komponentide osarõhud MPa-des, kasutades tabeli 4.2 andmeid, valemi järgi:

$$P_i = P \cdot \varphi_i, \text{ kus} \quad (4.1.13)$$

P_i – gaasisegu komponendi osarõhk, MPa;

P – töö rõhk, MPa;

φ_i – segu komponendi moolimurd.

$$P_{CH_4} = 0,0625 \text{ MPa}$$

$$P_{H_2O} = 0,6236 \text{ MPa}$$

$$P_{CO} = 0,1991 \text{ MPa}$$

$$P_{H_2} = 1,0064 \text{ MPa}$$

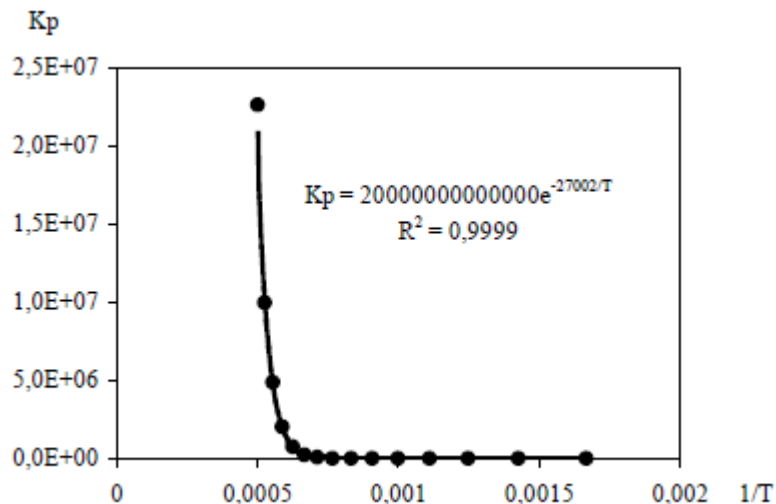
Reaktsiooni (1) tasakaalukonstant arvutatakse valemi järgi:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (4.1.14)$$

$$K_p = \frac{0,1991 \cdot 1,0064^3}{0,0625 \cdot 0,6236} = 520,82$$

Võtame temperatuuri kontakti tsoonis:

$$\tau = \tau_{kon.} - \frac{\Delta\tau}{2} = 860 - 25 = 835 \text{ }^\circ\text{C}.$$



Joonis 4.2. Reaktsiooni (1) tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist [29]

Leiame tasakaalukonstandi väärtuse [29]:

$$K_p = 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-27002/T} = 521,50.$$

Tasakaalukonstandi arvutatud väärtus on piisavalt lähedal kontrollväärtusele (viga 0,1%), mis tähendab, et konversiooni aste 0,83 on võetud õigesti.

Maagaasikonverteri materjalibilansi koostamiseks on vaja ümber arvutada maagaasikomponentide, aga ka konverteeritud gaasi mahuväärtused massiühikuteks. Selleks leiame iga komponendi kmolide arvu vastavalt Clapeyroni - Mendelejevi valemile:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ kus:} \quad (4.1.15)$$

P – gaasi rõhk, atm;

V – gaasi maht, l;

n – gaasi moolide arv, kmol;

R – gaasikonstant (0,0821 dm³*atm/mol*K);

T – gaasi temperatuur, K.

Gaasi rõhk on tingimuse järgi 2 MPa, atm ühikutes: 2*10=20 atm.

Väljendame võrrandist (4.1.15) lähteaine kmol arvu:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{20 \cdot 23197}{0,0821 \cdot 1133} = 4987,65 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{20 \cdot 562}{0,0821 \cdot 1133} = 120,86 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{20 \cdot 130}{0,0821 \cdot 1133} = 28,01 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{20 \cdot 41}{0,0821 \cdot 1133} = 8,82 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{20 \cdot 164}{0,0821 \cdot 1133} = 35,27 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{20 \cdot 31}{0,0821 \cdot 1133} = 6,74 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{20 \cdot 69963}{0,0821 \cdot 1133} = 15042,58 \text{ kmol/h;}$$

Reaktsioonisaaduste kmol arvud:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{20 \cdot 4229,00}{0,0821 \cdot 1133} = 909,27 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{20 \cdot 68106,84}{0,0821 \cdot 1133} = 14643,59 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{20 \cdot 13477,18}{0,0821 \cdot 1133} = 2897,72 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{20 \cdot 7171,55}{0,0821 \cdot 1133} = 1541,95 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{20 \cdot 164}{0,0821 \cdot 1133} = 35,27 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{20 \cdot 42204,94}{0,0821 \cdot 1133} = 9074,45 \text{ kmol/h.}$$

Kg/s-ks edasiseks teisendamiseks jagame kmol/h 3600 sekundiga ja korrutame komponendi molekulmassiga.

Tabel 4.3. Metaani konverteeri materjalibilanss

Sisend			Kulu		
Lähteained	m ³ /h	kg/s	Reaktsioonisaadused	m ³ /h	kg/s
CH ₄	23197	22,17	CH ₄	4229,00	4,04
C ₂ H ₆	562	1,01	H ₂	68106,84	8,14
C ₃ H ₈	130	0,34	CO	13477,18	22,54
C ₄ H ₁₀	41	0,14	CO ₂	7171,55	18,85
N ₂	164	0,27	N ₂	164	0,27
CO ₂	31	0,08			
Veeaur	69963	75,21	Veeaur	42204,94	45,37
Kokku:	93160	99,23		135354	99,21

Funktsionaal moodustas:

$$f = \frac{V_{H_2} - V_{CO}}{V_{CO} + V_{CO_2}} = \frac{69963 - 13477,18}{13477,18 + 7171,55} = 2,73,$$

mis vastab optimaalsele tehnilisele režiimile [33].

4.1.1. Metanooli sünteesgaasist saamise materjalibilanss

Pärast metaani CH₄ konversiooni CO-ks ja H₂-ks surutakse saadud sünteesgaas kokku töörohuni, jahutatakse külmkapis ja suunatakse kondenseerunud vee eraldamiseks separaatorisse.

Materjalibilansi koostamiseks võtame järgmised andmed:

Rõhk - 5 MPa [34];

Temperatuur on vahemikus 250 – 275 °C [34];

Metanooli tootmise protsessi kemism:



Süsinikoksiidi (II) konversioon vastavalt reaktsioonile (4.1.1.1) moodustab 0,93 [34]; süsinikoksiidi (IV) konversioon vastavalt reaktsioonile (4.1) on 0,50 [34].

Metanooli tootmise aluseks olevad reaktsioonid on pöörduvad, eksotermilised ja kulgevad mahu vähenemisega. Gaasi kogus kmol/h-des reaktorisse sisenemisel arvutame valemi 4.1.15 abil.

Tingimuse järgi on gaasirõhk 5 MPa (50 atm), temperatuur: 250 °C + 273 = 523 K.

Avaldame võrrandist (4.1.15) aine kmol arvu reaktorisse sisenemisel:

$$n_{CH_4} = \frac{50 \cdot 4229,00}{0,0821 \cdot 523} = 4924,51 \text{ kmol/h;}$$

$$n_{H_2} = \frac{50 * 68106,84}{0,0821 * 523} = 79307,80 \text{ kmol/h};$$

$$n_{CO} = \frac{50 * 13477,18}{0,0821 * 523} = 15693,66 \text{ kmol/h};$$

$$n_{CO_2} = \frac{50 * 7171,55}{0,0821 * 523} = 8350,99 \text{ kmol/h};$$

$$n_{N_2} = \frac{50 * 164}{0,0821 * 523} = 191,03 \text{ kmol/h};$$

$$n_{H_2O} = \frac{50 * 42204,94}{0,0821 * 523} = 49146,03 \text{ kmol/h}.$$

Separerimise järgselt vähenes veeauru kogus 97 % võrra (vastavalt toimivate ettevõtete andmetele, mis olid uuritud töö kirjutamise käigus).

Tabel 4.4. Gaasi koostis metanooli sünteesireaktorisse sisenemisel

Reaktsioonisaadused	m ³ /h	kmol/h	kg/h	kg/s
CH ₄	4229,00	4924,51	78792,20	21,89
H ₂	68106,84	79471,51	158615,59	44,06
CO	13477,18	15529,95	439422,43	122,06
CO ₂	7171,55	8514,71	367443,75	102,07
N ₂	164,10	191,03	5348,84	1,49
Veeaur	1266,1	1474,32	26537,85	7,37
	94414,70	109942,32	1076160,66	298,93

Tabel 4.5. Gaasi koostis metanooli sünteesireaktorist väljumisel

Reaktsioonisaadused	m ³ /h	kmol/h	kg/h	kg/s
CH ₄	4229,0	4699,85	75197,67	20,89
H ₂	55462,6	61637,75	123275,49	34,24
CO	943,4	1048,44	29356,30	8,15
CO ₂	3585,8	3985,01	175340,40	48,71
N ₂	164,1	182,32	5104,82	1,42
Veeaur	4493,3	4993,57	89884,33	24,97
CH ₃ OH	16119,6	17914,28	573256,84	159,24
	84997,70	94461,21	1071415,85	297,62

4.1.2. Reaktori konstruktsiooniline arvutus

Protsessi läbiviimiseks valime DME sünteesi katalüsaatori süsinik- ja vesinikoksiididest Cu-Zn-Cr-Al süsteemi baasil, mis sisaldab metalloksiididesse ümberarvutatult, massi% [38]:

CuO 17,5 – 35,0

ZnO 17,5 – 35,0

Cr₂O₃ 12,5 – 25,0

Al₂O₃ 5,0 – 52,5

DME sünteesi seadmena valime kolme katalüsaatori riiuliga vertikaalse seadme.

1. Katalüsaatori maht:

$$V_{kat} = \frac{V_t}{V_m}, \text{ kus} \quad (4.1.2.1) [36]$$

V_t – tooraine maht normaaltingimustes, m³/h;

V_m - mahtkiirus, tund⁻¹;

V_m – 4000,0 h⁻¹ [36].

$$V_t = \frac{G_t \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{M_s}, \text{ kus}$$

G_t – lähtetooraine mass, kg/h;

M_s – gaasisegu molekulmass, kg/kmol.

Gaasisegu molekulmassi arvutatatakse valemi järgi:

$$M_{sm} = \sum M_i \cdot y_i, \text{ kus} \quad (4.1.2.2) [36]$$

M_{sm} – gaasisegu molekulmass normaaltingimustes, kg/kmol;

M_i – gaasisegu komponendi molekulmass, kg/kmol;

y_i – komponendi moolimurd gaasisegus.

$M_{sm} = 9,79$ kg/kmol.

Tabel 4.6. Gaasisegu molekulmassi arvutus reaktorisse sisenemisel

Reaktsioonisaadused	m ³ /h	Molaarruumala, %	Gaasisegu komponendi molekulmass, kg/kmol	Segu molekulmass, kg/kmol
CH ₄	4229,00	4,5	16,00	0,72
H ₂	68106,84	72,1	2,00	1,44
CO	13477,18	14,3	28,00	4,00
CO ₂	7171,55	7,6	44,00	3,34
N ₂	164,10	0,2	28	0,056
Veeaur	1266,1	1,3	18,00	0,234
	94414,70	100		9,79

Gaasi maht normaaltingimustes reaktorisse sisenemisel:

$$V_c = 1076160,66 \times 22,4 / 9,79 \times (273 + 250) / 50 / 273 = 94343,39 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$V_{kat} = 94343,39 / 4000,0 \text{ h}^{-1} = 23,59 \text{ m}^3.$$

Gaasi maht reaktorisse sisenemisel reaktsiooni kulgemise tingimustel:

$$V_{ic} = \frac{G_t \cdot 22,4 \cdot T \cdot 0,101325}{M_{sm} \cdot P \cdot 273 \cdot 3600}, \text{ kus} \quad (4.1.2.3) [36]$$

V_{ic} – gaasi maht reaktorisse sisenemisel reaktsiooni kulgemise tingimustel, m³/s;

G_t – tooraine mass, kg/h;

P – rõhk reaktoris, MPa;

M_{sm} – gaasisegu molekulmass, kg/kmol;

T – tooraine temperatuur, K;

0,101325 – gaasi normaalrõhk, MPa.

$$V_{ic} = \frac{94343,39 \cdot 22,4 \cdot 523 \cdot 0,101325}{9,79 \cdot 5 \cdot 273 \cdot 3600} = 2,33 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Gaasi maht normaaltingimustes reaktorist väljumisel:

$$V_c = 1071415,85 \times 22,4 / 9,79 \times (273 + 275) / 50 / 273 = 98417,27 \text{ m}^3/\text{h}, \text{ kus}$$

T – 548 K, katalüsaatori temperatuur.

Kontaktgaasi maht reaktorist väljumisel reaktsiooni kulgemise tingimustel (4.1.2.3) valemi järgi [39]:

$$V_{ik.g} = \frac{98417,27 \cdot 22,4 \cdot 548 \cdot 0,101325}{9,79 \cdot 5 \cdot 273 \cdot 3600} = 2,54 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Keskmine gaasi maht reaktsiooni tingimusel:

$$V_{ik} = (2,33 + 2,54) / 2 = 2,44 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Seadme ristlõikepindala, m^2 , keskmise joonkiirusega:

$$S = V_{ik} / W, \text{ kus}$$

W – keskmine joonkiirus, m/s.

Võtame $W = 1,0 \text{ m/s}$ [40].

$$S = 2,44 / 1,0 = 2,44 \text{ m}^2.$$

Seadme diameeter:

$$D = 1,128 \cdot \sqrt{S} = 1,128 \cdot \sqrt{2,44} = 1,76 \text{ m}.$$

Võtame seadme diameetriks 1,8 meetrit.

Seadme tegelik ristlõikepindala:

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = 2,54 \text{ m}^2.$$

Katalüsaatori kihi kõrgust arvutame valemi järgi:

$$h_{kat} = \frac{V_{kat}}{S}, \text{ kus} \tag{4.1.2.4} [37]$$

h_{kat} – katalüsaatori kihi kõrgus, m;

V_{kat} – katalüsaatori maht, m^3 ;

S - reaktori ristlõikepindala, m^2

$$h_{kat} = \frac{23,59}{2,54} = 9,29 \text{ m}$$

Katalüsaatorikihi hüdrauliline takistus.

Katalüsaatori mõõtmed [38]:

Välisdiameeter, d : 5 mm

Kõrgus, h : 5 mm

Katalüsaatori osakese maht, arvutatakse valemi järgi:

$$V_o = S \cdot h = 3,14/4 \cdot 5^2 \cdot 5 = 98,125 \text{ mm}^3. \quad (4.1.2.5) [37]$$

Ekvivalentse sfääri radius arvutatakse valemi järgi:

$$r_o = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_o}{4 \cdot \pi}} = 2,8618 \text{ mm} \quad (4.1.2.6) [37]$$

Reynoldsi arv arvutame valemi järgi:

$$R_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi}{(1-\varepsilon)} \cdot R_{eo} \quad (4.1.2.7) [37]$$

$$R_{eo} = \frac{\omega_o \cdot d_v \cdot \rho}{\mu}, \text{ kus} \quad (4.1.2.8) [37]$$

μ – voolu dünaamiline viskoossus, Pa*s;

ε - kihi poorsus või vaba mahu fraktsioon, 0,4 [40];

ρ - voolutihedus, kg/m³;

Φ - osakese kuju tegur;

ω_o - fiktiivne gaasi kiirus, 0,4 m/s [40].

d_o - ekvivalentse sfääri diameeter, m.

Osakese kuju teguri leiame valemi järgi:

$$\Phi = \frac{F_s}{F_o}, \text{ kus} \quad (4.1.2.9) [37]$$

F_s - osakese kui sfääri pindala, mm²

F_o - tegelik osakese pindala, mm²

$$\Phi = \frac{102,74}{117,81} = 0,8725$$

$$F_s = \pi \cdot D_o^2 = 102,74 \text{ mm}^2; \quad (4.1.2.10) [37]$$

$$F_o = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h + 2 \cdot V_o = 117,81 \text{ mm}^2. \quad (4.1.2.11) [37]$$

Fiktiivse gaasi kiiruse leiame valemi järgi:

$$w_0 = w \cdot \varepsilon = 1,0 \cdot 0,4 = 0,4 \text{ m/s}$$

$$R_{eo} = \frac{0,4 \cdot 0,0057 \cdot 11,3}{2,06 \cdot 10^{-5}} = 1250,68$$

$$R_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{0,8725}{(1-0,4)} \cdot 1250,68 = 1212,41$$

Voolu dünaamilise viskoossuse leiame valemi järgi:

$$\mu_{sm} = \frac{M_{sm}}{\sum \frac{y_i \cdot M_i}{\mu_i}}, \text{ kus} \quad (4.1.2.12) [37]$$

M_{sm} – gaasisegu molekulmass, kg/kmol;

y_i – gaasisegu komponendi moolimurd;

M_i – komponendi molekulmass, kg/kmol;

μ_i – gaasisegu komponendi dünaamiline viskoossus, Pa*s [40].

$$\mu_{sm} = \frac{9,79}{\frac{16 \cdot 0,045}{1,725 \cdot 10^{-5}} + \frac{2 \cdot 0,721}{1,299 \cdot 10^{-5}} + \frac{28 \cdot 0,143}{2,622 \cdot 10^{-5}} + \frac{44 \cdot 0,076}{2,456 \cdot 10^{-5}} + \frac{18 \cdot 0,013}{1,800 \cdot 10^{-5}} + \frac{28 \cdot 0,02}{2,639 \cdot 10^{-5}}} = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Gaasisegu tiheduse leiame Clapeyroni - Mendelejevi valemist tuletatud valemi järgi (4.1.15):

$$\rho = \frac{M_{sm} \cdot P}{R \cdot T}, \text{ kus}$$

M_{sm} – segu molekulmass, kg/kmol;

P – rõhk reaktoris, kPa;

R – universaalne gaasikonstant 8314 J/kmol*K

T – temperatuur reaktoris, K.

$$\rho = \frac{9,79 \cdot 5 \cdot 10^6}{8314 \cdot 523} = 11,3 \text{ kg/m}^3$$

Üldine takistustegur:

$$\lambda = \frac{133}{R_e} + 2,34 \quad (4.1.2.13) [37]$$

$$\lambda = \frac{133}{1212,41} + 2,34 = 2,4497$$

Rõhulang katalüsaatori kihil arvutame valemi järgi:

$$\Delta p_k = \frac{3 \cdot \lambda \cdot H_{kat} \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot \omega_0}{4 \cdot \varepsilon^3 \cdot d_{\text{q},\Phi}}, \text{ kus} \quad (4.1.2.14) [37]$$

H_{kat} – katalüsaatori kihi kõrgus, m;

Δp_k – rõhulang katalüsaatori kihil, Pa.

$$\Delta p_k = \frac{3 \cdot 2,4497 \cdot 9,29 \cdot 0,6 \cdot 11,3 \cdot 0,4}{4 \cdot 0,4^3 \cdot 0,0058 \cdot 0,8725} = 142924,33.$$

“Keeva” kihi arvutuslik kõrgus.

$$H_{kat} = \frac{4 \cdot V_{kat}}{\pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot 23,59}{3,14 \cdot 1,8 \cdot 1,8} = 9,27 \text{ m}$$

Kontakti aeg:

$$\tau = \frac{V_{k.kihi}}{V_{ik}} = 23,59 / 2,44 = 9,67 \text{ s.}$$

Silindrilise korpuse seina paksuse arvutus:

$$S' = (D_v \cdot P) / (2 \cdot \sigma_1 \cdot \varphi_{\delta} + P), \text{ kus} \quad (4.1.2.15) [38]$$

D_v – välisdiameeter, m;

σ_1 – lubatud nominaalpinge 9MnSi5 kaubamärgiga terase jaoks, 130 MN/m² [38];

φ_{δ} – pikisuunalise keevisõmbuluse arvutuslik tugevustegur, 0,95 [38];

P – rõhk reaktoris, Mpa.

Seina nominaalpaksus:

$$S' = (1,8 \cdot 5) / (2 \cdot 130 \cdot 0,95 + 5) = 35,7 \text{ mm või } 36 \text{ mm.}$$

Silindrilise korpuse seina paksus määrame valemi (4.1.2.16) abil, võttes arvesse lisasid:

$$S = S' + C = 36 + 3,3 = 39,3 \text{ või } 40 \text{ mm.} \quad (4.1.2.16) [38]$$

Võtame elliptilise põhja seina paksuse võrdseks silindrilise korpuse seina paksusega.

Arvutame reaktori kõrguse:

Tingimuse järgi on sünteesireaktoril kolm katalüsaatoriga riulit. Võtame katalüsaatori riulite vahekauguse 0,8 m. Siis saab reaktori kõrguse arvutada järgmise valemi abil:

$$H_{sil} = h_{kat} + D + 0,8 \cdot 4 = 9,27 + 1,8 + 3,2 = 14,27 \text{ m [41].}$$

4.1.3. Järeldused

1. Kirjanduse ja patentide ülevaadete põhjal valiti metaanist (maagaasist) DME tootmise tehnoloogia.
2. Uuriti DME omadusi ja kasutusvaldkondi. Näidati, et seda ainet saab perspektiivis kasutada erinevates valdkondades, alates külmutusagensist kuni kütuseni.
3. Viidi läbi maagaasi sünteesgaasiks konversiooni materjalibilansi arvutamine. Saadud sünteesgaasi koostis, %:
4. CH₄ -3,12; H₂ -50,32; CO -9,96; CO₂ -5,30; N₂ -0,05; H₂O(veeaur) -31,18.

5. I etapi (sünteesgaasi saamine) materjalibilansi arvutamise põhjal koostati II etapi (metanooli saamine) materjalibilanss.
6. Valiti katalüsaator nii DME kui ka metanooli sünteesi jaoks.
7. Määrati sünteesgaasi DME-ks muundamise reaktori konstruktsioonilised mõõtmed (diameter –1,8 m ja kõrgus –14,27 m), katalüsaatorikihi kõrgus ja selle hüdrauliline takistus.

KOKKUVÕTE

Dimetüüleetri (DME) tootmine ja kasutamine saab antud momendil kogu maailmas üha aktuaalsemaks. DME tootmise tooraineks on sünteesgaas: CO ja H₂ segu. Sünteesgaasi on võimalik saada maagaasist, kaasaskäivast naftagaasist, biogaasist, mille allikaks on orgaanilised jäätmed ja biomass. See on tooraineks väärtuslike keemiatoodete, sealhulgas metanooli ja DME sünteesi jaoks. DME tootmine põhineb metanooli molekulidevahelisel dehüdratatsioonil või lähtesünteesgaasi muundamisel. DME lubab lahendada rea üha teravamateks muutuvaid keskkonna halvenemise probleeme, sealhulgas atmosfääri saastet ja ressursside ammendumist. DME kasutusvaldkonnad on ulatuslikud. See on osoonikihi kahandamise nullpotentsiaaliga külmutusagens. DME muundub kergesti bensiiniks, millel on paremad ökoloogilised omadused (hargnenud süsivesinike ülekaal) ja minimaalne soovimatute lisandite sisaldus. DME kasutamine mootorikütusena lubab parandada diiselmootorite heitgaaside kvaliteeti samaaegselt kahjulike komponentide heitkoguste vähenemisega.

Antud lõputöös tehakse temaatiline ülevaade kaasaegsest teaduskirjandusest ja patentidest, üksikasjalikult käsitletakse DME omadusi, selle rakendusvaldkondi, samuti peamisi DME tootmise tehnoloogiaid ning tehakse nende võrdlev analüüs. Valiti kõige perspektiivsem tehnoloogia, mis võimaldab Eestis pärast rakendamist ja edasiarendamist saada ühe (DME) toote, kaks (DME ja metanool) või rohkem (DME, metanool, bensiin) koos erinevate kasutusvaldkondadega.

Materjalibilansi arvutamiseks valiti DME sünteesimise skeem metanoolist, mis omakorda saadakse metaanist sünteesgaasi etapi kaudu. Antud meetodit on Euroopa riikides hästi uuritud ja kasutatud. Metaani koostoime veeauru, CO₂ ja O₂-ga toimub torukujulistes või kaevandus-konvektorites. Tehti VKG OIL AS-is (AS Esti Gaas) kasutatava maagaasi sünteesgaasiks konversiooni protsessi arvutamine. Koostati metaanikonverteri materjalibilansi 1. etapp.

Saadud andmete põhjal on tehtud metanoolist DME tootmiseks mõeldud reaktori struktuursed ja hüdraulilised arvutused. Arvutatud: reaktori läbimõõt ja kõrgus, katalüsaatorikihi kõrgus, selle hüdrauliline takistus.

Käesolevas töös esitatud andmed on aktuaalsed Eestis orgaanilise sünteesi toodete sortimendi laiendamise võimaluse seisukohast.

SUMMARY

The production and use of dimethyl ether (DME) is at the moment becoming more and more relevant all over the world. The raw material for the production of DME is synthesis gas: a mixture of CO and H₂. Synthesis gas can be obtained from natural gas, associated petroleum gas, biogas, the source of which is organic waste and biomass. It is a raw material for the synthesis of valuable chemical products, including methanol and DME. The production of DME is based on the intermolecular dehydration of methanol or the conversion of the initial synthesis gas. DME allows to solve a row of increasingly acute worsening environment problems, including air pollution and resource depletion. The fields of application of DME are extensive. It is a refrigerant with zero ozone depletion potential. DME is easily converted into gasoline, which has improved environmental characteristics (predominance of branched hydrocarbons) and a minimum content of undesirable impurities. The use of DME as a motor fuel will improve the quality of diesel engine exhaust, along with a decrease in the emission of harmful components.

In this graduate work, a thematic review of modern scientific literature and patents is made, the properties of DME, the areas of its application, as well as the main technologies for the production of DME are considered in detail, and their comparative analysis is made. The most promising technology was chosen, which, after implementation and further development in Estonia, will make it possible to obtain one (DME) product, two (DME and methanol) or more (DME, methanol, gasoline) with various fields of application.

To calculate the material balance, a scheme was chosen for the synthesis of DME from methanol, which, in turn, is obtained from methane through the stage of synthesis gas. This method is well studied and applied in European countries. The interaction of methane with water vapor, CO₂ and O₂ takes place in tubular or shaft convectors. The calculation of the conversion process of natural gas into synthesis gas used at VKG OIL AS (AS Esti Gaas) has been carried out. The material balance of the methane converter, stage 1, has been compiled.

On the basis of the material balance of the first stage, the material balance of the second stage was calculated - the production of methanol. Based on the data obtained, structural and hydraulic calculations of the reactor for producing DME from methanol were made. Calculated: the diameter and height of the reactor, the height of the catalyst layer, its hydraulic resistance.

The data presented in the work are relevant from the point of view of the possibility of expanding the range of organic synthesis products in Estonia.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Правительство поддержало достижение климатической нейтральности в ЕС к 2050 году. [Online] <https://rus.err.ee/987927/pravitelstvo-podderzhalo-dostizhenie-klimaticheskoy-nejtralnosti-v-es-k-2050-godu> (28.02.2021).
2. STATUS OF DME AS AN ALTERNATIVE FUEL. [Online] <https://www.duncanseddon.com/docs/pdf/dme-dimethyl-ether.pdf> (22.03.2021).
3. Экономика. [Online] <http://900igr.net/kartinka/ekonomika/promyshlennyye-metody-poluchenija-energii-219627/mezhdunarodnyj-kongress-i-vystavka-dekabr-1995-goda-detrojt-2.html> (08.03.2021).
4. Гимаева, Фаттахов, Мастобаев. Особенности производства диметилового эфира и его использование в качестве перспективного топлива. Уфа: ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 2015.
5. Архаров, А., Глухов, С., Грехов, Л., Жердев, А., Иващенко, Н., Калинин, Д. Применение диметилового эфира в качестве топлива и хладагента для городских автомобилей. - Ползуновский вестник, 2003, nr 1-2, lk 9-17.
6. Fledged. [Online] <http://www.fledged.eu/fledged-project-represented-at-the-second-edition-of-the-dme-sustainable-mobility-workshop-in-berlin/> (07.03.2021).
7. Пискарева, М. Прямой синтез диметилового эфира из синтез-газа и его превращение в углеводороды (бензин): научная работа. Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
8. Новые химические технологии. [Online] http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=802 (21.03.2021).
9. Хладагент и оборудование. [Online] <https://freon.spb.ru/articles/500358-dimetilovyy-efir-propellent-raspylitel/> (14.03.2021).
10. Исмаатов, Ж., Аширов, В., Садуллаев, М. Водород как добавка в топливо. - Вопросы науки и образования, 2019, nr 5, lk 33-37.
11. Водород в энергетике: учебное пособие / под редакцией С.Е. Щеклеина. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014.
12. Бадмаев, С., Ахметов, Н., Печенкин, А., Собянин, В., Пармон, В. Низкотемпературное парциальное окисление диметилового эфира в водородсодержащий газ на CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃-катализаторах для питания топливных элементов. - Доклады Академии наук, 2019, nr 4, lk 396-400.
13. В поисках ДМЭ. [Online] <https://tatcenter.ru/news/v-poiskah-dme/> (28.02.2021).
14. Крылов, И., Емельянов, В. Альтернативные дизельные топлива. Диметиловый эфир. - Мир нефтепродуктов, 2007, nr 2, lk 38-39.
15. Актуальные проблемы газохимии: труды Московского семинара по газохимии, 2002-2003 гг. / под редакцией А.И. Владимирова, А.Л. Лapidуса. Москва: Нефть и газ, 2004.

16. Розовский, А. Диметиловый эфир и бензин из природного газа. - Российский химический журнал, 2003, nr 6, lk 53-61.
17. Мусич, П., Курина, Л., Восмериков, А. Катализаторы прямого получения диметилового эфира из синтез-газа. - Катализ в промышленности, 2014, nr 6, lk 33-37.
18. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. [Online] <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/8a/27/501bf77226518a/RU2469017C2.pdf> (28.02.2021).
19. Чанышев, З., Вильданов, Ф., Латыпова, Ф., Мамлиева, А., Шириязданов, Р. Диметиловый эфир – альтернативный вид нефтегазохимического сырья и топлива. - Башкирский химический журнал, 2014, nr 4, lk 20-26.
20. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. [Online] http://www.freepatent.ru/images/img_patents/2/2528/2528409/patent-2528409.pdf (28.02.2021).
21. United States Patent. [Online] <https://patentimages.storage.googleapis.com/63/ee/b1/d7f9aec10da5eb/US8378150.pdf> (28.02.2021).
22. Синтез метанола. [Online] http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_c_hast_II/5027 (28.02.2021).
23. Кемалов, Р., Кемалов, А. Технологии получения и применения метанола: учебное пособие. Казань: Казанский университет, 2016.
24. We're Johnson Matthey Our vision is for a world that's cleaner and healthier; today and for future generations. [Online] <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/chemical-catalysts/methanol-synthesis-catalysts>. (10.04.2021).
25. Каталог катализаторов фирмы Sud-Chemie. [Online] <https://pb1lib.org/book/2992688/8fcc10?id=2992688&secret=8fcc10> (10.04.2021).
26. Haldor Topsoe H. [Online] <https://www.topsoe.com/ru/products/catalysts/mk-121?hsLang=ru> (10.04.2021).
27. Jiulong chemical. [Online] <http://russian.zeolitechemistry.com/> (11.04.2021).
28. ИСТИНА. [Online] <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/60758774/> (22.03.2021).
29. Ляпков, А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии:

- учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2005.
30. Оостеркамп, П. ван ден, Вагнер, Э., Росс, Дж. Достижения в производстве синтез-газа. - Российский Химический Журнал, 2000, nr 1, lk 34-42.
 31. Караваев, М., Леонов, В., Попов, И., Шепелев, Е. Технология синтетического метанола. Москва: Химия, 1984.
 32. Eesti gaas. AS Gaasivõrk. [Online] <https://www.gaas.ee/ru/o-predpriyatii/gaasivorgud/dokumenty/> (25.02.2021).
 33. Мещеряков, Г., Комиссаров, Ю. Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. - Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011, nr 4, lk 72-76.
 34. Кемалов, Р., Кемалов, А. Технологии получения и применения метанола: учебное пособие. Казань: Казанский университет, 2016.
 35. Александрова, И., Бубен, Е. Получение диметилового эфира на модифицированном оксиде алюминия. - Международная научно-практическая конференция молодых исследователей им. Д.И. Менделеева. Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2016, 181-183.
 36. Плановский, А., Рамм, В., Каган, С. Процессы и аппараты химической технологии. Москва: Госхимиздат, 1962.
 37. Борисов, Г., Брыков, В., Дытнерский, Ю. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва: Химия, 1991.
 38. Теплообменники энергетических установок. [Online] <https://openedu.urfu.ru/files/book/%D0%93%D0%BB%D0%B0%D0%B2%D0%B0%208.html> (04.05.2021).

LISAD



www.sigmaaldrich.com

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 453/2010

Variant 6.0

Paranduse kuupäev 01.11.2019

Trükkimise kuupäev 05.03.2021

1. JAGU. Aine/segu ning äriühingu/ettevõtja identifitseerimine

1.1 Tootetähised

Toote nimi	:	Dimethyl ether
Toote number	:	295299
Kaubamärk	:	Aldrich
Index-Nr.	:	603-019-00-8
REACH Nr	:	Registreerimisnumber ei ole saadaval, kuna aine või selle kasutamine ei oma registreerimiskohustust, iga-aastane tonnaaž ei nõua registreeringut või registreerimine on nõutud hilisemal kuupäeval.
CAS-Nr.	:	115-10-6

1.2 Aine või segu asjaomased kindlaksmääratud kasutusalaad ning kasutusalaad, mida ei soovitata

Kindlaksmääratud kasutusalaad	:	Laboratoorsed kemikaalid, Ainete tootmine
-------------------------------	---	---

1.3 Andmed ohutuskaardi tarnija kohta

Tootja	:	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5 D-82024 TAUFKIRCHEN
Telefon	:	+49 (0)89 6513-1130
Faks	:	+49 (0)89 6513-1161
E-maili aadress	:	technischerservice@merckgroup.com

1.4 Hädaabitelefoni number

Hädaolukorra telefoni #	:	0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland) +49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)
-------------------------	---	---

Aldrich- 295299

Lehekülg 1 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



2. JAGU. Ohtude identifitseerimine

2.1 Aine või segu klassifitseerimine

Klassifitseerimine vastavalt EÜ regulatsioonile nr 1272/2008

Tuleohtlikud gaasid (Kategooria 1), H220

Rõhu all olev gaas (Veeldatud gaas), H280

H-teate täisteksti jaoks vastavalt sellele osale, vt osa 16.

2.2 Märgistuselemendid

Märgistamine vastavalt EÜ regulatsioonile nr 1272/2008

Piktogramm



Tunnussõna

Ettevaatust

Ohuteated

H220

Eriti tuleohtlik gaas.

H280

Sisaldab rõhu all olevat gaasi, kuumenemisel võib plahvatada.

Hoiatavad teated

P210

Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest, leekidest ja muudest süüteallikatest. Mitte suitsetada.

P377

Lekkiva gaasi põlemise korral mitte kustutada, välja arvatud juhul, kui leket on võimalik ohutult peatada.

P381

Eemaldada kõik süüteallikad, kui seda on võimalik teha ohutult.

P410 + P403

Hoida päikesevalguse eest. Hoida hästi ventileeritavas kohas.

Täiendavad ohulauseid

mitte

2.3 Muud ohud

Aine/segu ei sisalda koostisosi, mida loetakse püsivateks, bioakumuleerivateks ja toksilisteks (PBT) või väga püsivateks ja väga bioakumuleerivateks (vPvB) nende sisalduse tasemel 0,1% või rohkem.

3. JAGU. Koostis/teave koostisainete kohta

3.1 Ained

Sünonüümid : Methyl ether

Valem : C₂H₆O

Molekulmass : 46,07 g/mol

CAS-Nr. : 115-10-6

EC-Nr. : 204-065-8

Aldrich- 295299

Lehekülg 2 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Index-Nr. : 603-019-00-8

Komponent	Klassifikatsioon	Kontsentratsioon
Dimethyl ether		
	Flam. Gas 1; Press. Gas Liquefied gas; H220, H280	<= 100 %

H-teate täisteksti jaoks vastavalt sellele osale, vt osa 16.

4. JAGU. Esmaabimeetmed

4.1 Esmaabimeetmete kirjeldus

Üldine nõuanne

Konsulterida arstiga. Näita neid ohutusnõudeid arstile.

Sissehingamisel

Aine sissehingamise korral viia kannatanu värske õhu kätte. Kui kannatanu ei hinga, teha kunstlikku hingamist. Konsulterida arstiga.

Kokkupuutel nahaga

Pesta seebi ja rohke veega. Konsulterida arstiga.

Silma sattumisel

Ettevaatuse mõttes loputada silmi rohke veega.

Allaneelamisel

MITTE esile kutsuda oksendamist. Teadvusetule inimesele ei tohi kunagi midagi suhu panna. Suud loputada veega. Konsulterida arstiga.

4.2 Olulisemad akuutsed ja hilisemad sümptomid ning mõju

Olulisemad teadaolevad sümptomid ja mõjud on kirjeldatud markeeringul (vt osa 2.2) või osas 11

4.3 Märke igasuguse vältimatu meditsiiniabi ja eriravi vajalikkuse kohta

Andmed ei ole kättesaadavad

5. JAGU. Tulekustutusmeetmed

5.1 Tulekustutusvahendid

Sobivad kustutusvahendid

Kasutada pihustatud vett, alkoholresistentset vahtu, kuiva kemikaali või süsinikdioksiidi.

Aldrich- 295299

Lehekülg 3 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US
and Canada

5.2 Aine või seguga seotud erilised ohud

Süsinikoksiidid

5.3 Nõuanded tuletõrjajatele

Vajadusel kasuta tulekustutusel hingamisaparaati.

5.4 Lisateave

Pihustatud vett võib kasutada avamata anumate jahutamiseks.

6. JAGU. Meetmed juhusliku sattumise korral keskkonda

6.1 Isikukaitsemeetmed, kaitsevahendid ja toimimine hädaolukorras

Vältida auru, udu või gaasi sissehingamist. Tagada piisav ventilatsioon. Eemaldada kõik süttimisallikad. Töötajad evakueerida ohutusse piirkonda. Hoiduda aurude kogunemisest plahvatusohtliku kontsentratsioonini. Aurud kogunevad madalale. Kaitsemeetmed on 8. Osas.

6.2 Keskkonnakaitse meetmed

Vältida nii ohutult kui võimalik, lekkeid ja välja voolamist. Toodet mitte valada kanalisatsiooni.

6.3 Tõkestamis- ning puhastamise meetodid ja -vahendid

Mahaloksunud aine koguda mittepõlevasse absorbenti (nt liiv, pinnas, kobediatomiit, vermikuliit) ja panna jäätmenõusse kooskõlas kohalike / riiklike õigusaktidega (vt 13. jagu). Hoolikalt pühkida või puhastada tolmuimejaga.

6.4 Viited muudele jagudele

Jäätmekäitlusjuhised osas 13.

7. JAGU. Käitlemine ja ladustamine

7.1 Ohutu käitlemise tagamiseks vajalikud ettevaatusabinõud

Vältida aurude ja udu sissehingamist.

Hoida eemal süttimisallikast - Mitte suitsetada!. Kasutada meetmeid elektrostaatilise välja tekkimise vastu.

Ettevaatusabinõud on toodud osas 2.2.

7.2 Ohutu ladustamise tingimused, sealhulgas sobimatud ladustamistingimused

Hoida külmas kohas. Konteinerid säilitada tihedalt suletuna kuivas hästi ventileeritavas ruumis.

Sisu on rõhu all.

7.3 Eri kasutus

Mõned kasutusalaad on toodud osas 1.2, teised spetsiifilised kasutusalaad ei ole määratletud

8. JAGU. Kokkupuute ohjamine/isikukaitse

8.1 Kontrolliparameetrid

Komponendid koos töökoha kontrolli parameetritega

Komponent	CAS-Nr.	Väärtus	Kontrolliparameetrid	Alused
Dimethyl ether	115-10-6	TWA	1.000 ppm 1.920 mg/m ³	Komisjoni direktiiv 2000/39/EÜ millega kehtestatakse esimene loetelu ohtlike ainete soovituslike piirnormide kohta töökeskkonnas
	Märkused	Indikatiiv		
		Piirnorm	1.000 ppm 1.920 mg/m ³	Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid

8.2 Kokkupuute ohjamine

Asjakohane tehniline kontroll

Käsitleda vastavalt tööhügieeni ja -ohutuse heale praktikale. Käsi pesta töövaheaja alguses ja tööpäeva lõpus.

Isikukaitsevahendid

Silmade / näo kaitsmine

Näomask ja kaitseprillid Kasutage silmade kaitsevahendeid, mis on katsetatud ja heaks kiidetud asja või EN 166(EU).

Naha kaitsmine

Käidelge kinnastes. Enne kasutamist kontrollida kinnaste korrasolekut. Et vältida nahakokkupuudet käesoleva tootega, kasutage nõuetekohast kinnas puudutamata). Likvideerige saastunud kindad pärast kasutamist vastavalt kehtivatele seadustele ja heale laboratoorsele praktikale. Peske ja kuivatage käed.

Valitud kaitsekindad peavad vastama määruse (EL) 2016/425 ja sellel põhineva standardi EN 374 nõuetele.

Pritsmekontakt

Materjal: Fluoreeritud kummi

Minimaalne kihi paksus: 0,7 mm

Läbimisaeg: 30 min

Testitud materjal: Vitoject® (KCL 890 / Aldrich Z677698, suurus M)

andmete allikas: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, telefon +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, katsemeetod: EN374

Kui kemikaali kasutatakse lahuses või segus teiste ainetega tingimustel, mis erinevad EN 374 tingimustest, küsida kemikaali müüjalt teavet sobilike kinnaste kohta. Antud nõuanne on soovituslik ning sellele peab hinnangu andma tööstushügienist ja ohutusametnik, kes on tuttav kliendi eeldatava kasutusala spetsiifilise olukorraga. Seda ei tohiks tõlgendada pakkumisena mis tahes konkreetse kasutamise stsenaariumi heakskiitmiseks.

Kehakaitse

Mitteläbilaskvad riided, Tuld pidurdav antistaatiline kaitseriietus., Kaitsevahendite valik sõltub ohtliku aine sisaldusest töökohal.

Hingamisteede kaitsmine

Seal, kus riskihinnang näitab, et õhku puhastavad respiraatorid on asjakohane mitmeotstarbelise kombinatsiooniga (US) või tüüp AXBEK (EN 14387) respiraator. Kui respiraator on ainus kaitsevahend, siis kasutage kogu näo õhurespiraa. Kasutage respiraatoreid ja komponente, mis on katsetatud ja heaks kiidetud näiteks NIOSH (US) või CEN (EU).

Keskkonna saastuse vältimine

Vältida nii ohutult kui võimalik, lekkeid ja välja voolamist. Toodet mitte valada kanalisatsiooni.

9. JAGU. Füüsikalised ja keemilised omadused

9.1 Teave üldiste füüsikaliste ja keemiliste omaduste kohta

- | | |
|---|---|
| a) Välimus | Olek: Veeldatud gaas |
| b) Lõhn | Andmed ei ole kättesaadavad |
| c) Lõhnalävi | Andmed ei ole kättesaadavad |
| d) pH | Andmed ei ole kättesaadavad |
| e) Sulamis-
/külmutuspunkt | Sulamistemperatuur/sulamisvahemik: -141 °C - lit. |
| f) Keemise algpunkt ja
keemisvahemik | -24,8 °C - lit. |
| g) Leekpunkt | -41 °C - kinnine anum |
| h) Aurustumiskiirus | Andmed ei ole kättesaadavad |
| i) Süttivus (tahke,
gaasiline) | Andmed ei ole kättesaadavad |
| j) Ülemine/alumine | Ülemine plahvatuspiir: 27 %(V) |

Aldrich- 295299

Lehekülg 6 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



süttimis- või plahvatuspiir	Alumine plahvatuspiir: 3,4 %(V)
k) Aururõhk	4.000 mmHg juures 20 °C
l) Auru tihedus	1,59 - (Õhk = 1,0)
m) Suhteline tihedus	Andmed ei ole kättesaadavad
n) Lahustuvus vees	353 g/l juures 24 °C juures 1.013 hPa
o) Jaotustegur (n-oktaanol/-vesi)	Andmed ei ole kättesaadavad
p) Isesüttimistemperatuur	226 °C juures 1.013 - 1.027 hPa
q) Lagunemistemperatuur	Andmed ei ole kättesaadavad
r) Viskoossus	Andmed ei ole kättesaadavad
s) Plahvatusohtlikkus	Andmed ei ole kättesaadavad
t) Oksüdeerivad omadused	Andmed ei ole kättesaadavad

9.2 Muu ohutusalane teave

Õhu suhteline tihedus 1,59 - (Õhk = 1,0)

10. JAGU. Püsivus ja reaktsioonivõime

10.1 Reaktsioonivõime

Andmed ei ole kättesaadavad

10.2 Keemiline stabiilsus

Stabiilne kindlate säilitustingimuste korral.

10.3 Ohtlike reaktsioonide võimalikkus

Andmed ei ole kättesaadavad

10.4 Tingimused, mida tuleb vältida

Kuumus, leegid ja sädemed.

10.5 Kokkusobimatud materjalid

Tugevad oksüdeerivad ained, Tugevad happed

10.6 Ohtlikud lagusaadused

Süttimisel toimub toote ohtlik lagunemine. - Süsinikoksiidid

Muu ohtlik lagunemine - Andmed ei ole kättesaadavad

Aldrich- 295299

Lehekülg 7 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

11. JAGU. Teave toksilisuse kohta

1.1.1 Teave toksikoloogiliste mõjude kohta

Akuutne toksilisus

LC50 Sissehingamine - Rott - isane - 4 h - 164000 ppm

Märkused: Käitumuslik:Ataksia. Käitumuslik:Üldine tuimasti. Käitumuslik:Kooma.

Nahka söövitav/ärritav

Andmed ei ole kättesaadavad

Rasket silmade kahjustust/ärritust põhjustav

Andmed ei ole kättesaadavad

Hingamisteede või naha ülitundlikkust põhjustav

Andmed ei ole kättesaadavad

Mutageensus sugurakkudele

Ames test

S. typhimurium

Tulemus: negatiivne

In vitro kromosoomide aberratsiooni test

Inimese lümfotsüüdid

Tulemus: negatiivne

OECD testimisjuhhis 477

D. melanogaster (puuviljakärbes (äädikakärbes)) - isane

Tulemus: negatiivne

Kantserogeensus

IARC: Toode ei sisalda komponente, mille sisaldus on kuni või võrdne 0,1%, mis on identifitseeritud võimalikuks või tõenäoliseks kantserogeeniks inimesele IARC poolt.

Reproduktiivtoksilisus

Andmed ei ole kättesaadavad

Mürgisus sihtelundi suhtes - ühekordne kokkupuude

Andmed ei ole kättesaadavad

Mürgisus sihtelundi suhtes - korduv kokkupuude

Andmed ei ole kättesaadavad

Hingamiskahjustus

Andmed ei ole kättesaadavad

Täiendav informatsioon

RTECS: PM4780000

Nägemishäire, Peavalu, Peapööritus, Kramp, Lämpus, Teadvuse kaotus, Maksa kahjustused

12. JAGU. Ökoloogiline teave

12.1 Toksilisus

Mürgine toime kaladele	semistaatilise test LC50 - <i>Poecilia reticulata</i> (Guppi) - > 4,1 g/l - 96 h
Mürgine toime dafniale (hiidkiivrikule) ja muudele vees elavatele selgrootutele	staatilisustest EC50 - <i>Daphnia magna</i> (Vesikirp (suur kiivrik)) - > 4,4 g/l - 48 h
Mürgine toime bakteritele	Hingamise takistamine EC10 - <i>Pseudomonas putida</i> (Mullabakter) - ca. > 1.600 mg/l - 30 min

12.2 Püsivus ja lagunduvus

Biodegradatsioon	aerobne - Toime aeg 28 d Tulemus: 5 % - Ei biodegradeeru kergesti. (OECD testimisjuhised 301D)
------------------	--

12.3 Bioakumulatsioon

Andmed ei ole kättesaadavad

12.4 Liikuvus pinnases

Andmed ei ole kättesaadavad

12.5 Püsivate, bioakumuleeruvate ja toksiliste ning väga püsivate ja väga bioakumuleeruvate omaduste hindamine

Aine/segud ei sisalda koostisosi, mida loetakse püsivateks, bioakumuleeruvateks ja toksilisteks (PBT) või väga püsivateks ja väga bioakumuleeruvateks (vPvB) nende sisalduse tasemel 0,1% või rohkem.

12.6 Muud kahjulikud mõjud

Andmed ei ole kättesaadavad

Aldrich- 295299

Lehekülg 9 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



13. JAGU. Jäätmekäitlus

13.1 Jäätmetöötlusmeetodid

Toode

Põletada järelpõleti ja gaasipuhastiga varustatud keemilises tuhastajas, kuid käesoleva materjali süütamisel peab olema eriti ettevaatlik, kuna materjal on väga kergesti süttiv. Pakkuda ülejäägid ja mitte taaskasutatavad lahused jäätmekäitlusettevõttesse.

Saastunud pakend

Hävitada kui kasutamata toodet.

14. JAGU. Veonõuded

14.1 ÜRO number

ADR/RID: 1033

IMDG: 1033

IATA: 1033

14.2 ÜRO veose tunnusnimetus

ADR/RID: DIMETÜÜLEETER

IMDG: DIMETHYL ETHER

IATA: Dimethyl ether

Passenger Aircraft: Not permitted for transport

14.3 Transpordi ohuklass(id)

ADR/RID: 2.1

IMDG: 2.1

IATA: 2.1

14.4 Pakendamise grupp

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.5 Keskkonnaohud

ADR/RID: ei

IMDG Meresaasteained: ei

IATA: ei

14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele

Andmed ei ole kättesaadavad

15. JAGU. Reguleerivad õigusaktid

15.1 Ainete ja segude suhtes kohaldatavad ohutus-, tervise- ja keskkonnavalased eeskirjad/õigusaktid

Kemikaali ohutuskaart on vastavuses EL määruse nr 1907/2006 nõuetega.

15.2 Kemikaaliohutuse hindamine

Keemilise ohutuse hinnangut ei ole antud aine kohta teostatud

Aldrich- 295299

Lehekülg 10 / 11

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



16. JAGU. Muu teave

H-teate täistekst vastavalt osadele 2 ja 3.

H220 Eriti tuleohtlik gaas.

H280 Sisaldab rõhu all olevat gaasi, kuumenemisel võib plahvatada.

Lisateave

Autoriõigus 2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. Luba on antud piiramatut arvu paberkoopiate tegemiseks ainult seismiseks kasutamiseks.

Ülaltoodud informatsiooni usutakse olevat õige, kuid see ei tähenda, et see oleks kõikehõlmav ning seda peab kasutama ainult suunisena. Käesolevas dokumendis esitatud informatsioon tugineb meie praegusele teadmiste tasemele ning on rakendatav tootele seoses asjakohaste ohutusmeetmetega. See ei kujuta enesest mingit tagatist toote omadustele. Sigma-Aldrich Co., ei vastuta mingite kahjustuste eest, mis on põhjustatud ülaltoodud toote käitlemisest või kokkupuutest sellega. Täiendavaid müügingimusi vaata arve või pakkelehe tagaküljelt.

Selle dokumendi päises ja/või jaluses olev märgistus ei pruugi ajutiselt teie ostetud tootega visuaalselt ühtida, kuna meil on käsil märgistuse muutmine. Kuid siin dokumendis toote kohta esitatud teave püsib muutumatuna ja vastab teie tellitud tootele. Lisateabe saamiseks võtke ühendust aadressil mlsbranding@sial.com.



www.sigmaldrich.com

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Paranduse kuupäev 22.05.2019 Variant 3.7

OSA 1. Aine/ segu ning äriühingu/ ettevõtja identifitseerimine

1.1 Tootetähis

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®
REACH registreerimisnumber	01-2119433307-44-XXXX
CAS-Nr.	67-56-1

1.2 Aine või segu asjaomased kindlaksmääratud kasutusala ning kasutusala, mida ei soovitata

Kindlaksmääratud kasutusala	Analüüsis kasutatav reagent, Lahusti, Analüütiline ja ettevalmistav kromatograafia Vastavalt käesolevas ohutuslehe lisas kirjeldatud tingimustele.
-----------------------------	---

1.3 Andmed ohutuskaardi tarnija kohta

Tootja	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0
Müügi eest vastutav institutsioon	LS-QHC * e-mail: prodsafe@merckgroup.com
Regionaalne esindus:	BIOTECHA Eesti OÜ Liimi 1 EE-10621 Tallinn Estonia

1.4 Hädaabitelefoni number Palun võtke ühendust Mercki piirkondliku esindajaga teie riigis.

OSA 2. Ohtude identifitseerimine

2.1 Aine või segu klassifitseerimine Klassifikatsioon (MÄÄRUS (EÜ) nr 1272/2008)

Tuleohtlik vedelik, Kategooria 2, H225
Akuutne toksilisus, Kategooria 3, Oraalne, H301
Akuutne toksilisus, Kategooria 3, Sissehingamine, H331
Akuutne toksilisus, Kategooria 3, Naha-, H311
Mürgisus sihtelundi suhtes - ühekordne kokkupuude, Kategooria 1, Silmad, H370
H-teate täisteksti jaoks vastavalt sellele osale, vt osa 16.

Lehekülg 1 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.
Toote nimi

113351
Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

2.2 Märgistuselemendid

Märgistamine (MÄÄRUS (EÜ) nr 1272/2008)

Ohupiktogramm



Tunnussõna
Ettevaatust

Ohulaused

H225 Väga tuleohtlik vedelik ja aur.
H301 + H311 + H331 Allaneelamisel, nahale sattumisel või sissehingamisel mürgine.
H370 Põhjustab (Silmad) kahjustusi.

Hoiatuslaused

Ettevaatusabinõud

P210 Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest, leekidest ja muudest süüteallikatest. Mitte suitsetada.

P240 Mahuti ja vastuvõtuseade maandada/ühendada.

P280 Kanda kaitsekindaid/ kaitserõivastust.

Vastutus

P302 + P352 NAHALE SATTUMISE KORRAL: pesta rohke vee ja seebiga.

P304 + P340 SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada kannatanu värske õhu kätte ja asetada mugavasse puhkeasendisse, mis võimaldab kergesti hingata.

P308 + P310 Kokkupuute või kokkupuutekahtluse korral: Võtta viivitamata ühendust MÜRGISTUSTEABEKESKUSE või arstiga.

Hoidmine

P403 + P233 Hoida hästi ventileeritavas kohas. Hoida mahuti tihedalt suletuna.

Piiratud märgistamine (≤125 ml)

Ohupiktogramm



Tunnussõna
Ettevaatust

Ohulaused

H301 + H311 + H331 Allaneelamisel, nahale sattumisel või sissehingamisel mürgine.
H370 Põhjustab (Silmad) kahjustusi.

Hoiatuslaused

P210 Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest, leekidest ja muudest süüteallikatest. Mitte suitsetada.

P280 Kanda kaitsekindaid/ kaitserõivastust.

P304 + P340 SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada kannatanu värske õhu kätte ja asetada mugavasse puhkeasendisse, mis võimaldab kergesti hingata.

P308 + P310 Kokkupuute või kokkupuutekahtluse korral: Võtta viivitamata ühendust

MÜRGISTUSTEABEKESKUSE või arstiga.

Lehekülg 2 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Index-Nr. 603-001-00-X

2.3 Muud ohud

Ei ole teada.

OSA 3. Koostis/ teave koostisainete kohta

3.1 aine

Valem	CH ₃ OH	CH ₄ O (Hill)
Index-Nr.	603-001-00-X	
EC-Nr.	200-659-6	
Molaarmass	32,04 g/mol	

Ohtlikud komponendid (MÄÄRUS (EÜ) nr 1272/2008)

Keemiline nimetus (Kontsentratsioon)

CAS-Nr.	Registreerimise number	Klassifikatsioon
---------	------------------------	------------------

methanol (<= 100 %)

Aine ei vasta PBT või vPvB kohta kehtivatele nõuetele määruse (EÜ) nr 19 07/2006, Lisa XIII järgi.

67-56-1	01-2119433307-44-XXXX	Tuleohtlik vedelik, Kategooria 2, H225 Akuutne toksilisus, Kategooria 3, H301 Akuutne toksilisus, Kategooria 3, H331 Akuutne toksilisus, Kategooria 3, H311 Mürgisus sihtelundi suhtes - ühekordne kokkupuude, Kategooria 1, H370
---------	-----------------------	---

H-teate täisteksti jaoks vastavalt sellele osale, vt osa 16.

3.2 Segu

Mitte kasutatav

OSA 4. Esmaabimeetmed

4.1 Esmaabimeetmete kirjeldus

Üldine nõuanne

Esmaabiandja peab end kaitsma.

Sissehingamisel: värske õhk. Kutsuda arst. Hingamise seiskumisel: rakendada viivitamatult kunstlikku hingamist, vaj adusel ka hapnikku.

Nahale sattumisel: Võtta viivitamata seljast kõik saastunud rõivad. Loputada nahka veega/ loputada duši all. Kiiresti kutsuda arst.

Silma sattumisel: loputada rohke veega. Kutsuda oftalmoloog (silmaarst). Võtta ära kontaktläätsed.

Lehekülg 3 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Allaneelamisel: värske õhk. Lasta kannatanul juua etanooli (nt 1 joogikl aas 40% alkohoolset jooki). Kutsuda kohe arst (mainida metanooli allanee lamist). Ainult erandlikel juhtudel, kui arstiabi ei saabu ühe tunni joo ksul, kutsuda esile oksendamine (ainult täielikult teadvusel isikul) ja lasta ohvril jälle etanooli juua (u. 0,3 ml 40% alkohoolset jooki/kehaka alu kg/tund). Mitte püüda neutraliseerida.

4.2 Olulisemad akuutsed ja hilisemad sümptomid ning mõju

ärritav toime, Unisus, Peapööritus, narkoos, erutusseisund, krampid, joobumus, Iiveldus, Oksendamine, Peavalu, nägemiskaotus, Nägemishäired, Kooma
Kuivatav mõju põhjustab naha karedust ja pragunemist.

4.3 Märge igasuguse vältimatu meditsiiniabi ja eriravi vajalikkuse kohta

Informatsioon ei ole kättesaadav.

OSA 5. Tulekustutusmeetmed

5.1 Tulekustutusvahendid

Sobivad kustutusvahendid

Vaht, Süsinikdioksiid (CO₂), Kuiv pulber, Vesi

Sobimatud kustutusvahendid

Selle aine/segu kustutusvahendite suhtes pole piiranguid esitatud.

5.2 Aine või seguga seotud erilised ohud

Põlev.

Aurud on õhust raskemad ja võivad koguneda põranda kohale.

Moodustab õhuga plahvatusohtlikke segusid ümbritsevatel temperatuuridel.

Panna tähele tagaseina.

Tulekahju korral võivad tekkida ohtlikud põlemisgaasid või -aurud.

5.3 Nõuanded tuletõrjujatele

Spetsiaalsed kaitsevahendid tuletõrjujatele

Ohupiirkonnas viibida ainult autonoomse hingamisaparaadiga. Vältida naha le sattumist, hoides ohutut vahemaad või kandes sobivaid kaitserõivaid.

Lisateave

Eemaldada anum ohutsoonist ning jahutada veega. Gaas/aur/udu suruda alla veejoaga. Vältida tulekustutusveega pinnavee ja põhjavee saastamist.

OSA 6. Meetmed juhusliku sattumise korral keskkonda

6.1 Isikukaitsemeetmed, kaitsevahendid ja toimimine hädaolukorras

Nõuanded mitte-päästetöötajatele. Vältida auru ja aerosooli sissehingamist. Vältida ainega kokkupuudet. Tagada piisav ventilatsioon. Hoida eemale kuumusest ja süttimisallikatest. Evakueerida ohupiirkond, järgida avariolukorra protseduure, pidada nõu eksperdiga.

Soovitused päästetöötajatele:

Kaitsevarustust vt peatükist 8.

6.2 Keskkonnakaitse meetmed

Toodet mitte valada kanalisatsiooni. Plahvatusoht.

Lehekülg 4 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

6.3 Tõkestamis- ning puhastamismeetodid ja -vahendid

Katta trapid kinni. Mahavoolanud aine koguda kokku, siduda ning pumbata ära. Järgida võimalikke materjalidele kehtivaid piiranguid (vt. p. 7 ja 10). Koguda ettevaatlikult kokku ja eemaldada vedelike absorbendiga (nt. Chem izorb®). Kõrvaldada nõuetekohaselt. Saastunud ala puhastada.

6.4 Viited muudele jagudele

Viiteid jäätmekäitluse kohta vt ptk 13.

OSA 7. Käitlemine ja ladustamine

7.1 Ohutu käitlemise tagamiseks vajalikud ettevaatusabinõud

Soovitused ohutuks käitlemiseks

Töötada kohtaratõmbe all. Ainet/segu mitte sisse hingata. Vältida auru/udu tekitamist.

Jälgida lisatud nõudeid.

Soovitused tulekahju ja plahvatuse vältimiseks

Hoiduda lahtise leegi eest, kuumadest pindadest ja süttimisallikatest. Rakendada ettevaatusabinõusid staatilise elektri vastu.

Hügieenimeetmed

Saastunud riided võtta kohe seljast. Kanda nahale ennetavat kaitsevahendit. Pärast ainega töötamist pesta käed ja nägu.

7.2 Ohutu ladustamise tingimused, sealhulgas sobimatud ladustamistingimused

Säilitustingimused

Konteinerid säilitada tihedalt suletuna kuivas hästi ventileeritavas ruumis. Hoida eemale kuumusest ja süttimisallikatest. Hoida lukuststult või alal, kuhu pääsevad vaid kvalifitseeritud ja tunnustatud töötajad.

Soovitav säilitamistemperatuur, vaadake toote etiketil.

7.3 Erikasutus

Teavet kokkupuute kohta leiate käesoleva materjali ohutusandmete lehe liiast.

OSA 8. Kokkupuute ohjamine/ isikukaitse

8.1 Kontrolliparameetrid

Lehekülg 5 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Komponendid koos töökoha kontrolli parameetritega

Komponendid, osad

Alused	Väärtus	Piirnormid	Märkused
<i>methanol (67-56-1)</i>			
EST OEL	Lühiajalise kokkupuute piirnorm (LKP):	250 ppm 350 mg/m ³	
	Aja-kaalu aritmeetiline keskmine (AKK)	200 ppm 250 mg/m ³	
	Naha märgistus:		Võib naha kaudu absorbeerberuda

Tuletatav toimet mittepõhjustav sisaldus (DNEL)

Töötaja DNEL, akuutne	Süsteemsed mõjud	naha	40 mg/kg Kehakaal
Töötaja DNEL, akuutne	Süsteemsed mõjud	sissehingamine	260 mg/m ³
Töötaja DNEL, akuutne	Kohalik toime	sissehingamine	260 mg/m ³
Töötaja tuleuslik mittetoimiv sisaldus (DNEL), pikaajaline	Süsteemsed mõjud	naha	40 mg/kg Kehakaal
Töötaja tuleuslik mittetoimiv sisaldus (DNEL), pikaajaline	Süsteemsed mõjud	sissehingamine	260 mg/m ³
Töötaja tuleuslik mittetoimiv sisaldus (DNEL), pikaajaline	Kohalik toime	sissehingamine	260 mg/m ³
Tarbija DNEL, akuutne	Süsteemsed mõjud	naha	8 mg/kg Kehakaal
Tarbija DNEL, akuutne	Süsteemsed mõjud	sissehingamine	50 mg/m ³
Tarbija DNEL, akuutne	Süsteemsed mõjud	suu kaudu	8 mg/kg Kehakaal
Tarbija DNEL, akuutne	Kohalik toime	sissehingamine	50 mg/m ³
Tarbija DNEL, pikaajaline	Süsteemsed mõjud	naha	8 mg/kg Kehakaal
Tarbija DNEL, pikaajaline	Süsteemsed mõjud	sissehingamine	50 mg/m ³
Tarbija DNEL, pikaajaline	Süsteemsed mõjud	suu kaudu	8 mg/kg Kehakaal
Tarbija DNEL, pikaajaline	Kohalik toime	sissehingamine	50 mg/m ³

Soovituslikud monitooringu meetodid

Töökoha õhu mõõtmise meetodid peavad vastama normides DIN EN 482 ja DIN EN 689 esitatud nõuetele.

Arvutuslik mittetoimiv sisaldus (PNEC)

PNEC Värske vesi	154 mg/l
PNEC Värske vee setted	570,4 mg/kg
PNEC Merevesi	15,4 mg/l
PNEC Pinnad	23,5 mg/kg
PNEC Reoveepuhasti	100 mg/l

Lehekülg 6 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

8.2 Kokkupuute ohjamine

Tehnilised vahendid

Tehnilistele meetmetele ja õigetele töövõtetele tuleb anda isikukaitseva hendite suhtes kõrgem prioriteet.

Vt p 7.1.

Individuaalsed kaitsemeetmed

Kaitserõivad tuleb valida konkreete töökoha jaoks vastavad, olenevalt kä sitsetavate ohtlike ainete kontsentratsioonist ja kogustest. Kaitsevarus tuse kemikaalikiindlust tuleb vastavalt tarnijalt täpsustada.

Silmade / näo kaitsmine

Kaitseprillid

Käte kaitsmine

täiskontakt:

Kinda materjal:	butüülkummi
Kinnaste tihedus:	0,7 mm
Läbimisaeg:	> 480 min

pritsmekontakt:

Kinda materjal:	Viton (R)
Kinnaste tihedus:	0,70 mm
Läbimisaeg:	> 120 min

Kasutatavad kaitsekindad peavad vastama EÜ direktiivi 89/686/EMÜ ja seot ud standardi EN374 täpsustustele, näiteks KCL 898 Butoject® (täiskontakt), KCL 890 Vitoject® (pritsmekontakt).

Ülalnimetatud läbilöögiomadused määras kindlaks KCL laboratoorses katsetes vastavalt standardile EN374, soovitatud kindatüüpide proovidega.

See soovitus kehtib ainult meie poolt ettenähtud otstarbel kasutamiseks tarnitud ning ohutuskaardil <(>,<)> nimetatud toote kohta. Teistesse ain etesse standardis EN374 nimetatust erinevatel tingimustel lahustamisel v õi segamisel palume võtta ühendust CE-heakskiiduga kinnaste tarnijaga (n t. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Muu kaitsevarustus:

Tuld pidurdav antistaatiline kaitseriietus.

Hingamisteede kaitsmine

nõutav aurude/udu tekitamisel.

Soovitav filtri tüüp: Filter AX (EN 371)

Ettevõtja peab tagama hingamisteede kaitsevahendite hoolduse, puhastuse ja testide läbiviimise tootja juhiste järgi. Need meetmed tuleb korralik ult dokumenteerida.

Kokkupuute ohjamine keskkonnas

Toodet mitte valada kanalisatsiooni.

Plahvatusoht.

OSA 9. Füüsikalised ja keemilised omadused

9.1 Teave üldiste füüsikaliste ja keemiliste omaduste kohta

Lehekülg 7 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®
Olek	vedel
Värv, värvus	värvitu
Lõhn	iseloosulik terav
Lõhnalävi	10 - 20000 ppm
pH	Informatsioon ei ole kättesaadav.
Sulamistemperatuur	-98 °C
Keemistemperatuur/keemistemperatuuri vahemik	64,5 °C juures 1.013 hPa
Leekpunkt	9,7 °C juures 1.013 hPa
	Meetod: Testitud vastavalt direktiivile 92/69/EMÜ.
Aurustumiskiirus	6,3 Võrdlusaine: Dietüüleeter
	1,9 Võrdlusaine: n-Butüülatsetaat
Süttivus (tahke, gaasiline)	Informatsioon ei ole kättesaadav.
Alumine plahvatuspiir	5,5 %(V)
Ülemine plahvatuspiir	44 %(V)
Aururõhk	128 hPa juures 20 °C
Õhu suhteline tihedus	1,11
Tihedus	0,792 g/cm ³ juures 20 °C
Suhteline tihedus	Informatsioon ei ole kättesaadav.
Lahustuvus vees	täielikult segunev
Jaotustegur (n-oktaanol/-vesi)	log Pow: -0,77 (katseline) (Kirj.) Bioakumulatsiooni eeldatavasti ei esine.
Isesüttimistemperatuur	Informatsioon ei ole kättesaadav.

Lehekülg 8 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®
Lagunemistemperatuur	Destilleeritav lagundamata olekus tavarõhul.
Viskoossus, dünaamiline	0,597 mPa.s juures 20 °C
Plahvatusohtlikkus	Pole klassifitseeritud plahvatusohtliku ainena.
Oksüdeerivad omadused	puudub
9.2 Teised andmed	
Süttimistemperatuur	420 °C juures 1.013 hPa Meetod: DIN 51794
Minimaalne süttimisenergia	0,14 mJ
Juhtivus	< 1 µS/cm

OSA 10. Püsivus ja reaktsioonivõime

10.1 Reaktsioonivõime

Aurud võivad õhus moodustada plahvatusohtliku segu.

10.2 Keemiline stabiilsus

Toode on standardsetel ümbritsevatel tingimustel (toatemperatuuril) keemiliselt stabiilne.

10.3 Ohtlike reaktsioonide võimalikkus

Plahvatusohtlik koos järgnevaga:

Oksüdeerivad ühendid, perkloorhape, perklooraadid, oksühalogeensete hapete soolad, kroom(VI)oksiid, halogeenoksiidid, lämmastikoksiidid, mittemetallilised oksiidid, kroomsulfurhape, kloraadid, hüdriidid, tsinkdietüül, halogeenid, pulbriline magneesium, vesinikperoksiid, lämmastikhape, väävelhape, permangaanhape, naatriumhüpoklorit

Reageerib eksotermiliselt koos järgnevaga:

happehalogeeniidid, Happeanhüdriidid, Redutseerijad, happed, Broom, Kloor, Kloroform, magneesium, tetraklorometaan, CYANURIC CHLORIDE

Süttimisoht või süttimisohtlike gaaside või aurude tekkimise oht koos:

Fluor, Fosfori oksiidid, Raney nikkel

Moodustab ohtlikke gaase või auru kontaktis:

Leelismuldmetallid, Leelismetallid

10.4 Tingimused, mida tuleb vältida

Soojenemine.

10.5 Kokkusobimatud materjalid

erinevad plastic, magneesium, tsingisulamid

Lehekülg 9 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

10.6 Ohtlikud lagusaadused

informatsioon puudub

OSA 11. Teave toksilisuse kohta

11.1 Teave toksikoloogiliste mõjude kohta

Äge suukaudne mürgisus

Eeldatav äge toksilisus: 100,1 mg/kg

Eksperthinnang

LDLO inimene: 143 mg/kg

(RTECS)

Sümptomid: Iiveldus, Oksendamine

Äge mürgisus sissehingamisel

LC50 Rott: 131,25 mg/l; 4 h ; aur

(ECHA)

Sümptomid: Ärritusnähud hingamisteedes.

Äge nahkaudne mürgisus

LD50 Küülik: ca. 17.100 mg/kg

(välimine materjali ohutuskaart)

Eeldatav äge toksilisus : 300,1 mg/kg

Eksperthinnang

Nahka ärritav toime

Küülik

Tulemus: Ei põhjusta naha ärritust

(ECHA)

Kuivatav mõju põhjustab naha karedust ja pragunemist.

Silmi ärritav toime

Küülik

Tulemus: Ei põhjusta silmade ärritust

(ECHA)

Võimalikud kahjustused: Limaskestärritused

Sensibiliseerimine

Sensibiliseerivuskatse: Merisiga

Tulemus: negatiivne

Meetod: OECD testimisjuhhis 406

Mutageensus sugurakkudele

Lehekülg 10 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Mürgine toime geneetilisele funktsioonile in vivo

Mikronukleuse test
Hiir
isas- ja emasisend
Kõhukelmesisene injektsioon
Seljaaju
Tulemus: negatiivne
Meetod: OECD testijuhend 474

Mürgine toime geneetilisele funktsioonile in vitro

Ames test
Salmonella typhimurium
Tulemus: negatiivne
Meetod: OECD testimisjuhik 471
In vitro imetajate rakkude geenimutatsioonkatse
hiina hamstri kopsurakud
Tulemus: negatiivne
Meetod: OECD testijuhend 476

Kantserogeensus

Nimetatud teave ei ole kättesaadav.

Reproduktiivtoksilisus

Nimetatud teave ei ole kättesaadav.

Teratogeensus

Nimetatud teave ei ole kättesaadav.

Kantserogeensed, mutageensed ja reproduktiivtoksilised mõjud

Kantserogeensus:
Loomkatsetes ei näidanud kantserogeenset toimet.
Mutageensus:
Saadaolevate andmete põhjal pole klassifitseerimise tingimused täidetud.
Teratogeensus:
Saadaolevate andmete põhjal pole klassifitseerimise tingimused täidetud.
Reproduktiivtoksilisus:
Saadaolevate andmete põhjal pole klassifitseerimise tingimused täidetud.

Mürgisus sihtelundi suhtes - ühekordne kokkupuude

Kahjustab elundeid.
Sihtorganid: Silmad

Mürgisus sihtelundi suhtes - korduv kokkupuude

Nimetatud teave ei ole kättesaadav.

Hingamiskahjustus

Nimetatud teave ei ole kättesaadav.

11.2 Lisateave

Süsteemsed mõjud:
atsidoos, vererõhu langus, erutusseisund, krambid, joobumus, Peapööritus, Unisus,
Peavalu, Nägemishäired, nägemiskaotus, narkoos, Kooma
Sümptomite teke võib viibida.
Kahjustused:

Lehekülg 11 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Maks, Neer, Kardiaalne, Nägemisnärv pöördumatu kahjustus.
Teisi kahjulikke omadusi ei saa kõrvaldada.
Seda ainet tuleb eriti ettevaatlikult käsitseda.

OSA 12. Ökoloogiline teave

12.1 Toksilisus

Mürgine toime kaladele

läbivoolust LC50 *Lepomis macrochirus* (Sinilõpuseline päikesekala): 15.400 mg/l;
96 h

Analüütiline monitooring: jah
US-EPA

Mürgine toime dafniale (hiidkiivrikule) ja muudele vees elavatele selgrootutele
staatilisustest EC50 *Daphnia magna* (Vesikirp (suur kiivrik)): > 10.000 mg/l; 48 h
DIN 38412

Mürgine toime vetikatele

staatilisustest EC50 *Pseudokirchneriella subcapitata* (rohevetikas): ca. 22.000 mg/l;
96 h

OECD testijuhend 201

Mürgine toime bakteritele

staatilisustest IC50 aktiveeritud sete: > 1.000 mg/l; 3 h

Analüütiline monitooring: jah
OECD testijuhend 209

Mürgine toime kaladele (Krooniline toksilisus)

NOEC *Oryzias latipes* (Kalamaimud (orange-red killifish)): 7.900 mg/l; 200 h

(välimine materjali ohutuskaart)

12.2 Püsivus ja lagunduvus

Biodegradatsioon

99 %; 30 d

OECD testijuhend 301D

Kergesti biodegradeeruv.

Biokeemiline hapnikutarve (BHT)

600 - 1.120 mg/g (5 d)

(IUCLID)

Keemiline hapnikutarve (KHT)

1.420 mg/g

(IUCLID)

Teoreetiline hapnikutarve (THT)

1.500 mg/g

(Kirj.)

Ratio BOD/ThBOD

BOD5 76 %

Kinnise pudeli test

12.3 Bioakumulatsioon

Lehekülg 12 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Jaotustegur (n-oktaanol/-vesi)
log Pow: -0,77
(katseline)

(Kirj.) Bioakumulatsiooni eeldatavasti ei esine.

12.4 Liikuvus pinnases

Informatsioon ei ole kättesaadav.

12.5 Püsivate, bioakumuleeruvate ja toksiliste ning väga püsivate ja väga bioakumuleeruvate omaduste hindamine

Aine ei vasta PBT või vPvB kohta kehtivatele nõuetele määruse (EÜ) nr 19 07/2006, Lisa XIII järgi.

12.6 Muud kahjulikud mõjud

Pindpinevus
22,6 mN/m
juures 20 °C

Püsivus vees
2,2 yr
reaktsioon hüdroksüülradikaalidega (IUCLID)

Tuleb vältida toote sattumist keskkonda.

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

OSA 13. Jäätmekäitlus

Jäätmetöötlusmeetodid

Jäätmeid tuleb käidelda vastavalt riiklikele ja kohalikele regulatsiooni dele. Hoidke kemikaale algpärastes anumates. Hoidke ülejäänud jäätmetes t eraldi. Käsitlege puhastamata anumaid nagu toodet ennast.

Kemikaalide ja mahutite tagastamise protseduuri kohta vt www.retrologist.ik.com ja lisaküsimuste korral võtke meiega ühendust.

Jäätmete direktiivi 2008/98 / EÜ teadmiseks.

OSA 14. Veonõuded

Maismaatransport (ADR/RID)

14.1 ÜRO number UN 1230
14.2 ÜRO veose tunnusnimetus METHANOL
14.3 Klass 3 (6.1)
14.4 Pakendirühm II
14.5 Environmentally hazardous --
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele jah
Tunnelikeelu kood D/E

Siseveekogude transport (ADN)

Mitte asjassepuutuv

Õhutransport (IATA)

14.1 ÜRO number UN 1230
14.2 ÜRO veose tunnusnimetus METHANOL
14.3 Klass 3 (6.1)
14.4 Pakendirühm II
14.5 Environmentally hazardous --
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele ei

Meretransport (IMDG)

Lehekülg 14 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

14.1 ÜRO number	UN 1230
14.2 ÜRO veose tunnusnimetus	METHANOL
14.3 Klass	3 (6.1)
14.4 Pakendirühm	II
14.5 Environmentally hazardous	--
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele	jah
EmS	F-E S-D
14.7 Transportimine mahtlastina kooskõlas MARPOL 73/78 II lisaga ja IBC koodeksiga	
Mitte asjassepuutuv	

OSA 15. Reguleerivad õigusaktid

15.1 Ainete ja segude suhtes kohaldatavad ohutus-, tervise- ja keskkonnavalased eeskirjad/õigusaktid

EL-i määrused

Suurõnnetuse ohtu puudutav seadusandlus	SEVESO III Metanool 22 Kogus 1: 500 t Kogus 2: 5.000 t
---	--

Töölased piirangud	Arvestada direktiivi 94/33/EMÜ alusel sätestatud noorte tervishoiu ja tööohutuse nõudeid. Järgige rasedatele, hiljuti sünnitanud ja rinnaga toitvatele töötajatele kehtestatud tööalaseid piiranguid vastavalt direktiivile 92/85/EMÜ või riigis kehtivaid rangemaid eeskirju, kui need on olemas.
--------------------	--

Määrus (EÜ) nr 1005/2009 osoonikihti kahandavate ainete kohta	ei ole reguleeritud
---	---------------------

Euroopa Parlamendi ja Nõukogu 29. aprilli 2004 määrus (EÜ) nr. 850/2004 püsivate orgaaniliste saasteainete kohta ning millega muudetakse direktiivi 79/117/EMÜ	ei ole reguleeritud
--	---------------------

Väga ohtlikud ained (VOA)	EÜ määruse nr 1907/2006 (REACH), artikli 57 kohaselt jääb selle toote väga ohtlike ainete sisaldus vastava seadusega reguleeritud piirmäära \geq 0, 1% (massiprotsent) piiridesse.
---------------------------	--

<i>Riigis kehtiv seadusandlus</i>	
Säilitusklass	3

Lehekülg 15 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

15.2 Kemikaaliohutuse hindamine

Selle toote kohta pole kemikaaliohutuse hinnangut vastavalt ELi REACH-mä äruse 1907/2006 nõuetele läbi viidud.

OSA 16. Muu teave

H-teate täistekst vastavalt osadele 2 ja 3.

H225	Väga tuleohtlik vedelik ja aur.
H301	Allaneelamisel mürgine.
H311	Nahale sattumisel mürgine.
H331	Sissehingamisel mürgine.
H370	Kahjustab elundeid.

Koolituselased nõuanded

Kemikaaliga töötavate inimeste koolitusega tagada nendele pädev teave ja töötamise juhtnõõrid.

Mürgistamine

Ohupiktogramm



Tunnussõna

Ettevaatust

Ohulaused

H225 Väga tuleohtlik vedelik ja aur.
H301 + H311 + H331 Allaneelamisel, nahale sattumisel või sissehingamisel mürgine.
H370 Põhjustab (Silmad) kahjustusi.

Hoiatuslaused

Ettevaatusabinõud

P210 Hoida eemal soojusallikast/sädemetest/leekidest/ kuumadest pindadest. Mitte suitsetada.

P240 Mahuti ja vastuvõtuseade maandada/ühendada.

P280 Kanda kaitsekindaid/ kaitserõivastust.

Vastutus

P302 + P352 NAHALE SATTUMISE KORRAL: pesta rohke vee ja seebiga.

P304 + P340 SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada kannatanu värske õhu kätte ja asetada mugavasse puhkeasendisse, mis võimaldab kergesti hingata.

P308 + P310 Kokkupuute või kokkupuutekahtluse korral: Võtta viivitamata ühendust MÜRGISTUSTEABEKESKUSE või arstiga.

Hoidmine

P403 + P233 Hoida hästi ventileeritavas kohas. Hoida mahuti tihedalt suletuna.

Lehekülg 16 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Segude puhul märgitakse ohutuskaardil kasutatud lühendite ja akronüümide selgitus

Kasutatud lühendeid ja akronüüme saab vaadata aadressil <http://www.wikipedia.org>.

Regionaalne esindus:

JS Keemia | Akadeemia tee 21/1 | EE-12618 Tallinn | Estonia
Biotecha Eesti OÜ | Liimi 1 | EE-10621 Tallinn | Estonia

Siin sisalduv teave põhineb meie praegustel teadmistel. Teave iseloomust ab toodet sobivate kaitsemeetmete suhtes. See teave ei anna garantiid üh egi tootomaduse suhtes.

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

KOKKUPUUTESTSENAARIUM 1 (Tööstuslik kasutamine)

1. Tööstuslik kasutamine Analüüsis kasutatav reagent, Lahusti, Analüütiline ja ettevalmistav kromatograafia)

Lõppkasutusala valdkonnad

- SU 3* Tööstuslik kasutamine: ainete tööstusobjektides kasutamine kas ainetena või valmististe koostises
SU9 Peenkeemiatoodete tootmine
SU 10 Valmististe [segude] tootmine ja/ või ümberpakendamine (v.a sulamid)

Kemikaali tootekategooria

- PC21* Laborikemikaalid

Protsessi kategooriad

- PROC1* Kasutamine suletud süsteemis, kokkupuude on ebatõenäoline
PROC2 Kasutamine suletud pidevates protsessides, kus esineb juhuslikku kontrollitud kokkupuudet
PROC3 Kasutamine suletud partiiotsessis (süntees või valmististe tootmine)
PROC4 Kasutamine partii- ja muudes protsessides (süntees), kus esineb võimalusi kokkupuuteks
PROC5 Segamine või homogeneerimine valmististe või toodete tootmisel partiiotsessis (mitmes etapis ja/ või olulise kokkupuutega)
PROC8a Aine või valmistise üleviimine anumatesse / suurtesse mahutitesse või neist välja (sisse-/ väljaladimine) rajatistes, mis ei ole eriotstarbelised
PROC8b Aine või valmistise üleviimine anumatesse / suurtesse mahutitesse või neist välja (sisse-/ väljaladimine) eriotstarbelistes rajatistes
PROC9 Aine või valmistise üleviimine väiksematesse mahutitesse (kasutatakse eriotstarbelist täitetoru, hõlmab kaalumist)
PROC10 Ainete pealekandmine rulli või pintli abil
PROC15 Laborireagentide kasutamine

Keskkonnaheitetekategooriad

- ERC1* Ainete tootmine
ERC2 Valmististe tootmine
ERC4 Toote koostisesse mittelisatavate töötlemise abiainetes kasutamine tööstusprotsessides ja toodetes
ERC6a Tööstuslik kasutamine teise aine tootmisel (vaheainete kasutamine)
ERC6b Reaktiivsete töötlemis-abiainetes tööstuslik kasutamine
-

2. Kaasaaitavad stsenaariumid: Töötingimused ja riskijuhtimismeetmed

2.1 Töökeskkonna nõuete tagamise meetmete stsenaarium: PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PROC5, PROC8a, PROC8b, PROC9, PROC10, PROC15

Toote omadused

- Aine sisaldus segus/tootes Vastab 100% aine sisaldusele tootes (kui ei ole sätestatud teisiti).
Füüsikaline olek (kasutamise) Väga lenduv vedelik

Lehekülg 18 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

ajal)

Kasutamise sagedus ja pikkus

Kasutussagedus 5 päeva/nädalat
Kasutussagedus < 8 tundi/päeva

Teised töötingimused, mis ohustavad töötajaid

Väljas / Ruumis sees Siseruimid kohaliku väljapuhkeventilatsiooniga (LEV)

Tehnilised tingimused ja meetmed

Heite tekke kohal tagada väljatõmbeventilatsioon.

Organisatoorsed meetmed vältimaks kemikaali levikut, pihustumist ja töötajate kokkupuudet

Katab päevase kokkupuutenormi kuni 8 tunniga.

3. Kokkupuute hinnang ja viited hinnangu allikatele

Keskfond

Keemilise ohutuse hindamine viidi läbi vastavalt REACH artikli 14(3) lis a I osadele 3 (Keskkonnaohutude hindamine) ja 4 (PBT/vPvB hindamine). Et ohtu ei tuvastatud, ei ole kokkupuute hindamine ja riski iseloomustamine vajalik (REACH lisa I osa 5.0).

Töötajad

CS	Kasutada deskriptorit	Kokkupuute kestus, tee, mõju	RCR	Kokkupuute hindamise meetod
2.1	PROC1		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC2		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC3		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC4		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC5		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC8a		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC8b		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC9		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC10		< 1	ECETOC TRA
2.1	PROC15		< 1	ECETOC TRA

Lehekülg 19 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

MERCK

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr.	113351
Toote nimi	Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

4. Juhend allkasutajale hindamaks, kas ta töötab tingimuses, mis on piiritletud Kokkupuutestenaariumis

Palun tutvuge järgmiste dokumentidega: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.12: Use descriptor system; ECHA Guidance for downstream users; ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

KOKKUPUUTESTSENAARIUM 2 (Kutsealane kasutamine)

1. Kutsealane kasutamine Analüüsis kasutatav reagent, Lahusti, Analüütiline ja ettevalmistav kromatograafia)

Lõppkasutusala valdkonnad

SU 22 Kutseline kasutamine: avalik sektor (haldamine, haridus, meelelahutus, teenindus, käsitöö)

Kemikaali tootekategooria

PC21 Laborikemikaalid

Protsessi kategooriad

PROC15 Laborireagentide kasutamine

Keskkonnaheitetekategooriad

ERC2 Valmististe tootmine

ERC6a Tööstuslik kasutamine teise aine tootmisel (vaheainete kasutamine)

ERC6b Reaktiivsete töötlemis-abiainete tööstuslik kasutamine

2. Kaasaaitavad stsenaariumid: Töötingimused ja riskijuhtimismeetmed

2.1 Töökeskkonna nõuete tagamise meetmete stsenaarium: PROC15

Toote omadused

Aine sisaldus segus/tootes	Vastab 100% aine sisaldusele tootes (kui ei ole sätestatud teisiti).
Füüsikaline olek (kasutamise ajal)	Väga lenduv vedelik

Kasutamise sagedus ja pikkus

Kasutussagedus	5 päeva/nädalat
Kasutussagedus	< 8 tundi/päeva

Teised töötingimused, mis ohustavad töötajaid

Väljas / Ruumis sees	Siseruumid kohaliku väljapuhkeventilatsiooniga (LEV)
----------------------	--

Tehnilised tingimused ja meetmed

Heite tekke kohal tagada väljatõmbeventilatsioon.

Organisatoorsed meetmed vältimaks kemikaali levikut, pihustumist ja töötajate kokkupuudet

Katab päevase kokkupuutenormi kuni 8 tunniga.

3. Kokkupuute hinnang ja viited hinnangu allikatele

Keskkond

Keemilise ohutuse hindamine viidi läbi vastavalt REACH artikli 14(3) lis a I osadele 3 (Keskkonnaohutude hindamine) ja 4 (PBT/vPvB hindamine). Et ohtu ei tuvastatud, ei ole kokkupuute hindamine ja riski iseloomustamine vajalik (REACH lisa I osa 5.0).

Lehekülg 21 / 22

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



OHUTUSKAART

vastavalt EL määrusele nr 1907/2006

Katalooginr. 113351
Toote nimi Methanol for preparative chromatography Prepsolv®

Töötajad

CS	Kasutada deskriptorit	Kokkupuute kestus, tee, mõju	RCR	Kokkupuute hindamise meetod
2.1	PROC15		< 1	ECETOC TRA

4. Juhend allkasutajale hindamaks, kas ta töötab tingimuses, mis on piiritletud Kokkupuutestsenaariumis

Palun tutvuge järgmiste dokumentidega: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.12: Use descriptor system; ECHA Guidance for downstream users; ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

Selle dokumendi päises ja/või jaluses olev märgistus ei pruugi ajutiselt teie ostetud tootega visuaalselt ühtida, kuna meil on käsil märgistuse muutmine. Kuid siin dokumendis toote kohta esitatud teave püsib muutumatuna ja vastab teie tellitud tootele. Lisateabe saamiseks võtke ühendust aadressil mlsbranding@sial.com.

Lisa 3 Kuu keskmine gaasi kvaliteet



Kuu keskmine gaasi kvaliteet
Average monthly gas quality

Veebruar
February

2021
2021

Kuu keskmine gaasi koostis Monthly average gas composition		Kuu keskmised gaasi omadused Monthly average gas properties			
Komponent Component	mol % mole %	Gaasi parameeter parameter	Gas Unit	25/0 °C	25/20 °C
metaan methane	96,124	Alumine kütteväärtus Inferior calorific value	kWh/m ³	10,20	9,502
etaan ethane	2,333	Ülemine kütteväärtus Superior calorific value	kWh/m ³	11,31	10,53
propaan propane	0,535	Wobbe arv Wobbe index	kWh/m ³	14,87	13,85
n-butaan n-butane	0,088	Metaani arv Methane number	-	87	
2-metüülpropaan i-butane	0,079	Tihedus Density	kg/m ³	0,7481	0,6967
lämmastik nitrogen	0,681	Suhteline tihedus Relative density	-	0,5786	0,5784
süsihappegaas carbon dioxide	0,128	Vee kastepunkt Water dew point H ₂ O DP	°C	-26,65	
2,2 dimetüülpropaan neo C5	0,000	Vee kastepunkti gaasi rõhk Gas pressure of H ₂ O DP	bar (abs)	35,58	
2-metüülbutaan i-pentane	0,012	Süivesinike kastepunkt Hydrocarbons dew point HC DP	°C	-11,72	
n-pentaan n-pentane	0,008	Süivesinike kastepunkti rõhk Gas pressure of HC DP	bar (g)	27,0	
süivesinike fraktsioonid hydrocarbon fractions C6+	0,008	Kogu väävel Total Sulphur	mg/m ³	1,60	1,49
hapnik oxygen	0,003	Vesinik + karbonüülsulfid Hydrogen+Carbonyl sulfide	mg/m ³	1,51	1,40
vesinik hydrogen	0,001	Merkaptaanväävel Mercaptan sulfur	mg/m ³	0,06	0,05

Elering AS, Kadaka tee 42, 12915 Tallinn
 Äriregistri kood 110222625, KMKR EE100889639
 IBAN EE592200221029807380, Swedbank
 Telefon 715 1222, faks 715 1200
 info@elering.ee, http://elering.ee

Lisa 4 Dünaamine viskoossus gaaside ja aurude

Temperatuur, °C	Auru N ₂	Ourga aatom NO	Suureaatom N ₂	Auru NH ₃	Auru Ar	Booripool H ₂	Booripool H ₂ O	Baas Ar	Tuulik H ₂	Kaasaatom O ₂	Krypton Kr	Krypton Xe	Mercur CH ₄	Hellur Ne	Ceesiumi aatom SO ₂	Väinakaasaatom CO ₂	Ourga ühik CO	Strontium C ₂ H ₄	Strontium C ₂ H ₆
-290	—	—	—	—	470	—	—	—	640	—	—	—	—	858	—	—	—	—	—
-210	—	—	—	—	550	332	—	520	716	—	—	—	—	1008	—	—	—	—	—
-200	—	—	—	—	630	367	—	630	790	—	—	—	—	1149	—	—	—	—	—
-190	—	—	—	—	710	399	—	663	862	635	—	—	—	1280	—	—	—	—	—
-180	650	—	—	—	790	430	—	730	930	710	—	—	—	1400	—	—	—	—	—
-170	718	—	—	—	870	460	—	800	995	785	—	—	—	1510	—	—	—	—	—
-160	783	—	—	—	950	488	—	860	1065	860	—	—	—	1615	—	—	—	—	—
-150	846	—	—	—	1025	516	—	922	1117	935	—	—	—	1720	—	—	—	—	—
-140	907	860	—	—	1090	542	—	990	1176	1010	—	—	—	1819	—	—	—	—	—
-130	967	930	—	—	1160	568	—	1050	1235	1085	—	—	—	1915	—	—	—	—	—
-120	1028	1000	—	—	1235	593	—	1109	1290	1150	—	—	—	2005	—	—	—	—	—
-110	1082	1064	—	—	1305	618	—	1170	1345	1218	—	—	—	2095	—	—	—	—	—
-100	1143	1130	—	—	1405	677	—	1232	1400	1286	—	—	—	2182	—	—	—	—	—
-75	1285	1198	—	—	1485	733	—	1312	1526	1452	—	—	—	2288	—	—	—	—	—
-50	1419	1510	—	—	1760	788	—	1445	1640	1612	—	—	—	2388	—	—	—	—	—
-25	1542	1656	—	—	1950	840	—	1582	1750	1753	—	—	—	2478	—	—	—	—	—
0	1665	1800	—	—	2065	883	—	1708	1860	1910	—	—	—	2575	—	—	—	—	—
20	1766	1899	—	—	2215	880	—	1812	1946	2026	—	—	—	2680	—	—	—	—	—
25	1778	1920	—	—	2248	890	—	1840	1968	2052	—	—	—	2750	—	—	—	—	—
50	1883	2035	—	—	2400	938	—	1954	2055	2182	—	—	—	2820	—	—	—	—	—
75	1985	2156	—	—	2550	985	—	2068	2175	2310	—	—	—	2880	—	—	—	—	—
100	2086	2272	—	—	2695	1033	—	2180	2281	2437	—	—	—	2945	—	—	—	—	—
150	2278	2475	—	—	2965	1123	—	2391	2475	2674	—	—	—	3050	—	—	—	—	—
200	2464	2682	—	—	3223	1213	—	2558	2672	2867	—	—	—	3165	—	—	—	—	—
250	2639	2870	—	—	3462	1299	—	2760	2875	3103	—	—	—	3484	—	—	—	—	—
300	2800	3065	—	—	3680	1382	—	2942	3065	3310	—	—	—	3790	—	—	—	—	—
400	3118	3400	—	—	4110	1538	—	3275	3415	3686	—	—	—	4080	—	—	—	—	—
500	3403	3700	—	—	4505	1686	—	3567	3750	4030	—	—	—	4520	—	—	—	—	—
600	3665	4010	—	—	4870	1828	—	3842	4070	4350	—	—	—	4960	—	—	—	—	—
700	3916	4275	—	—	5215	1965	—	4110	4370	4652	—	—	—	5350	—	—	—	—	—
800	4160	4535	—	—	5550	2103	—	4350	4660	4940	—	—	—	5600	—	—	—	—	—
1000	4600	5075	—	—	6160	2355	—	4850	5240	5470	—	—	—	5840	—	—	—	—	—

Thermobildbear.