

На правах рукописи



**Казаков Александр Александрович**

**РАЗРАБОТКА МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ  
МОДУЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ РЕАКТИВНЫХ КВАЛИФИКАЦИЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

**05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук**

**Москва – 2019**

Работа выполнена в АО Научный центр «Малотоннажная химия»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Бессарабов Аркадий Маркович**  
АО Научный центр «Малотоннажная химия»,  
заместитель директора по науке

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Федоров Валентин Александрович**  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
главный научный сотрудник  
лаборатории высокочистых веществ

кандидат технических наук  
**Перерва Олег Валентинович**  
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»,  
старший научный сотрудник  
лаборатории промышленного производства  
кремнийорганических мономеров

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»**

Защита состоится «13» июня 2019 года в 11.00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9), в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/264/>.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.03

**А.В. Женса**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Химические реактивы и особо чистые вещества (ОСЧВ) во многом определяют развитие наиболее инновационных отраслей промышленности. Учитывая очень широкий ассортимент продукции и использование (в основном) периодических процессов, наиболее рациональным направлением технического перевооружения является создание гибких технологических систем с использованием в качестве элементной базы специализированных аппаратурных модулей. Решение таких задач требует современных систем компьютерной поддержки, наиболее перспективной из которых является CALS-технология (непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта – Continuous Acquisition and Life cycle Support).

Основные разделы диссертации выполнялись по следующим проектам: грант РФФИ № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности»; договор Евразийской экономической комиссии № Н-16/98; государственные контракты Госкорпорации «Роскосмос» (№ 177-К239/15/174, № 187-Л106/16/286); конкурсные проекты Минобрнауки России (№ 02.513.12.3072, № 02.513.12.3073) и Минпромторга России № 16.1СА.12.8003, № 14411.9990019.13.075 «Разработка рекомендаций по развитию малотоннажной химии для обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленности особо чистыми веществами и химреактивами».

**Цель работы.** Создание эффективных многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ на основе разработанных типовых аппаратурных модулей. При этом решаются следующие основные задачи: разработка структуры гибких производств неорганических кислот особой чистоты и алифатических углеводородов реактивных квалификаций; экспериментальные исследования и определение характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления; создание специализированных аппаратурных модулей для рассматриваемых гибких производств; разработка CALS-проектов универсальных модульных установок для получения ассортиментов целевых продуктов.

**Научная новизна.** На основе методологии синтеза гибких систем в технологии ОСЧВ и экспериментальных исследований разработана структура многоассортиментных модульных производств алифатических углеводородов реактивной квалификации и неорганических кислот особой чистоты.

Для ректификационной очистки кислот ОСЧ экспериментально определены предельные нагрузки, хорошо согласующиеся с расчетными значениями. На созданных экспериментальных установках определены коэффициенты и факторы разделения по лимитирующим примесям в зависимости от скорости испарения и при различных нагрузках по жидкости в безотборном режиме. Проведены исследования конструкционных материалов и их выбор для основных элементов.

Для химической очистки рассмотрено влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси  $As^{3+}$  между жидкостью и паром концентрированной фтористоводородной кислоты (60%) и кислоты азеотропного состава. Был выбран оптимальный реагент-окислитель.

Предложена структура и элементная база основных аппаратурных модулей глубокой очистки, применяемых в технологии алифатических углеводородов и неорганических кислот (ректификационный, химический, аб-, адсорбционный).

На основе концепции CALS в типовых протоколах применения «технологические регламенты» разработаны структуры баз данных для модульных производств рассматриваемых продуктов. Разработана архитектура объектных справочников для ректификационной и адсорбционной колонн, а также понятийного справочника по категории «Причины неисправностей» для ремонта технологического оборудования.

#### **Теоретическая значимость.**

Заложенные в ходе разработки многоассортиментных производств и аппаратурных модулей методологические подходы позволят создать гибкие производства в других химических отраслях (агрохимия, нефтехимия и др.).

Полученные теоретические и методологические обобщения позволяют оперативно проводить разработку технической документации и снизить влияние «человеческого фактора».

Методологические, алгоритмические и программные результаты диссертационной работы являются продолжением развития теории и практики применения концепции CALS в перспективных областях науки и техники.

Теоретические подходы, систематизацию и компьютерную поддержку при создании производств веществ особой чистоты можно использовать в учебных курсах по следующим направлениям: процессы и аппараты, автоматизированное проектирование, кибернетика химико-технологических процессов и др.

#### **Практическая значимость.**

Разработаны типовые аппаратурные модули для процессов глубокой очистки (химическая, ректификационная, аб- и адсорбционная), состоящие из технологических аппаратов и отдельных элементов (трубопроводы, запорная арматура и др.). В зависимости от ассортимента выпускаемых продуктов модули созданы с использованием специальных конструкционных материалов (фторопласт, кварцевое стекло, стекло «Simax» и др.).

На примере лимитирующего модуля ректификационной очистки неорганических кислот проведены экспериментальные исследования и расчеты скорости захлебывания, коэффициентов разделения, режимов ректификации (давление, температура, флегмовые числа для предгона и основной фракции).

Разработаны универсальные, обладающие конструкторской гибкостью модульные установки для получения особо чистых неорганических кислот и алифатических углеводородов (и их смесей - петролейных эфиров) реактивных квалификаций. Получены: азотная кислота «ос.ч» концентрацией 65 и 98%, хлорная, соляная и плавиковая кислоты «ос.ч» азеотропного состава; алифатические углеводороды (н-пентан, н-гексан, н-гептан, изооктан, н-нонан, н-декан) квалификаций «ч», «чда», «хч» и петролейные эфиры «ч» и «хч».

Разработаны базы данных аппаратурного оформления для производственного комплекса АО «ЭКОС-1» (реакторы, колонные аппараты, запорная арматура и др.). Созданы CALS-проекты разработанных производств на основе типовых компьютерных протоколов применения по технологическим

регламентам. В рамках CALS-проектов разработаны объектные справочники для ректификационной и адсорбционной колонн и понятийный справочник по ремонту ректификационных колонн.

Разработанные технологии реализованы на базе производства АО «ЭКОС-1», что подтверждается актами о внедрении. Полученные результаты вошли в грант РФФИ, проекты Минобрнауки и Минпромторга России, Госкорпорации «Роскосмос» и Евразийской экономической комиссии.

**Методология и методы исследования.** В работе используется методология структурного и системного анализа, а также методология синтеза гибких химико-технологических производств. В экспериментальных исследованиях применяются современные аналитические методы и приборы. Для типовой структуры «Технологический регламент» используется методология автоматизированного проектирования и проблемно-ориентированное программирование на основе CALS-системы компьютерной поддержки.

**Положения выносимые на защиту.**

1. Разработанные структуры гибких модульных производств алифатических углеводородов реактивных квалификаций и неорганических кислот особой чистоты.

2. Результаты физико-химических исследований и расчетов характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления.

3. Разработанные типовые аппаратурные модули для технологии химических реактивов и особо чистых веществ.

4. Разработанные CALS-проекты технологических регламентов универсальных модульных установок для получения ассортимента алифатических углеводородов и неорганических кислот особой чистоты.

**Личный вклад автора.** Автором проведены экспериментальные и аппаратурно-технологические исследования, обработка и интерпретация результатов с целью разработки и внедрения гибких технологий в промышленности химических реактивов и особо чистых веществ. При участии автора разработаны и созданы аппаратурные модули для основных процессов, используемых в производстве; созданы модульные технологии получения ассортимента алифатических углеводородов реактивных квалификаций и неорганических кислот особой чистоты; на базе CALS-технологий разработаны компьютерные протоколы применения по технологическим регламентам рассматриваемых производств. В работе принимали участие к.х.н. Трохин В.Е. (руководство экспериментальными и технологическими исследованиями), к.т.н. Степанова Т.И. (CALS-программирование).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность сформулированных в диссертации практических и научных результатов обусловлена использованием новейшего аналитического и технологического оборудования, перспективной системой компьютерной поддержки (CALS), а также подтверждена актами внедрения по практической реализации результатов работы. Используемая теория базируется на анализе и обобщении литературных и экспериментальных данных в области процессов и аппаратов

технологии особо чистых веществ. Все полученные результаты представляют новизну и соответствуют мировому уровню.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в журналах «Chemical Engineering Transactions», «Chemical and Petroleum Engineering», «Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика», «Нефтепереработка и нефтехимия», «Вестник Саратовского государственного технического университета», «Химическое и нефтегазовое машиностроение», «Вестник Казанского технологического университета», «Известия МГТУ МАМИ», сборниках научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», а также докладывались и обсуждались на 30 конференциях, в т.ч.: 20, 21, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA (Prague, Czech Republic 2012, 2014, 2018); 12th International Conference on Chemical & Process Engineering, ICheaP-12. (Milan, Italy 2015); XIX, XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Russia 2011, 2016).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликована 51 печатная работа, в т. ч. 17 статей (10 в изданиях, рекомендуемых ВАК), 5 публикаций в базах WoS и Scopus, 32 тезиса докладов на международных конференциях и 2 патента на изобретение. Объем вышедших публикаций – 11,9 печатных листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация включает в себя: введение, четыре главы основного текста и выводы, список литературы (130 наименований), а также приложение, содержащее патенты автора и акты внедрения. Общий объем – 172 страницы, в т.ч. 39 таблиц и 49 рисунков.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В главе 1** проводится разработка структуры гибких производств в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества».

**1.1.** В рамках типовой методологии решаются вопросы совмещения выпускаемых продуктов. При этом учитывается: химический состав целевого продукта, его класс и состав лимитируемых примесей; способ получения продукта и реализации технологического процесса; типы используемого оборудования.

На промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» (основной российский производитель материалов реактивных квалификаций и особой чистоты) проведена декомпозиция разрабатываемого и выпускаемого ассортимента по трем основным признакам: технологическому сходству, химическому сходству и классам целевых продуктов. В результате для разработки гибких производств выбраны две группы продуктов: алифатические углеводороды (в т.ч. петролейные эфиры) реактивных квалификаций и неорганические кислоты особой чистоты. Выбор данных ассортиментов обусловлен отношением целевых продуктов к разным классам химических веществ (неорганические, органические) и к разным категориям квалификаций чистоты (реактивные, ОСЧ).

**1.2.** Выпускаемый ассортимент алифатических углеводородов (пентан, гексан, гептан, нонан, изооктан, декан) и петролейных эфиров (40-70, 70-100, 65-75, 90-110), широко применяется в перспективных отраслях науки и техники. Различные направления применения обуславливают разнообразие требований к качеству продуктов, для выполнения которых невозможно ограничиться одним методом очистки.

Технологическое производство алифатических углеводородов строится по типовой схеме – от сырья (растворители технических марок) к продуктам более высоких квалификаций («Ч», «ЧДА», «ХЧ»). Конструкционно технологическая схема создается из стандартизованных аппаратурных модулей, на каждом из которых реализуется процесс очистки от определенной группы примесей и выделение основного продукта. Выбор модулей, последовательность их использования, организация и формирование технологических потоков определяются достижением необходимого уровня качества и выбором сырья.

Выбор необходимых стадий гибкого производства проводился на основе анализа научной литературы и экспериментальных исследований:

1. Адсорбционная очистка используется для решения только одной задачи – удаления лимитируемых в алифатических углеводородах примесей ароматического класса (этилбензол, толуол, бензол, ксилол).

2. Химическая очистка служит для отделения примесей, которые более химически активны, чем отделяемое вещество. Это примеси ненасыщенных, тяжелых и ароматических углеводородов, а также соединений серы и фосфора. Процесс проходит в 2 этапа: собственно химическая очистка и отмывка (отделение остатков реагента и продуктов реакции от основного вещества).

3. Предварительная ректификация используется для концентрирования сырья (обогащение целевыми фракциями). По завершению процесса проводится аналитический контроль предгона и товарных фракций, по результатам которого продуктам присваивается соответствующая квалификация. Фракции, содержащие не менее 95% масс. основного вещества, подвергаются точной ректификации, а предгон может квалифицироваться как петролейный эфир.

4. Точная ректификация служит для получения целевых продуктов после предварительного концентрирования или доочистки товарных фракций. Процесс осуществляется в периодическом режиме с отбором предгона и основных фракций. По результатам аналитического контроля предгон квалифицируется как товарный продукт или направляется на дальнейшую очистку.

5. Финишная ректификация предназначена для получения целевых продуктов квалификации «химически чистый» и в перспективе – «особой чистоты».

Созданная нами гибкая технология базируется на 5 типовых аппаратурных модулях: адсорбции, химической очистки, предварительной, точной и финишной ректификаций. Ректификационные модули являются выпускающими и с них производится вывод готовой продукции. Между невыпускающими модулями адсорбционной и химической очистки и модулями ректификации существуют внутренние потоки, с которых отбор продукции не производится.

В гибкой модульной схеме (рис. 1), на примере очистки н-гептана и изооктана, показаны связи между модулями (основные, побочные и возвратные технологические потоки). Основным технологическим потоком является последовательный процесс очистки сырья технической квалификации до химического реактива низких квалификаций (н-гептан и изооктан «чистый»), затем более высоких (н-гептан и изооктан «эталонный»), и до реактивов специальной чистоты (н-гептан и изооктан ХЧ для УФ-спектроскопии).

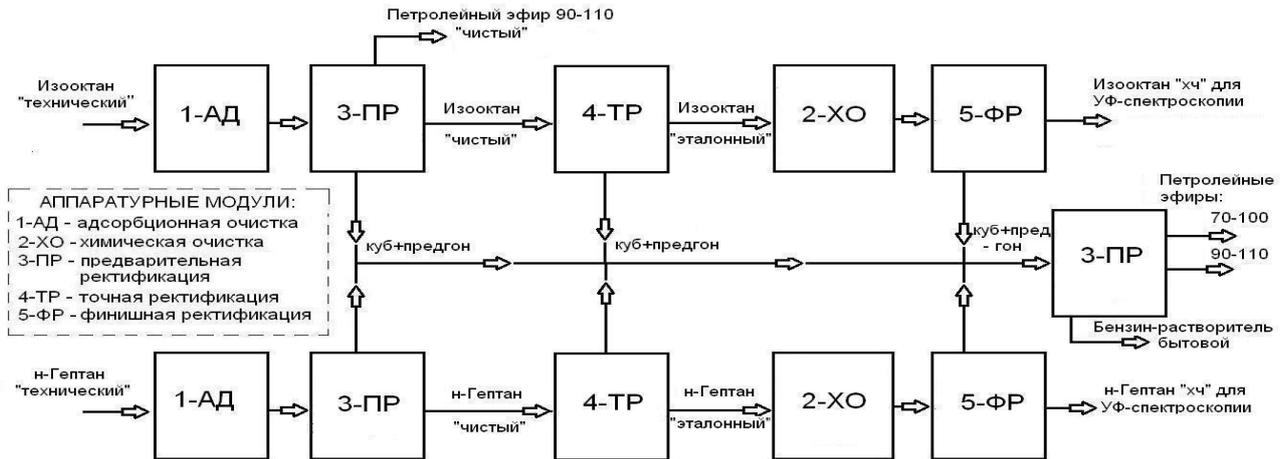


Рис. 1. Модульная технология получения алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций.

На побочных потоках путем доочистки и переквалификации отходов основного технологического цикла получают петролейные эфиры различных марок. Предлагаемая гибкая технология позволяет получать 39 марок алифатических углеводородов (34 реактивных квалификаций, 5 особой чистоты) и 7 марок петролейных эфиров реактивных квалификаций.

Для выпуска ассортимента продукции на созданной гибкой установке (рис. 1) нами разработаны 6 матриц структуры потоков алифатических углеводородов и 1 матрица структуры потоков для петролейных эфиров. В таблице 1 приведена матрица структуры потоков для 10 марок изооктана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Показано, что структура потоков меняется от использования всех 5 модулей (для изооктана ос.ч. «9-5», ос.ч. марки 100, ХЧ для УФС) до 2-х модульной схемы получения изооктана квалификаций «Ч», «ЧДА».

Таблица 1. Матрица структуры потоков для изооктана различных марок.

№	ПРОДУКТЫ/СТАДИИ	АД	ПР	ТР	ХО	ФР
1.	Изооктан особой чистоты, ос.ч. «9-5»	1	1	1	1	1
2.	Изооктан особой чистоты, ос.ч. марка 100	1	1	1	1	1
3.	Изооктан ХЧ без хлора и серы (БХС) марка А	0	1	1	1	1
4.	Изооктан ХЧ без хлора и серы (БХС) марка Б	1	1	1	1	0
5.	Изооктан ХЧ для УФ-спектрологии (УФС)	1	1	1	1	1
6.	Изооктан ХЧ для хроматографии	0	1	1	0	1
7.	Изооктан химически чистый	1	1	1	0	1
8.	Изооктан эталонный	1	1	1	0	0
9.	Изооктан чистый	1	1	0	0	0
10.	Изооктан чистый для анализа	1	1	0	0	0

На примере изооктана различных квалификаций рассмотрена взаимосвязь разработанных модульных технологий с показателями качества. Для 5-ти стадийного производства изооктана ХЧ для УФС (табл. 1, п. 5) регламентировано 15 качественных характеристик. По 8 лимитируемым органическим примесям показано на каких модулях происходит их удаление: АД – 2,2-диметилгексан; ПР – 2,2- и 3,3-тетраметилбутан; ТР – 3,3,4-триметилпентан; ХО – ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол); ФР – 3,3,4-триметилпентан. Кроме этих примесей анализируются и другие 7 показателей качества: масс. доля основного

вещества – 99,1%; плотность – 0,6918 г/см<sup>3</sup>; показатель преломления  $n_d$  – 1,3917; масс. доля воды – 0,001%; масс. доля кислот (в пересчете на HCl) – 0,0001%; масс. доля нелетучего остатка – 0,0002%; оптическая прозрачность – более 80%.

Предложенная модульная структура гибкой технологии алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций реализована на базе производства АО «ЭКОС-1».

**1.3.** Качество особо чистых неорганических кислот определяется содержанием в них лимитируемых микропримесей. Нами выбраны процессы, которые исключают возможность внесения дополнительных загрязнений и обеспечивают очистку от основных примесей на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  % масс. Полученная совокупность необходимых процессов очистки позволила создать схему гибкого производства неорганических кислот ОСЧ на основе типовых модулей (рис. 2). Разработка модульной технологии осуществлялась путем такого сочетания отдельных технологических процессов, которое дает возможность использования максимального разнообразия исходного сырья.

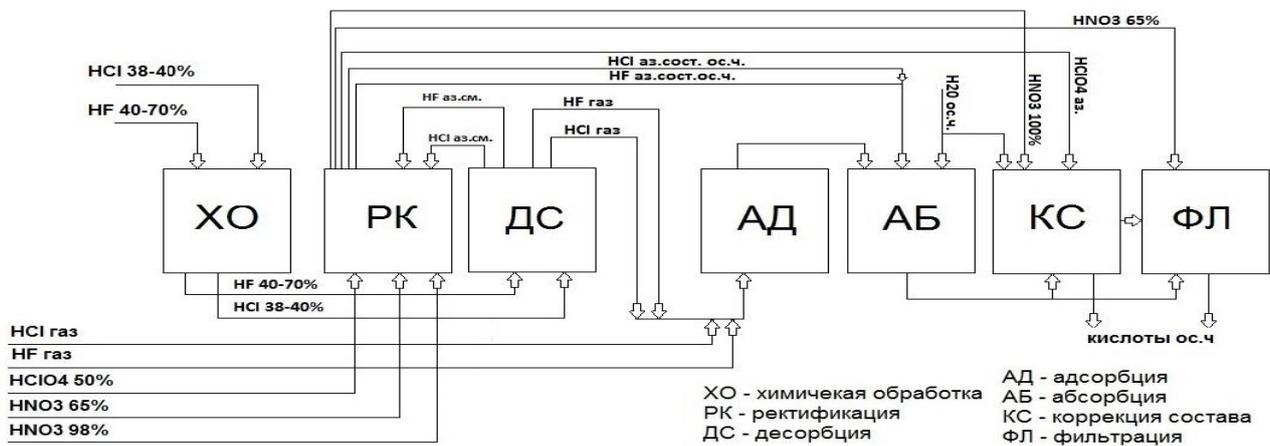


Рис. 2. Модульная технология получения высокочистых неорганических кислот.

На основе литературных и экспериментальных данных были выбраны семь технологических стадий, необходимых для гибкого производства:

1. Химическая очистка предназначена для предварительной очистки кислоты (HF 40-70 масс.% или HCl 38-40 масс.%) от микропримесей некоторых металлов, хлоридов (для HF), мышьяка и ряда органических соединений. В основе процесса лежит перевод легколетучих соединений в нелетучие. Как реагенты используются избытки перманганата калия (для HCl и HF) и нитрата серебра (для HF). В результате концентрация ионов мышьяка снижается с  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  масс. % для HF и с  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  масс. % для HCl. Содержание хлорид-ионов в HF уменьшается на два порядка: с  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  масс.%.

2. Ректификация используется для глубокой очистки подготовленных на предыдущих стадиях растворов кислот (HCl, HF) или как первая стадия очистки исходных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ . Эффективность процесса определяется экспериментальными данными по коэффициентам разделения примесей (табл. 3). Показано, что для HF трудно отделяемыми микропримесями являются калий, хлорид-ионы, бор, магний и натрий. В HCl наиболее легко отделяется марганец и кобальт, трудно – калий, кальций, натрий, алюминий. Для  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  наименьший коэффициент разделения у натрия, бора и хлорид-ионов.

3. Адсорбция применяется при получении HF и HCl ОСЧ для поглощения микропримесей активным углем и предназначена для очистки от  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и хлоридов железа (II, III). Она используется как для газа (HF и HCl в схеме без деления потоков), так и для жидкости (20% HCl и 45% HF – с делением потоков).

4. Абсорбция предназначена для получения целевого продукта заданной концентрации путем объединения предварительно очищенных жидкого и газового потоков. Она является выпускающей для соляной и плавиковой кислот.

5. Десорбция применяется для деления потоков при использовании в качестве сырья концентрированных HCl и HF. После разделения получают потоки сверхазеотропного газа (HCl или HF) и кислоты азеотропного состава.

6-7. Коррекция состава с применением особо чистой воды используется для получения заданной концентрации кислоты; а фильтрация от взвешенных частиц проводится, если в целевом продукте их содержание регламентировано.

В таблице 2 приведена матрица структуры потоков гибкого производства неорганических кислот ОСЧ для 7 видов исходного сырья. Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех 7 модулей (для концентрированных HF и HCl) до 3-х модульной схемы  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  ОСЧ.

Таблица 2. Матрица структуры потоков для неорганических кислот ОСЧ.

Кислота, исходная	Кислота ОСЧ	Модули						
		ХО	РК	ДС	АД	АБ	ФЛ	КС
Фтористый водород (газ)	HF	0	0	1	1	1	1	1
Плавиковая кислота (40-70 мас.%)		1	1	1	1	1	1	1
Хлористый водород (газ)	HCl	0	0	0	1	1	1	1
Соляная кислота (38-40 масс.%)		1	1	1	1	1	1	1
Хлорная кислота (50 масс.%)	$\text{HClO}_4$	0	1	0	0	0	1	1
Азотная кислота (65 масс.%)	$\text{HNO}_3$	0	1	0	0	0	1	1
Азотная кислота (98 масс.%)		0	1	0	0	0	1	1

Для всех 5 целевых продуктов проведен анализ модульной функциональности по удаляемым микропримесям. Выявлены взаимосвязи между количественными и качественными характеристиками разработанной технологии и целевых продуктов. Модульная структура гибкой технологии неорганических кислот ОСЧ внедрена на базе производства АО «ЭКОС-1».

В главе 2 приводятся результаты экспериментальных исследований и определения характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратов.

**2.1.** Для расчета предельных нагрузок модуля ректификации при получении кислот ОСЧ определены их плотность и вязкость. Динамические вязкости кислот азеотропного состава определяли экспериментально (с помощью вискозиметра) и расчетным методом. Плотности HCl и  $\text{HNO}_3$  определяли пикнометрическим методом и расчетом по справочным данным. Плотности HF азеотропного состава были определены экспериментально, а при температуре кипения - аппроксимацией. На основе физико-химических свойств кислот околоазеотропного состава были рассчитаны по уравнению Жаворонкова предельные нагрузки для процесса ректификационной очистки:

$$\lg((\omega^2 \cdot \sigma \cdot \rho_r \cdot \mu_{\text{ж}}^{0,16}) / (g \cdot V_{\text{св}}^3 \cdot \rho_{\text{ж}})) = A - 1,75(L/G)^{0,25} \cdot (\rho_r / \rho_{\text{ж}})^{0,125}$$

где  $\omega$  – скорость пара, м/с;  $\sigma$  – удельная поверхность насадки м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\rho_r$  и  $\rho_{ж}$  – плотность газовой и жидкой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_{ж}$  – динамическая вязкость жидкости, Па•с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $V_{св} = 0,68$  – свободный объем насадки, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $A = -0,125$ ;  $L$  и  $G$  – массовый расход пара и жидкости, кг/час.

Кроме расчета было проведено экспериментальное определение предельных нагрузок на пилотной установке. Для HF (40%, 112°C) расчетное и экспериментальное значения составляют: 42,3 и 39,2 кг/час; для HClO<sub>4</sub> (аз. состава, 72% масс., при 15-20 мм рт.ст., 102°C) – 46,0 и 43,1 кг/час; для HNO<sub>3</sub> (аз. состава, ~67÷68% масс., при 400 мм рт.ст., 90°C) – 50,6 и 54,1 кг/час; для HNO<sub>3</sub> (98% масс. при 200 мм рт.ст. 50°C) – 84,8 кг/час и 82,5 кг/час; для HCl (20% масс, 110°C) – 26,9 и 29,2 кг/час. Как видно, расчетные данные хорошо коррелируются с экспериментальными (погрешность менее 10%).

**2.2.** Для анализа эффективности ректификационной очистки определены коэффициенты разделения (табл. 3) по регламентируемым примесям. Исследования проводились на экспериментальных установках, изготовленных из фторопласта-4 (для HF) и кварцевого стекла (для остальных кислот).

Таблица 3. Коэффициенты разделения в ректифицируемых кислотах.

Наименование примеси	Коэффициенты разделения			
	HF	HCl	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
Фосфаты PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	1.3
Силикаты SiO <sub>2</sub>	-	-	-	1.8
Сульфаты SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	6.8	1.2
Хлориды (Cl)	6,25	-	1.4	-
Алюминий (Al)	20	15	20	40
Барий (Ba)	40	50	50	30
Бор (B)	10	10	15	20
Железо (Fe)	50	45	50	18
Калий (K)	5	10	25	20
Кальций (Ca)	20	10	30	30
Кобальт (Co)	100	80	25	30
Магний (Mg)	10	15	35	35
Марганец (Mn)	100	90	50	80
Натрий (Na)	10	10	15	10
Свинец (Pb)	40	50	80	20
Цинк (Zn)	60	45	50	60

Коэффициент разделения в кислотах определяли в зависимости от скорости испарения жидкости. Из результатов видно, что для получения кислот особой чистоты дистилляционные методы могут оказаться эффективными. При этом надо отметить, что коэффициенты разделения по всем примесям незначительно снижаются с увеличением скорости испарения и имеют большие значения (по катионам) в разбавленной кислоте, чем в концентрированной.

Кроме коэффициентов разделения, для оценки эффективности метода

ректификации при очистке азеотропных HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> были определены при различных нагрузках факторы разделения (табл. 4).

Таблица 4. Факторы разделения (FR) в хлорной и азотной кислотах.

Наименование примеси	FR. в HClO <sub>4</sub> аз. с.			FR. в HNO <sub>3</sub> аз. с.		
	нагрузка (кг/час)			нагрузка (кг/час)		
	20	30	40	20	30	40
Сульфаты SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	135	150	280	300	350
Силикаты SiO <sub>2</sub>	160	180	200	-	-	-
Фосфаты PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	140	155	170	-	-	-
Хлориды (Cl)	-	-	-	180	180	200
Железо Fe	1750	1800	2000	1050	1100	1200
Свинец Pb	2500	2600	3000	1700	1800	2000

Определение данного параметра проводилось при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме. По результатам можно сделать вывод о том, что эффективность очистки возрастает с нагрузкой на

колонну, что согласуется с общими правилами процесса ректификации.

**2.3.** Проведены исследования по химической очистке фтористоводородной кислоты от трудноотделяемой примеси мышьяка, с целью выбора наиболее оптимального реагента-окислителя, переводящего As (III) в нелетучее состояние. Были поставлены серии экспериментов, связанные с обработкой HF несколькими окислителями различных концентраций: калия перманганатом, калия бихроматом и перекисью водорода. Исходное содержание мышьяка в кислоте –  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Интервал концентраций окислителей – от 0,05 до 10 г/л.



*Рис. 3. Влияние различных окислителей на коэффициент распределения As (III).*

Для проведения экспериментальных исследований создана установка, включающая: напорную емкость, подогреватель, десорбер, куб, абсорбер, емкость для раствора окислителя, емкость для HF, сборник готового продукта. На ней для различных окислителей получены коэффициенты разделения примеси мышьяка в азеотропной и концентрированной HF (рис. 3).

В рамках проведенных исследований было установлено, что оптимальным реагентом является перманганат калия, окисляющий мышьяк со степенью окисления 3+ до 5+, и позволяющий получить продукт после дистилляции с содержанием примеси на уровне  $10^{-7} - 10^{-8}\%$  масс. Показано, что для полного окисления мышьяка, минимальная концентрация калия перманганата должна составлять не менее 0,2 г/л. Содержание мышьяка в концентрированной HF (рис. 3) возможно довести до  $10^{-8}\%$  масс., при значительном расходе окислителя.

**2.4.** Проведенные исследования по подбору конструкционных материалов для аппаратного оформления в технологии фтористоводородной кислоты особой чистоты показали, что наилучшими являются фторопласт-4 (Ф-4) и его модификации (Ф-4Д, Ф-4МБ и др.). Показано, что преимущества фторопласта-4 связаны с тем, что он обладает наибольшей механической стойкостью в самых различных средах, в т.ч. и в фтористоводородной кислоте.

**В главе 3** приводятся **результаты разработки типовых аппаратных модулей** для гибких производств неорганических кислот ОСЧ и алифатических углеводородов реактивных квалификаций. Основные исследования и расчеты проведены для процесса ректификации кислот ОСЧ – лимитирующей стадии производства с наиболее высокими требованиями по чистоте продукта.

**3.1.** Эффективность использования модуля ректификации определяется величиной коэффициента разделения примеси (табл. 3). В таблице 5 представлены основные параметры режимов по ректификационной очистке рассматриваемых кислот (справочные и экспериментальные данные): температура отбора предгона, °С (T1); температура ректификации или отбора основной фракции, °С (T2); давление, при котором производят отбор продукта, мм рт.ст (P); флегмовое число отбора предгона (F1); флегмовое число отбора основной фракции (F2); доля предгона, % (X1), доля кубового остатка, % (X2); доля готового продукта, % (X3).

Таблица 5. Основные параметры ректификации ассортимента кислот ОСЧ.

Наименование кислоты	T1	T2	P	F1	F2	X1	X2	X3
Хлорная 70-72%	40-90	100	18	20	1	30	25	45
Азотная 65%	80-95	100	400	10	1	10	10	80
Азотная 98%	45-50	50	200	10	1	5	15	80
Плавиновая 40%	–	112	760	–	1	–	30	70
Соляная 20%	–	110	760	–	5	–	10	90

Проведена проверка реальных массовых потоков в колонне по сравнению с предельными нагрузками. В таблице 6 представлены данные по производительностям стадий ректификации при получении особо чистых неорганических кислот, где: предельная экспериментальная нагрузка по жидкости ( $G_{\text{эксп}}$ ); время отбора предгона и готового продукта ( $\tau_{\text{п}}$ ,  $\tau_{\text{г}}$ ); количество отбираемых предгона и готового продукта ( $M_{\text{п}}$ ,  $M_{\text{г}}$ ); производительности по предгону и готовому продукту ( $G1_{\text{п}}$ ,  $G1_{\text{г}}$ ), и с учетом флегмовых чисел ( $G2_{\text{п}}$ ,  $G2_{\text{г}}$ ).  
Таблица 6. Производительности колонн по предгону и готовому продукту.

Наименование	$G_{\text{эксп}}$ , кг/ч	$\tau_{\text{п}}$ , час	$M_{\text{п}}$ , кг	$G1_{\text{п}}$ , кг/ч	$G2_{\text{п}}$ , кг/ч	$\tau_{\text{г}}$ , час	$M_{\text{г}}$ , кг	$G1_{\text{г}}$ , кг/ч	$G2_{\text{г}}$ , кг/ч
Азотная, 65% ос.ч "27-5"	54,1	2,2	0,7	0,32	3,2	1,6	5,6	3,5	3,5
Азотная, 98% ос.ч "18-4"	82,5	4,0	0,4	0,10	1,0	3,0	6,0	2,0	2,0
Хлорная, 72% ос.ч "12-5"	43,1	2,0	2,5	1,25	25,0	1,5	3,75	2,5	2,5
Плавиновая, 40% ос.ч "27-5"	39,2	–	–	–	–	21,5	20,7	0,96	0,96
Соляная, 20% ос.ч "20-4"	29,2	–	–	–	–	22,0	21,4	0,97	4,86

Сравнивая приведенные значения экспериментальных предельных нагрузок с производительностью по основному веществу и предгону (табл. 6) можно сделать вывод, что все реальные массовые потоки в ректификационной колонне значительно меньше предельных нагрузок. Исключением можно считать предгон хлорной кислоты (25 кг/час), который наиболее близок к экспериментальной предельной нагрузке (43,1 кг/час).

По созданному нами регламенту на получение  $\text{HClO}_4$  разработана диаграмма Гантта с последовательностью 6 технологических операций (рис. 4): загрузка сырья, выход колонны на режим, отбор предгона, отбор продукта,

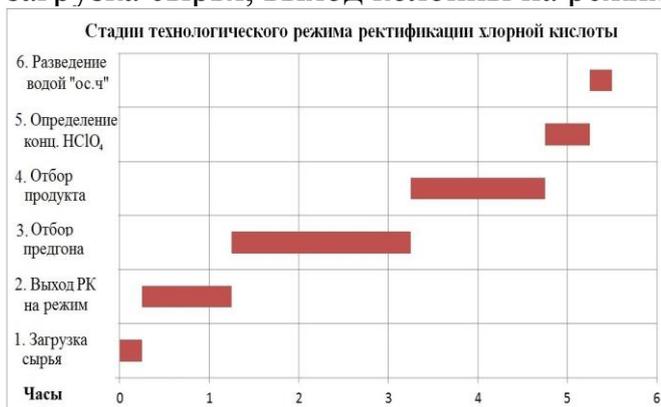


Рис. 4. Диаграмма Гантта по операциям ректификационной очистки  $\text{HClO}_4$  ос.ч

определение концентрации  $\text{HClO}_4$  и разведение ее  $\text{H}_2\text{O}$  ОСЧ. Эти операции расположены на вертикальной оси графика по порядку проведения. Наиболее важная «веха» связана с завершением отбора предгона (п. 3) и началом отбора готового продукта (п. 4). Сдвиг ее вправо может привести к перерасходу сырья и уменьшению количества продукта, смещение влево негативно отразится на качестве получаемой кислоты.

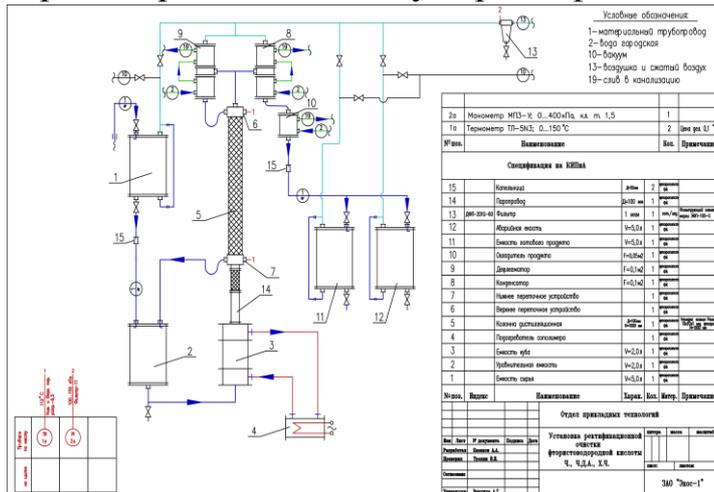
С учетом длительности цикла (рис. 4) рассчитываются производительности гибкого производства неорганических кислот особой чистоты (табл. 7), где:  $t$  – длительность цикла, час;  $N$  – количество смен;  $n$  – количество загрузок за смену;  $W$  – производительность, кг/мес;  $R$  – отгрузка потребителю, кг/мес.

Таблица 7. Производительность выпуска ассортимента неорганических кислот.

Наименование	t	N	n	W	R
Азотная, 65% ос.ч "27-5"	6	4	1	448	400
Азотная, 98% ос.ч "18-4"	11	4	0,5	312	300
Хлорная, 72% ос.ч "12-5"	5,5	4	1	300	250
Плавиковая, 40% ос.ч "27-5"	24	4	0,25	314	250
Соляная, 20% ос.ч "20-4"	24	4	0,25	510	400

Как видно из приведенных данных, получаемые производительности гибкого производства превышают требования по отгрузке потребителю.

В технологической схеме гибкого производства предусмотрено 2 варианта реализации модуля ректификации. Фторопластовая установка (рис. 5)



позволяет работать с HCl и HF; установка из кварцевого стекла – со всеми остальными. Основным элементом фторопластового модуля является колонна – царга из фторопласта-4. Царга заполнена насадкой (кольца Рашига). В состав модуля также входят: напорная емкость; кубовая емкость; дефлегматор; выносной кипятильник - тройник в стальной броне с двумя крышками.

Рис. 5. Модуль ректификационной очистки HF.

Ректификационный модуль из кварцевого стекла имеет тот же конструктивный состав. Отличием является отсутствие дефлегматора, так как деление потока осуществляется вентилем – прямое регулирование. Аналогичный модуль для алифатических углеводородов и петролейных эфиров выполнен из нержавеющей стали и допускает эксплуатацию только в периодическом режиме, в то время как в процессе получения кислот ОСЧ этот модуль может работать как в периодическом режиме, так и в полунепрерывном режиме.

**3.2.** Основа модуля химической очистки – реакционный аппарат, представляющий собой месильный бак, выполненный из фторопласта, и снабженный пропеллерной мешалкой, донным затвором, термометром и плоской фторопластовой крышкой с необходимой обвязкой. Реактор снабжен обратным холодильником блочного типа. Также модуль включает: емкость исходного сырья, емкость химического реактива, фильтр для газа, поршневой мембранный насос и составной паропровод. Основное отличие модуля от аналогичного в технологии алифатических углеводородов – материал. В последнем случае модуль выполнен из нержавеющей стали.

**3.3.** При получении HF и HCl ОСЧ используется адсорбция примесей из жидкой и газовой фаз. Конструктивное отличие адсорбционных модулей для газа и жидкости – способ подачи подвижной фазы на установку. Модуль состоит из адсорбционной колонны, выполненной из Ф-4; фильтра для газа, установленного на выходе из верхнего распределительного устройства; фильтров для воздуха и жидкости, необходимых для улавливания микрочастиц примесей. Эффективность очистки газа путем адсорбции на активном угле

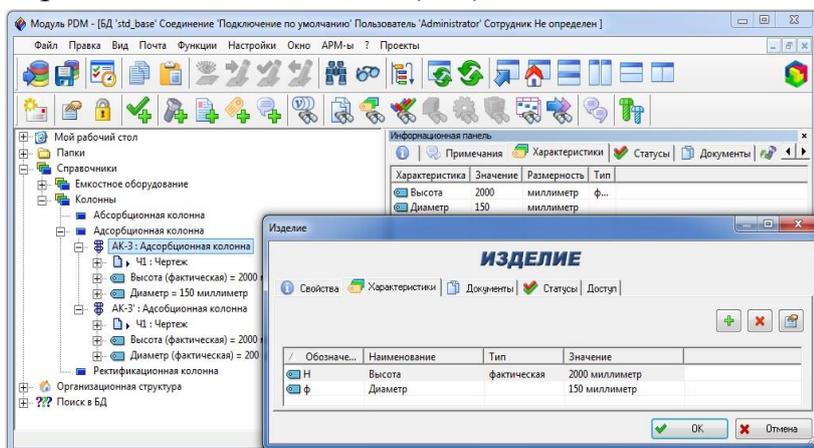
показана на примере поглощения хлористого метила из хлористого водорода, содержание которого уменьшается с 0,008 до 0,00004 (масс.%), а содержание мышьяка в плавиковой кислоте снижается с 0,002 до  $5 \cdot 10^{-7}$ .

**3.4.** Модуль абсорбции предназначен для получения продукта заданной концентрации путем объединения предварительно очищенных жидкого и газового потоков. Модуль является выпускающим в получении HCl и HF ОСЧ. Он выполнен из фторопласта и состоит из колонны, а также следующих вспомогательных элементов: фильтр для газа, фильтр готового продукта, емкость для абсорбирующей жидкости, теплообменник-охладитель, санитарный теплообменник для предотвращения уноса паров кислоты в газовую систему.

**В главе 4** на основе CALS-технологий разрабатываются технологические регламенты многоассортиментных модульных производств.

**4.1.** Создание CALS-проектов в данной работе проводилось с помощью программного комплекса PDM STEP Suite Enterprise Edition (лицензия APL-3451631-01). CALS-технологии (стандарт ISO 10303 STEP) предлагают способ решения проблемы электронного представления конструкторско-технологической информации при помощи использования стандартизованного интегрированного описания изделия. В состав CALS-стандарта входят прикладные протоколы, определяющие конкретную структуру информационной модели для различных предметных областей (в т.ч. химические реактивы и особо чистые вещества).

**4.2.** Для создания CALS-проектов нами разработаны необходимые справочники «понятий» (СП) и «понятий и объектов» (СПО - объектный). На



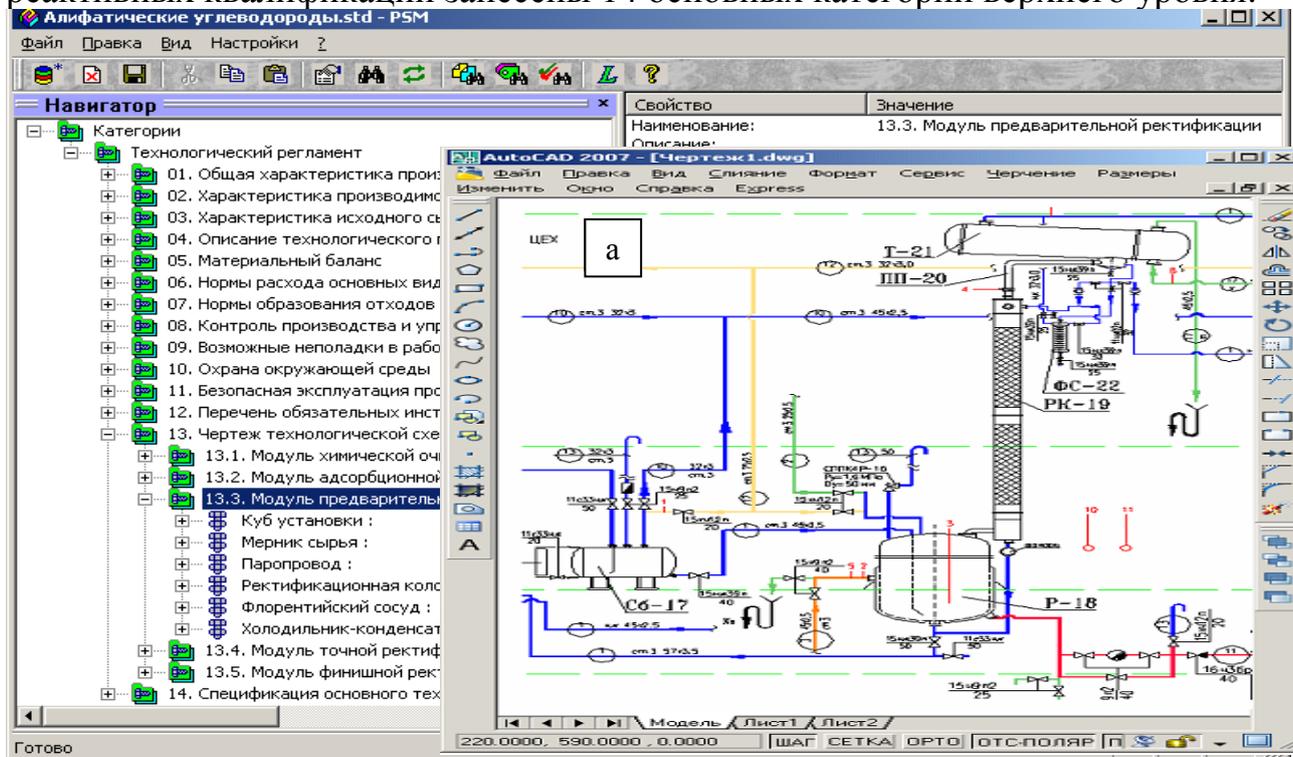
первом этапе были созданы объектные справочники по типам оборудования, используемого в гибких производствах: реакторы, емкости, колонны и т.д. На рис. 6 приведен пример СПО по адсорбционным колоннам для получения неорганических кислот особой чистоты.

*Рис. 6. СПО по технологическому оборудованию («адсорбционная колонна»).*

В качестве геометрических характеристик колонны в справочник занесены ее фактическая высота и диаметр. Кроме этого, имеется возможность перейти в подкатегорию с чертежом колонны и его спецификацией.

На втором этапе работ созданы понятийные справочники. Например, в СП-справочнике, посвященном капитальному ремонту ректификационных колонн, информация структурирована по основным операциям: пропарка, продувка и чистка; отсоединение коммуникаций; демонтаж и т.д. Особое внимание уделено элементу справочника «способы устранения неисправностей». Анализируя данные, занесенные в справочник, можно выделить основные неисправности, встречающиеся на конкретном производстве, и оптимизировать графики плановых ремонтов и регламентных работ.

**4.3.** Для разработки CALS-проектов модульных производств создана типовая схема (протокол применения) для постоянного технологического регламента. В типовую схему CALS-проекта (рис. 7) технологического регламента модульного производства алифатических углеводородов реактивных квалификаций занесены 14 основных категорий верхнего уровня.



*Рис. 7. CALS-проект технологического регламента гибкого производства алифатических углеводородов (а - модуль предварительной ректификации).*

В рассматриваемой подкатегории № 13 (чертеж технологической схемы) приведены информационные блоки по основным модулям: химической и адсорбционной очистки, предварительной, точной и финишной ректификации. Более подробно рассмотрен CALS-проект модуля предварительной ректификации.

В CALS-проекте приведены информационные подкатегории по основным аппаратным элементам (куб, мерник сырья, паропровод, колонна, флорентийский сосуд, холодильник-конденсатор). В схеме CALS-проекта имеются все необходимые технологические подводки: пар-греющий агент, охлаждающая обратная вода, техническая вода, вакуум (до 40 мм рт. ст.), инертный газ-азот, соединенные с атмосферой через фильтр-огнепреградитель.

**4.4.** Для производства неорганических кислот особой чистоты также разработан CALS-проект технологического регламента. В информационные подкатегории занесены все 7 аппаратных модулей (рис. 2). В подкатегории каждого модуля приведены данные по основным узлам, а также чертеж технологической схемы и чертежи различных элементов модуля, которые могут быть открыты для просмотра и изменения в окне AutoCAD.

Внедрение CALS-технологий при разработке модульных гибких производств позволяет не только повысить качество исследовательских и конструкторских работ, но и обеспечить полное компьютерное сопровождение, включающее всю необходимую документацию в электронном виде.

## **Выводы.**

1. На основе методологии синтеза гибких систем в технологии высокочистых веществ, а также анализа литературы и экспериментальных исследований разработана структура гибких модульных производств неорганических кислот особой чистоты и алифатических углеводородов реактивных квалификаций.

2. Для процессов ректификационной очистки экспериментально определены предельные нагрузки, которые хорошо согласуются с полученными расчетными значениями. Созданы экспериментальные установки, на которых определены коэффициенты и факторы разделения по регламентируемым примесям. Проведены исследования конструкционных материалов и их выбор.

3. Для исследования химической очистки фтористоводородной кислоты от микропримесей мышьяка была создана экспериментальная установка. Исследовано влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси As (III) между жидкостью и паром HF азеотропного состава и для концентрированной HF (60%). Был выбран оптимальный реагент-окислитель.

4. Разработаны типовые аппаратные модули для процессов глубокой очистки (химическая, ректификационная, аб- и адсорбционная), состоящие из технологических аппаратов и отдельных технологических элементов (запорная арматура, трубопроводы и др.). В зависимости от ассортимента выпускаемых продуктов модули созданы с использованием специальных конструкционных материалов (фторопласт, кварцевое стекло, стекло «Simax» и др.).

5. На примере лимитирующей стадии ректификационной очистки неорганических кислот проведены экспериментальные исследования и расчеты скоростей захлебывания, коэффициентов разделения, режимов ректификации (давление, температура, флегмовые числа для предгона и основной фракции).

6. Разработаны универсальные, обладающие конструкционной гибкостью модульные установки для получения особо чистых неорганических кислот и алифатических углеводородов (и их смесей - петролейных эфиров) реактивных квалификаций. Получены: азотная кислота «ос.ч» 65 и 98% масс., хлорная, соляная и плавиковая кислоты «ос.ч» азеотропного состава; алифатические углеводороды (н-пентан, н-гексан, н-гептан, изооктан, н-нонан, н-декан) «ч», «чда», «хч» (34 марки) и петролейные эфиры 7 марок квалификаций «ч» и «хч».

7. Разработаны базы данных аппаратного оформления для производственного комплекса АО «ЭКОС-1» (реакторы, колонные аппараты, запорная арматура и др.). В рамках CALS-проектов разработаны объектные справочники для ректификационной и адсорбционной колонн и понятийный справочник по ремонту ректификационных колонн.

8. Созданы CALS-проекты технологических регламентов модульных производств алифатических углеводородов и неорганических кислот особой чистоты на основе типовых компьютерных протоколов применения.

9. Разработанные технологии реализованы и успешно используются на базе АО «ЭКОС-1», что подтверждается соответствующими актами внедрения.

10. Полученные результаты защищены патентами РФ и вошли в отчеты по гранту РФФИ, конкурсным проектам Минобрнауки России, Минпромторга России, Госкорпорации «Роскосмос» и Евразийской экономической комиссии.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи из перечня ВАК, включенные в системы цитирования WoS и Scopus:*

1. Kazakov A.A., Bessarabov A.M., Trokhin V.E., Vendilo A.G. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 51, № 9. P. 597-603. DOI: 10.1007/s10556-016-0092-x

2. Bessarabov A., Trokhin V., Kazakov A., Zaremba G., Vendilo A. Rectification purification of inorganic acids // Chemical Engineering Transactions. 2015. V. 43. P. 1021-1026. DOI: 10.3303/CET1543171

3. Trokhin V.E., Vendilo A.G., Bessarabov A.M., Kazakov A.A., Stepanova T.I. Use of the CALS concept for development of equipment modules producing reagent-quality aliphatic hydrocarbons // Chemical and Petroleum Engineering. 2012. V. 48, № 5-6. P. 271-277. DOI: 10.1007/s10556-012-9609-0

### *Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:*

4. Бессарабов А.М., Вендило А.Г., Трохин В.Е., Попов А.К., Казаков А.А., Рябенко Е.А., Кочетыгов А.Л. CALS-система для проектирования промышленного производства хлорной и азотной кислоты особой чистоты // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2011. № 2. С. 1-7.

5. Вендило А.Г., Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Казаков А.А., Трынкина Л.В., Попов А.К., Малышев Р.М. Гибкая CALS-технология алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 9. С. 20-25.

6. Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Казаков А.А., Бессарабов А.М. Разработка информационного CALS-проекта гибкой технологии соляной и плавиковой кислот особой чистоты // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 4. (62). Выпуск 4. С. 253-257.

7. Трохин В.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М., Казаков А.А., Степанова Т.И. Разработка на основе концепции CALS аппаратурных модулей для производства алифатических углеводородов реактивной квалификации // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2012. Т. 48, № 5. С. 4-9.

8. Бессарабов А.М., Казаков А.А., Трохин В.Е., Стоянов О.В. Проблемно-ориентированные гибкие CALS-системы многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 3. С. 292-297.

9. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Казаков А.А., Трохин В.Е. Разработка информационной технологии и компьютерный менеджмент качества неорганических кислот особой чистоты // Известия МГТУ «МАМИ». 2014. Т. 3, № 2 (20). С. 55-59.

10. Казаков А.А., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г. Разработка аппаратурных модулей для гибкой технологии неорганических кислот особой чистоты // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. Т.51, №9. С.13-17.

### *Публикации в других научных изданиях:*

11. Казаков А.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. Гибкие модульные производства в технологии химических реактивов и особо чистых веществ // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2018. Т. 32, № 11 (207). С. 21-23.

12. Казаков А.А., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М. Информационная CALS-технология плавиковой кислоты особой чистоты // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2011. Т. XXV, № 1 (117). С. 81-83.

13. Вендило А.Г., Трохин В.Е., Казаков А.А., Бессарабов А.М. Гибкая технология алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», (Реактив-2010), Минск, Беларусь. 26-28 октября 2010 г., с. 129.

14. Vendilo A.G., Trokhin V.E., Kazakov A.A., Bessarabov A.M. Development of flexible production of aliphatic hydrocarbons and petroleum-ethers of reactive qualification // Abstract book XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Volgograd, Russia, 25-30 September, 2011, vol. 2, p. 619.

15. Trokhin V., Kazakov A., Trynkina L., Sevastyanov D., Bessarabov A. Distillation and absorption modules in the technology of high-purity inorganic acids // 20th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012), 25 to 29 August 2012, Prague, Czech Republic, p. 62. (Scopus)

16. Bessarabov A., Trokhin V., Kazakov A., Kvasyuk A., Vendilo A. Flexible modular technology of aliphatic hydrocarbons and petroleum ethers of reagent qualification // 21th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2014), 23 to 27 August 2014, Prague, Czech Republic, vol. 1, p. 389. (Scopus)

17. Bessarabov A., Trokhin V., Kazakov A., Zarembo G., Vendilo A. Rectification purification of inorganic acids // 12th International Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-12), 19-22 May 2015. Milan, Italy, p. 18.

18. Bessarabov A.M., Trokhin V.E., Stepanova T.I., Kazakov A.A. Theoretical foundations of development and implementation of CALS-systems for life-cycle management of researches in chemical industry // Abstract book XX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Ekaterinburg, Russia, 26-30 September, 2016, vol. 3, p. 270.

19. Trokhin V., Bessarabov A., Kazakov A., Trynkina L. Rectification purification of trimethylalkoxysilanes // 23th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018), 25 to 29 August 2018, Prague, Czech Republic, p. 64.

20. Казаков А.А., Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. Химия и технология неорганических кислот особой чистоты на основе концепции CALS // Тезисы докладов 16-й конференции «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Н.Новгород, 28-31 мая 2018 г., с. 178-179.

21. Вендило А.Г., Ковалева Н.Е., Трохин В.Е., Казаков А.А., Антонов В.В., Удовенко А.В. Способ получения петролейных эфиров – экстрагентов для растительных и эфирных масел // Патент РФ № 2562543 от 05.07.2013.