



Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
ООП «Перспективные химические и биомедицинские технологии»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
Оптимизация процесса получения хладона R-32 из дихлорметана

УДК 661.723:661.74:54-44

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов М.С.	Д.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Чистякова Н.О.	Д.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Антоневич О.А.	к.б.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Романенко С.В.	Д.Х.Н.		

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий;
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла;
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели;
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия;
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия;
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки.
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен организовать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок;
ОПК(У)-2	Способен использовать современные приборы и методики, организовать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ОПК(У)-3	Способен разрабатывать нормы выработки, технологические нормативы на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, контролировать параметры технологического процесса, выбирать оборудование и технологическую оснастку
ОПК(У)-4	Способен находить оптимальные решения при создании продукции с учетом требований качества, надежности и стоимости, а также сроков исполнения, безопасности жизнедеятельности и экологической чистоты.
Профессиональные компетенции выпускников	
ПК(У)-1	Способен к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-2	Способен к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа
ПК(У)-3	Способен к применению методов математического моделирования химических соединений, материалов биомедицинского назначения и процессов химических и биомедицинских технологий
ПК(У)-4	Способен к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
ПК (У)-5	Способен проектировать и организовывать учебный процесс по образовательным программам с использованием современных образовательных технологий



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
ООП «Перспективные химические и биомедицинские технологии»

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
18.04.01 Химическая технология
_____ С.В. Романенко
14.03.2023 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич

Тема работы:

Оптимизация процесса получения хладона R-32 из дихлорметана	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	34-38/с от 03.02.2023 г.

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	22.09.2023 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования: технологическая схема установки по получению хладона R-32 из дихлорметана.</p> <p>Предмет исследования:</p> <ul style="list-style-type: none"> - оценка возможности получения хладона R-32 из дихлорметана на основе лабораторной установки; - применение концепции модульного химического производства для оптимизации процесса получения хладона R-32 из дихлорметана.
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p>	<p>Литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы, включая хладоны и их классификацию, международные протоколы, регулирующие производство и</p>

<p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>применение хладонов, концепцию модульного химического производства и результаты пилотных проектов по ее применению. Получение хладона R-32 из дихлорметана на лабораторной установке и проведение спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{19}F для подтверждения подлинности полученного хладона R-32. Анализ и обсуждение результатов проведенного исследования, включая оптимизацию процесса получения хладона R-32 из дихлорметана на основе применения концепции модульного химического производства. Анализ ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования. Анализ рисков и опасностей проведения исследования и составления перечня нормативов для их регулирования. Формулировка выводов и заключений по работе.</p>
---	--

<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Не предусмотрено</p>
---	-------------------------

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы *(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
Социальная ответственность	к.б.н., старший преподаватель, Антонец О.А.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	д.э.н., профессор, директор Бизнес-школы, Чистякова Н.О.
Раздел ВКР на иностранном языке	к.п.н., доцент ОИЯ, Гончарова Л.А.

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Название разделов на русском языке: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, объект исследования, результаты и их обсуждение, социальная ответственность, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, заключение.

Название разделов на иностранном языке: литературный обзор.

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>14.03.2023 г.</p>
--	----------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов М.С.	д.х.н.		14.03.2023 г.

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич		14.03.2023 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

ООП «Перспективные химические и биомедицинские технологии»

Уровень образования магистратура

Период выполнения весенний семестр 2022/2023 учебного года

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич

Тема работы:

Оптимизация процесса получения хладагента R-32 из дихлорметана
--

Срок сдачи студентом выполненной работы:	22.09.2023 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
22.03.2023 г.	Разработка раздела «Введение»	10
05.04.2023 г.	Разработка раздела «Литературный обзор»	10
19.04.2023 г.	Разработка раздела «Объект исследования»	10
10.05.2023 г.	Разработка разделов «Экспериментальная часть», «Результаты и их обсуждение»	10
24.05.2023 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
01.06.2023 г.	Оформление ВКР	10
15.06.2023 г.	Представление ВКР	40

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Юсубов М.С.	д.х.н.		15.03.2023

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Романенко С.В.	д.х.н.		15.03.2023

Задание принял к исполнению студент:

Группа 9ДМ11	ФИО Кобзев Михаил Геннадьевич	Подпись	Дата 01.03.2023
-----------------	----------------------------------	---------	--------------------

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ11	Кобзеву Михаилу Геннадьевичу

Школа	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	ИШХБМТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Затраты на сырье, материалы, комплектующие изделия, специальное оборудование, основную и дополнительную заработную платы исполнителей, отчисления на социальные нужды, накладные расходы
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	1. ГОСТ 31532-2012. Энергосбережение. Энергетическая эффективность. Основные положения; 2. ГОСТ 14.322-83. Нормирование расхода материалов. Основные положения; 3. ГОСТ Р 53692-2009 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	1. Налоговый кодекс Российской Федерации 2. Федеральный закон от 24.07.2009 N 212-ФЗ (ред. от 19.12.2016, с изм. от 31.10.2019)

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Анализ конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации.
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Планирование этапов разработки программы, определение трудоемкости. Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности, формирование бюджета НТИ.
3. Оценка коммерческой эффективности решения	Описание ситуаций, при которых целесообразно использование предлагаемого решения.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Матрица SWOT
2. Оценка степени готовности проекта к коммерциализации
3. График проведения и бюджет НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2023
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, директор Бизнес-школы	Чистякова Наталья Олеговна	д.э.н.		01.03.2023

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич		01.03.2023

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич

Школа	ИШХБМТ	Отделение (НОЦ)	ИШХБМТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Оптимизация процесса получения хладона R-32 из дихлорметана	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения</p> <p>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/эксплуатации</p>	<p><i>Объект исследования:</i> модульная организация технологической схемы производства хладона R-32 из дихлорметана.</p> <p><i>Область применения:</i> средне- и малотоннажные химические производства.</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория 207 Научного парка ТПУ.</p> <p><i>Размеры помещения:</i> 8 × 10 м.</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> вытяжной шкаф, лабораторная электрическая плитка, лабораторная посуда, весы, вакуумная станция.</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> синтез и анализ органических веществ, использование и перемещение тар с реактивами.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при эксплуатации:</p> <p>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<p>– Федеральный закон «Об обязательном социальном страховании от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний» от 24.07.1998 № 125-ФЗ</p> <p>– Постановление Правительства Российской Федерации от 09.09.1999 № 1035 «О государственном надзоре и контроле за соблюдением законодательства Российской Федерации о труде и охране труда»</p> <p>– Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 № 116-ФЗ</p> <p>– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 19.12.2022, с изм. от 11.04.2023)</p> <p>– Постановление Правительства РФ от 07.10.2016 N 1019 «О техническом регламенте о безопасности химической продукции»</p> <p>– Приказ Минтруда России от 24.01.2014 N 33н (ред. от 27.04.2020) «Об утверждении Методики проведения специальной оценки условий труда, Классификатора вредных и (или) опасных производственных факторов, формы отчета о проведении специальной оценки условий труда и инструкции по ее заполнению»</p>
<p>2. Производственная безопасность при эксплуатации:</p> <p>– Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора</p>	<p>Опасные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Вдыхание газообразного фтористого водорода (раздражение глаз, носа и дыхательных путей). 2. Поражение основных внутренних органов при попадании фтористого водорода внутрь 3. Ядовитый, вызывающий раздражение и коррозию химикат. 4. Ожоги от попадания на кожу высококонцентрированных фтористоводородных продуктов 5. Вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм (ядовитые вещества/химикаты/химическая продукция); 6. Вещества, вызывающие поражение (некроз/омертвление или раздражение) кожи;

	<p>7. Факторы, связанные с чрезмерно высокой или низкой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги (обморожения) тканей организма человека;</p> <p>8. Электрический ток, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий (короткое замыкание);</p> <p>9. Электромагнитные поля, неионизирующие ткани тела человека постоянного характера, связанные с повышенным образованием электростатических зарядов (статическое электричество);</p> <p>10. Электромагнитные поля, неионизирующие ткани тела человека переменного характера, связанные с наличием электромагнитных полей промышленных частот (порядка 50 – 60 Гц).</p> <p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Канцерогенные вещества; 2. Монотонность труда, вызывающая монотонию; 3. Число производственных объектов одновременного наблюдения; 4. Нервно-психические перегрузки, связанные с напряженностью трудового процесса; 5. Повышенный уровень шума и ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука); 6. Механические колебания твердых тел и их поверхностей, характеризующиеся повышенным уровнем локальной вибрации; 7. Аномальные микроклиматические параметры воздушной среды на местонахождении работающего; 8. Отсутствие или недостаток необходимого естественного и искусственного освещения. <p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: использование специальной одежды спецодежда, специальная обувь, перчатки, рукавицы и фартуки.</p> <p>Расчёт: система искусственного освещения.</p>
<p>3. Экологическая безопасность при эксплуатации:</p>	<p>Воздействие на селитебную зону: проникновение токсических веществ в атмосферу, почву и воду при аварийных ситуациях;</p> <p>Воздействие на гидросферу: загрязнение бытовых стоков в результате удаления реагентов в хозяйственно-бытовую канализацию;</p> <p>Воздействие на атмосферу: попадание в атмосферу летучих токсичных веществ.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при эксплуатации:</p>	<p>Возможные ЧС:</p> <p>Биолого-социального и социального характера: инфекционные заболевания людей, массовые беспорядки;</p> <p>Военного характера: последствия введения боевых действий.</p> <p>Природного характера: метеорологические опасные явления;</p> <p>Техногенного характера: пожары, обрушения зданий, аварии на тепловых сетях (системах горячего водоснабжения) в холодное время года;</p> <p>Наиболее типичная ЧС:</p> <p>Повреждение трубопроводов тепловых сетей вследствие аварий</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2023
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Антоневич О.А.	к.б.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 129 с., 15 рис., 16 табл., 68 источников, 4 приложения.

Ключевые слова: хладон R-32, дихлорметан, дифторметан, модульное химическое производство.

Объектом исследования является технологическая схема установки по получению хладона R-32 из дихлорметана.

Цель работы – оптимизировать процесс получения хладона R-32 из дихлорметана с применением концепции модульного химического производства.

В процессе исследования была предложена схема лабораторной установки по получению хладона R-32, оптимизирован процесс получения хладона R-32 из дихлорметана – предложена модульная конфигурация схемы.

В результате исследования было установлено, что предложенная конфигурация модулей позволяет получить продукт требуемой чистоты, а также создает возможность для углубления процесса – получения газа дифторметана электронной чистоты.

Область применения: производство хладонов.

Экономическая значимость работы: модель модульного производства позволяет избежать больших капитальных вложений, сократить сроки реализации проекта, а также дает возможность производить группы соединений при оперативной замене модулей.

Список сокращений и обозначений

R-50, R-170, R-290, R-600, R-601, R-744, R-717, R-718, R-22, R-134a, R-410a, R-32, R-500, R-502, R-503, R-507, R-290, R-600, R-1270, R-600a – соединения, относящиеся к группе хладонов

F³ (Flexible, Fast and Future) Factory – наименование проекта апробации концепции модульного химического производства

ГКС – газофазный каталитический синтез

БАУ-А – марка активированного угля, производимого из экологически чистого сырья

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Оглавление

Введение	15
1. Литературный обзор	16
1.1. Хладоны и их классификация	16
1.1.1. Галоидоуглеводороды	18
1.1.2. Монреальский протокол	19
1.1.3. Киотский протокол	21
1.2. Концепция модульного химического производства	22
1.3. Цифровое проектирование полного жизненного цикла модульного производства	26
1.4. Экспертная оценка результатов апробации концепции модульного малотоннажного производства	29
2. Объект исследования	34
3. Экспериментальная часть	38
3.1. Подготовка катализатора	38
3.2. Дозирование компонентов	39
3.3. Реакторный блок	39
3.4. Очистка	40
4. Результаты и их обсуждение	42
4.1. Обоснование разделения схемы на модули	46
4.2. Модуль дозирования	47
4.3. Модуль технологического процесса	48
4.4. Модуль очистки	49
4.5. Модуль подготовки катализатора	51
4.6. Возможности модернизации установки модульного типа	52
4.7. Предлагаемая компоновка модулей в контейнерную систему	53
4.8. Результаты	54
5. Социальная ответственность	55
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	55
5.2. Производственная безопасность	58

5.2.1 Анализ выявленных вредных факторов	58
5.2.2. Контакт с токсичными химическими веществами	63
5.2.3. Контакт с чрезмерно нагретыми или охлаждёнными поверхностями	67
5.2.4. Короткое замыкание	67
5.2.5. Статическое электричество	68
5.2.6. Действие электрического тока	68
5.2.7. Вещества, вызывающие поражение (некроз/омертвление или раздражение) кожи	69
5.2.8. Контакт с канцерогенными химическими веществами	69
5.2.9. Предотвращение возникновения состояния монотонии	69
5.2.10. Нервно-психологические перегрузки	70
5.2.11. Повышенный уровень шума и ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука)	70
5.2.12. Механические колебания твердых тел и их поверхностей, характеризующиеся повышенным уровнем локальной вибрации	71
5.2.13. Аномальные микроклиматические параметры воздушной среды на местонахождении работающего: температура и относительная влажность воздуха, а также тепловое излучение окружающих поверхностей	72
5.2.14. Недостаточный уровень освещённости рабочей зоны	73
5.3. Экологическая безопасность	76
5.3.1. Селитебная зона	77
5.3.2. Атмосфера	78
5.3.3. Гидросфера	78
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	78
6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	82
6.1. Предпроектный анализ	82
6.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	82
6.1.2. Анализ конкурентных технических решений	83
6.1.3. SWOT-анализ	84

6.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации	86
6.1.5. Инициация проекта	89
6.2. Планирование научно-исследовательских работ	90
6.2.1. Структура работ в рамках научного исследования	90
6.2.2. Разработка графика проведения научного исследования	91
6.2.3. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	94
6.2.4. Оценка коммерческой эффективности применения модульного подхода в малотоннажной химии	95
Заключение	98
Список использованных источников	100
Приложение А (справочное)	108
Приложение Б	125
Приложение В	127
Приложение Г	128

Введение

Хладон – один из стратегических промышленных продуктов, импортируемых в Российскую Федерацию. Высокий спрос наблюдается, прежде всего на те хладоны, которые обладают низким потенциалом глобального потепления и у которых озоноразрушающий эффект равен нулю.

Хладон – вид углеводородов с особым содержанием фтора, способных самостоятельно поглощать тепло извне при испарении и выделять тепло при конденсации. Хладоны широко используются при тушении пожаров, производстве аэрозолей, в парфюмерии, медицине, для производства пенопласта и подобных ему материалов.

Выбор хладона для производства и использования зависит от различных факторов, таких как эффективность, безопасность, воздействие на окружающую среду и стоимость. В настоящей работе обсуждается оптимизация процесса получения хладона R-32, а также предлагается новая схема производства, основанная на модульном принципе.

Исследование процесса получения хладона R-32 из дихлорметана и реконфигурация технологической схемы получения хладона R-32 с применением концепции модульного химического производства является актуальным и в перспективе может обеспечить развитие модульного средне- и малотоннажного производства стратегической химической продукции в Российской Федерации.

1. Литературный обзор

1.1. Хладоны и их классификация

Хладон – вид углеводородов с особым содержанием фтора, способных самостоятельно поглощать тепло извне при испарении и выделять тепло при конденсации. Как правило, хладоны не имеют запаха, цвета, могут быть в газообразном или жидком состоянии. Хладон почти не растворяется в воде.

Хладон был открыт в 1928 г. группой исследователей под руководством Чарльза Франклина Кеттеринга и Томаса Миджли-младшего в компании DuPont [1][2][3][4]. Исследователи искали замену использовавшимся в то время опасным хладагентам – аммиаку, хлористому метилу и диоксиду серы [3][4]. Группа ученых синтезировала соединения углерода, фтора и других галогенов или водорода и проверила каждое из них на температуру кипения, воспламеняемость, токсичность и другие физические свойства [3]. Они обнаружили, что дихлордифторметан (CCl_2F_2), позже названный хладоном 12, имеет температуру кипения в середине желаемого диапазона, нетоксичен и невоспламеняем [4]. Открытие хладона привело к появлению целого класса соединений, известных как хлорфторуглероды [4].

Хладоны широко используются при тушении пожаров, производстве аэрозолей, в парфюмерии, медицине, для производства пенопласта и подобных ему материалов.

Хладоны классифицируются по различным критериям, таким как молекулы галогенов, поведение при испарении и конденсации, данным о токсичности и воспламеняемости [6][7][8]. Базовым критерием классификации хладонов является участие в цикле испарения и поглощения тепла.

Первичные хладоны поглощают тепло из низкотемпературной системы и отдают его в высокотемпературную систему. Они подразделяются на органические соединения, неорганические соединения и природные хладоны

[5][9]. Вторичные хладоны используются для передачи тепла от первичного хладоны к охлаждающей среде [5].

Классификация хладонов представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация хладонов

№	Соединения	Примеры
1	Органические соединения	R50 (метан), R170 (этан), R290 (пропан), R600 (бутан), R601 (пентан) [7][11]
2	Природные хладоны	углеводороды (HC), диоксид углерода (R744), аммиак (R717), вода (R718), воздух [9]
3	Галоидоуглеводороды	R22, R134a, R410a, R32 [8]
4	Азеотропы	R500, R502, R503, R507 [8]
5	Углеводороды	R290 (пропан), R600 (бутан), R1270 (пропилен), R600a (изобутан) [9]

Выбор хладона для производства и использования зависит от различных факторов, таких как эффективность, безопасность, воздействие на окружающую среду и стоимость [6][9]. Характеристики наиболее востребованных на рынке Российской Федерации хладонов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики востребованных в России хладонов

№	Химическое вещество	Потенциал глобального потепления	Озоно-разрушающий потенциал	Объем импорта в РФ, т в год
1	R-32	675	0	111
2	R-134a	1430	0	5114
3	R-410	2088	0	1817

4	R-125	3500	0	369
5	R-404	3900	0	4537
6	R-507	3985	0	2121

1.1.1. Галоидоуглеводороды

Галоидоуглеводороды – это синтетические галогенированные соединения, которые не встречаются в природе [10]. Они представляют собой соединения на основе углерода, содержащие один или несколько галогенных элементов, таких как хлор, бром или фтор [11]. Галоидоуглеводороды подразделяются на различные подклассы, включая хлоруглеводороды, фторуглеводороды и бромуглеводороды [12]. Галоидоуглеводороды в основном используются в охлаждении и кондиционировании воздуха, пенообразовании, огнезащите и в растворителях, производстве прочных и инертных пластмасс, таких как тефлон и поливинилхлорид [10] [13].

К галоидам относятся хлорфторуглероды, гидрохлорфторуглероды, галоны, бромистый метил и тетрахлорид углерода [10][11].

Хладон R32 широко используется в системах кондиционирования воздуха в качестве альтернативы хладону R410A [14][16]. Хладон R32 классифицируется как слабовоспламеняющийся с нулевым потенциалом разрушения озонового слоя [14][17]. Температура кипения хладона R32 составляет $-51,7^{\circ}\text{C}$, критическая температура $78,4^{\circ}\text{C}$. Хладона R32 получается в результате реакции дихлорметана с фтористым водородом в газовой или жидкой фазе [15][18]. Хладон R32 нетоксичен, является гидрофторуглеродным газом и не разрушает озоновый слой [14]. Для производства R32 используется дихлорметан, который является сырьем и после производства может давать следовые концентрации менее 0,003% [17].

При разработке технологий новых хладонов используют, в основном, два метода их получения:

- жидкофазное фторирование безводным фторидом водорода соответствующих хлорорганических производных (хладоны - 32, 141в, 143а, 152а, 245fa);

- газофазное фторирование безводным фторидом водорода на твердых катализаторах, соответствующих хлорорганических соединений (хладоны - 23, 134а, 125, 227ea и др.).

1.1.2. Монреальский протокол

В 1987 г. был принят Монреальский Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, и согласован перечень озоноразрушающих веществ. В указанный перечень включены хлорфторуглероды, бромфторуглероды (галоны) и хлоруглероды и хлоруглеводороды (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Озоноопасные хладоны

Группа	Химическое вещество		Температура кипения, °С	Озоно-разрушающий потенциал
Группа I	хл.11	CFCl_3	23,8	1,0
	хл.12	CF_2Cl_2	-29,8	1,0
	хл.113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	47,6	0,8
	хл.114	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	3,8	1,0
	хл.115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	-38,7	0,6
Группа II	хл.12В1	CF_2ClBr	-3,4	3,0
	хл.13В1	CF_3Br	-57,8	10,0
	хл.114В2	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	47,3	6,0
Группа III	четыреххлористый углерод	CCl_4	76,75	1,1
	метилхлороформ	CH_3CCl_3	74,1	0,14

Российская Федерация была одним из крупнейших в мире производителей озоноразрушающих веществ. После подписания Монреальского протокола к 2002 г. выпуск озонопасных хладонов в Российской Федерации был прекращен. В результате исследований выявлена номенклатура новых фторуглеродов (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Озонобезопасные хладоны

№	Химическое вещество		Температура кипения, °С	Озоно-разрушающий потенциал
1	хл.23	CHF ₃	-82	0
2	хл.32	CH ₂ F ₂	-51,6	0
3	хл.41	CH ₃ F	-79,6	0
4	хл.14	CF ₄	-128	0
5	хл.125	CHF ₂ -CF ₃	-48,5	0
6	хл.134a	CH ₂ F-CF ₃	-26,5	0
7	хл.143a	CH ₃ -CF ₃	-47,6	0
8	хл.152a	CH ₃ -CHF ₂	-24,55	0
9	хл.227ea	CF ₃ -CFH-CF ₃	-18,3	0
10	хл.245fa	CF ₃ -CH ₂ -CF ₂ H	15,3	0
11	хл.141в	CFCl ₂ -CH ₃	31,9	0,11
12	хл.122	CFCl ₂ -CFClH	73,21	0,026
13	хл.22	CHClF ₂	-40,85	0,05
14	хл.21	CHCl ₂ F	8,7	0,04

Объем производства хладона, включая выход по углероду, фтору, объем улавливания попутного хладона регламентируется приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 25 апреля 2022 г. № 298 «Об утверждении порядка подготовки кадастра антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов» [19].

1.1.3. Киотский протокол

Киотский протокол к Рамочной конвенции ООН об изменении климата (далее – Протокол) был принят 11 декабря 1997 г. В связи со сложным процессом ратификации он вступил в силу 16 февраля 2005 г. и на сегодняшний день охватывает 192 страны.

Киотский протокол служит развитию положений Рамочной конвенции ООН об изменении климата, обязуя индустриально развитые страны ограничивать и сокращать выбросы парниковых газов в соответствии с согласованными национальными обязательствами. Принятие Протокола было обосновано тем, что в самой Конвенции содержатся лишь призывы к этим государствам проводить политику и принимать меры по предотвращению изменения климата, а также регулярно отчитываться об их выполнении.

Киотский протокол основан на принципах и положениях Конвенции и следует ее структуре, включая систему приложений. Его действие распространяется только на развитые страны. На них возлагаются дополнительные обязательства по принципу «общей, но дифференцированной ответственности и соответствующих возможностей». Это вызвано признанием главной ответственности этой группы государств за нынешний высокий уровень парниковых газов в атмосфере.

В Приложении «В» к Киотскому протоколу установлены цели по снижению выбросов, обязательные для индустриально развитых государств. В целом эти обязательства соответствуют примерно пятипроцентному снижению эмиссии от уровней 1990 года в ходе первого периода действия обязательств с 2008 по 2012 годы.

В ходе первого периода действия обязательств индустриальное развитые страны приняли на себя обязательства по снижению выбросов парниковых газов в среднем на 5% по сравнению с уровнями 1990 года. В течение второго периода действия обязательств стороны обязались уменьшить

выбросы парниковых газов не менее, чем на 18% от уровней 1990 года в течение восьмилетнего периода с 2013 по 2020 годы.

Одним из ключевых решений при принятии Киотского протокола стало создание гибких рыночных механизмов, основанных на торговле разрешениями на выбросы. В соответствии с Протоколом стороны должны выполнять свои обязательства, в первую очередь, принимая меры на национальном уровне. При этом Протокол также дает им дополнительную возможность по реализации заявленных целей за счет использования трех рыночных механизмов: международной торговли выбросами, механизма чистого развития, совместного осуществления.

Указанные механизмы призваны поощрять снижение выбросов парниковых газов там, где это наиболее экономически выгодно, например, в развивающихся странах. Неважно, где уменьшается эмиссия парниковых газов, главное – что они не попадают в атмосферу. В качестве дополнительного эффекта происходит поощрение «зеленых» инвестиций в экономику развивающихся стран и вовлечение частных компаний в процесс снижения выбросов парниковых газов и сохранения их объема на безопасном уровне. Это также делает более экономически выгодным отказ от использования устаревших и «грязных» технологий в пользу новых «чистых» инфраструктуры и оборудования с очевидными долгосрочными преимуществами.

1.2. Концепция модульного химического производства

Концепция проекта F³ (Flexible, Fast and Future) Factory (далее – Концепция) предусматривает разработку и внедрение модульной технологии непрерывного производства на базе контейнеров для мало- и среднетоннажного производства [20] [21].

Применение концепции модульного химического производства наиболее целесообразно для многопродуктовых и многоцелевых заводов, в которых реализуются частые реконфигурации технологического

оборудования между производственными циклами. Концепция также предусматривает интеграцию малогабаритного непрерывно работающего оборудования в многоцелевые заводы периодического действия для обеспечения эффективного гибридного производства. Применение Концепции означает переход от централизованных классических систем управления к распределенным модульным системам управления технологическими процессами.

Концепция основана на двух основных функциональных элементах. Первый элемент – технологическое оборудование, организованное, в соответствии с четырехуровневым модульным подходом.

Уровень 1 – общие базовые установки, предназначенные для быстрого сопряжения как серии поставленных «в ряд» стандартных контейнеров технологического оборудования, так и для подключения контейнеров к одной или нескольким магистральным линиям, идущим, как правило от крупнотоннажного завода и обеспечивающим общее обслуживание модульного производства. Стандартизированные интерфейсы подключения к магистральным линиям обеспечивают доступ к ключевой инфраструктуре для модульного химического производства, к которой относятся магистральные линии с сжатым воздухом, азотом, сырьем, с отводимыми потоками отходов, цифровая инфраструктура для передачи данных, а также электричество, вентиляция и т.д.

Уровень 2 – стандартизированный и унифицированный контейнер, интегрирующий оборудование, систему управления производством, поставками сырья и логистикой и т.д., полностью адаптированный к общим магистральным интерфейсам, идущим от крупнотоннажных промышленных площадок. Каждый контейнер в завершеном виде представляет собой стандартизированную мобильную инфраструктурную платформу для размещения технологического оборудования и управления модульными процессами. Контейнеры, как и содержащиеся в них модули с узлами технологического оборудования, функционируют в полностью

автоматическом и автономном режиме с обеспечением взаимодействия через физические интерфейсы, программное обеспечение и протоколы связи.

Уровень 3 – корпусные узлы технологического оборудования, специфицированные под конкретные операции для производства высококачественных химических продуктов, включая оптимизированные реакторные технологии. Каждый отдельный корпусной узел технологического оборудования обеспечивают совместимость независимо спроектированных модулей, содержит собственные средства автоматизации и управления, которые взаимодействуют с другими узлами через физические интерфейсы, например, гидравлические, электрические и другие соединения, а также – программные интерфейсы. Указанные узлы полностью взаимозаменяемы с возможностью повторного использования, что позволяет выполнять универсальную модернизацию многопрофильных заводов. Каждый узел представляет собой переносную платформу, площадь основания которой кратна размеру дискретной сетки и позволяет обеспечить гибкое размещение соседних модулей.

При проектировании контейнера технологического оборудования и модулей резервируется пространство внутри каждого модуля для интеграции различных корпусных узлов технологического оборудования без существенного пересмотра исходного проекта. Подключение различных корпусных узлов к модулю определяется структурой технологического оборудования, требованиями к безопасности среды установки, включая общую систему управления технологическими процессами.

Для создания автономного или децентрализованного производства модули интегрируются в модифицированные грузовые контейнеры, которые могут обеспечить полностью интегрированную инфраструктуру для создания мобильной и реконфигурируемой производственной среды, требующей подключения к магистральным линиям.

Уровень 4 – «сборка» технологического оборудования как наименьший модульный элемент, обеспечивающий одну или несколько

технологических операций, например, сборка реактора с реактивной петлей и встроенным модулем мембранного разделения. Значимым условием проектирования модульного технологического оборудования является валидированное описание модели технологического оборудования, а также применение устройств, обеспечивающих надежность промышленного уровня.

За счет модульного принципа обеспечивается возможность добавлять оборудование, менять порядок размещения установок или исключать из схемы сборки технологического оборудования внутри контейнеров, а также эксплуатировать контейнеры технологического оборудования как в специализированном, так и в многоцелевом режиме с учетом сокращения жизненного цикла продукции, диверсификации узкоспециализированной продукции, возможного дефицита сырья. Пример конфигурации модульного оборудования представлен на рисунке 1.1 [22].

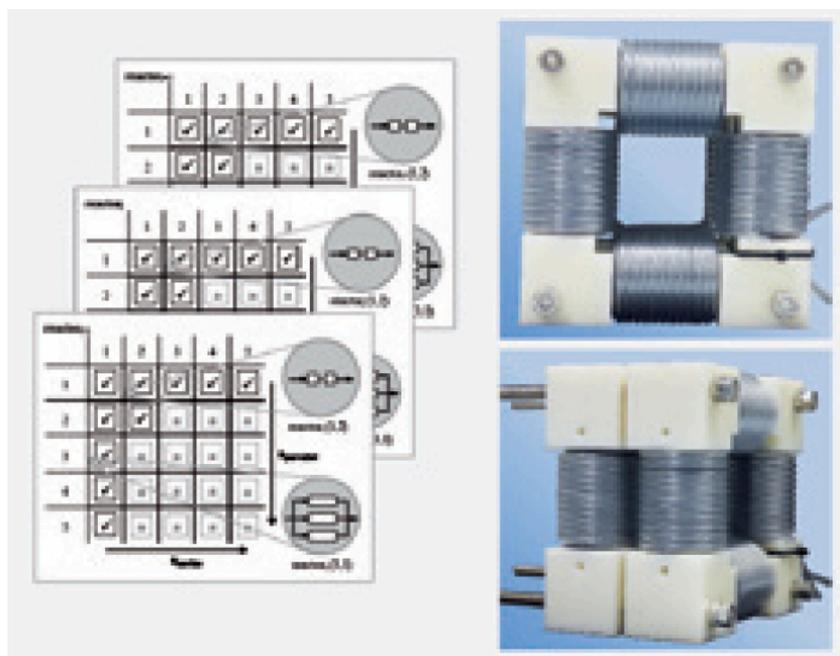


Рисунок 1.1 – Пример конфигурации модульного оборудования

Совместимые модули конструируются как адаптируемые блоки и собираются в многоцелевые установки. Возможность замены отдельных модулей во время эксплуатации упрощает техническое обслуживание и ремонт, сокращает время переналадки.

Операционные данные, полученные при функционировании модульного производства, используются для планирования технического обслуживания и оптимизации. После демонтажа производства данные и оборудование могут быть использованы в другом производственном цикле, что обеспечивает возможность модернизации и повторного применения опыта эксплуатации.

1.3. Цифровое проектирование полного жизненного цикла модульного производства

Второй функциональный элемент Концепции – методология проектирования интенсифицированных процессов и нового технологического оборудования, ориентированная на снижение энергопотребления, расхода сырья, на которые приходится до 70-80% производственных затрат.

Принцип модульности предусматривает проектирование полного жизненного цикла производства, охватывающего все стадии, включая демонтаж. Цифровое проектирование начинается с разделения оборудования на группы, каждая из которых обеспечивает один процесс. Указанный подход снижает сложность проектирования и позволяет создавать в цифровой среде многократно используемые модули, опираясь на базы данных о технологическом оборудовании [21].

Модули, собираемые в цифровой среде, должны включать по крайней мере один элемент основного оборудования, обеспечивающий требуемую работу агрегата со всеми необходимыми периферийными компонентами, например, насосами, теплообменниками, трубопроводами и инструментами управления технологическим процессом. Отдельные компоненты объединяются для достижения целевого рабочего режима, определяемого техническими параметрами, например, диапазонами температуры, давления, скорости потока, видами материалов и т.д. При цифровом проектировании внутри каждого модуля можно заменять основные элементы оборудования для его адаптации к разным условиям эксплуатации.

Каждый модуль хранится как элемент базы данных. База данных охватывает все этапы проекта – от планирования и концептуального проектирования по спецификации оборудования до закупок, сооружения, эксплуатации и технического обслуживания модульного производства.

В дополнение к типовым инженерным документам, включая схемы взаимосвязи технологического оборудования и приборов, валидированные описания моделей технологического оборудования, цифровые двойники, среда для проектирования включает шаблоны для системы управления технологическим процессом, оценку безопасности и надежности, возможные варианты конфигурации оборудования.

Сборка модулей в цифровой среде позволяет ускорить переход от исследовательской стадии к пилотному проекту и сооружению модульного производства за счет доступа к ноу-хау, примерам сборок модулей, возможности проектирования нового оборудования или использования имеющегося с одинаковыми функциями и основными характеристиками, моделируя их работу в разных операционных масштабах.

Имитационные модели, которые позволяют конфигурировать модули, начиная с описания их функциональных возможностей для определения оптимального рабочего режима при заданных граничных условиях процесса.

Группы оборудования разделяются на функциональные, технологические и сервисные модули. Технологические установки находятся в прямом контакте с реагентами, технологическими процессами или потоками отходов, например, хранение и дозировка, реакция, последующая обработка, рецептура и упаковка. Сервисные модули реализуют вспомогательные функции для одного или нескольких технологических модулей, например, энергоснабжение, техническое обслуживание, и не имеют прямого контакта с технологическими процессами.

База данных учитывает сценарии повторного использования оборудования. Если спецификации процесса для данной задачи соответствуют

уже существующему модулю, он используется без модификации. Если ни один из существующих модулей не соответствует спецификации технологической задачи, разрабатывается новый модуль, базируясь на документации наиболее подходящего модуля в качестве отправной точки с возможностью добавления новых компонент.

Модули объединяются в цифровой двойник специализированной или многоцелевой технологической установки, который включает техническую документацию на строительство и эксплуатацию, рекомендации по техническому обслуживанию, запасные части, связи между оборудованием, позволяет полностью смоделировать рабочий процесс и быстро реконфигурировать рабочий процесс технологической установки путем замены отдельных модулей.

На рисунке 1.2 приведены различия характеристик таких отраслей, как фармацевтика, специализированные химикаты, сыпучие химикаты и нефтехимия, включая мощность, химические этапы, цены на продукцию, экологический фактор, время выхода на рынок и т.д. В соответствии с применением концепции модульности на малых и средних многоцелевых производственных предприятиях непрерывного действия на рисунке 1.2 соответствующие области применения отмечены синей рамкой [22].

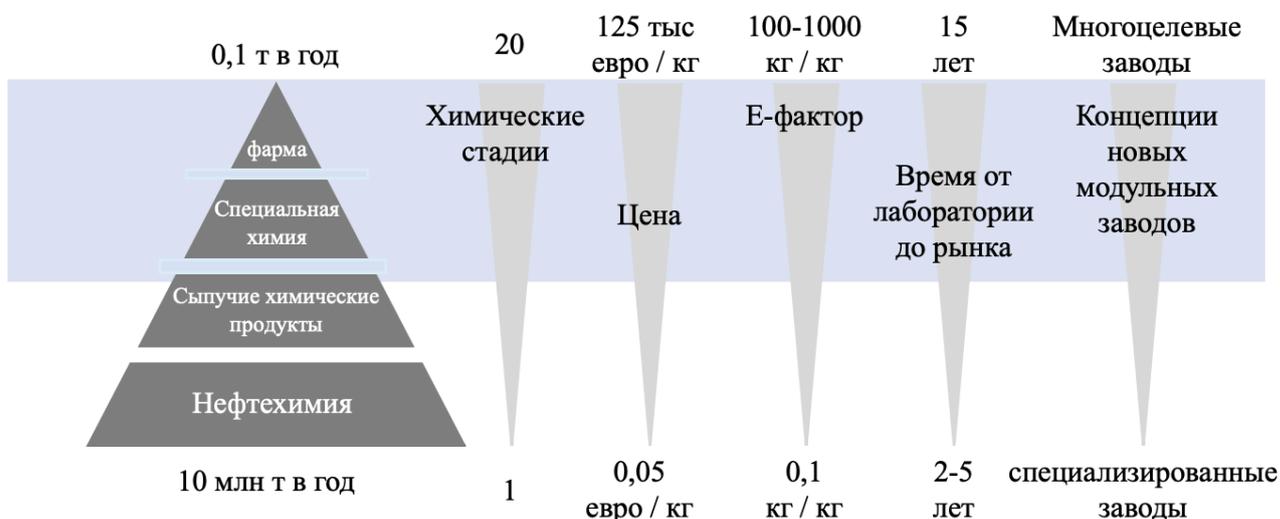


Рисунок 1.2 – Применимость модульных концепций

1.4. Экспертная оценка результатов апробации концепции модульного малотоннажного производства

Концепция модульного химического производства апробирована в рамках шести пилотных проектах на трех классах продукции, которые представляют весь спектр органических синтезов в химической промышленности – полимеры, промежуточные продукты, активные ингредиенты и потребительские товары. Каждый проект ориентирован на разработку передовых производственных схем, например, технологий микрореакций, интенсификации процессов, ресурсосберегающей непрерывной химии [21].

Первый проект компании AstraZeneca – производство фармацевтических материалов ранней фазы – для токсикологических и клинических исследований. Для реализации проекта спроектирован микроструктурированный реактор непрерывного действия, способный работать с дисперсным твердым катализатором и суспензионным сырьем.

В рамках проекта обеспечен переход к новым процессам производства продукции, ранее получаемым при реакциях Гриньяра и соединениях Сузуки в «килограммовых масштабах», которые позволили:

- увеличить пропускную способность и сохранить качество продукции;
- сократить время переналадки между производственными циклами при использовании стандартизированного оборудования;
- избежать перекрестного загрязнения благодаря стандартизированным протоколам очистки;
- существенно облегчить масштабирование производственных линий;
- сократить время разработки промежуточных продуктов.

Второй проект компании Arkema – производство акриловой кислоты (20-30 кг-тонн/год) и ее производных из глицерина на основе биомассы. При реализации пилотного проекта были достигнуты следующие результаты и выводы. Дистиляционные колонны являются ограничивающим фактором для

роста коэффициента интенсификации производства за счет миниатюризации процесса. На реакционной стадии капитальные затраты сокращены на 40%, экономия сырья и энергии оценивается в 10%.

Третий проект компании BASF и Bayer – производство высоковязких полимеров без растворителей с отработкой новой реакторной технологии в рамках модульной установки непрерывного производства. Для реализации проекта спроектирован двухвальный реактор-замес с высоким крутящим моментом «Buss-SMS-Canzler».

В рамках проекта удалось обеспечить сокращение до 60% цикла от исходного материала до готового активного вещества, уменьшить размеры оборудования, унифицировать растворители и сократить объем используемых расходных материалов, уменьшить общее количество технологических операций (на 40%) за счет исключения изолирующих стадий. В целом, за счет исключения технологических стадий и модуляризации возможно сокращение капитальных затрат на 20%, операционных затрат – до 25% и занимаемой производственной площади – до 50%.

Четвертый проект компании EVONIK – модульная технология для высокоэкзотермических реакций для производства структурированной упаковки катализатора на базе реактора с реактивной петлей и интегрированной «холодной» мембранной сепарацией. В рамках пилотного проекта подтверждено высокое влияние (до 80%) реакторов и мембран струйного цикла на общие инвестиционные затраты. Сравнение традиционно используемого этапа дистилляции и предложенного мембранного разделения показало, что при общей мощности установки в 100 тыс. тонн снижение инвестиционных затрат составляет около 30%. Дополнительная экономия также возникает на стадии реакции за счет улучшения тепло- и массообмена. При этом основная выгода достигается за счет увеличения срока службы катализатора при условии, что характеристики мембран в долгосрочном периоде будут аналогичны показателям демонстрационной фазы. В рамках

проекта обеспечено снижение капитальных затрат на 30%, а также снижение операционных затрат на уменьшении использовании энергии.

Пятый проект компании Procter & Gamble – производство анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на базе ступенчатой интенсификации процесса двух ключевых стадий реакции (окисление SO₂ и сульфонирование). Для реализации проекта спроектирован микроструктурированный реактор для окисления SO₂ и новый микросульфонаторный реактор для реакции сульфонирования.

Шестой проект компании Rhodia и BASF – производство водорастворимых специальных полимеров – сополимера на основе акриловой кислоты и гомополимеризации акриловой кислоты в водном растворе, а также сополимеризации акриловой кислоты со вторым мономером с существенно различающимися параметрами сополимеризации. Для реализации проекта спроектирован трубчатый реактор со смесителем-теплообменником, использующий технологию статического смесителя.

При использовании различных водорастворимых полимеров и монопродуктовой установки обеспечено снижение инвестиций на 30%-50% для монопродуктового процесса мощностью 10 кТ в год, подтверждена эффективность замещения одного многофункционального оборудования периодического действия серией из нескольких монофункциональных установок непрерывного действия. При этом переход на малогабаритное оборудование сдерживается жесткими требованиями к остаточным мономерам, что увеличивает капитальные вложения.

На основе шести пилотных проектов, охватывающих широкий спектр отраслей, включая фармацевтику, промежуточные химические продукты, специальные полимеры и потребительские товары, была успешно доказана концепция модульного производства.

В таблице 1.5 приведены основные направления работ, необходимые для развития применения модульного подхода к малотоннажному химическому производству. Работы по указанным направлениям могут

обеспечить создание новых технологий и распространение модульного подхода в фармацевтической и специальной химической промышленности.

Таблица 1.5 – Основные направления работ, необходимых для развития применения модульного подхода к малотоннажному химическому производству

№	Область	Основные направления работ для развития применения модульного подхода
1.	Стандартизация и интерфейсы	Разработка: - спецификаций для общих процессов модульного производства - интерфейсов для интеграции модулей, а также с магистральными линиями, идущими от базовой инфраструктурой площадки крупнотоннажного производства
2.	Автоматизация	Развитие децентрализованного цифрового управления интеллектуальными модулями с независимой от производителя диагностикой: - платформенный и аппаратно-независимый дистанционный доступ к изменению параметров работы технологического оборудования - новые концепции датчиков - технологии анализа процессов для контроля и оптимизации критических параметров
3.	Нормативные документы	Разработка стандартов, обеспечивающих соблюдение экологического законодательства и норм по выбросам
4.	Разработка технологического оборудования	Разработка: - реакторов с новой геометрией и конструкцией на базе новых материалов

		<ul style="list-style-type: none"> - новых датчиков для контроля химических реакций - технологического оборудования с уменьшенными массогабаритными характеристиками (малогабаритное надежное оборудование) - технологий управления температурой и обеспечения теплоизоляции
5.	Масштабирование	<ul style="list-style-type: none"> - Цифровое моделирование и обработка данных по экзотермическим реакциям - Моделирование многофазных реакций, включая каталитические стадии на всех масштабах - Схемы процессов разделения и очистки в лабораторном и малом производственном масштабах - Развитие проектирования оборудования для стадий разделения и очистки с различными массогабаритными характеристиками с целью масштабирования от лабораторных до производственных масштабов с приемлемым уровнем риска - Обработка твердых частиц в различных технологических процессах на всех уровнях масштабирования
6.	Логистика и управление цепочкой поставок	<ul style="list-style-type: none"> - Разработка модульного интеллектуального интралогистического оборудования (перемещаемого в рамках промышленной площадки)

		<ul style="list-style-type: none"> - Микро- и малотоннажная логистика сырья, рассчитываемая на основе данных планируемого производства и предиктивных моделях - Разработка инструментов для проектирования логистики в динамической (частые изменения объемов производства) сети модульных производств
7.	Планирование производства	<ul style="list-style-type: none"> - Модульное планирование и проектирование - Инструменты поддержки принятия решений на основе имитационного моделирования
8.	Новые бизнес-модели	Переход на бизнес-модели, основанные на концепции полного жизненного цикла модуля малотоннажного химического производства

2. Объект исследования

Исследование возможности оптимизации процесса получения хладона R-32 из дихлорметана основано на реализации указанного процесса на модульном принципе производства. Оптимизация технологической схемы получения хладона R-32 реализуется за счет разделения на модули, каждый из которых специфицируется на выполнении одного процесса.

Каждый модуль обеспечивает последовательное или параллельное добавление основных элементов, а также их конфигурации для адаптации к различным режимам эксплуатации. В данном разделе описаны особенности объекта исследования.

Объект исследования – технологическая схема установки по получению хладона R-32. На рисунке 2.1 приведена технологическая схема производства хладона R-32 из дихлорметана с помощью газофазного катализа, предложенная в патенте, зарегистрированном в юрисдикции КНР [23].

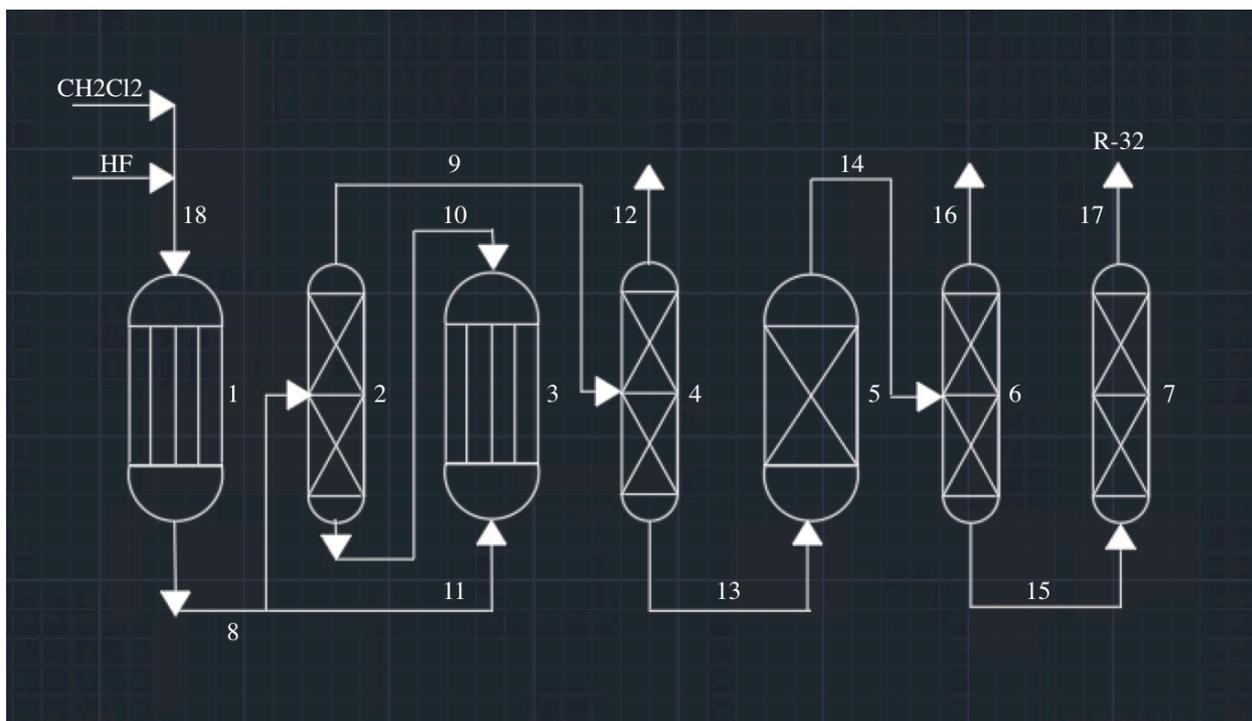


Рисунок 2.1 – Схема получения хладагona R-32

На рисунке 2.1 представлена блок-схема технологического процесса с указанием оборудования: 1 – первый реактор, 2 – колонна разделения нейтрализации кислот, 3 – второй реактор, 4 – колонна отделения хлористого водорода, 5 – очистная башня, 6 – башня отвода легких компонентов, 7 – сушильная башня, 8-18 – технологические трубопроводы.

Метод синтеза дифторметана с помощью газофазного катализа включает реакция хлористого метилена (CH_2Cl_2) с безводным фтористым водородом (HF) в присутствии 0,1-5 молей кислорода (O_2) на 100 молей хлористого метилена. Реакция проходит при температуре от 330°C до 450°C с использованием катализатора [23].

Как показано на рисунке 2.1, способ газофазного каталитического синтеза (далее – ГКС) дифторметана по настоящему изобретению протекает описанным ниже способом.

Сырье CH_2Cl_2 и HF поступает в первый реактор 1, заполненный катализатором по трубопроводу 18, где вступает в реакцию под действием

катализатора, в результате получают смесь, содержащую R-32, R-31, R-23, непрореагировавший CH_2Cl_2 и HF после реакции.

Далее, продукт реакции поступает в сепараторную колонну 2 по трубопроводу 8 и отделяется, получается смешанный компонент колонны и продукт верхней части колонны. Продукты верхней части сепараторной колонны нейтрализующей кислоты 2 поступают в колонну разделения хлористого водорода 4 по трубопроводу 9. Хлороводород, полученный в верхней части сепараторной колонны, обрабатывается отдельно, а смешанный компонент, содержащий R-32, небольшое количество HF и небольшое количество R-23, полученный в колонне отделения хлороводорода 4, поступает в очистную колонну, заполненную твердым поглотителем кислоты и вспомогательным агентом по трубопроводу 13 и 5 – дополнительно удаляют небольшое количество фтористого водорода. Продукт, в основном содержащий R-32 и небольшое количество R-23, полученный в верхней части очистной башни 5, поступает в башню отвода легких компонент 6 по трубопроводу 14, небольшое количество хладона R-23. получают через башню отвода легких компонент 6 по трубопроводу 16.

Легкий компонент и материал колонны по трубопроводу 15 поступают в сушильную башню 7 для сушки, а R-32 поступает из трубопровода 17 наверху сушильной башни 7. Смешанные компоненты колонны дезодорации 2 в основном содержат хладон R-31, непрореагировавший CH_2Cl_2 и HF, которые по трубопроводу 10 поступают во второй реактор 3, заполненный катализатором, и далее реагируют под действием катализатора. Из второго реактора 3 продукт реакции в основном содержащего R-32, HF и небольшое количество R-31, поступает в колонну дезодорации 2 по трубопроводу 11 [24].

Данный патент был выбран объектом исследования для проверки возможности:

- проведения эксперимента и подтверждения описанного метода получения хладона R-32;

- последующей реконфигурации технологической схемы получения хладона R-32 с применением концепции модульного химического производства.

3. Экспериментальная часть

В настоящем разделе приведена предлагаемая схема лабораторной установки по получению хладагента R-32 из дихлорметана, на которой проводился эксперимент (рисунок 3.1).

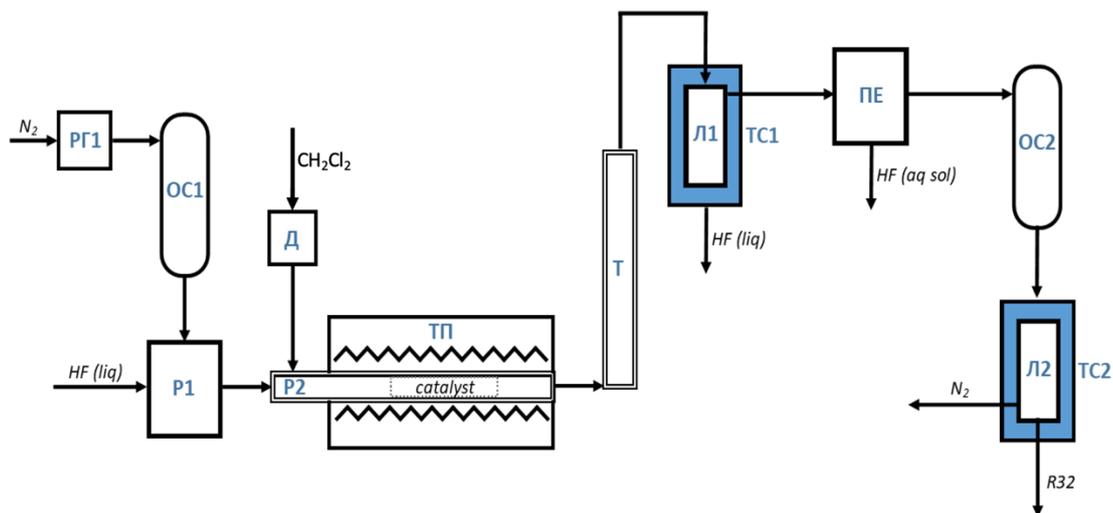


Рисунок 3.1 – Предлагаемая схема лабораторной установки по получению хладагента R-32 из дихлорметана

3.1. Подготовка катализатора

В результате изучения ряда разработок в области катализа процесса получения хладагента R-32 приоритетным был выбран катализатор на основе пентахлорида сурьмы. Для увеличения рабочей поверхности катализатора и повышения его активности, активная составляющая наносилась методом пропитки на пористую подложку – активированный уголь БАУ-А с сильно развитой общей пористостью, широким диапазоном пор и значительной величиной удельной поглощающей поверхности (700-800 м² в 1 грамме угля).

В рамках подготовки катализатора к работе, активированный уголь БАУ-А был перенесен в сухой бокс с контролируемой атмосферой, состоящей из тока аргона. В сухом боксе в стеклянный стакан вносили активированный уголь (200 г), к которому при перемешивании добавляли небольшими порциями (по 5 мл) пентахлорид сурьмы SbCl₅ общим объемом 30 мл и в процессе наблюдали разогрев активированного угля.

После нанесения катализатора на активированный уголь наблюдали достаточную сыпучесть и отсутствие капель пентахлорида сурьмы $SbCl_5$ на поверхности активированного угля.

Далее полученный катализатор на носителе перенесли в стальной трубчатый реактор и в токе аргона законсервировали для дальнейшего подключения в технологический процесс.

3.2. Дозирование компонентов

К технологической линии был подключен баллон с азотом, который является газом-носителем, а также для создания инертной среды. Для того, чтобы исключить попадание влаги в газообразный фтористый водород, на линии азота была также установлена осушительная колонна, которая была предварительно заполнена гидроксидом натрия.

Дозирование азота осуществляли с помощью регулятора расхода на линии с азотом. Скорость подачи азота 50 мл/мин.

Дозирование фтористого водорода осуществлялось с помощью дозатора на входной линии HF (расход фтороводорода – 58 г/час), после чего он в токе азота попадал в реакционный сосуд, в котором осуществлялась его конденсация. Далее данный поток подключили к поточному реактору.

Подачу дихлорметана осуществляли через шприцевой дозатор, установленный перед реактором, со скоростью подачи 0,3 г/мин.

3.3. Реакторный блок

В рамках подготовки реактора к работе в нем в течение 40 минут создавалась инертная атмосфера путем продувки реактора азотом. Реактор выполнен из низкоуглеродистой нержавеющей стали AISI 304 (в Российской Федерации согласно ГОСТ её аналогом является сталь марки 08X18H10), которая устойчива к кислоте и выдерживает краткосрочное поднятие температуры до 900°C. Сталь AISI 304 (08X18H10) содержит 18-20% хрома и 8-10% никеля. Такое содержание хрома обеспечивает формирование на

поверхности стали пассивирующего слоя оксидов хрома, что придаёт стали устойчивость к воздействию агрессивных сред. Никель в таких концентрациях стабилизирует аустенитную структуру и, как следствие, придаёт этой марке стали немагнитные свойства.

Вокруг реактора размещена трубчатая печь, которая разогревалась до 100°C. В реакторе проходила основная реакция получения хладона R-32 из дихлорметана.

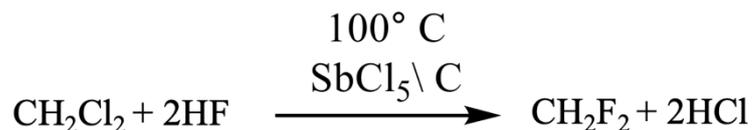


Схема 1.1 – Реакция получения хладона

Помимо основных продуктов реакции также образовывался хлорфторметан CH_2FCl . В результате состав выходной смеси включал в себя непрореагировавший дихлорметан, фтороводород, хлорид водорода и дифторметан.

3.4. Очистка

После выхода из реактора реакционная смесь в теплообменнике со спиралевидным змеевиком, который помещен в жидкостную баню из смеси толуола и жидкого азота, предварительно охлаждается до -5°C. Далее осуществляется конденсирование избытка фтороводорода вместе с хлорфторметаном в сосуде Л1, который охлаждается до -20°C при помощи жидкостной бани из смеси толуола и жидкого азота.

Поддержание заданных температур осуществляется с помощью термостата ТС-1.

Следующим технологическим узлом является поглотительная емкость из полипропилена, заполненная гидроксидом натрия. Ее функция заключается в поглощении следов фтороводорода.

Далее располагается стеклянная осушительная колонна, также заполненная гидроксидом натрия – осушения потока газов от следов воды.

Финальным технологическим узлом в схеме производства R-32 из дихлорметана является сосуд Л2, основной функцией которого, совместно с термостатом, является поддержание температуры конечного продукта перед затариванием в продуктовую емкость. Поддерживаемая температура задается на уровне -60°C жидкостной баней из смеси толуола и жидкого азота. Отвод сосуда Л2 был соединен с капилляром, помещенным в ампулу с дейтерированным хлороформом CDCl_3 для последующего анализа.

4. Результаты и их обсуждение

Цель данной работы состоит в оптимизации процесса получения хладона R-32 из дихлорметана, а именно в оценке возможности:

- проведения эксперимента и подтверждения описанного в настоящей работе метода получения хладона R-32;

- последующей реконфигурации технологической схемы получения хладона R-32 с применением концепции модульного химического производства.

Выбор технологической схемы в качестве объекта исследования обусловлен следующими причинами.

Во-первых, согласно литературным данным, хладон R-32 обладает наиболее низким потенциалом глобального потепления (675) по сравнению с большинством хладонов, широко используемых на данный момент. Хладон R-32 является представителем следующего поколения хладонов, которое введено в качестве замены хлорсодержащим хладагентам, таким, как R-12 с высоким озоноразрушающим потенциалом, запрещенным Монреальским протоколом. Преимуществом хладона R-32 над R-410A (азеотропная смесь из 50% дифторметана R-32 и 50% пентафторэтана R-125), также является более низкий потенциал глобального потепления – 675 против 1890, и его большая эффективность.

Во-вторых, очевидным преимуществом газофазного катализа над жидкофазным является отсутствие водного фтороводорода, обладающего высокой коррозионной активностью, а также отсутствие высоких температур реакции, требуемых в жидкофазном катализе, что влечет за собой высокое потребление энергии. Газофазный катализ позволяет применять в качестве катализатора пятихлористую сурьму $SbCl_5$ – катализатор, который позволяет значительно снизить рабочие температуры: с 350-400°C при жидкофазном катализе на хром-магниевого катализаторах до 100°C на пятихлористой сурьме в качестве катализатора.

В-третьих, за счет того, что реакция проходит в одну стадию процесс является энергетически более эффективным, чем системы с несколькими реакторами, включающими в себя последовательные реакции. Указанные системы требуют применения большего количества теплообменного оборудования и сложных систем очистки.

Трубчатый реактор идеального вытеснения, используемый в данном процессе, как и система очистки в целом, являются конструктивно простыми, что позволяет говорить о перспективности использования данных аппаратов в установке модульного типа – от различных конфигураций реакторной системы, которые позволяют производить группу хладонов, до изменения структуры системы очистки для дополнительной очистки до концентраций газов электронной чистоты.

Хладон R-32 был успешно получен на установке с предложенной выше схемой. Подлинность хладона была подтверждена с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Результаты ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{19}F представлены на рисунках 4.1 и 4.2 ниже.

По спектрам ЯМР была зафиксирована смесь CH_2Cl_2 и хладонов R32 и R31. В спектре ЯМР ^1H зафиксированы сигналы R31 (CH_2FCl), R32 (CH_2F_2) и CH_2Cl_2 в соотношении $\text{R31} (\text{CH}_2\text{FCl}) : \text{R32} (\text{CH}_2\text{F}_2) : \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5.14 : 1.12 : 1$.

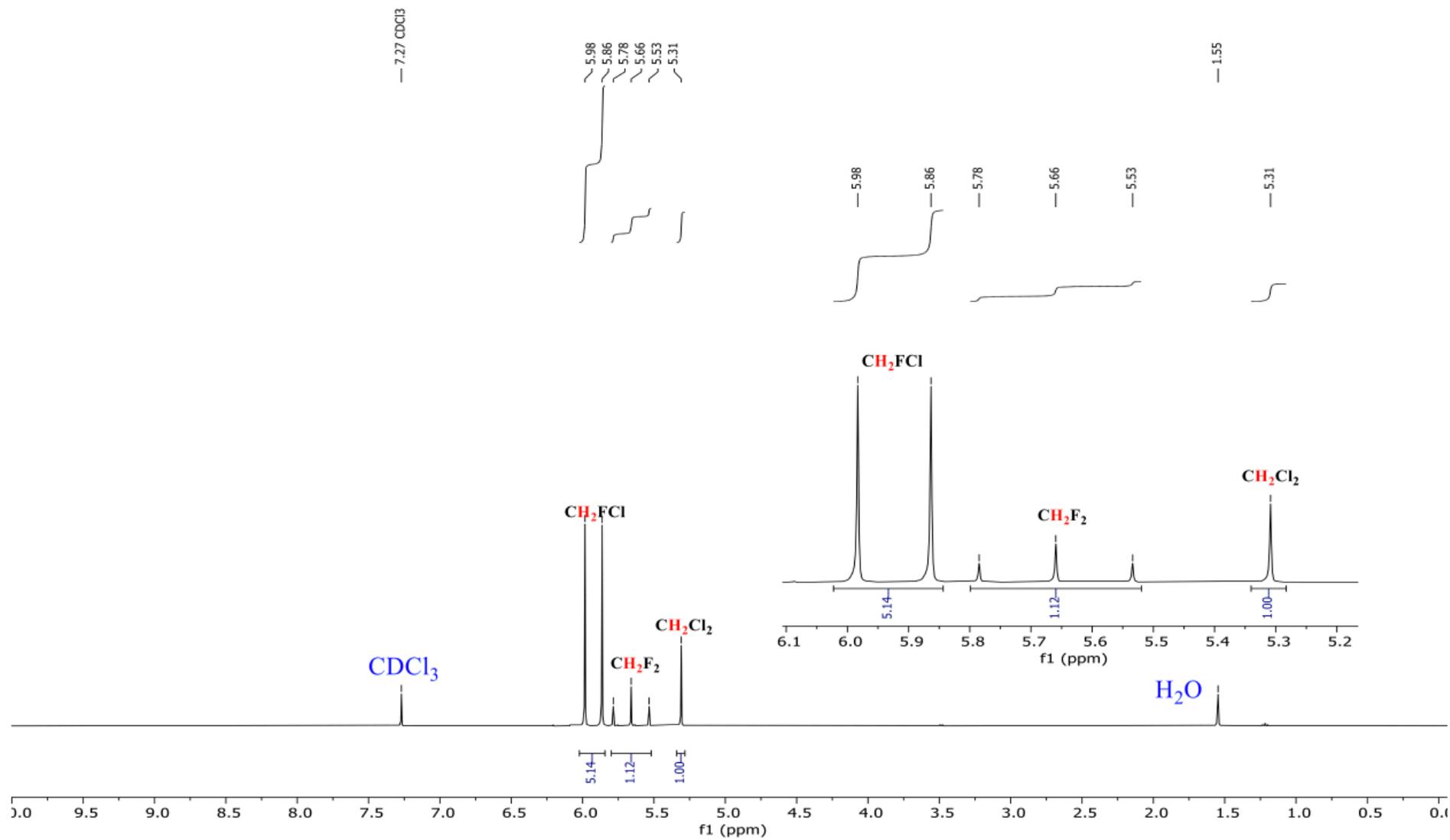


Рисунок 4.1 – ЯМР ^1H смеси $\text{CH}_2\text{FCl} + \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

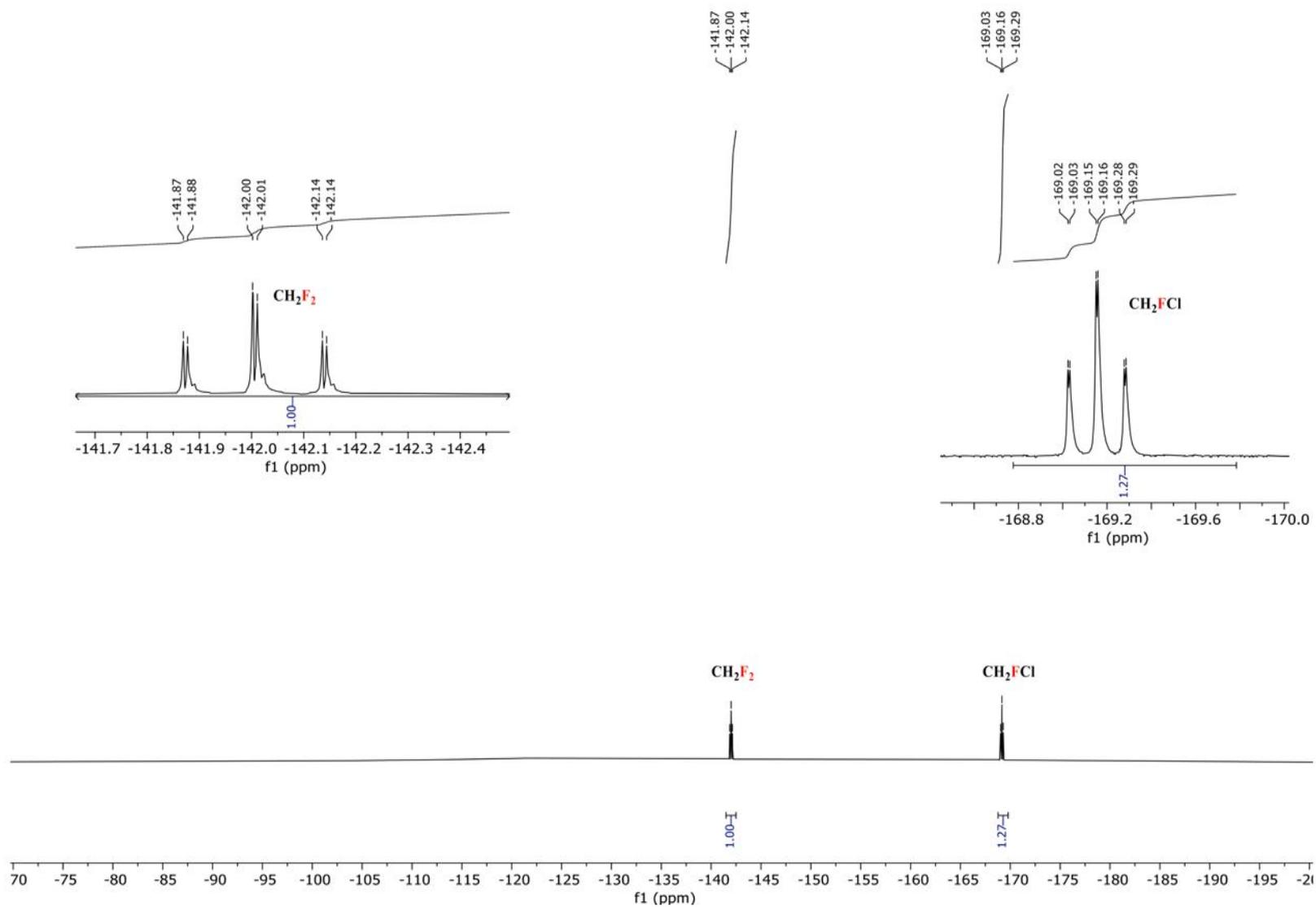


Рисунок 4.2 – ЯМР ^{19}F смеси $\text{CH}_2\text{FCI} + \text{CH}_2\text{F}_2$

По спектрам ЯМР была зафиксирована смесь CH_2Cl_2 и фреонов R32 и R31. В спектре ЯМР ^1H (рисунок 4.1) зафиксированы сигналы R31 (CH_2FCl), R32 (CH_2F_2) и CH_2Cl_2 в соотношении R31 (CH_2FCl) : R32 (CH_2F_2) : CH_2Cl_2 = 5.14 : 1.12 : 1. Соотношение сигналов в спектре ЯМР ^{19}F R31 : R32 = 1.27 : 1 (рисунок 4.2).

Дифторметан, CH_2F_2 , R32 $T_{\text{кип}}$ (справочн.) = -52°C . Спектр ЯМР ^1H , (δH , м. д., J, Гц): 5.66 т (2H, J = 50.2 Гц, (CH_2F_2)). Спектр ЯМР ^{19}F , (δF , м. д.): -142.0 (CH_2F_2).

Фторхлорметан, CH_2FCl . $T_{\text{кип}}$ (справочн.) = -9°C . Спектр ЯМР ^1H , (δH , м. д., J, Гц): 5.92 д (2H, J = 47.9 Гц, (CH_2FCl)). Спектр ЯМР ^{19}F , (δF , м. д.): -169.1 (CH_2FCl).

Изменение скорости подачи CH_2Cl_2 до 0.2 гр/мин и 0.1 гр/мин принципиально не повлияла на соотношение R32 и R31 (Приложение Б). При 0.2 гр/мин соотношение R31 (CH_2FCl) : R32 (CH_2F_2) : CH_2Cl_2 = 1.4 : 0.24 : 1. А при 0.1 гр/мин соотношение R31 (CH_2FCl) : R32 (CH_2F_2) : CH_2Cl_2 = 2.26 : 0.45 : 1.

В приложениях В и Г приведены справочные значения по данным ЯМР для R31 (CH_2FCl) : R32 (CH_2F_2).

4.1. Обоснование разделения схемы на модули

В соответствии с концепцией модульного химического производства, отдельная единица оборудования может быть определена как модульная, если она обладает одной из следующих характеристик:

- обеспечивает последовательное или параллельное добавление основных элементов, например, канального реактора, подготовленного для увеличения длины каналов, позволяющая повторно использовать оборудование;

- обеспечивает возможность конфигурирования элементов для адаптации к различным условиям эксплуатации, например, модульные

системы управления технологическими процессами, обеспечивающие переменную интеграцию модулей в основную систему;

- серия оборудования, обеспечивающая одинаковую функциональность в различных режимах и масштабах, например, серия насосов, обеспечивающих различные диапазоны объемного расхода при использовании одного и того же принципа работы.

Опираясь на указанные принципы разделения технологической схемы на отдельные модули, предложено разделение схемы получения хладона R-32 из дихлорметана на четыре модуля:

- модуль подготовки катализатора;
- модуль дозирования;
- модуль технологического процесса;
- модуль очистки.

4.2. Модуль дозирования

Модуль дозирования представляет собой систему дозирования компонентов для их последующей подачи в модуль технологического процесса.

Дозирование компонентов в установке модульного типа может выполняться как из баллонов, емкостей, так и из магистральных линий подачи веществ.

Данный модуль, помимо подачи компонентов, также может быть оснащен узлом дополнительной подготовки веществ, который может включать в себя систему осушения для того, чтобы избавиться от следов влаги, создать инертную среду. Также система может быть дополнительно оснащена линией подачи инертного газа для продувки системы, либо выступать в роли транспортера основного вещества (например, безводный фтороводород в потоке азота). В зависимости от задач производства и его объемов, данными газами могут быть аргон (в лабораторных условиях, высокая цена), либо азот (в условиях непосредственно модульного производства в контейнерном

исполнении за счет низкой цены и возможности подключения к магистральным линиям производственной площадки).

Для процесса получения хладона R-32 из дихлорметана со фтороводородом требуется специальное исполнение запорной арматуры – латунное исполнение по причине высокой коррозионной активности и агрессивности среды. Контрольно-измерительные приборы также должны иметь специальное подключение.

Поскольку задачи и объемы производства могут сильно различаться, установка модульного типа может быть как непрерывного действия, так и периодического, что является важным фактором при конфигурировании узлов в модуле дозирования. Производство можно строить как непрерывным, так и периодического типа (на этом также основывается система дозирования) – в зависимости от требуемых объемов и мощностей.

Модульная система позволяет оперативно заменять дозаторы и расходомеры, что дает возможность подстраивать систему под требуемые параметры каждого процесса индивидуально (рисунок 4.3).

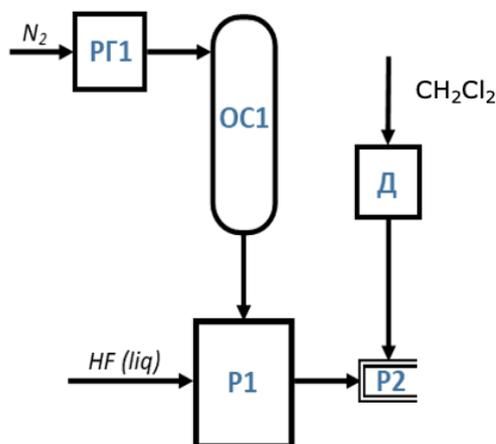


Рисунок 4.3 – Модуль дозирования

4.3. Модуль технологического процесса

При проведении эксперимента на лабораторной установке по получению дифторметана из дихлорметана на выходе из реактора получалась реакционная смесь, в составе которой были CH_2F_2 , CH_2FCl , CH_2Cl_2 , HF и HCl.

Ввиду того, что CH_2FCl (R-31) является хлорсодержащим хладагентом, он запрещен к использованию из-за высокого озоноразрушающего потенциала. Поэтому его наличие в реакционной смеси в большом объеме нежелательно.

Модульная концепция позволяет реализовать реакторный блок в виде трех трубчатых реакторов, установленных последовательно друг за другом.

Для достижения условно полной (близкой к 100%) конверсии дихлорметана в предлагаемой реакции в модульном исполнении данной установки возможно увеличение количества трубчатых реакторов, устанавливаемых последовательно, до трех (рисунок 4.4). Модульное исполнение позволяет реконструировать реакторный блок в данном ключе.



Рисунок 4.4 – Модуль технологического процесса

4.4. Модуль очистки

Одним из важных факторов в концепции модульного производства является унификация типоразмеров технологического оборудования, а также конфигурация оборудования внутри технологического узла. Следствием унификации является возможность компоновать оборудование таким образом, чтобы иметь возможность уменьшить отрицательное воздействие веществ на оборудование во время технологического процесса и, главное, достичь высокой степени чистоты продукты (рисунок 4.5).

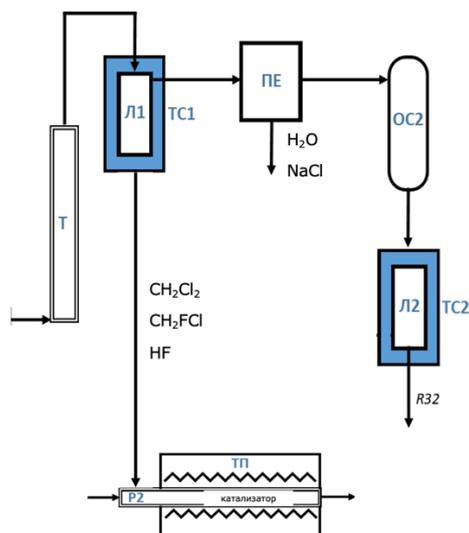


Рисунок 4.5 – Модуль очистки

Основным этапом разделения является отделение HF, CH₂Cl₂, CH₂FCl от реакционной смеси. Это достигается с помощью криогеники посредством охлаждения смеси до -20°C, выходящей из реактора, содержащей HF, CH₂Cl₂, CH₂FCl и CH₂F₂, HCl (рисунок 4.6).

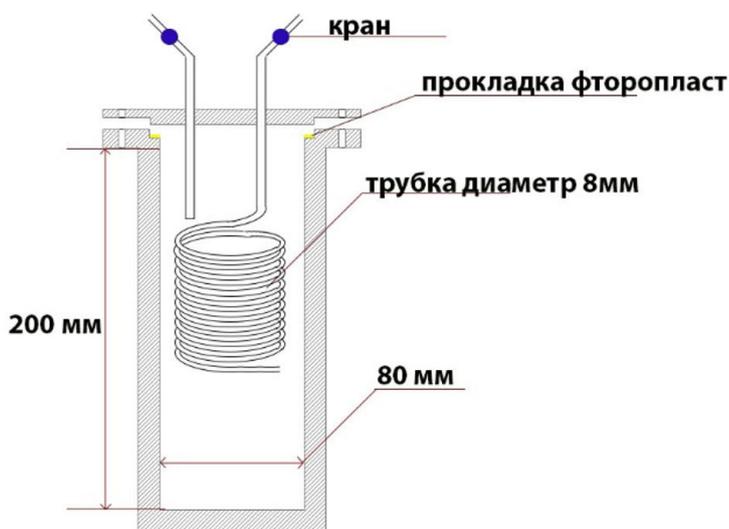


Рисунок 4.6 – Ловушка 1 в модуле очистки

Смесь разделяется на непрореагировавшие полностью компоненты (HF, CH₂Cl₂, CH₂FCl) и CH₂F₂, HCl, следы HF. Смесь непрореагировавших компонентов направляется в рецикл – в первый реактор.

Далее для разделения смеси CH_2F_2 , HCl , следы HF используется нейтрализационная колонна (наполнитель – NaOH), где происходит отделение HCl . После этого происходит дополнительная очистка основного продукта – хладона R-32.

Для того, чтобы избавиться от следов всех веществ, кроме основного продукта предлагается система очистки, включающая в себя несколько этапов: очистка активированным углем БАУ-А от H_2O , HF , HCl , последующая очистка от HF и H_2O с помощью фторида натрия NaF . Следующим этапом очистки является исключение следов воды с помощью цеолита (рисунок 4.7).

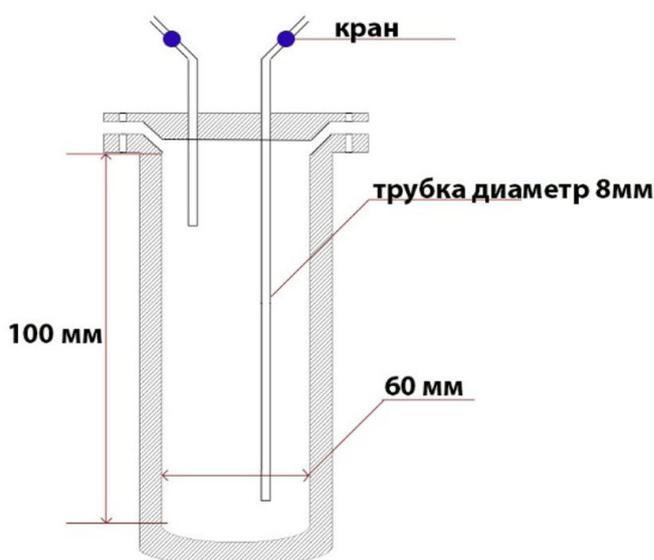


Рисунок 4.7 – Ловушка 2 в модуле очистки

4.5. Модуль подготовки катализатора

Получение хладона R-32 из дихлорметана по выбранной схеме говорит о наличии ряда дополнительных возможностей, связанных с катализом. В рамках производственной установки модульного типа открывается возможность для замены катализатора непосредственно в модуле подготовки катализатора. В данном модуле возможно разместить индивидуальные секции подготовки и получения различных катализаторов. Это обеспечивается подключением производства модульного типа к магистральным линиям от существующих промышленных площадок (сжатый воздух, азот, пар,

электричество). В зависимости от объемов и задач производства катализаторами могут являться $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_3 , AlF_3 , а также хром-магниевые катализаторы.

4.6. Возможности модернизации установки модульного типа

Одним из направлений модернизации установки модульного типа является проектирование модуля, обеспечивающего доведение конечного продукта до стандарта чистых и особо чистых газов.

Указанный модуль может быть использован для производства продукции для микроэлектронной промышленности, производстве оптических волокон, датчиков и составных полупроводников, таких как солнечные батареи, нанесении поверхностных покрытий на материалы и стекла.

С уменьшением размеров и увеличением плотности размещения устройств процесс травления сталкивается с новыми проблемами, связанными с критическими размерами. Для преодоления проблем интеграции и проектирования и обеспечения возможности производства новых передовых узлов необходимы новые молекулы травления.

Для травления осажденных пленок и очистки камер используются различные газы с разным содержанием фтора. Индивидуальное содержание фтора обеспечивает селективность травления при различной скорости травления. Они используются для травления нитрида кремния и оксида кремния.

При реактивном ионном травлении, дифторметан с соотношением фтора и углерода 2:1 является уникальным источником фторкарбеновых радикалов с атомами водорода. Оптимизированные процессы травления с использованием R-32 используются для травления углубленных элементов на полупроводниковых подложках, где эти процессы обеспечивают углубленные элементы с существенно вертикальным профилем, низким изгибом, низким скручиванием и высококруглыми элементами. В большинстве случаев такие

элементы могут быть получены с высокой степенью селективности и относительно высокой скоростью травления. Рецепты травления с использованием R-32 применимы для слоев оксида кремния, нитрида кремния, карбида кремния и других полупроводниковых материалов.

На рисунке 4.8 приведена перспективная схема очистки газов.

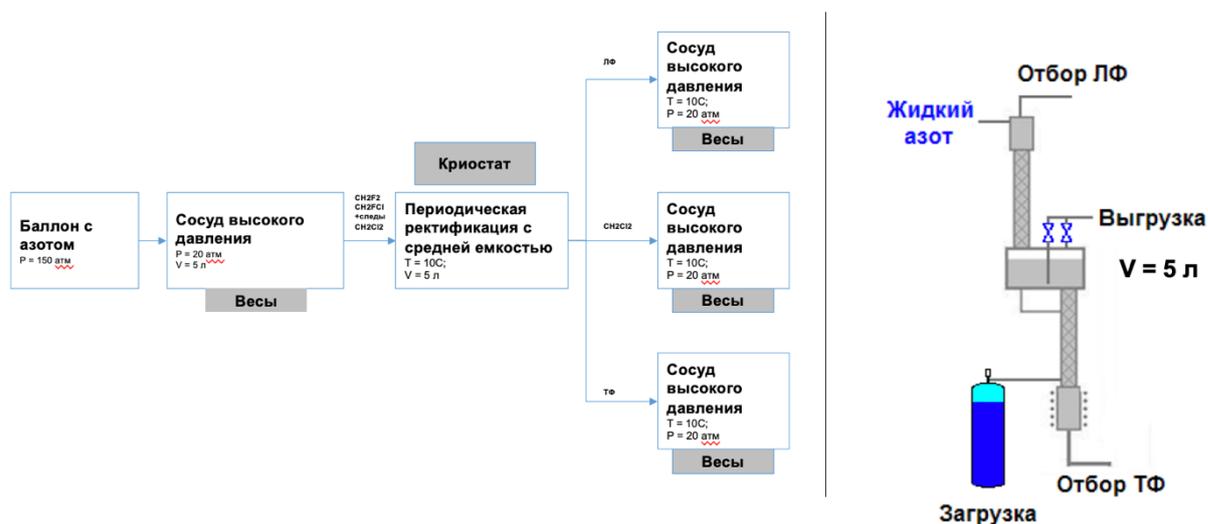


Рисунок 4.8 – Возможная схема дополнительно устанавливаемого модуля, обеспечивающего очистку газов до электронной чистоты

4.7. Предлагаемая компоновка модулей в контейнерную систему

Компоновка модулей в контейнеры реализуется на основе выбранной модели реализации модульного химического производства.

Модель «Кластер контейнеров» применяется в случае, если одна технологическая установка требует интеграции нескольких контейнеров, а также если некоторые исходные компоненты не могут храниться в одном контейнере, что обуславливается классами опасности веществ. Например, контейнер с основными модулями (подготовка катализаторы, дозирование, технологический процесс, очистка), контейнер с теплообменным оборудованием и т.д.;

Модель «Интегрированный контейнер», в которой все основные модули располагаются в одном контейнере, а остальные технологические задачи могут решаться посредством внешнего оборудования, установленного

на производственной площадке в необходимой близости к контейнеру. Например, хранение веществ (если исходные вещества являются сыпучими или газообразными).

На территории предприятия должен также располагаться фонд резервных аппаратов и деталей для оперативной замены вышедших из строя узлов, а также фонд дополнительных модулей, которые позволяют в короткие сроки провести реконфигурацию оборудования для переориентации на производство продукции в рамках группы соединений (например, хладонов), которая заранее предусмотрена конфигурацией модулей и технологических узлов непосредственно для данного контейнера.

4.8. Результаты

В рамках настоящего исследования удалось достичь следующих приведенных ниже результатов.

Замена жидкофазного фторирования на газофазное позволяет избежать коррозии оборудования, увеличить производительность реактора. Газофазные гетерогенно-каталитические процессы фторирования фторидом водорода обладают существенными преимуществами по сравнению с жидкофазными, такими как незначительный расход катализатора на единицу количества продукта, легкость его отделения от реакционной смеси, меньшее количество отходов и т.д., что способствует их широкому промышленному применению.

Предложенный тип катализатора позволил изменить как модули установки, так и снизить температуру реакции, и снизить уровень закоксовываемости катализатора.

Путем разделения схемы на модули было выяснено, что схема позволяет осуществлять процесс в одном реакторе.

Снижено потребление энергии за счет заполнения очистной башни твердым поглотителем, и уменьшением количества сточных вод, требующихся для промывки технологической схемы.

5. Социальная ответственность

В данной дипломной работе исследуется модульная организация технологической схемы производства хладагента R-32 из дихлорметана. Обеспечение безопасности условий работы на модульном химическом производстве обеспечивается за счет реализации проектирования полного жизненного цикла на четырех уровнях – подключение к инфраструктуре, контейнер с модулями технологического оборудования, корпусные узлы технологического оборудования. Проектирование предусматривает моделирование безопасности и надежности эксплуатации модульного химического производства.

Безопасность производства обеспечивается за счет применения распределенной модульной системы управления технологическими процессами, основанная на платформенном и аппаратно-независимом дистанционном доступе к изменению параметров работы технологического оборудования. Полностью автоматизированный и автономный режим работы модульного химического производства исключает человека из потенциально опасных ситуаций, размещая персонал в удаленном центре управления.

Область применения данного исследования – средне- и малотоннажные химические производства.

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при проектировании и эксплуатации модульных производств.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Законодательство Российской Федерации об охране труда основывается на Конституции Российской Федерации и состоит из федеральных законов и иных нормативных правовых актов субъектов Российской Федерации. Среди них можно выделить федеральный закон «Об обязательном социальном страховании от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний» от 24.07.1998 N 125-ФЗ. Для реализации этого закона принято Постановление Правительства Российской Федерации от 09.09.1999 № 1035 «О государственном надзоре и контроле за соблюдением законодательства Российской Федерации о труде и охране труда» и другие нормативно-правовые акты.

Важнейшим нормативным документом в области промышленной безопасности в Российской Федерации, является принятый в 1997 году Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Глава 10 Трудового кодекса Российской Федерации посвящена вопросам охраны труда в промышленности. В статье 139 определяется ответственность руководства за обеспечение безопасных условий труда путем внедрения современных мер по предотвращению несчастных случаев, обеспечивающих надлежащий контроль за опасностью и предупреждение несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний [25].

Межотраслевые правила по охране труда охватывают все отрасли промышленности и состоят из правовых требований, распространяющихся на все предприятия независимо от видов их хозяйственной деятельности.

Технический регламент о безопасности химической продукции был принят Постановлением Правительства Российской Федерации №1019 от 7 октября 2016 года и опубликован 12 октября 2016 года. Указанный регламент вводит новые требования к химической продукции, обращающейся на территории Российской Федерации.

Производственная безопасность на химических предприятиях обеспечивается по двум направлениям. Первое направление – обеспечение защиты персонала от химических веществ, включая следующие меры:

- необходимость обеспечения соблюдения отраслевых правил по охране труда, включая ношение специализированной кислотостойкой одежды, защищающей от ожогов и производственных травм;

- соблюдение правил пользования средств индивидуальной защиты (костюм, перчатки, головной убор, закрытая обувь, кислотостойкие нарукавники, перчатки, очки, специализированные противогазы, респиратор — при работе с кислотами/щелочами), обеспечивающих защиту от выбросов токсичных веществ в воздух в помещении и на открытых промышленных площадках;

- обеспечение корректности применения типовых отраслевых норм выдачи средств индивидуальной защиты в соответствии с профессиями и квалификациями персонала химического производства;

- обеспечение предоставления персоналу средств индивидуальной защиты высокого качества с соблюдением периода использования, при котором сохраняются защитные свойства изделий;

- поддержка высокого уровня культуры промышленной безопасности.

Второе направление – исследование проб воздуха для различных нужд, в том числе, в рамках специальной оценки условий труда. Направление предусматривает проведение исследований (испытаний) и измерений на рабочих местах с целью установления класса условий труда. В состав оценки входит химический анализ воздуха рабочей зоны, воды, почвы с помощью газоанализаторов и других мобильных систем, а также в рабочей зоне с помощью эмиссионного спектрометра на содержание 56 химических элементов, включая опасные металлы первого (ртуть, бериллий и т.д.) и второго (свинец, молибден и т.д.) классов опасности.

5.2. Производственная безопасность

5.2.1 Анализ выявленных вредных факторов

Опасные и вредные производственные факторы производственной среды по природе их воздействия на организм работающего человека подразделяют на факторы, воздействие которых носит [25]:

- физическую природу;
- химическую природу;
- биологическую природу.

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных и вредоносных производственных факторов. Выявленные факторы перечислены в таблице 5.1.

Малотоннажное химическое производство может создавать ряд опасных и вредных факторов, которые могут воздействовать на персонал и окружающую среду [26]. В процессе производства химических веществ в атмосферу выбрасываются такие загрязняющие вещества, как оксиды азота, оксиды серы и летучие органические соединения [27]. В результате химического производства могут образовываться опасные отходы, например отработанные растворители, которые при неправильной утилизации могут оказывать долгосрочное воздействие на окружающую среду [27]. Химические вещества, используемые в малотоннажном производстве, могут обладать острой или хронической токсичностью, наносить вред нецелевым растениям и животным, включая человека [28]. Чрезмерное использование таких материалов, как пластмассы, удобрения и другие синтетические химические вещества, приводит к разрушительным последствиям для природных экосистем и здоровья человека [29].

Хладон токсичен при вдыхании в высоких концентрациях или в течение длительного времени [30]. Длительное и интенсивное воздействие хладона может оказать гораздо более пагубное влияние на здоровье человека [31]. Случайное отравление хладоном встречается редко, но может произойти, если человек непосредственно работает с химическими веществами для охлаждения. Чаще всего отравление происходит у людей, использующих это вещество в качестве рекреационного наркотика.

Таблица 5.1 – Требования к безопасности обращения с фтористым водородом при производстве и транспортировке

№	Опасные и вредоносные факторы	Требования к безопасности (ГОСТ 14022-88) [32]	Объект требований	Нормативные документы
1	Вдыхание газообразного фтористого водорода (раздражение глаз, носа и дыхательных путей).	Использование персоналом специальной одежды и резиновые сапоги, прорезиненные фартуки или пластиковые фартуки и нарукавники, резиновые перчатки, защитные щитки, противогазы с коробкой марки БКФ	Обработка оборудования и тары	ГОСТ 12.4.036 ГОСТ 5375 ГОСТ 12.4.029 ГОСТ 20010 ГОСТ 12.4.023 ГОСТ 12.4.121
2	Вдыхание газообразного фтористого водорода (раздражение глаз, носа и дыхательных путей).	Обеспечение помещений приточно-вытяжной вентиляцией и местной вентиляцией, соответствующей требованиям, обеспечивающей состояние воздушной среды при работе с фтористым водородом	Производственные помещения	ГОСТ 12.4.021 ГОСТ 12.1.005
3	Вдыхание газообразного фтористого водорода	Определение содержания фтористого водорода в воздухе	Производственные помещения	Методика Минздрава Российской

	(раздражение глаз, носа и дыхательных путей).	рабочей зоны		Федерации (сборник методических указаний. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006)
4	Поражение основных внутренних органов при попадании внутрь	Обеспечение периодического санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны	Производственные помещения	ГОСТ 12.1.005
5	Ядовитый, вызывающий раздражение и коррозию химикат.	Герметизация технологического оборудования и транспортной тары, устройством вентиляционных отсосов в местах возможных выделений продукта с их нейтрализацией, утилизацией отходов, установлением допустимых вредных выбросов для	Охрана окружающей среды при производстве безводного фтористого водорода	ГОСТ 17.2.3.02

		каждого источника загрязнения согласно требованиям, обработкой загрязненных сточных вод на специальных очистных сооружениях		
6	Ядовитый, вызывающий раздражение и коррозию химикат.	Отходы производства безводного фтористого водорода (фторгипс) нейтрализуют известняковой мукой или другими материалами, содержащими окись кальция, или известковым молоком	Нейтрализация отходов фтористого водорода	
7	Ожоги от попадания на кожу высококонцентрированных фтористоводородных продуктов	Эксплуатация и обслуживание установок очистки газа	Обслуживание оборудования	Правила по контролю за работой газоочистных и пылеулавливающих установок

5.2.2. Контакт с токсичными химическими веществами

Контакт с токсичными веществами относится к факторам, порождаемым химическими свойствами находящихся в рабочей зоне веществ. Задачей защиты является исключение или снижение до допустимых пределов попадания в организм человека вредных веществ, контакта с вредными или опасными объектами. Вредные вещества могут попадать в организм человека с вдыхаемым воздухом, питьевой водой, пищей, проникать через кожу.

В рабочей зоне необходимо обеспечить такие уровни негативных факторов, которые не вызывают ухудшения состояния здоровья человека, заболеваний. Для исключения необратимых изменений в организме человека необходимо ограничить воздействие негативных химических факторов предельно допустимыми концентрациями (далее – ПДК).

Рабочее место снабжено приточно-вытяжной вентиляцией и вытяжным шкафом для защиты органов дыхания и слизистой оболочки глаз. Кроме того, используются средства индивидуальной защиты (далее – СИЗ): перчатки и халаты, для предотвращения попадания вредных веществ на кожу.

Для обеспечения безопасности труда при контакте с токсичными и раздражающими веществами должны осуществляться следующие мероприятия:

- включение в стандарты или технические условия на сырье, продукты и материалы токсикологических характеристик вредных веществ;
- включение данных токсикологических характеристик вредных веществ в технологические регламенты;
- применение средств индивидуальной защиты рабочих;
- специальная подготовка и инструктаж обслуживающего персонала;
- проведение предварительных и периодических медицинских осмотров лиц, имеющих контакт с вредными веществами;
- применение специальных систем по улавливанию и утилизации газов, рекуперацию вредных веществ и очистку от них технологических выбросов, нейтрализацию отходов производства, промывных и сточных вод.

К токсичным веществам, с которыми осуществляется работа в рамках производства хладона R-32 относится фтористый водород (HF) – ядовитый, вызывающий раздражение и коррозию химикат, используемый в различных промышленных процессах. Опасность использования фтористого водорода в производстве характеризуется следующими приведенными ниже процессами.

Вдыхание газообразного фтористого водорода, даже в небольших количествах, может вызвать раздражение глаз, носа и дыхательных путей. Вдыхание в высоких концентрациях или при контакте с кожей может привести к смерти от нерегулярного сердцебиения или от скопления жидкости в легких [33][34][35][36], в том числе возможно повреждение легочной ткани, скопление жидкости в легких (отек легких) [33].

Попадание фтористого водорода на кожу может вызвать сильные ожоги, которые развиваются через несколько часов и приводят к образованию язв на коже. Небольшие брызги высококонцентрированных фтористоводородных продуктов, попавшие на кожу, могут привести к летальному исходу. При этом контакт кожи с фтористым водородом может не вызывать немедленной боли или видимых повреждений кожи [33][35]. Ожоги от фтористого водорода особенно опасны и требуют немедленной специальной помощи обученного медицинского персонала.

Проглатывание небольшого количества высококонцентрированного фтористого водорода приводит к поражению основных внутренних органов и может привести к летальному исходу [33].

Безводный фтористый водород применяют для получения фторсодержащих реактивов и особо чистых веществ, некоторых органических продуктов, а также для получения хладонов в органическом и неорганическом синтезе и для других целей. По физико-химическим показателям безводный фтористый водород должен соответствовать нормам, указанным в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Физико-химические показатели безводного фтористого водорода

№	Наименование показателя	Норма для марки	
		А ОКП 21 1442 0120	Б ОКП 21 1442 0130
1	Массовая доля фтористого водорода, %, не менее	99,95	99,90
2	Массовая доля воды, %, не более	0,03	0,06
3	Массовая доля восстановителей в пересчете на сернистый газ, %, не более	0,007	0,015
4	Массовая доля серной кислоты, %, не более	0,005	0,020
5	Массовая доля кремнефтористоводородной кислоты, %, не более	0,010	0,020

Безводный фтористый водород пожаровзрывобезопасен, относится к группе негорючих веществ по ГОСТ 12.1.044*, токсичен, обладает остронаправленным действием, гигроскопичен, на воздухе сильно дымит, обладает способностью к кумуляции. Предельно допустимая концентрация паров фтористого водорода в воздухе рабочей зоны - 0,5/0,1 мг/м (максимальная/среднесменная) в пересчете на фтор. Класс опасности - 2 (вещества высокоопасные) по ГОСТ 12.1.007.

Пары фтористого водорода вызывают сильное раздражение верхних дыхательных путей. При попадании на кожу вызывает болезненные, долго не заживающие ожоги.

При работе с безводным фтористым водородом, а также при промывке и обработке оборудования и тары из-под него работающие должны применять специальную одежду по ГОСТ 12.4.036, резиновые сапоги по ГОСТ 5375, прорезиненные фартуки по ГОСТ 12.4.029 или пластиковые фартуки и нарукавники, резиновые перчатки по ГОСТ 20010*, защитные щитки по ГОСТ 12.4.023, противогазы с коробкой марки БКФ по ГОСТ 12.4.121.

Помещения, в которых проводят работы с безводным фтористым водородом, должны быть снабжены приточно-вытяжной вентиляцией и местной вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021, обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с ГОСТ 12.1.005*.

Периодичность санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны устанавливается органами санитарно-эпидемиологической службы. Контроль воздуха - по ГОСТ 12.1.005.

Риски, связанные с использованием хладонов, могут включать токсичность, воспламеняемость, удушье и физические опасности [37]. Хладон очень токсичен при вдыхании в высоких концентрациях или в течение длительного времени. Вдыхание фторированных углеводородов, например, в результате утечки из кондиционеров, может вызвать серьезные проблемы со здоровьем [30][38].

Хладон раздражает кожу и дыхательную систему. Контакт с кожей может вызвать дерматит или кожную сыпь. Попадание хладона в верхние дыхательные пути (особенно в высоких концентрациях) может вызвать нарушение сердечного ритма (сердечную аритмию), удушье, головокружение, потерю концентрации и координации [39].

Техникам на химическом производстве необходимо соблюдать соответствующие меры безопасности при транспортировке, хранении и обращении с воспламеняющимся газом [40]. Попадание хладона в верхние дыхательные пути (особенно в высоких концентрациях) может вызвать нарушение сердечного ритма (кардиоаритмию), удушье, головокружение,

потерю концентрации и координации [38][39]. При возникновении подобных состояний персоналу химического производства следует обратиться к врачу для получения соответствующей медицинской помощи [39].

5.2.3. Контакт с чрезмерно нагретыми или охлаждёнными поверхностями

Источниками термических ожогов могут служить поверхности электронагревательных установок, нагретая стеклянная или металлическая посуда, а также реакционные сосуды с жидким азотом.

Для предотвращения травм рабочего персонала при работе с нагретыми или охлаждёнными поверхностями при невозможности использования теплоизоляции, согласно СП 61.13330.2012., должны применяться средства индивидуальной защиты. Также при размещении электронагревательных установок и реакционных сосудов с жидким азотом следует располагать их во второй рабочей зоне [41].

Для индикации нагретых поверхностей производителем электрических мешалок с нагревом данные изделия сопровождаются знаками жёлтого цвета на передней панели и возле нагревательного элемента. Индикация нагретой поверхности парового автоклава отмечается желтым знаком, размещенным на передней панели устройства под ручкой двери.

5.2.4. Короткое замыкание

Для защиты от электрического и термического действия электрической дуги на тело рабочего должна применяться специальная термо- и электроустойчивая одежда, обувь и средства защиты рук и головы с дополнительным заземлением.

Защиту при нормальных условиях (от прямого прикосновения) обеспечивают посредством основной защиты, а защиту при условиях единичного повреждения (при косвенном прикосновении) обеспечивают посредством защиты при повреждении [42].

Для защиты от прямого воздействия электрического тока необходимо применять следующие технические способы и средства (основная защита):

- основная изоляция;
- защитные оболочки;
- автоматическое отключение питания;

Защита при повреждении должна состоять из одного или нескольких способов, указанных выше, а также применяемых к ним:

- электрозащитных средств и других СИЗ;
- проведение первичного инструктажа при трудоустройстве и периодического согласно требованиям по охране труда.

5.2.5. Статическое электричество

Для защиты оборудования и рабочего от действия разрядов статического электричества должна применяться место работы оборудуется дополнительным металлическим заземлённым контуром, используемым для рассеяния накопленной разности потенциалов в почву.

Для защиты от прямого воздействия электрического тока необходимо применять следующие технические способы и средства (основная защита):

- защитные барьеры;
- выравнивание потенциалов.

Защита при повреждении должна состоять из одного или нескольких способов, указанных выше, а также применяемых к ним:

- автоматического отключения питания;
- электрозащитных средств и других СИЗ.

Применение увлажнителей воздуха в рабочей зоне не рекомендуется из-за необходимости поддерживать фиксированную влажность воздуха в клеточных инкубаторах и ламинарных шкафах. Избыточная влажность может привести к росту бактерий и плесневых грибов, и последующей контаминации клеточных культур. Рекомендована периодическая влажная уборка открытых поверхностей от пыли.

5.2.6. Действие электрического тока

Проводящие части, находящиеся под опасным рабочим, наведённым, остаточным напряжением, не должны быть доступными, а доступные проводящие части не должны находиться под опасным напряжением при нормальных условиях (при отсутствии повреждения), а также в случае единичного повреждения.

Защиту обеспечивают одновременным применением основной защиты и защиты при повреждении, указанных в разделах 5.2.4. и 5.2.5.

К работе допускаются только сотрудники, прошедшие инструктаж.

5.2.7. Вещества, вызывающие поражение (некроз/омертвление или раздражение) кожи

При работе с веществами, вызывающими раздражение или омертвление кожных покровов, необходимо использовать средства индивидуальной защиты. Для защиты кожи рабочих используются спецодежда, специальная обувь, перчатки, рукавицы и фартуки. Также применяют барьерные пасты и мази, специальные моющие очищающие средства.

5.2.8. Контакт с канцерогенными химическими веществами

В рабочей зоне не используются канцерогенные химические вещества. Однако в случае необходимости работы с такими веществами для защиты от раздражающих и летучих канцерогенных веществ в рабочей зоне предусмотрены следующие меры предосторожности: работа в вытяжном шкафу, регулярный контроль и ремонт оборудования, СИЗ и СКЗ. Все работники обязаны работать в рабочей зоне в специальной одежде [42].

5.2.9. Предотвращение возникновения состояния монотонии

С целью предотвращения монотонии во время выполнения исследовательской работы рекомендуется каждые 45-50 минут делать перерывы по 10-15 минут с умеренной физической нагрузкой [43]. Также следует чередовать работу в положениях сидя и стоя при смене часового интервала. Для обеспечения удобства наблюдения за диффузными кромками хроматографических колонн и уровнем заполнения стеклянных флаконов

рекомендуется укрепить за ними белый фон с пометками, что позволит эффективнее наблюдать за процессом.

5.2.10. Нервно-психологические перегрузки

Напряженность трудового процесса оценивают в соответствии с настоящим Р 2.2.2006-05.2.2. Руководством по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса [44].

Классом 3.2 оценивается работа, связанная с восприятием сигналов с последующей комплексной оценкой всей производственной деятельности. В этом случае, когда трудовая деятельность требует восприятия сигналов с последующей комплексной оценкой всех производственных параметров (информации), соответственно такой труд по напряженности относится к классу 3.2 (руководители промышленных предприятий, водители транспортных средств, авиадиспетчеры, конструкторы, врачи, научные работники и т.д.).

Сотрудникам требуется соблюдать режим труда и отдыха, а также запрещается выполнять связанные с работой задачи во внерабочее время.

5.2.11. Повышенный уровень шума и ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука)

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи и оказывает вредное воздействие [45].

В рабочей зоне находится оборудование, являющееся источником шума, к нему относятся: ламинарный бокс и центрифуга. Эквивалентный уровень звука на данном рабочем месте составляет 48,8 дБ. Нормативное значение, согласно ГОСТ 12.1.003-2014 [45], для персонала в рабочей зоне, выполняющих умственную работу с часто получаемыми указаниями и акустическими сигналами, рекомендуемый уровень шума – 60 дБ, а предельно допустимый уровень – 82 дБ. Шум на рабочем месте не превышает предельно

допустимый уровень звука, что соответствует требованиям Приказа Минтруда России № 33н от 24 января 2014 г. [46].

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума и ультразвука.

Средства коллективной защиты:

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
- изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов, например, шамотного кирпича);
- применение средств, снижающих шум на пути их распространения.

Средства индивидуальной защиты:

- применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.2.12. Механические колебания твердых тел и их поверхностей, характеризующиеся повышенным уровнем локальной вибрации

Эквивалентный уровень локальной вибрации (инфразвука) на данном рабочем месте составляет 25,4 дБ. Нормативное значение, согласно СанПиН 1.2.3685-21 [43], производственных вибраций составляет (для частот 2-16 Гц) 85-100 дБ, максимальный текущий уровень инфразвука – не более 120 дБ.

Значение локальной вибрации на месте не превышает допустимые нормы, СИЗ (наушники) для работников выдаются только при непосредственной работе с вибрирующей техникой. СКЗ от вибрации системы вентиляции аналогичны предусмотренным пунктом 5.2.11.

Средства коллективной защиты:

- существенное ослабление вибрации в источнике образования;

- изоляция источников вибрации от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов, например, шамотного кирпича);

Средства индивидуальной защиты:

- применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.2.13. Аномальные микроклиматические параметры воздушной среды на местонахождении работающего: температура и относительная влажность воздуха, а также тепловое излучение окружающих поверхностей

Несоответствие оптимальным микроклиматическим условиям является вредным фактором. К микроклиматическим параметрам воздушной среды в рабочей зоне относятся температура и относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха относительно тела инженера. Регламентируются они СанПиН 1.2.3685-21 [43].

Рабочее место относится к категории Па. Допустимые значения параметров микроклимата в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Допустимые нормы микроклимата для категории работ Па

Температура воздуха, С°	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
15 – 28	20 – 80	< 0,5

Общая площадь отапливаемого помещения составляет 15 м², объем – 52,5 м³. На основании [43] нормы составляют 4,5 м² площади и 15 м³ объема помещения на одного человека. На экспериментальном участке находятся не более 2 человек, а рабочие операции выполняет только 1 человек, следовательно, количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

Рабочее место оснащено устройствами местной вытяжной и приточной вентиляции и возможностью естественного проветривания, что обеспечивает соблюдение гигиенических нормативов. Согласно нормам [62], объем воздуха необходимый на одного человека в помещении с естественным проветриванием должен быть не менее 30 м^3 . В нашем случае объем воздуха на одного работающего человека составляет $52,5 \text{ м}^3$, из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется.

Фактический уровень параметров микроклимата на рабочем месте соответствует требованиям Приказа Минтруда России № 33н от 24 января 2014 года с изменениями на 27 апреля 2020 года [46].

5.2.14. Недостаточный уровень освещённости рабочей зоны

В рабочей зоне используется комбинированное совмещенное освещение – т.е. сочетание естественного, искусственного и местного освещения. Согласно СанПиН 52.13330.2016 [47], освещенность производственного помещения для создания благоприятных условий труда должна быть не ниже 300 Лк и не выше 500 Лк с коэффициентом пульсации не более 10%.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

С помощью метода коэффициента светового потока с учетом светового потока, отраженного от потолка и стен, рассчитаем общее равномерное искусственное освещение горизонтальной рабочей поверхности для помещения с длиной $A = 5 \text{ м}$, шириной $B = 3 \text{ м}$, высотой $H = 3,5 \text{ м}$. и высотой.

Площадь помещения составляет 15 м^2 .

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{п} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением

пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу белой цветности ЛБ-40, световой поток которой равен $\Phi_{\text{лд}} = 2800$ Лм.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1230 мм, ширина – 266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников без защитной решётки равна 1,4; принимаем расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p,$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

$$h_n = H - h_c.$$

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОД – 3,5 м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_c - h_p = 3,5 - 0,5 - 1 = 2,0 \text{ м.}$$

Расстояние между рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 2,0 = 2,8 \text{ м.}$$

Число рядов светильников в помещении:

$$N_b = B / L = 3 / 2,8 = 1,07 \approx 1.$$

Число светильников в ряду:

$$N_a = A / L = 5 / 2,8 = 1,8 \approx 2.$$

Общее число светильников:

$$N = N_a \cdot N_b = 1 \cdot 2 = 2.$$

Расстояние от светильников до стены определяется по формуле:

$$l = L / 3 = 2,8 / 3 = 0,93 \text{ м.}$$

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\Pi} = (E_{\text{н}} \cdot S \cdot K_3 \cdot Z) / (N \cdot \eta),$$

где $E_{\text{н}}$ – нормируемая минимальная освещённость по СНиП 23-05-95, лк;

S – площадь освещаемого помещения, м²;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника;

Z – коэффициент неравномерности люминесцентных ламп;

N – число люминесцентных ламп в помещении;

η – коэффициент использования светового потока.

η определяем через индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A+B)} = \frac{15}{2 \cdot (5+3)} = 0,94.$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при $\rho_{\Pi} = 70 \%$, $\rho_{\text{с}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 0,94$ равен $\eta = 0,48$.

Тогда $\Phi_{\Pi} = (E_{\text{н}} \cdot S \cdot K_3 \cdot Z) / (N \cdot \eta) = (300 \cdot 15 \cdot 1,5 \cdot 1,1) / (4 \cdot 0,48) = 3030,61 \text{ Лм.}$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\Pi}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\Pi}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{2800 - 3030,61}{2800} \cdot 100\% = -8,2\%.$$

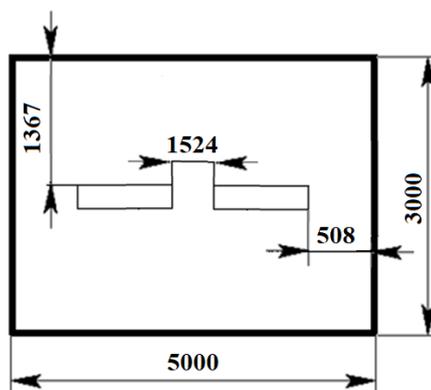
Таким образом, мы получили, что необходимый световой поток не выходит за пределы требуемого диапазона. Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 4 \cdot 40 = 160 \text{ Вт.}$$

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 и $L_1/3$ по уравнению:

$$5000 = L_1 + 2/3 \cdot L_1 + 2 \cdot 1230; L_1 = 1524 \text{ мм}; L_1/3 = 508 \text{ мм}.$$

План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами изображен на рисунке 5.1.



Рисунок

Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

5.3. Экологическая безопасность

Анализ влияния процесса исследования и объекта исследования на окружающую среду.

Производство хладона может оказывать негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Хладон состоит из химических веществ, известных как хлорфторуглероды, наносящих вред окружающей среде [39].

Вместе с тем, хладон R-32 считается экологически чистым и относится к классу В, нетоксичному, что означает его безопасность как для человека, так и для окружающей среды [48][49]. Хладон R-32 относится к классу хладонов с пониженной воспламеняемостью [40] и воспламеняется только при концентрациях 14-30% [40][49]. При горении хладона R-32 могут образовываться такие токсичные вещества, как фтористый водород и углекислый газ [40]. Опасность для человека представляют также удушье и

ожоги от замерзания [40].

Хладон R-32 обладает оптимальными термодинамическими характеристиками и более энергоэффективен, чем R-22 и R-410a, что обеспечивает снижение эксплуатационных расходов и уменьшение выбросов углекислого газа [48][50].

Меры повышения экологической безопасности производства хладона:

1. Использование экологически чистых хладонов.
2. Использование средств защиты, обеспечение надлежащей вентиляции и следование правилам безопасности [37].
3. Обеспечение мер по уменьшению утечек хладона за счет регулярного технического обслуживания оборудования для хранения, транспортировки и использования [51].
4. Регулирование обращения с хлорфторуглеродов в связи с вредным воздействием на окружающую среду [39].

Хладон R-32 обладает низкой растворимостью в воде при температуре 25°C. Однако в случае утечки хладона R-32 в воду или грунт он может представлять опасность для окружающей среды и здоровья человека.

Защита окружающей среды при производстве безводного фтористого водорода должна быть обеспечена герметизацией технологического оборудования и транспортной тары, устройством вентиляционных отсосов в местах возможных выделений продукта с их нейтрализацией, утилизацией отходов, установлением допустимых вредных выбросов для каждого источника загрязнения согласно требованиям ГОСТ 17.2.3.02, обработкой загрязненных сточных вод на специальных очистных сооружениях.

5.3.1. Селитебная зона

На селитебную зону могут оказывать влияние выбросы вредных и токсичных веществ и пары органических растворителей путём проникания через вентиляцию [52].

Средства защиты для селитебной зоны являются суммой средств защиты из пунктов 5.3.2-5.3.3. Также применение дополнительных воздушных

фильтров способно свести к нулю опасность ряда аварийных ситуаций для жителей ближайших домов.

5.3.2. Атмосфера

В данной работе не используются вредные и токсичные вещества, которые могут оказывать вредное воздействие на атмосферу. Однако в случае работы с такими веществами все работы стоит проводить согласно требованиям по охране атмосферного воздуха [53].

5.3.3. Гидросфера

Вредное воздействие на гидросферу вызывается, обычно, удалением неорганических и органических отходов через хозяйственно-бытовую канализацию. В результате загрязнённые химикатами воды попадают в водоемы. Для предотвращения негативных воздействий организуется отдельный сбор, хранение жидких и твёрдых химических отходов, их вывоз и дальнейшая утилизация специализированными службами [54][55].

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д.

Согласно СП 12.13130.2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» [56] рабочая зона относится к категории ВП, в которых взрывоопасные пылевоздушные смеси могут образовываться только в случае производственных неисправностей. По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СП 2.13130.2020 [57].

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок,

находящихся под напряжением до 1000 В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Рабочая зона полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.

Лица, не прошедшие инструктаж по пожарной безопасности, не могут быть допущены к работе.

План эвакуации при пожаре и других ЧС изображен на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – План эвакуации

Рабочая зона находится в городе Томске с континентально-циклоническим климатом. Природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

В Томске возможными ЧС могут быть сильные морозы, в особенности, в зимнее время года. Достижение критически низких температур приводит к

авариям систем тепло- и водоснабжения, сантехнических коммуникаций и электроснабжения, приостановке работы. В этом случае при подготовке к зиме следует предусмотреть:

- 1) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели);
- 2) дизель или бензоэлектрогенераторы;
- 3) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека);
- 4) теплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального транспорта.

Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

Для исключения возможности несчастных случаев должны проводиться обучение и проверка знаний работников о требованиях безопасности труда.

Контроль безопасности на модульных химических заводах обеспечивается за счет внедрения концепции функциональной безопасности модулей и технологического оборудования [58]. Для управления параметрами, важными для безопасности, применяются функции дистанционного управления [58].

Для обеспечения безопасной и эффективной работы модульных установок реализуется полностью дистанционное управление на основе цифрового двойника завода [22]. Модульная конструкция позволяет обеспечить безопасность на рабочем месте за счет размещения персонала в дистанционном центре управления [59].

К возможным чрезвычайным ситуациям на модульном химическом производстве относятся пожарная и взрывная опасность, землетрясения, ураганы. Наиболее возможной чрезвычайной ситуацией на исследуемом модульном производстве хладона R-32 является пожарная и взрывная опасность.

Меры по предотвращению пожаров, землетрясений и взрывов на

химических производствах могут включать:

- внедрение средств пожаро- и взрывозащиты, таких как огнетушители, пожарная сигнализация и системы подавления взрывов [60];
- совершенствование программного обеспечения для предотвращения химических аварий путем выявления потенциальных инцидентов и создания систем раннего предупреждения [61];
- разработка планов ликвидации последствий аварий, проведение регулярных проверок безопасности и обучение работников [62];
- надлежащее хранение и удаление источников топлива [63];
- регулярное техническое обслуживание и проверки технологических схем [60].

Целесообразно предусмотреть предотвращение чрезвычайных ситуаций при использовании фтора в химическом производстве хладона. Необходимо:

- соблюдать правила по безопасному использованию фторсодержащего газа, включая обращение с 10% фтора в азоте [64].
- использовать средства защиты при работе с газообразным фтором, включая защитную одежду, перчатки и очки [64].
- обеспечивать хранение и обращение с хладоном и его компонентами позволяет предотвратить утечки и свести к минимуму риск пожара и взрыва [38].

Вывод:

На опасном производственном объекте, где применяются, транспортируются, производятся хладоны и компоненты для их производства, во избежание аварий, инцидентов и несчастных случаев, необходимо соблюдать установленные законодательством и производственными инструкциями требования безопасности, а эксплуатацию производственных установок производить согласно инструкциям заводов изготовителей. Работодатель должен обеспечить персонал объекта необходимыми

средствами защиты от опасных и вредных производственных факторов, а также организовать отдых работников после рабочей смены.

6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Основной целью данного раздела является оценка перспективности развития и планирование финансовой и коммерческой ценности решения по оптимизации процесса получения хладона R-32 из дихлорметана на основе организации модульного химического производства. Проведенный анализ мирового опыта и полученные результаты эксперимента позволяют сделать выводы о высокой коммерческой ценности решения в связи со снижением ряда производственных издержек.

6.1. Предпроектный анализ

6.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Данная работа нацелена на оптимизацию процесса получения хладона R-32 из дихлорметана с использованием концепции модульного химического производства.

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Потенциальными потребителями НИР в основном являются юридические лица. Карта сегментирования рынка по области применения и доли рынка сбыта продукции приведена на таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Карта сегментирования рынка по области применения концепции модульного производства

Область реализации исследований	Доля, %
--	----------------

Системы пожаротушения	20
Системы регенерации воздуха	20
Системы кондиционирования и охлаждения	60

Из приведенной карты сегментирования можно сделать вывод, что основными областями применения рассматриваемого в настоящей работе хладагента R-32, получаемого на установке модульного типа, результатов исследований являются системы кондиционирования и охлаждения. Потенциальными потребителями выбраны производители систем кондиционирования и охлаждения

6.1.2. Анализ конкурентных технических решений

При наличии объективных преимуществ применения концепции модульного химического производства, в некоторых ситуациях существуют решения, которые могут быть более эффективными. К указанным решениям могут быть отнесены:

- Концепция «Непрерывное поточное производство», предполагающее непрерывный поток химических реакций. Применение указанной концепции может привести к увеличению выхода продукции, повышению безопасности и уменьшению объема отходов [65].

- Концепция «Интенсификация производственных процессов», предполагающая повышение эффективности химических процессов за счет использования таких технологий, как микрореакторы и мембранные реакторы, что может привести к снижению энергопотребления, повышению качества продукции и уменьшению количества отходов [66].

- Концепция «Централизованное производство», предполагающая выпуск химикатов на крупных централизованных предприятиях, что позволяет использовать эффект масштаба и снизить транспортные расходы [67].

- Концепция «Автоматизация и контроль», позволяющая повысить эффективность и безопасность процессов химического производства. Автоматизированные решения по оптимизации и контролю позволяют сократить объемы отходов, повысить качество продукции и увеличить пропускную способность [68].

6.1.3. SWOT-анализ

Для комплексной оценки применения концепции модульного химического подхода необходимо составить SWOT-анализ, результатом которого является описание сильных и слабых сторон предлагаемого решения, выявление возможностей и угроз для реализации решения, которые проявились или могут проявиться во внешней среде.

В таблице 6.2 приведены результаты проведенного SWOT-анализа.

Таблица 6.2 – Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	<p>С1. Повышение эффективности благодаря реконфигурируемым многоцелевым производственным установкам</p> <p>С2. Меньшие капитальные затраты за счет повторного использования модулей, предназначенных для коротких производственных циклов</p> <p>С3. Расширение производственных мощностей за счет масштабирования (добавления контейнеров технологического оборудования)</p> <p>С4. Сокращение цикла проектирования за счет</p>	<p>Сл1. Сложность первого пуска и обслуживания модульного производства, необходимость наличия специализированных баз данных и программного обеспечения</p> <p>Сл.2 Проектирование «с нуля» и изготовление прототипа модуля</p> <p>Сл.3 Рост сложности проектирования при необходимости достижения двух конфликтующих целей – «оптимизация оборудования» и «стандартизация процессов»</p> <p>Сл.4 Доступные стандартные решения препятствуют применению инновационных решений</p>

	повторного использования ноу-хау С5. Сокращение сроков строительства и испытаний модульного производства	Сл.5 Отсутствие эффекта масштаба
Возможности:		
<p>В1. Платформенная технология для производства широкого спектра химических продуктов</p> <p>В2. Быстрое создание производственного предприятия, ориентированного на спрос, быстрый выход на новые рынки и регионы</p> <p>В3. Децентрализованные, ресурсосберегающие производственные предприятия</p> <p>В4. Снижение инвестиционных рисков</p> <p>В5. Новое инженерное проектирование на основе цифровых двойников и применения методик бережливого производства</p> <p>В6. Возможность для развития широкой сети поставщиков – логистические решения, инжиниринг, аренда модулей и т.д.</p>	<p>СиВ</p> <p>1. Диверсификация химического производства</p> <p>2. Формирование малотоннажного производства химической продукции вокруг крупного производства</p> <p>3. Легкость в реконфигурации технологического процесса за счет использования модулей</p> <p>4. Меньше затрат требуется на стадии проектирования, так как уже имеются необходимые ноу-хау</p> <p>5. Быстрый запуск новых малотоннажных производств</p> <p>61. Развитие услуг по предоставлению реконфигурируемых многоцелевых производственных установок в аренду другим малотоннажным производствам</p>	<p>СЛиВ</p> <p>1. Формирования «кустов» малотоннажных производств вокруг крупных химических заводов</p> <p>2. Создание организации по проектированию модульного производства, обеспечивающей быстрый пуск и обслуживание, а также предоставляющей специализированные базы данных и программное обеспечение</p> <p>3. Ориентация на стандарты малотоннажных производств, позволяющие более гибко оптимизировать существующие производственные процессы</p> <p>4. Повышение окупаемости вложений, потраченных на внедрение инновационных решений</p> <p>5. Проектирование на основе цифровых двойников позволит смоделировать ошибки создаваемого «с нуля» производства</p>
Угрозы:		
<p>У1. Уровень повторного использования модулей остается низким (необходимы специальные решения)</p> <p>У2. Недостаточно достижимая реконфигурируемость технологического оборудования</p> <p>У3. Риск потери ноу-хау</p> <p>У4. Различные правила размещения химических производств в разных</p>	<p>СиУ</p> <p>1. Масштабирование успешного опыта повторного применения модулей</p> <p>2. Оптимизация химических процессов не только за счет применения модульного подхода, но и за счет применения новых технологий, реагентов и др.</p> <p>3. Создание защищенной системы повторного</p>	<p>СЛиУ</p> <p>1. Стимулирование максимального количества повторных использований модулей</p> <p>2. Ориентация на разворачивание вокруг крупных производств малотоннажных производственных линий</p> <p>3. Направленность инновационных решений на синхронизацию стандартов</p>

регионах и странах препятствуют стандартизации модульного производства У5. Низкое признание и уровень распространенности концепции модульного химического производства	использования ноу-хау, формирование лицензионных соглашений и т.д.	модульного производства в разных регионах и странах
--	--	---

Анализ соответствия сильных и слабых сторон проекта внешним условиям окружающей среды отражен в интерактивной матрице проекта (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта					Слабые стороны проекта				
		С1	С2	С3	С4	С5	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
Возможности проекта	В1	0	-	+	-	-	+	+	-	-	-
	В2	+	+	-	-	0	+	-	-	0	+
	В3	+	+	+	0	+	-	+	+	+	-
	В4	-	0	-	+	+	+	0	-	-	+
	В5	+	-	0	+	-	-	-	0	+	+
	В6	+	-	+	+	0	-	+	+	+	-
Угрозы проекта	У1	+	-	+	-	+	+	0	-	+	+
	У2	0	+	-	+	+	-	-	+	+	0
	У3	-	0	+	+	-	+	+	-	0	+
	У4	-	-	-	0	+	-	-	-	+	-
	У5	+	-	+	+	0	-	+	+	-	-

На основе SWOT-анализа были определены некоторые направления развития проекта в зависимости от благоприятных и неблагоприятных внешних условий. По результатам анализа можно сделать вывод о том, что предлагаемое решение достаточно эффективно и имеет высокие шансы на дальнейшее развитие, продвижение и практическое применение.

6.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для оценки степени готовности предлагаемого решения по оптимизации процесса получения хладона R-32 из дихлорметана на основе организации модульного химического производства к коммерциализации

целесообразно заполнить таблицу с показателями степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенций разработчика проекта. Результаты представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности проекта	Уровень имеющихся знаний
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3

8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	4
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	61	60

Согласно используемой методике если суммарное количество баллов по каждому из направлений попадает в диапазон от 75 до 60, данная

разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Таким образом, можно сделать вывод, что предлагаемое решение является перспективным.

6.1.5. Инициация проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 6.5.

Таблица 6.5 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Сотрудничество, развитие партнёрских отношений для достижения общих экономических и стратегических целей
ООО «Национальная газовая компания»	Развитие новых направлений бизнеса

В таблице 6.6 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

Таблица 6.6 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Оптимизировать процесс получения хладагента R-32 из дихлорметана с применением концепции модульного химического производства
Ожидаемые результаты проекта:	Замена жидкофазного фторирования на газофазное, разделение технологической схемы на модули, определена возможность введения дополнительного модуля очистки.
Критерии приемки результатов проекта:	Факт успешно проведенного эксперимента по получению хладагента R-32 из дихлорметана на основе модульного принципа малотоннажного производства.
Требования к результату проекта:	1. Снижение уровня коррозии оборудования 2. Увеличение производительности реактора

	<p>3. Осуществление процесса в одном реакторе</p> <p>4. Снижение потребления энергии и уменьшение количества сточных вод</p>
--	--

6.2. Планирование научно-исследовательских работ

6.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в чей состав входят: магистр, научный руководитель, консультант по части социальной ответственности (СО), консультант по экономической части (ЭЧ) и консультант по иностранному языку (ИЯ) выпускной квалификационной работы. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (таблица 6.7).

Таблица 6.7 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
1	2	3	4
Разработка и утверждение технического задания	1	Разработка и утверждение технического задания	Научный руководитель, консультант ЭЧ, СО, ИЯ, магистр
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Научный руководитель, магистр
	3	Подбор и изучение теоретических материалов по теме	Научный руководитель, магистр
	4	Патентный обзор литературы	Магистр
	5	Календарное планирование работ по теме	Научный руководитель, магистр
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистр
	7	Планирование эксперимента	Магистр, научный руководитель
	8	Проведение исследования	Магистр

Обобщение и оценка результатов	9	Обработка полученных данных	Магистр, научный руководитель
	10	Определение целесообразности проведения ВКР	Научный руководитель, магистр
Проведение ВКР			
Разработка технической документации и проектирование	11	Оптимизация процесса получения хладона R-32 с использованием концепции модульного производства	Магистр, научный руководитель
	12	Оценка эффективности применения модульного подхода	Магистр, консультант по ЭЧ
	13	Написание основного раздела ВКР	Магистр
	14	Написание раздела ВКР «Социальная ответственность»	Магистр, консультант СО
	15	Написание раздела ВКР «Финансовый менеджмент»	Магистр
	16	Написание раздела ВКР на английском языке	Магистр, консультант ИЯ
Оформление комплекта документации по ВКР	17	Составление пояснительной записки	Магистр

6.2.2. Разработка графика проведения научного исследования

В рамках научного исследования был разработан календарный план-график. План-график приведен в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Календарный план-график проведения НИОКР

Вид работы	Исполнители	T_{ki} , дней	Продолжительность выполнения работ												
			февраль		март			апрель			май				
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Разработка и утверждение технического задания	Научный руководитель, консультант ЭЧ, СО, ИЯ, магистр	0,2													
Выбор направления исследований	Научный руководитель, магистр	0,6													
Подбор и изучение теоретических материалов по теме	Научный руководитель, магистр	5													
Патентный обзор литературы	Магистр	9,7													
Календарное планирование работ	Руководитель, Магистр	0,8													
Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистр	2,8													
Планирование эксперимента	Магистр, научный руководитель	1,2													
Проведение исследования	Магистр	10,1													
Обработка полученных данных	Магистр, научный руководитель	1,4 3,4													
Определение целесообразности проведения ВКР	Научный руководитель, магистр	3,8													
Оптимизация процесса получения хладона R-32 с использованием концепции модульного производства	Магистр, научный руководитель	8,3													
Оценка эффективности применения модульного подхода	Магистр, консультант по ЭЧ	4,8													

6.2.3. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование;
- затраты по основной заработной плате исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

Материальные затраты НТИ включают стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта, в частности, сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований (испытаний) и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий – объектов испытаний (исследований).

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по данной теме. Определение стоимости спецоборудования производили по действующим прейскурантам с учетом НДС. При приобретении спецоборудования учтены затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены.

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Бюджет затрат на научно-исследовательский проект

№	Наименование статьи	Сумма, руб.
1	Материальные затраты НТИ	191961,00
2	Затраты на специальное оборудование для научных работ	3111554,00
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	75767,36

4	Отчисления во внебюджетные фонды	27552, 65
5	Накладные расходы	51681, 25
6	Итого: бюджет затрат НИИ	396205,26

6.2.4. Оценка коммерческой эффективности применения модульного подхода в малотоннажной химии

Концепция модульного химического подхода показывает свою конкурентоспособность и эффективность, прежде всего, в организации многоцелевых химических производств, так как такой подход обеспечивает гибкость при проектировании многоцелевых химико-технологических систем в условиях неопределенности. Таким образом модульный подход целесообразно использовать при диверсификации производства малотоннажной химической продукции, а также на многопродуктовых и многоцелевых заводах, в которых реализуются частые реконфигурации технологического оборудования между производственными циклами.

Выше в работе при детальном разборе технологических аспектов предлагаемого решения уже упоминался ряд преимуществ модульного подхода, определяющих его конкурентоспособность и эффективность. К ним относятся:

- упрощение технического обслуживания и ремонта оборудования за счет возможности замены отдельных модулей, сокращение времени переналадки и устранения простоя химической линии;

- обеспечена возможность модернизации и повторного применения производственных данных и оборудования в другом производственном цикле после демонтажа производства;

- снижение энергопотребления и расхода сырья;

- снижение уровня сложности проектирования за счет цифрового проектирования полного жизненного цикла производства, охватывающего все стадии, включая демонтаж;

- обеспечение ускоренного перехода от исследовательской стадии к пилотному проекту и сооружению модульного производства за счет сборки модулей в цифровой среде, обеспечивающей, в том числе, доступ к ноу-хау.

Выводы:

Проведена оценка перспективности производства хладона R-32 на основе модульной технологической схемы.

Модульное производство хладона R-32 может быть новым рыночным продуктом, распространяемым на другие продуктовые ниши. По результатам анализа конкурентных концепций и технических решений модульная схема организации производства хладона признана конкурентоспособной. Главными её преимуществами являются существенное снижение объемов капитальных вложений, сокращение сроков реализации проекта, а также дает возможность производства группы соединений при оперативной замене модулей и является перспективной для дальнейших исследований.

Проектный бюджет составил: 396205,26 руб.

Результаты оценки эффективности ВКР следующие:

- значение интегрального финансового показателя ВКР – 1;
- значение интегрального показателя ресурсоэффективности – 3,6;
- значение интегрального показателя эффективности ВКР

составляет – 3,6.

Выводы:

По результатам проделанной работы были сформированы следующие выводы:

- предложена принципиальная технологическая схема установки по получению хладона;

- оптимизирован процесс получения хладона R-32 из дихлорметана: предложено газофазное фторирование, а также модифицирован катализатор;

Предложенная конфигурация модулей позволяет получить продукт требуемой чистоты, а также создает возможность для углубления процесса – получение электронного газа дифторметана. Выход продукта составил более 95%.

Результаты данного исследования способствуют разработке модульного производства хладона R-32 из дихлорметана. В заключение целесообразно отметить, что модель модульного производства позволяет избежать больших капитальных вложений, сократить сроки реализации проекта, а также дает возможность производить группы соединений при оперативной замене модулей и является перспективной для дальнейших исследований.

Заключение

По результатам проделанной работы были сформированы следующие выводы.

Предлагаемая схема получения хладона R-32 из дихлорметана позволяет получить конечный продукт, что подтверждается результатами спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Выход продукта составил более 95%.

Газофазные гетерогенно-каталитические процессы фторирования фторидом водорода обладают существенными преимуществами по сравнению с жидкофазными, такими как незначительный расход катализатора на единицу количества продукта, легкость его отделения от реакционной смеси, меньшее количество отходов и т.д., что является значимыми факторами для установок модульного типа.

Оптимальным разделением установки по получению хладона R-32 из дихлорметана на модули является схема, включающая в себя 4 основных модуля, реализующие следующие задачи – подготовка катализатора, дозирование компонентов, получение требуемого продукта, разделение и очистка.

Концепция модульного производства позволяет оптимизировать установки любых масштабов – от лабораторной, которая в рамках настоящей работы была оптимизирована, до малотоннажных производств. Предлагаемая конфигурация модулей может быть размещена как в типовых 20 и 40 футовых контейнерах, так и в контейнерах индивидуального исполнения, поэтому схема процесса получения хладона R-32 может быть скомпонована и размещена в контейнерах разных габаритов.

Унификация технологического оборудования внутри модулей позволяет говорить о перспективности модульного подхода к проектированию производств на фоне кратного роста потребности в малотоннажном производстве химии в Российской Федерации. Модульный подход позволяет избежать больших капитальных вложений, сократить сроки реализации

проекта, а также дает возможность переориентации на производство соединений внутри конкретной группы соединений при оперативной замене модулей.

Модульная схема исследуемой в настоящей работе установки по получению хладона R-32 из дихлорметана создает возможность для интеграции дополнительных модулей, обеспечивающих повышение чистоты конечного продукта, например, модуль дополнительной очистки газа дифторметана до электронной чистоты.

В заключение отметим, что поскольку на предложенной схеме лабораторной установки по получению хладона R-32 из дихлорметана удалось получить хладон и доказать его идентичность, модульная организация производства хладона является перспективной для дальнейших исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. History of Innovation – URL: <https://aehistory.wordpress.com/1928/10/05/1928-freon/>;
2. Bellis M. The History of Freon // ThoughtCo. – 2019 – URL: <https://www.thoughtco.com/history-of-freon-4072212>;
3. Bernstein M. Freon // Invention & Technology. Th magazine of innovation. – 2010 – <https://www.inventionandtech.com/content/freon>;
4. Teacher background: The chlorofluorocarbons. – URL: https://gml.noaa.gov/outreach/info_activities/pdfs/TBI_the_chlorofluorocarbons.pdf;
5. What are the Classifications of Refrigerant? // Mechanical engineering. – URL: <https://mechaengineeringonline.blogspot.com/2016/02/classifications-of-refrigerant.html>;
6. Classification, Types and Examples of Refrigerants // Chemistry school. – URL: <https://www.chemistryscl.com/eng/air-conditioning/classifications-types-of-refrigerants/index.php>;
7. Classification of refrigerants // Darment. – URL: <https://darment.eu/classification-of-refrigerants-hcfc-cfc-hfc-pfc-hfo-refrigerants/>;
8. Comstock W. S., Eltalouny A. Update on New Refrigerants Designations and Safety Classifications. – 2015 – URL : <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26711/7769FSNewRefrigs.pdf?isAllowed=y&sequence=1>;
9. Mugdha P. Refrigerants: Meaning, Classification and Properties. Thermodynamics // Engineering note. – URL: <https://www.engineeringenotes.com/thermal-engineering/refrigerants/refrigerants-meaning-classification-and-properties-thermodynamics/50691>;
10. Environmental regulation that provides an improved framework for managing halocarbons. – 2022 – URL : https://www.environnement.gouv.qc.ca/air/halocarbures/index_en.htm;

11. Halocarbons. – URL :
<https://www.encyclopedia.com/environment/energy-government-and-defense-magazines/halocarbons>;
12. Halocarbon // Britannica. – URL:
<https://www.britannica.com/science/halocarbon>;
13. Volatile Halocarbons Get the Treatment in a One-Step Process. – URL:
<https://www.lanl.gov/orgs/nmt/nmtdo/AQarchive/96fall/halocarbons.html>;
14. Попова Л. М., Чунин Е. Д. П 580 Технология органического синтеза. Сырьевые источники и процессы галогенирования органических соединений. Часть I.: учебное пособие – ВШТЭ СПбГУПТД, 2022 – URL:
<https://www.arctick.org/information/r32/>;
15. Flammable Refrigerant Gas R32 Introduction // Zhejiang NOF Chemical Co. Ltd. – URL: <https://www.frioflor.com/Flammable-Refrigerant-Gas-R32-Introduction-GWP-Formula-Freezing-Point-Data-Sheet-pd44453654.html>;
16. Mota-Babiloni A., Navarro-Esbrí J., Makhnatch P. Refrigerant R32 as lower GWP working fluid in residential air conditioning systems in Europe and the USA // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017 – URL:
https://www.researchgate.net/publication/317337068_Refrigerant_R32_as_lower_GWP_working_fluid_in_residential_air_conditioning_systems_in_Europe_and_the_USA;
17. Manufacturers maintain R32 is safe // Cooling post. – 2014 – URL:
<https://www.coolingpost.com/world-news/manufacturers-maintain-r32-is-safe/>;
18. Дополнительные показатели воздействия на окружающую среду // ÖKOBAUDAT. – 2018 – URL:
<https://www.oekobaudat.de/OEKOBAU.DAT/resource/processes/d05ec06c-0443-4357-8915-ba745dcc84a5?version=20.19.120>;
19. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 25 апреля 2022 г. N 298 "Об утверждении порядка подготовки кадастра антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов" // Гарант. – URL: <https://base.garant.ru/404909581/>;

20. Final Report Summary - F³ FACTORY (Flexible, Fast and Future Production Processes) // Cordis. EU research results. – 2013 – URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/228867/reporting>;

21. Fast, flexible, modular production technology provides platform for future European growth // 7th Framework Programme. – 2013 – URL: <http://www.f3factory.eu>;

22. Förster A. Modular Plants. Flexible chemical production by modularization and standardization – status quo and future trends // DECHEMA e.V. – 2016 – URL: https://dechema.de/dechema_media/modularplants.pdf;

23. Catalyst for difluoromethane preparing vapor process and its prepn process. – 2005 – URL: <https://patents.google.com/patent/CN100471559C/en>;

24. Method for synthesizing difluoromethane by means of gas phase catalysis. – URL: <https://zjqhfhgs.en.china.cn/>;

25. Трудовой кодекс Российской Федерации (ред. от 19.12.2022). – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901807664?section=text> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

26. Levin D. Managing Hazards for Scale Up of Chemical Manufacturing Processes // ACS Symposium Series, Vol. 1181 – 2014 – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bk-2014-1181.ch001>;

27. Analyzing the Environmental Impact of Chemical Production // Deskera. – 2019 – URL: <https://www.deskera.com/blog/environmental-impact-of-chemical-production/>;

28. Chemicals Used on Land. What are the trends in chemicals used on land and their effects on human health and the environment? // Report on the Environment, United States Environmental Protection Agency. – 2023 – URL: <https://www.epa.gov/report-environment/chemicals-used-land>;

29. Lim X.Z. How the chemicals industry's pollution slipped under the radar // The Guardian. – 2021 – URL: <https://www.theguardian.com/environment/2021/nov/22/chemicals-industry-pollution-emissions-climate>;

30. Freons are CFCs with molecules having one or more hydrogen atoms replaced by halogens (chlorine and/or fluorine) // A Practical Guide to Plastics Sustainability. – 2020 – URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/freon>;

31. The Dangers of Freon Leaks & How to Avoid Them. – 2019 – URL: <https://www.evolutionmaintenance.com/dangers-of-freon-leaks>;

32. ГОСТ 14022-88 Водород фтористый безводный. Технические условия. Дата введения 1990-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200018946> (дата обращения 02.05.2023). Текст: электронный;

33. Facts About Hydrogen Fluoride (Hydrofluoric Acid). – URL: <https://emergency.cdc.gov/agent/hydrofluoricacid/basics/facts.asp>;

34. Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants: Volume 3. // National Academies Press (US). – 2009 – URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK219903/>;

35. Hydrofluoric Acid and Hydrogen Fluoride. – URL: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/HazMat/Chemical%20Materials/hf.html>

36. Hydrogen Fluoride (Hydrofluoric Acid) – 2016 – URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-10/documents/hydrogen-fluoride.pdf>;

37. Significant New Alternatives Policy (SNAP). -2013 – URL: <https://www.epa.gov/snap/refrigerant-safety>;

38. Is Leaking Freon Harmful? – 2019 – <https://www.onehourheatandair.com/charlotte/about-us/blog/2019/august/are-freon-leaks-harmful-/>;

39. Freon and the Workplace // Communications workers of America. – 2017 – URL: <https://cwa-union.org/national-issues/health-and-safety/health-and-safety-fact-sheets/freon-and-workplace>;

40. Safety issues to be aware of when handling R32 // R32 Refrigerant information for technicians. – 2018 – URL: <https://www.r32refrigerant.com/safety-issues-to-be-aware-of-when-handling-r32/>

<https://www.arctick.org/information/r32/safety-issues-to-be-aware-of-when-handling-r32/>;

41. СП 61.13330.2012. Свод правил. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов: дата введения 2013-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200091050> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

42. ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты: дата введения 2019-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200161238> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

43. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"; дата введения 2021-03-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?section=status> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

44. Р 2.2.2006-05 Гигиена труда. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда: дата введения 2005-11-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200040973?section=text> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

45. ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности; дата введения 2015-11-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200118606> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

46. Приказа Минтруда России № 33н "Об утверждении Методики проведения специальной оценки условий труда, Классификатора вредных и (или) опасных производственных факторов, формы отчета о проведении специальной оценки условий труда и инструкции по ее заполнению" от 24 января 2014 года с изменениями на 27 апреля 2020 года; дата введения 2020-09-01.

URL:
104

<https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=369213> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

47. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* (с Изменением N 1): дата введения 2017-05-08. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/456054197?section=text> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

48. Mota-Babiloni A., Navarro-Esbrí J., Makhnatch P., Molés F. Refrigerant R32 as lower GWP working fluid in residential air conditioning systems in Europe and the USA // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 80. – 2017 – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117308559>;

49. R32 refrigerant gains popularity – URL: <https://darment.eu/refrigerant/r32/>;

50. R32 Refrigerant. Everything you need to know – ClimaMarket's Blog. – 2023 – URL: <https://www.climamarket.eu/blog/en/r32-refrigerant-everything-you-need-to-know/>;

51. Are Freon Leaks Harmful? – 2019 – URL: <https://www.onehourheatandair.com/charlotte/about-us/blog/2019/august/are-freon-leaks-harmful-/>;

52. СП 60.13330.2020. Свод правил. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. СНиП 41-01-2003" (утв. и введен в действие Приказом Минстроя России от 30.12.2020 N 921/пр); дата введения 2021-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573697256?marker=7D20K3> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

53. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1): дата введения 1989-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003608?section=text> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

54. ГОСТ 17.1.3.06-82 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод: дата введения 1983-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004387> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

55. ГОСТ 17.1.3.13-86 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения: дата введения 1986-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003200> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

56. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности; дата введения 2009-05-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200071156> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

57. СП 2.13130.2020. Свод правил. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты: дата введения 2020-09-12. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/565248963> (дата обращения: 02.05.2023). Текст: электронный;

58. Pelzer F., Klose A., Miesner J., Schmauder M. Safety in modular process plants: demonstration of safety concepts // e & i Elektrotechnik und Informationstechnik. – 2021 – URL: https://www.researchgate.net/publication/354675893_Safety_in_modular_process_plants_demonstration_of_safety_concepts;

59. Consider Modular Plant Design // The Global Home of Chemical Engineering. – 2017 – URL: <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2017/may/consider-modular-plant-design>;

60. Fire/Explosion Protection. – URL: <https://www.chemicalprocessing.com/safety-security/fire-explosion-protection>;

61. Preventing Chemical Disasters by Improving our Software Tools. – 2014 – URL: <https://response.restoration.noaa.gov/about/media/preventing-chemical-disasters-improving-our-software-tools.html>;

62. Chemical Accident Prevention & Preparedness // Lessons Learned Bulletin No. 6. – 2014 – URL: https://minerva.jrc.ec.europa.eu/en/shorturl/minerva/mahb_bulletin_no6_fortheweb_a4pdf;
63. Minimizing the risks of fire and explosion in the oil & gas industry: essential safety measures and equipment. – URL: <https://www.oteplace.com/en/blog-minimizing-risks-fire-explosion-oil-gas-industry>;
64. Znidar D., Dallinger D., Kappe C.O. Practical Guidelines for the Safe Use of Fluorine Gas Employing Continuous Flow Technology // ACS Chemical Health & Safety. – 2022 – URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chas.1c00097>;
65. Baldea M., Edgar T. F., Stanley B&, Kiss A.F. Modularization in Chemical Processing // AIChE Journal. – 2018 – URL: www.aiche.org/resources/publications/cep/2018/march/modularization-chemical-processing;
66. Pudi A., Karcz A.P. Keshavarz S., Shadravan V., Andersson M.P., Mansouri S. Modular and intensified – Reimagining manufacturing at the energy-chemistry nexus and beyond // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2022 – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270122001027>;
67. Becker T., Bruns B., Lier S. Decentralized modular production to increase supply chain efficiency in chemical markets // Journal of Business Economics. – 2020 – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11573-020-01019-4>;
68. Nikolakopoulou A. Automated Optimization and Control of Modular Chemical Systems // Massachusetts Institute of Technology. – 2022 – URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/143234>.

Приложение А (справочное)

Раздел 1 Literature review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ11	Кобзев Михаил Геннадьевич		

Консультант ИШХБМТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Плотников Е.В.	к.х.н.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Гончарова Л.А.	к.п.н.		

Optimization of the process of production of R-32 Freon from dichloromethane

1. Literary review

1.1 Freons and their classification

Freon is a type of hydrocarbons with a special fluorine content, capable of independently absorbing heat from the outside during evaporation and releasing heat during condensation. As a rule, freons are odorless, colorless, can be in a gaseous or liquid state. Freon is almost insoluble in water.

Freon was discovered in 1928 by a team of researchers led by Charles Franklin Kettering and Thomas Midgeley, Jr. at DuPont [1][2][4][5][6]. The researchers were looking to replace the dangerous freons used at the time - ammonia, methyl chloride, and sulfur dioxide [4][5]. A group of scientists synthesized compounds of carbon, fluorine, and other halogens or hydrogen and tested each for boiling point, flammability, toxicity, and other physical properties [4]. They found that dichlorodifluoromethane (CCl_2F_2), later called freon 12, had a boiling point in the middle of the desired range, was non-toxic and non-flammable [4]. The discovery of freon led to a whole class of compounds known as chlorofluorocarbons [4][5].

Freons are widely used in firefighting, aerosol production, perfumery, medicine, for the production of foam and similar materials.

Freons are classified based on various criteria such as halogen molecules, evaporation and condensation behavior, toxicity and flammability data [8][9][10]. The basic criterion for classification of freons is the participation in the vaporization and heat absorption cycle.

Primary freons absorb heat from the low temperature system and give it to the high temperature system. They are categorized into organic compounds,

inorganic compounds and natural freons [7][11]. Secondary freons are used to transfer heat from the primary freon to the cooling medium [7].

The classification of freons is presented in Table 1.1.

Table 1.1 - Classification of freons

№	Compounds	Examples
1	Organic compounds	R50 (methane), R170 (ethane), R290 (propane), R600 (butane), R601 (pentane) [7][11]
2	Natural halocarbons	hydrocarbons (HC), carbon dioxide (R744), ammonia (R717), water (R718), air [9]
3	Halogen hydrocarbons	R22, R134a, R410a, R32 [8]
4	Azeotropes	R500, R502, R503, R507 [8]
5	Hydrocarbons	R290 (propane), R600 (butane), R1270 (propylene), R600a (isobutane) [9]

The choice of freon for production and use depends on various factors such as efficiency, safety, environmental impact and cost [2][5]. Characteristics of the most popular freons on the market of the Russian Federation are presented in Table 1.2.

Table 1.2 - Characteristics of freons in demand in Russia

№	Chemical Substance	Global warming potential	Ozone-destroying potential	Import volume in the Russian Federation, tons per year
1	R-32	675	0	111
2	R-134a	1430	0	5114
3	R-410	2088	0	1817

4	R-125	3500	0	369
5	R-404	3900	0	4537
6	R-507	3985	0	2121

1.1.1 Halogenated hydrocarbons

Halogenated hydrocarbons are synthetic halogenated compounds that do not occur in nature [12]. They are carbon-based compounds containing one or more halogen elements such as chlorine, bromine or fluorine [13]. Halogenated hydrocarbons are divided into various subclasses including chlorohydrocarbons, fluorohydrocarbons and bromohydrocarbons [14]. Halocarbons are mainly used in refrigeration and air conditioning, foaming, flame retardants and solvents, production of strong and inert plastics such as Teflon and polyvinyl chloride [12] [15].

The halocarbons include chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, halons, methyl bromide and carbon tetrachloride [12][13].

R32 freon is widely used in air conditioning systems as an alternative to R410A freon [17][19]. R32 freon is classified as low flammable with zero ozone depletion potential [17][20]. The boiling point of R32 freon is -51.7°C and the critical temperature is 78.4°C . Freon R32 is produced by the reaction of dichloromethane with hydrogen fluoride in the gas or liquid phase [18][21]. Freon R32 is non-toxic, is a hydrofluorocarbon gas and does not deplete the ozone layer [17]. For the production of R32, dichloromethane is used, which is a raw material and after production can give trace concentrations of less than 0.003% [20].

When developing technologies of new freons, two methods of their production are mainly used [16]:

- Liquid-phase fluorination with anhydrous hydrogen fluoride of the corresponding organochlorine derivatives (Freons - 32, 141c, 143a, 152a, 245fa);

- gas-phase fluorination with anhydrous hydrogen fluoride on solid catalysts of the corresponding organochlorine compounds (Freons - 23, 134a, 125, 227ea, etc.).

1.1.2. The Montreal Protocol

In 1987, the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer was adopted and a list of ozone-depleting substances was agreed upon. This list includes chlorofluorocarbons, bromofluorocarbons (halons) and chlorocarbons and chlorohydrocarbons (Table 1.3).

Table 1.3 - Ozone hazardous freons

Group	Chemical substance		Boiling point, °C	Ozone-depleting potential
Group I	fr.11	CFCl ₃	23,8	1,0
	fr.12	CF ₂ Cl ₂	-29,8	1,0
	fr.113	C ₂ F ₃ Cl ₃	47,6	0,8
	fr.114	C ₂ F ₄ Cl ₂	3,8	1,0
	fr.115	C ₂ F ₅ Cl	-38,7	0,6
Group II	fr.12B1	CF ₂ ClBr	-3,4	3,0
	fr.13B1	CF ₃ Br	-57,8	10,0
	fr.114B2	C ₂ F ₄ Br ₂	47,3	6,0
Group III	carbon tetrachloride	CCl ₄	76,75	1,1
	methyl chloroform	CH ₃ CCl ₃	74,1	0,14

The Russian Federation was one of the world's largest producers of ozone-depleting substances. After signing the Montreal Protocol by 2002 the production of ozone-depleting freons in the Russian Federation was discontinued. The research revealed a nomenclature of new fluorocarbons (Table 1.4).

Table 1.4 - Ozone-safe freons

№	Chemical substance	Boiling point, °C	Ozone-depleting potential
----------	---------------------------	--------------------------	----------------------------------

1	fr.23	CHF ₃	-82	0
2	fr.32	CH ₂ F ₂	-51,6	0
3	fr.41	CH ₃ F	-79,6	0
4	fr.14	CF ₄	-128	0
5	fr.125	CHF ₂ -CF ₃	-48,5	0
6	fr.134a	CH ₂ F-CF ₃	-26,5	0
7	fr.143a	CH ₃ -CF ₃	-47,6	0
8	fr.152a	CH ₃ -CHF ₂	-24,55	0
9	fr.227ea	CF ₃ -CFH-CF ₃	-18,3	0
10	fr.245fa	CF ₃ -CH ₂ -CF ₂ H	15,3	0
11	fr.141B	CFCl ₂ -CH ₃	31,9	0,11
12	fr.122	CFCl ₂ -CFClH	73,21	0,026
13	fr.22	CHClF ₂	-40,85	0,05
14	fr.21	CHCl ₂ F	8,7	0,04

The volume of production of freon, including the yield of carbon, fluorine, the volume of capture of associated freon is regulated by the order of the Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation from April 25, 2022 № 298 "On approval of the procedure for preparation of the inventory of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases" [22]. [22].

1.1.2 Kyoto Protocol

The Kyoto Protocol to the UN Framework Convention on Climate Change (hereinafter - the Protocol) was adopted on December 11, 1997. Due to the complicated ratification process, it entered into force on February 16, 2005 and currently covers 192 countries.

The Kyoto Protocol serves to develop the provisions of the UNFCCC by obliging industrialized countries to limit and reduce greenhouse gas emissions in accordance with agreed national commitments. The adoption of the Protocol was

justified by the fact that the Convention itself only calls on these states to adopt mitigation policies and measures and to report regularly on their implementation.

The Kyoto Protocol is based on the principles and provisions of the Convention and follows its structure, including the annex system. It applies only to developed countries. They are subject to additional obligations under the principle of "common but differentiated responsibilities and respective capabilities". This is in recognition of the primary responsibility of this group of States for the current high level of greenhouse gases in the atmosphere.

Annex "B" to the Kyoto Protocol sets emission reduction targets binding on industrialized States. In general, these commitments correspond to about a five per cent reduction in emissions from 1990 levels during the first commitment period from 2008 to 2012.

During the first commitment period, industrialized countries made commitments to reduce greenhouse gas emissions by an average of 5 per cent below 1990 levels. During the second commitment period, parties committed to reduce greenhouse gas emissions by at least 18% from 1990 levels over an eight-year period from 2013 to 2020.

One of the key decisions in adopting the Kyoto Protocol was the establishment of flexible market mechanisms based on emissions trading. Under the Protocol, parties are required to fulfill their obligations by first adopting measures at the national level. At the same time, the Protocol also gives them an additional opportunity to realize their stated goals through the use of three market mechanisms: international emissions trading, the Clean Development Mechanism, and joint implementation.

These mechanisms are designed to encourage the reduction of greenhouse gas emissions where it is most economically viable to do so, such as in developing countries. It does not matter where greenhouse gas emissions are reduced, the important thing is that they are not released into the atmosphere. As an additional effect, it encourages green investment in developing economies and involves private companies in reducing greenhouse gas emissions and keeping them at safe levels. It

also makes it more cost-effective to abandon outdated and dirty technologies in favor of new clean infrastructure and equipment with clear long-term benefits.

1.2. Modular Chemical Production Concept

The concept of the F³ (Flexible, Fast and Future) Factory project (hereinafter - the Concept) provides for the development and implementation of modular technology of continuous production based on containers for small and medium-tonnage production.

Application of the concept of modular chemical production is most appropriate for multi-product and multi-purpose plants, where frequent reconfiguration of process equipment between production cycles is realized. The Concept also provides for the integration of small-sized continuously operating equipment into multi-purpose batch plants to ensure efficient hybrid production. Application of the Concept means a transition from centralized classical control systems to distributed modular process control systems.

The Concept is based on two main functional elements. The first element is process equipment organized according to a four-level modular approach.

Level 1 - common base units designed for quick interfacing of both a series of standard containers of process equipment placed "in a row" and for connecting the containers to one or several trunk lines coming, as a rule, from a large-capacity plant and providing general service of modular production. Standardized trunk line interfaces provide access to key infrastructure for modular chemical production, which includes trunk lines for compressed air, nitrogen, raw materials, waste streams, digital data infrastructure, as well as electricity, ventilation, etc.

Level 2 - a standardized and unified container integrating equipment, production management system, raw material supply and logistics, etc., fully adapted to common backbone interfaces coming from large-scale industrial sites. Each container in its completed form is a standardized mobile infrastructure platform to house process equipment and manage modular processes. Containers, as well as modules with process equipment assemblies contained in them, function in a fully

automatic and autonomous mode with the provision of interaction through physical interfaces, software and communication protocols.

Level 3 - process equipment housing units specified for specific operations for the production of high quality chemical products, including optimized reactor technologies. Each separate body node of process equipment provides compatibility of independently designed modules, contains its own means of automation and control, which interact with other nodes through physical interfaces, such as hydraulic, electrical and other connections, as well as - software interfaces. These nodes are fully interchangeable and reusable, allowing for universal modernization of multi-discipline plants. Each node is a portable platform, the base area of which is a multiple of the discrete grid size and allows for flexible placement of neighboring modules.

When designing the container of process equipment and modules, the space inside each module is reserved for the integration of different housing units of process equipment without significant revision of the original design. Connection of different enclosure units to the module is determined by the structure of the process equipment, requirements for the safety of the installation environment, including a common process control system.

To create autonomous or decentralized production, modules are integrated into modified shipping containers that can provide a fully integrated infrastructure to create a mobile and reconfigurable production environment that requires connection to trunk lines.

Level 4 - Process equipment "assembly" as the smallest modular element that provides one or more process operations, such as a reactor assembly with a reactive loop and integrated membrane separation module. A significant condition for the design of modular process equipment is a validated description of the process equipment model, as well as the use of devices that ensure the reliability of industrial level.

Due to the above modular principle, it is possible to add equipment, change the order of installation arrangement or exclude from the scheme of assembly of

process equipment inside containers, as well as to operate containers of process equipment in both specialized and multi-purpose mode, taking into account the reduction of product life cycle, diversification of highly specialized products, possible shortage of raw materials.

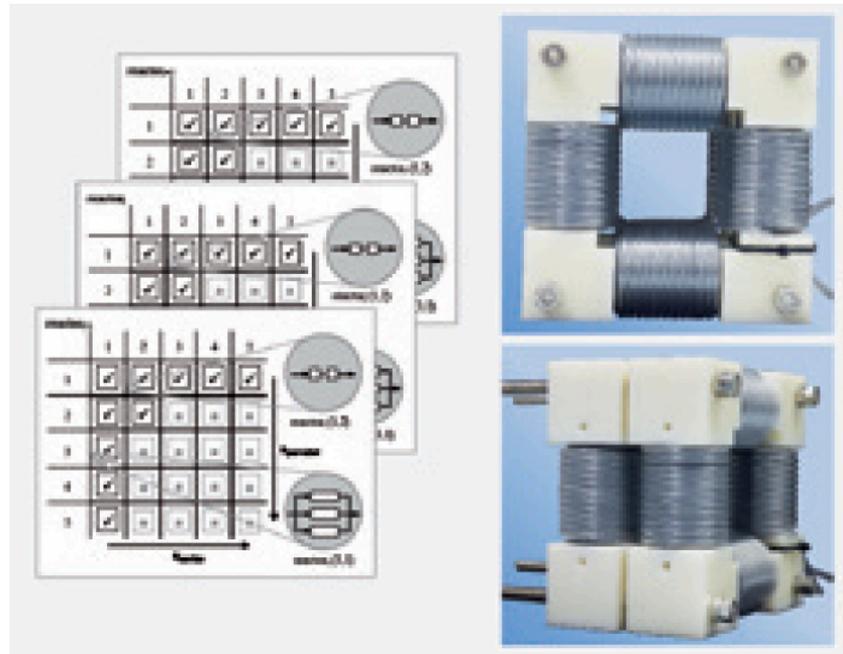


Figure 1.1 - Example of a modular equipment configuration

Compatible modules are designed as adaptable units and assembled into multi-purpose plants. The possibility of replacing individual modules during operation simplifies maintenance and repair and reduces changeover times.

The operational data obtained during the operation of modular production is used for maintenance planning and optimization. Once the production has been dismantled, the data and equipment can be used in another production cycle, enabling modernization and reuse of operational experience.

1.3. Digital design of the full life cycle of modular manufacturing

The second functional element of the Concept is a methodology for designing intensified processes and new technological equipment focused on reducing energy consumption and raw material consumption, which account for up to 70-80% of production costs.

The principle of modularity provides for the design of a complete production life cycle covering all stages, including dismantling. Digital design starts with the division of equipment into groups, each of which provides one process. This approach reduces design complexity and enables the creation of reusable modules in a digital environment, relying on process equipment databases.

Modules assembled in a digital environment must include at least one piece of capital equipment that provides the required unit operation with all necessary peripheral components such as pumps, heat exchangers, piping, and process control tools. The individual components are combined to achieve a target operating mode defined by technical parameters such as temperature ranges, pressures, flow rates, material types, etc. In digital design, within each module, key equipment elements can be replaced to adapt it to different operating conditions.

Each module is stored as a database element. The database covers all phases of the project, from planning and conceptual design to equipment specification to procurement, construction, operation and maintenance of the modular production facility.

In addition to typical engineering documents, including process equipment and instrumentation interconnection diagrams, validated descriptions of process equipment models, digital doubles, the design environment includes templates for process control system, safety and reliability assessment, possible equipment configuration options.

Assembly of modules in a digital environment allows to accelerate the transition from the research stage to the pilot project and construction of modular production due to access to know-how, examples of module assemblies, the possibility of designing new equipment or using existing equipment with the same functions and basic characteristics, modeling their work in different operational scales.

Simulation models that allow the configuration of modules, starting with a description of their functionalities to determine the optimal operating mode under given process boundary conditions.

Equipment groups are divided into functional, process and service modules. Process units are in direct contact with reagents, processes or waste streams, e.g. storage and dosing, reaction, downstream processing, formulation and packaging. Service modules realize auxiliary functions for one or more process modules, e.g. power supply, maintenance, and are not in direct contact with the processes.

The database takes into account equipment reuse scenarios. If the process specifications for a given task match an existing module, it is used without modification. If none of the existing modules corresponds to the process task specification, a new module is developed based on the documentation of the most suitable module as a starting point with the possibility of adding new components.

The modules are combined into a digital twin of a specialized or multi-purpose process plant, which includes technical documentation for construction and operation, maintenance recommendations, spare parts, connections between equipment, allows for complete simulation of the workflow and quick reconfiguration of the process plant workflow by replacing individual modules.

Figure 1.2 shows the differences in the characteristics of industries such as pharmaceuticals, specialty chemicals, bulk chemicals and petrochemicals, including capacity, chemical steps, product prices, environmental factor, time to market, etc. According to the application of the modularity concept in small and medium-sized multipurpose continuous manufacturing plants, the relevant applications are marked with a grey box in Figure 1.2.

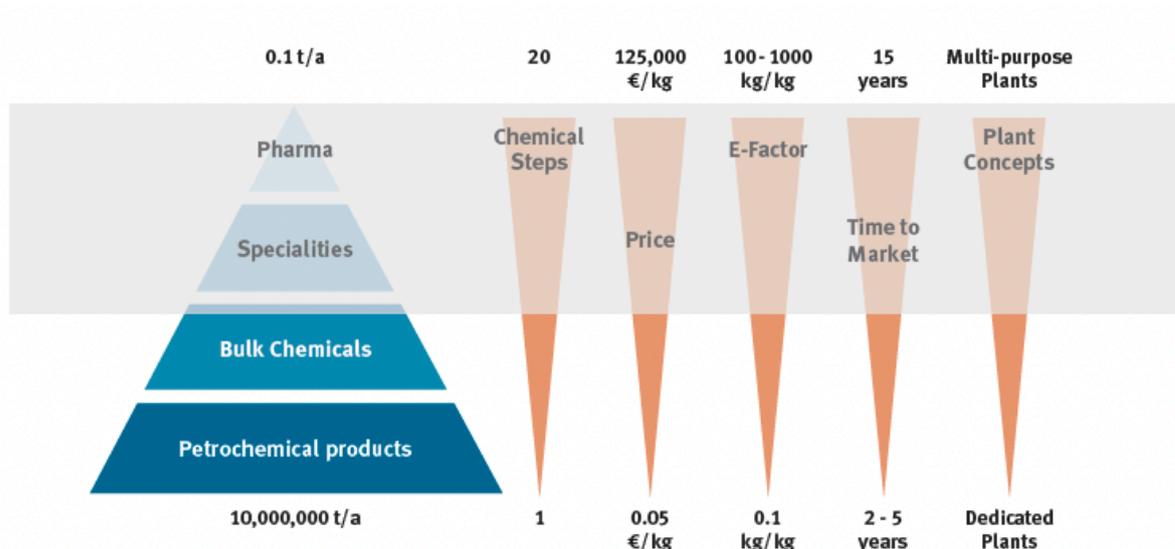


Figure 1.2 - Applicability of modular concepts

1.4. Expert assessment of the results of testing the concept of modular low-tonnage production

The concept of modular chemical production has been tested in six pilot projects on three classes of products that represent the whole range of organic syntheses in the chemical industry - polymers, intermediates, active ingredients and consumer products. Each project is focused on the development of advanced production schemes, e.g. microreaction technologies, process intensification, resource-efficient continuous chemistry.

AstraZeneca's first project is the production of early phase pharmaceutical materials - for toxicology and clinical trials. A microstructured continuous reactor capable of handling dispersed solid catalyst and suspension feedstock was designed for the project.

The project provided a transition to new processes for the production of products previously produced by Grignard reactions and Suzuki compounds at "kilogram scale", which allowed to:

- increase throughput and maintain product quality;
- reduce changeover time between production runs by using standardized equipment;
- avoid cross-contamination through standardized cleaning protocols;

- make scaling up production lines much easier;
- reduce development time for intermediate products.

The second Arkema project is the production of acrylic acid (20-30 kg-tonnes/year) and its derivatives from biomass-based glycerol. The following results and conclusions were achieved in the pilot project. Distillation columns are a limiting factor for increasing the rate of production intensification through process miniaturization. In the reaction stage, capital costs are reduced by 40% and raw material and energy savings are estimated at 10%.

The third project of BASF and Bayer is the production of high-viscosity polymers without solvents with the development of a new reactor technology in a modular continuous production plant. A twin-shaft, high-torque Buss-SMS-Canzler mixing reactor was designed for the project.

Within the framework of the project it was possible to reduce up to 60% of the cycle from the starting material to the finished active substance, to reduce the size of the equipment, to unify solvents and reduce the volume of consumables used, to reduce the total number of technological operations (by 40%) due to the exclusion of isolation stages. In general, due to the elimination of technological stages and modularization it is possible to reduce capital costs by 20%, operating costs - up to 25% and occupied production area - up to 50%.

EVONIK's fourth project is a modular technology for highly exothermic reactions for the production of structured catalyst packaging based on a jet loop reactor with integrated "cold" membrane separation. The high impact (up to 80%) of jet loop reactors and membranes on total investment costs was confirmed in a pilot project. A comparison of the traditionally used distillation stage and the proposed membrane separation showed that for a total plant capacity of 100,000 tons, the reduction in investment costs is about 30%. Additional savings also occur at the reaction stage due to improved heat and mass transfer. At the same time, the main benefit is achieved by increasing the catalyst lifetime, provided that the membrane performance in the long term is similar to that of the demonstration phase.

The project achieved a 30% reduction in capital costs as well as lower operating costs due to reduced energy utilization.

Procter & Gamble's fifth project is the production of anionic surfactants based on stepwise process intensification of two key reaction steps (oxidation of SO₂ and sulfonation). A microstructured reactor for SO₂ oxidation and a new microsulfonator reactor for the sulfonation reaction were designed for the project.

The sixth project of Rhodia and BASF is the production of water-soluble specialty polymers - acrylic acid-based copolymer and homopolymerization of acrylic acid in aqueous solution and copolymerization of acrylic acid with a second monomer with significantly different copolymerization parameters. To realize the project, a tubular reactor with a mixer-heat exchanger using static mixer technology was designed.

Using different water-soluble polymers and a monoproduct unit, a 30%-50% reduction in investment is provided for a monoproduct process with a capacity of 10 kT per year, and the efficiency of replacing one multifunctional batch equipment with a series of several monofunctional continuous units is confirmed. At the same time, the transition to small-size equipment is constrained by stringent residual monomer requirements, which increases capital investment.

Based on six pilot projects covering a wide range of industries including pharmaceuticals, intermediate chemicals, specialty polymers and consumer products, the concept of modular manufacturing has been successfully proven.

Table 1.4 summarizes the main areas of work needed to develop the application of the modular approach to low-tonnage chemical manufacturing. Works in these directions can provide creation of new technologies and spread of modular approach in pharmaceutical and specialty chemical industry.

Table 1.4 - Main directions of works necessary for development of application of modular approach to low-tonnage chemical production

№	Area	Main areas of work for the development of the application of the modular approach
---	------	---

1.	Standardization and interfaces	<p>Development:</p> <ul style="list-style-type: none"> - specifications for common modular manufacturing processes - interfaces for the integration of modules and with the backbone lines running from the basic infrastructure of the large-scale production site
2.	Automation	<p>Development of decentralized digital control of intelligent modules with manufacturer-independent diagnostics:</p> <ul style="list-style-type: none"> - platform- and hardware-independent remote access to changes in process equipment operating parameters - New sensor concepts - Process analysis technologies for monitoring and optimization of critical parameters
3.	Regulatory documents	<p>Development of standards to ensure compliance with environmental legislation and emission norms</p>
4.	Process Equipment Development	<p>Development:</p> <ul style="list-style-type: none"> - reactors with new geometry and design based on new materials - new sensors for controlling chemical reactions - Process equipment with reduced mass-size characteristics (small-size reliable equipment) - Temperature control and thermal insulation technologies
5.	Scaling	<ul style="list-style-type: none"> - Digital modeling and data processing of exothermic reactions - Modeling of multiphase reactions, including catalytic stages at all scales - Schematic diagrams of separation and purification processes at laboratory and small production scales

		<ul style="list-style-type: none"> - Development of equipment design for separation and purification stages with different mass-size characteristics to scale up from laboratory to production scales with acceptable levels of risk - Handling of particulate matter in various processes at all scaling levels
6.	Logistics and Supply Chain Management	<ul style="list-style-type: none"> - Development of modular intelligent intralogistics equipment (relocatable within an industrial site) - Micro- and low-tonnage raw material logistics calculated from planned production data and predictive models - Development of tools for designing logistics in a dynamic (frequent changes in production volumes) network of modular production facilities
7.	Production Planning	<ul style="list-style-type: none"> - Modular planning and design - Decision support tools based on simulation modeling
8.	New Business Models	Transition to business models based on the concept of the full life cycle of a low-tonnage chemical production module

Приложение Б

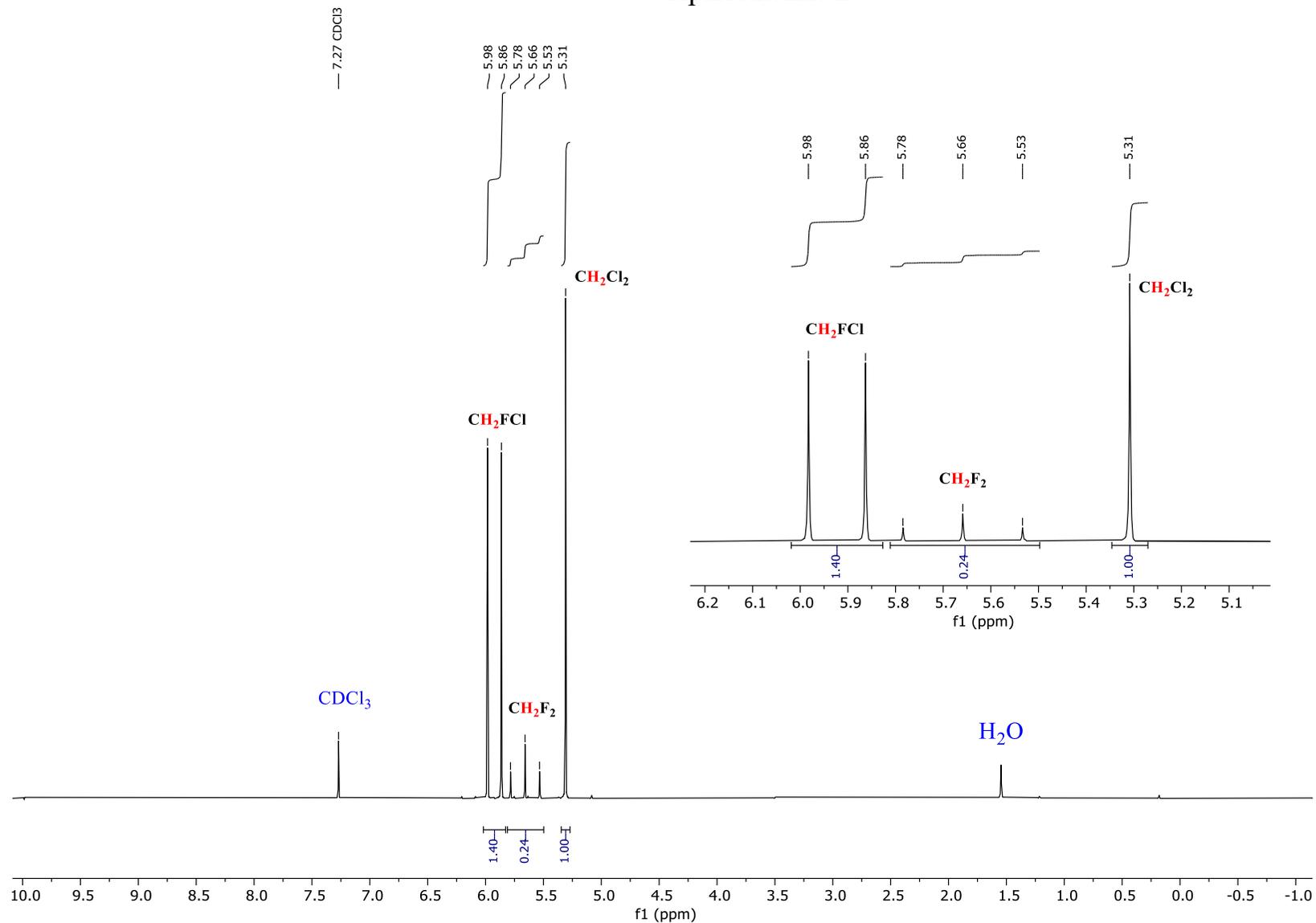


Рисунок. ЯМР ^1H смеси CH_2FCl + CH_2F_2 + CH_2Cl_2 со скоростью подачи 0.2 гр/мин

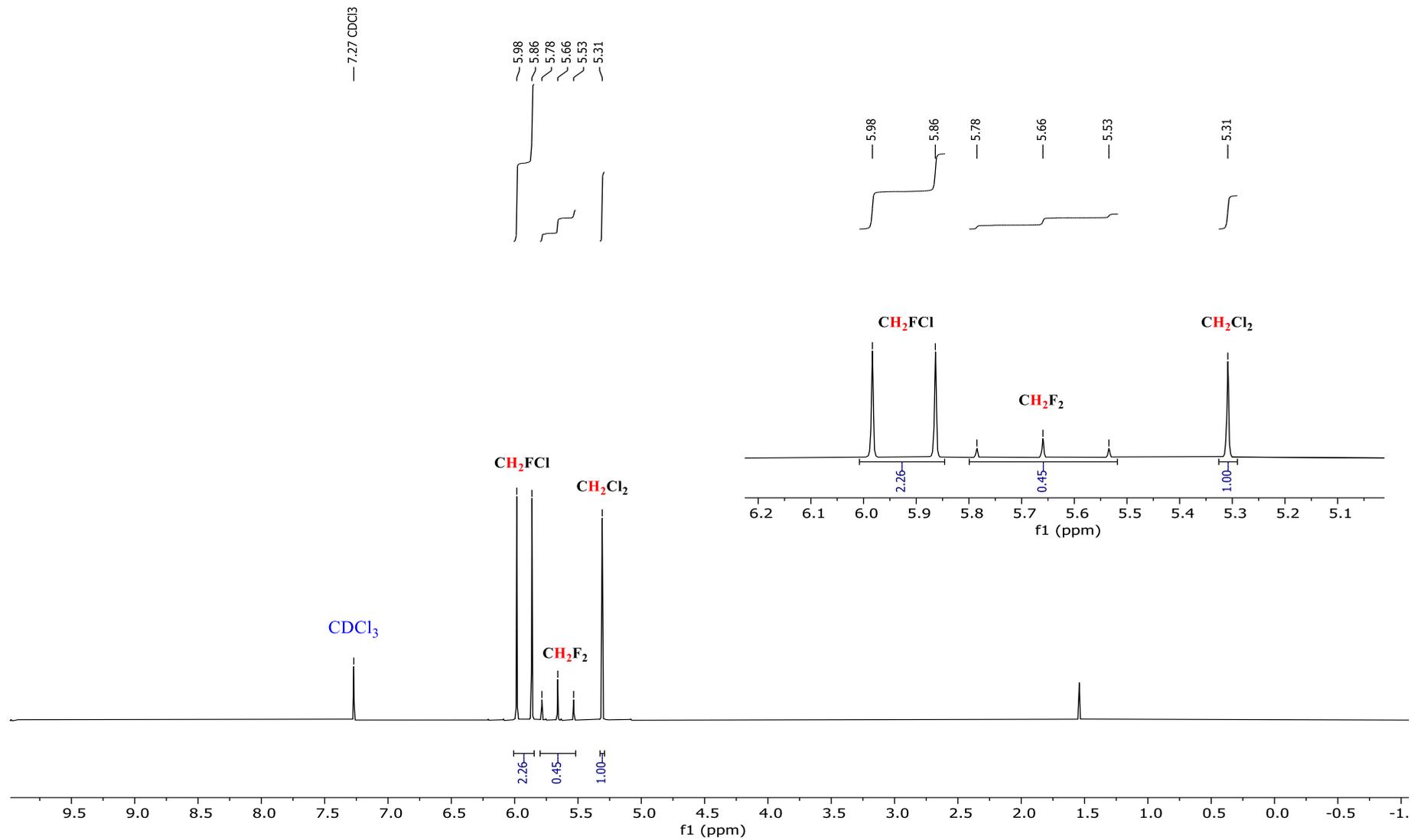


Рисунок. ЯМР ^1H смеси CH_2FCl + CH_2F_2 + CH_2Cl_2 со скоростью подачи 0.1 гр/мин

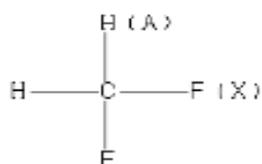
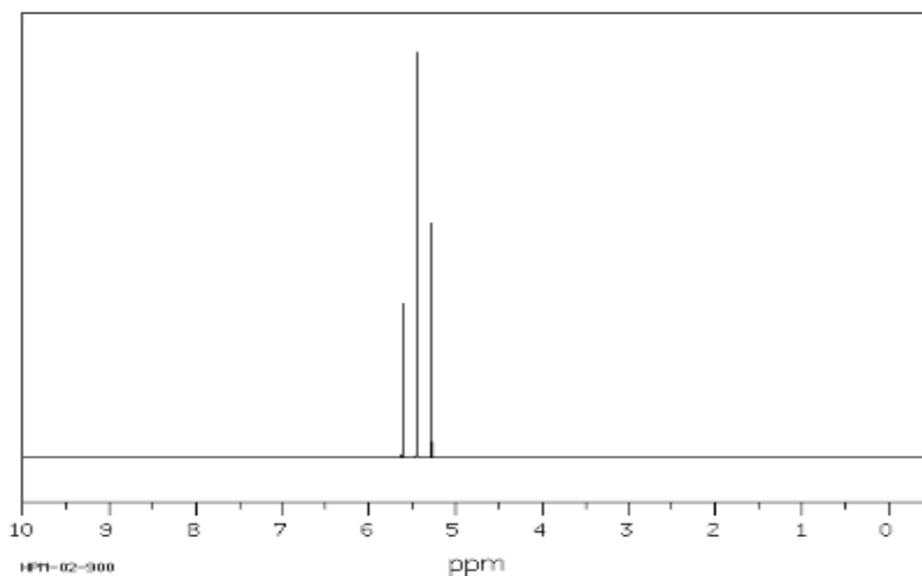
Приложение В

Спектр ЯМР ^1H , ^{19}F CH_2F_2 из базы данных ЯМР Spectral Database for Organic Compounds, SDBS (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan): https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi:

SDBS- ^1H NMR SDBS No. 9577HPM-02-900

$\text{C H}_2 \text{F}_2$

difluoromethane



Parameter	ppm	Hz
D(A)	5.45	
D(X)	-143.4	
J(A,X)		50.22

FRANKISS, S.G. J. PHYS. CHEM. 67, 752 (1963)
J(C-13,A):184.5HZ. F-19 REFERENCE & SOLVENT:CFCL3

peak data

SDBS No. 9577HPM-02-900

DOI:

Sample InChI:

InChI=1S/CH2F2/c2-1-3/h1H2

Sample InChIKey:

RWRJWBALICGTTQ-UHFFFAOYSA-N

Publisher:

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Rights:

AIST all rights reserved

Publication date:

1999-03-31

Приложение Г

Значения химических сдвигов в ЯМР ^1H и ^{19}F CH_2FCI из справочника Dolbier, W. R., *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*. Wiley: 2009.

INFLUENCE OF SUBSTITUENTS/FUNCTIONAL GROUPS 49

A halogen substituent at the β -position to a fluorine generally gives rise to *shielding* of the fluorine nucleus (Scheme 3.12), with fluorine providing the greatest shielding influence and iodine having virtually no effect. Interestingly, the addition of second and third β -chlorine substituents leads to progressive *deshielding*.

3.3.1.1. ^1H and ^{13}C NMR Data for Halofluoroalkanes. Scheme 3.13 provides some pertinent proton and carbon chemical shift and coupling constant data for fluorochloro- and fluorobromomethanes, whereas Scheme 3.14 contains relevant data for some typical halo fluoroalkanes. There does not appear to be anything unusual going on here.

Scheme 3.13

5.93	7.97	8.32
CH_2ClF	CHCl_2F	CHBr_2F
$^2J_{\text{FH}} = 49$	$^2J_{\text{FH}} = 54$	$^2J_{\text{FH}} = 50$

Scheme 3.14

		$\text{X}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\text{F}$				
X	$\delta_{\text{H}1}$	$\delta_{\text{H}2}$	$^2J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HH}}$	
Cl	4.58	3.67	47	23	5.7	
Br	4.61	3.49	46	18	4.9	
I	3.88	2.54	47	19	6.7	

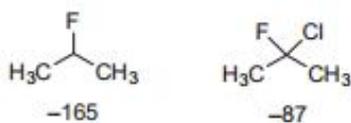
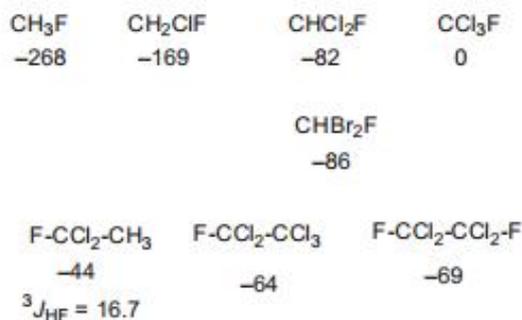
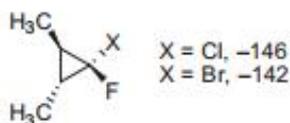
$\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$	1.2	82.7				
	$^1J_{\text{FC}} = 174$	$^2J_{\text{FC}} = 22$				

$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$	3.55	4.56				
	$^2J_{\text{HF}} = 47$	$^3J_{\text{HH}} = 5.7$				

$\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$	3.25	2.15	4.48			
	1.0	33.9	83.0	$^1J_{\text{FC}} = 167$	$^2J_{\text{FC}} = 20$	$^3J_{\text{FC}} = 5.7$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	0.97	1.75	4.54	3.45		
	$^3J_{\text{FC}} = 5.1$	8.9	26.4	33.5	$^2J_{\text{FC}} = 25$	

			$^2J_{\text{HF}} = 48$	$^3J_{\text{HF}} = 20$		
	$^3J_{\text{HH}} = 7.5$	$^3J_{\text{HH}} = 5.3$	$^3J_{\text{HH}} = 5.3$	$^3J_{\text{HH}} = 5.3$		
			$^2J_{\text{FC}} = 20$	93.1		
			$^1J_{\text{FC}} = 176$			

Scheme 3.10**Scheme 3.11****Scheme 3.12**