

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДОАГЕНТА

Леонов В.Е.

д.т.н., профессор

Херсонская Государственная Морская Академия, Украина

RESEARCH AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF RECEPTION OF OZONE SAFETY REFRIGERANTS

Leonov V.Ye. Professor Kherson State Maritime Academy, Ukraine

АННОТАЦИЯ

В статье приведен анализ разрушения озонового слоя Планеты под воздействием применяемых в настоящее время в техногенных системах озонопасных фреонов, хладоагентов.

В качестве озонобезопасного хладоагента предложено использовать диметиловый эфир. Разработаны две ресурсосберегающие технологии получения диметилового эфира—методами каталитической дегидратации алифатических спиртов и каталитического гидрирования монооксида углерода. Проведен эколого—экономический анализ разработанной технологии получения диметилового эфира, показавший практическую целесообразность внедрения указанных направлений.

ABSTRACT

In this article provides an analysis of destruction of the ozone layer of the Planet under the influence of currently applicable in the anthropogenic systems ozone-dangerous freons, refrigerants.

As an of ozone friendly of refrigerant is proposed to use dimethyl ether. Two resource-saving technologies of producing dimethyl ether by catalytic dehydration of aliphatic alcohols and the catalytic hydrogenation of carbon monoxide were developed.

In this article was spend the ecological and economic analysis of the technology of producing dimethyl ether, which showed the feasibility of implementation of these directions.

Ключевые слова: хладоагент, фреон, диметиловый эфир, озон, слой, реакция, гидрирование, экономика, экология, защита воздушного бассейна, деструкция, стратосфера.

Keywords: refrigerant, freon, dimethyl ether, ozone, layer, reaction, hydrogenation, economy, ecology, protection of air basin, the destruction, the stratosphere.

Постановка проблемы.

Антропогенная деятельность приводит к разрушению стратосферного озонового слоя. Основными озоноразрушающими веществами (ОРВ) признаны хлорфторуглероды (ХФУ), гидрохлорфторуглероды, метилбромид, метилхлороформ и четыреххлористый углерод. Основными секторами промышленности, потребляющими ОРВ являются производства аэро-зольных упаковок (46%), холодильной техники и кондиционеров (27%), пенопластов (11%), средств пожаротушения (14%), а также используемые ХФУ в качестве растворителя (2%). Фреоны также используются в тепловых насосах в качестве теплоносителя.

Анализ исследований и публикаций.

Один атом хлора может разрушить 150000 молекул озона, т. е. атомы хлора выступают в качестве катализатора разложения озона. К другим газам, разрушающим озон, относятся углеводороды и монооксид азота (II).

На снижение общего содержания стратосферного озона (ОСО) обратили внимание в начале 80-х годов. В весенние периоды 1986-1991 г. г. ОСО над Антарктидой было ниже его весенних значений в 1967-1971 г. г. на 30-40%, а в 1993 г. ОСО снизилось более, чем на 60%. В 1997 г. над Арктикой и значительной частью Восточной Сибири уже с конца марта до середины мая отмечалось аномально низкое (на 30% меньше обычного) содержание озона. «Озоновая дыра» имела диаметр около 3000 км [1, с.67].

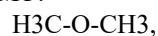
Необходимость вывода из потребления ОРВ-хладоагентов, пропеллентов, вспенивателей и огнегасителей в сроки, установленные Монреальским Протоколом, вызвала интенсивные поиски приемлемых альтернатив. Так, для аэрозольного производства предложены углеводородные пропелленты: пропан-бутановая фракция попутного газа и газового конденсата. В настоящее время около 80% производимых в мире аэрозолей базируется на использовании углеводородных пропеллентов.

Нерешенные проблемы

Широкое распространение в качестве вспенивателя получил циклопентан. В холодильной технике внедрение озонобезопасных веществ сопровождается наибольшими трудностями. Это обусловлено очень высокими термодинамическими и технико-эксплуатационными характеристиками хладоагентов в диапазоне температур от минус 46°C до 24°C. Однако, перевод аэрозольной продукции и технологии вспенивания на углеводороды не решают, а только смягчают проблему деградации озонового слоя, по аналогии углеводороды также разрушают озоновый слой.

Изложение основного материала

Есть ли альтернатива ОРВ и углеводородам? На наш взгляд—это диметиловый эфир (ДМЭ). Структурная формула ДМЭ:



где озонобезопасность обусловлена симметрично расположенными равноценными по энергии связи группами «СН₃» относительно атома кислорода. ДМЭ довольно химически стабильное соединение, при обычных условиях— газ, сжижается при давлении 12 атм. и выше. По своим физико-химическим свойствам ДМЭ близок к пропан-бутановой фракции. Класс опасности—четвертый. Даже, если стабильная молекула ДМЭ потеряет оба радикала (СН₃), то останется атомарный кислород, который будет источником озона. Таким образом, как с технической, так и экологической точек зрения, особенно как донор озона, ДМЭ может в ближайшей перспективе эффективно заменить ОРВ и углеводороды.

Физико-химические свойства ДМЭ:

- молекулярная масса 46,07;
- бесцветный газ;
- температура плавления минус 138,5 °С;
- температура кипения минус 23,65 °С;
- плотность при 20 °С - 2,091 г/л;

- растворимость - в одном объеме воды при 18 °С растворяется 37 объемов ДМЭ;

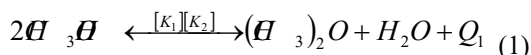
- температура воспламенения минус 41,1 °С (в закрытом сосуде).

ДМЭ сравнительно инертен и разлагается только при «красном калении» (температура 700-900 °С), не реагирует с металлическим натрием, сильными кислотами и щелочами при умеренной температуре.

Сырьевая база для получения ДМЭ довольно широкая, с большой кратностью запаса - уголь, природный и попутный газы, газообразные отходы металлургических предприятий, отходы нефтехимии, газовый конденсат, шахтный метан, биогаз [2, с. 77-84].

ДМЭ может быть получен из отходов производства синтетического метанола, формалина, из диметилсульфата при повышенной температуре (250-300°С) с использованием в качестве катализатора оксида меди, реакцией этерификации метанола в присутствии серной кислоты.

Основная реакция образования ДМЭ:



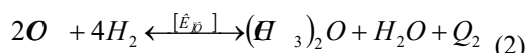
где [K1] и [K2] - соответственно, полифункциональный оксидный катализатор шпинельного типа и оксидный.

В результате комплекса проведенных нами научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ предложены технические решения реализации технологии получения ДМЭ.

Технических затруднений в реализации предложенной схемы получения ДМЭ не имеется.

В дополнение к основной технологии в последнее время нами разработана новая технология получения ДМЭ методом гетерогенно—каталитического гидрирования монооксида углерода на специально разработанном полифункциональном катализаторе (Кпф) третьего поколения.

Процесс получения ДМЭ протекает по следующей реакции:



Сырьевая база нового направления получения ДМЭ имеет довольно широкий спектр с большой кратностью запаса, а именно:

отходы коксохимических, нефтехимических, химических, металлургических предприятий, содержащих в своем составе одно-, двух-, трех и более С3+ углеродные вещества и соединения органического и неорганического происхождения, диоксид углерода, вода [3, с. 108-112].

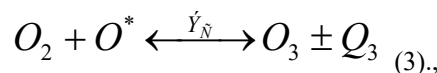
Образующиеся в процессе получения ДМЭ отходы легко подвергаются нейтрализации, либо утилизации. Так, сточные воды, содержащие органические вещества легко подвергаются биохимическому окислению, а отработавшие газы сжигаются в котельной для получения теплоты и пара.

Рассмотрим кратко экономические и экологические аспекты производства и применения ДМЭ в указанных выше направлениях:

1. Экономическая целесообразность – поскольку исходное сырье – отходы крупнотоннажных производств, то цена этих отходов в несколько раз ниже стоимости природного углеводородного сырья. Уместно подчеркнуть, что в себестоимости получения ДМЭ 80—85 % издержек прихо-

дится на используемое сырье, то есть – экономическая целесообразность получения ДМЭ по указанным выше технологиям – очевидна.

2. Экологическая целесообразность – поскольку молекула ДМЭ химически стабильное соединение, то оно не вступает во взаимодействие со стратосферным озоном, соответственно, не приводит к его разрушению, в случае же деструкции молекулы ДМЭ последний становится источником атомарного кислорода, что приводит к образованию дополнительного количества озона в стратосферном ярусе по реакции:



где O2 – атмосферный кислород;

O* – атомарный кислород «in statu nascenci» из ДМЭ;

Эс – энергия солнца.

В результате выполненных комплексных научно—исследовательских и конструкторских работ можно констатировать, что экономическая и экологическая целесообразность получения ДМЭ по предложенным выше технологиям—очевидны.

Предложенные технологии отличаются новизной технических решений, имеются авторские свидетельства, патенты.

Разработанные технологии отвечают современным требованиям ресурсосбережения, малоотходности и отвечают Международным экологическим требованиям ISO 14001, а производимая продукция - диметилвый эфир не приводит к деградации озонового слоя.

Выводы и предложения

Таким образом, выполнен анализ влияния ОРВ, фреонов на разрушение озонового слоя Планеты.

На основании научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ разработаны технические предложения по технологии получения озонобезопасного хладагента – диметилвый эфир—двумя способами: 1. Каталитической дегидратацией алифатических спиртов. 2. Каталитическим гидрированием монооксида углерода.

В результате выполненного анализа определено, что предложенные технологии получения диметилвого эфира и его применения экологически безопасны для озонового слоя и экономически целесообразны.

Литература

1. Леонов В.Е., Лезин Д.Л. Технология получения озон-безопасного хладагента. Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования. М: Академия наук о земле. 2004, с. 66 – 67.

2. Леонов В.Е., Ходаковский В.Ф, Куликова Л.Б. Основы экологии и охрана окружающей среды: Монография./ Под редакцией доктора технических наук, профессора Леонова В.Е./ Херсон: Издательство Херсонского Государственного морского института, 2010-352 с.

3. Leonov V. Ye Non—Hydrocarbon Energy—a Path to Sustainable Development of Society. Wschodniocuropejskie Czasopismo Naukowe. East European Scientific Journal. Warszawa, Polska.—2015, Czesc 1, № 2, p.107—112.