

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальность)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/ специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Дистанционные метода контроля в производстве циклогексана

Обучающийся

Я.А. Шадрова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

д.х.н., доцент А.А. Голованов

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа изложена на 63 страницах, содержит 22 рисунка, 7 таблиц, 30 используемых источников литературы.

Объектом исследования являются дистанционные методы контроля в производстве циклогексана.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка дистанционного метода аналитического контроля в производстве циклогексана методом гидрирования бензола.

Актуальность заданной темы обусловлена необходимостью улучшения качества продукции, совершенствование существующих методов аналитического контроля химических производств.

В теоретической части были рассмотрены существующие методы дистанционного аналитического контроля и выбран наиболее приемлемый аналитический метод для осуществления дистанционного контроля производства циклогексана.

В экспериментальной части подтверждена правильность выбранного метода, а также предложены условия практического применения, выбранного дистанционного аналитического контроля на производстве.

## **Abstract**

The title of the graduation work is «Remote control methods in the production of cyclohexane».

The object of the study is the remote control methods in the production of cyclohexane.

The purpose of the graduation paper is to develop a remote analytical control method in the production of cyclohexane by benzene hydrogenation.

The relevance of the given topic is due to the need to improve the quality of products, improve existing methods of analytical control of chemical industries.

In the theoretical part, the existing methods of remote analytical control were considered and the most acceptable analytical method for remote control of cyclohexane production was selected.

In the experimental part, the correctness of the chosen method is confirmed, as well as the conditions for the practical application of the selected remote analytical control in production are proposed.

The final qualifying work includes 63 pages of the study, 22 figures, 7 tables, 30 references of literature sources including foreign.

## Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор .....	7
1.1 Спектрометрия комбинационного рассеяния света (КР).....	9
1.2 УФ спектроскопия.....	14
1.3 ИК-спектроскопия.....	16
1.4 Лазерная спектроскопия .....	18
1.5 Спектрофотометрия .....	21
1.6 Хроматографические методы анализа .....	21
1.7 Акустические методы анализа.....	23
2 Патентный поиск.....	26
3 Экспериментальная часть.....	29
3.1 Реагенты и оборудование .....	29
3.2 Методика спектрофотометрического определения бензола. Определение максимума поглощения бензола.....	29
3.3 Методика контроля содержания бензола в циклогексане методом ИК- спектроскопии .....	36
4 Обсуждение результатов .....	37
4.1 Спектрофотометрические исследования растворов бензола в циклогексане.....	37
4.2 Возможности ИК и КР-спектроскопии в дистанционном контроле за содержанием бензола в циклогексане.....	42
4.3 Разработка дистанционного метода аналитического контроля производства.....	45
5 Безопасность жизнедеятельности.....	55
6 Охрана окружающей среды узла гидрирования .....	59
Заключение .....	60
Список используемой литературы и используемых источников.....	61

## Введение

На сегодняшний день химическая промышленность, химические производства являются одной из самых важных и значимых отраслей народного хозяйства. Доля химической промышленности в структуре ВВП России составляет около 6%, в структуре экспорта около 5%, в отрасли сосредоточено почти 7% основных фондов промышленности. Невозможно найти ни одну область человеческой деятельности, где бы не использовалась продукция химических производств.

Потребности в качественной продукции непрерывно растут как на внутреннем рынке, так и при экспорте в другие страны. Повышение качества производимой продукции немислимо без развития и применения современных методов контроля химических производств. Актуальность исследований, направленных на совершенствование существующих и разработку новых методов аналитического контроля химических производств очевидна.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка дистанционного метода аналитического контроля производства циклогексана методом гидрирования бензола. Остаточный бензол в циклогексане определяет качество готового продукта. В результате выполненного литературного обзора было установлено, что наиболее точным и перспективным инструментальным методом определение остаточного бензола в циклогексане является метод ультрафиолетовой спектрофотометрии.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- изучить существующие физико-химические методы анализа и выбрать наиболее перспективный;
- установить с помощью лабораторной проработки аналитические возможности выбранного метода;
- разработать схему дистанционного анализа;

- выработать рекомендации по аппаратному оформлению метода.

Актуальность данной работы заключается в установлении особенностей светопоглощающих свойств растворов бензола в циклогексане, позволивших объединить УФ-спектрофотометрию с непрерывным проточным анализом (НПА) и существенно упростить выполнение измерений. Анализатор располагается в цехе на выходном трубопроводе готового продукта. Анализ выполняется дистанционно.

Практическая значимость работы определяется возможностью непрерывного получения результатов измерения, позволяющих оперативно корректировать технологический процесс и поддерживать качество продукта на высоком уровне.

Предложенный в работе способ удалённой передачи данных с применением современных средств связи дает принципиальную возможность включения непрерывного дистанционного контроля качества в автоматизированную систему управления технологических процессов (АСУТП).

## 1 Литературный обзор

Аналитическая химия изучает методы определения химического состава веществ.

Определение химического состава вещества любым из методов сводится к тому, что состав вещества определяют по его свойствам.

Все методы аналитической химии основаны на получении и измерении аналитического сигнала возникающего при взаимодействии вещества с различными видами энергии (электрической, тепловой, электромагнитного излучения и т.д.).

«В качестве аналитического сигнала используют измеряемое свойство вещества:

- сила тока и температура;
- масса продукта реакции;
- напряжение и оптическая плотность;
- количество теплоты;
- интенсивность поглощения света и интенсивность излучения света;
- теплопроводность и т.д.

Чтобы получить аналитический сигнал используют:

-различные типы химических реакций (окислительно-восстановительные, кислотно-основные, комплексообразования);

- процессы осаждения, растворения, экстракции;

-различные свойства исследуемых веществ или продуктов реакции (химические, физические, биологические)» [20].

Современный аналитический контроль обеспечивает нужды металлургии, химической, атомной, электронной промышленности, геологической службы, медицины, сельского хозяйства, научно-исследовательской деятельности.

В настоящее время разработано несколько тысяч методов анализа. Эти методы подразделяют на:

- химические;
- физические;
- физико-химические.

Химические методы осуществляют проведением химических реакций между контролируемым веществом и веществом-реагентом.

Физические методы – это регистрация физического параметра, связанного с наличием или количеством контролируемого вещества в объекте, который анализируется.

Физико-химические методы - это комбинация физических и химических методов.

«Так как, физические свойства измеряют с помощью физических приборов, то физико-химический метод анализа осуществляют на различных приборах и называют такой анализ приборным или инструментальным» [21].

Разница физико-химического метода анализа от классического (химического) метода в том, что он:

- менее трудоемкий, затрачивает меньше времени на анализ;
- позволяет проводить анализ на расстоянии;
- позволяет автоматизировать технологический процесс;
- осуществляет анализ малых и ультрамалых количеств веществ.

Рассмотрим подробно физико-химические методы анализа.

Физико-химические методы анализа подразделяют на группы: спектральные, хроматографические, радиометрические, электрохимические и масс-спектрометрические.

«Многие приборы, используемые в физико-химических методах анализа, позволяют автоматизировать сам процесс анализа или некоторые его стадии. Автоматические газоанализаторы контролируют состав воздуха в шахтах» [2].



«В металлургической промышленности широко применяют высокоавтоматизированные оптические и рентгеновские квантометры. В значительной степени автоматизирован газовый хроматографический анализ в нефтехимической, коксохимической и других отраслях промышленности. Нередко приборы физико-химических методов анализа используют непосредственно в производстве в качестве датчиков соответствующих сигналов, например, при регулировании pH растворов или корректировке концентрации компонентов» [2].

В настоящее время для дистанционного анализа веществ вне лаборатории большое применение приобрели следующие методы [14]:

- спектрометрия комбинационного рассеяния света (КР);
- инфракрасная спектрометрия (ИК-спектрометрия);
- «спектрометрия лазерно-индуцированного пробоя (LIBS);
- лазерно-индуцированная флуоресцентная спектрометрия (LIF);
- спектрометрия дифференциального поглощения;
- люминесценция» [14];
- спектрофотометрия.

Далее представлен аналитический обзор этих методов.

### **1.1 Спектрометрия комбинационного рассеяния света (КР)**

«Методы спектрального анализа основаны на взаимодействии электромагнитных волн с веществом в различных областях спектра. Спектральный анализ является важнейшим аналитическим методом при изучении природных и промышленных материалов. Основные его достоинства: быстрота выполнения, высокая чувствительность, небольшая погрешность определений; малое количество вещества, требуемое для анализа; возможность автоматизации процесса анализа» [1].

Спектральные методы анализа подразделяются на:

- спектроскопию, которая основана на обнаружении испускания и поглощения исследуемым веществом электромагнитного излучения (ИК-спектроскопия, рентгеновская, УФ-спектроскопия, спектрофотометрия, фотоколориметрия,);
- оптические, это взаимосвязь лучистой энергии непосредственно с исследуемым веществом (поляриметрия, нефелометрия, турбидиметрия, рефрактометрия);
- -магнитного резонанса (ядерного и электронного парамагнитного).

Исследуя спектральную характеристику вещества, а она у каждого вещества своя, можно определить характерные пики для данного вещества, атома или молекулы, их называют полосами испускания или поглощения. На рисунке 1 показаны виды спектральных линий.

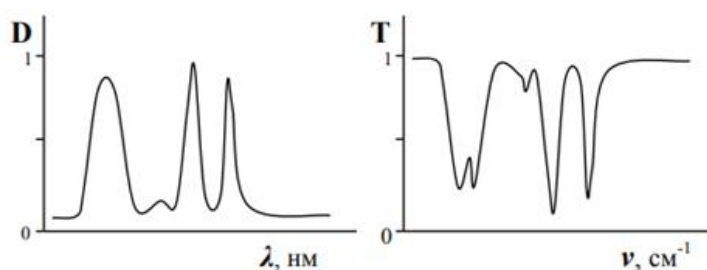


Рисунок 1 – Возможные виды спектральных линий

Присутствие в спектре исследуемого вещества специфических спектральных полос говорит о наличии ингредиента в пробе, а сила полосы о его количестве. При этом, атомные и молекулярный спектры имеют различия, атомные – это спектры линейчатые, молекулярные – широкие.

Спектрометрия КР или рамановская спектроскопия является молекулярной спектроскопией, которая при помощи рассеянного света осуществляет распознавание вибрационного состояния молекул. Этот метод в сравнении с другими методами (ИК-Фурье и спектроскопии ближнего ИК) обладает рядом преимуществ [14]:

- является неразрушающим;
- подготовка пробы отсутствует;
- можно анализировать как твердые материалы, так жидкости и газы;
- необходимое время анализа от нескольких секунд до нескольких минут;
- возможность измерения через прозрачные материалы (стекло, кварц, пластмассу).

При помощи данного метода можно производить определение молекулы химических образцов, которые схожи между собой. На рисунке 2 представлены пять похожих молекул, с схожей молекулярной структурой, это ацетон, этанол, диметилсульфоксид, этилацетат и толуол. Представленные химические элементы имеют схожую молекулярную структуру, но при этом их рамановский спектр отличается друг от друга. Существуют рамановские справочники химических спектров, по которым проводят определение веществ.

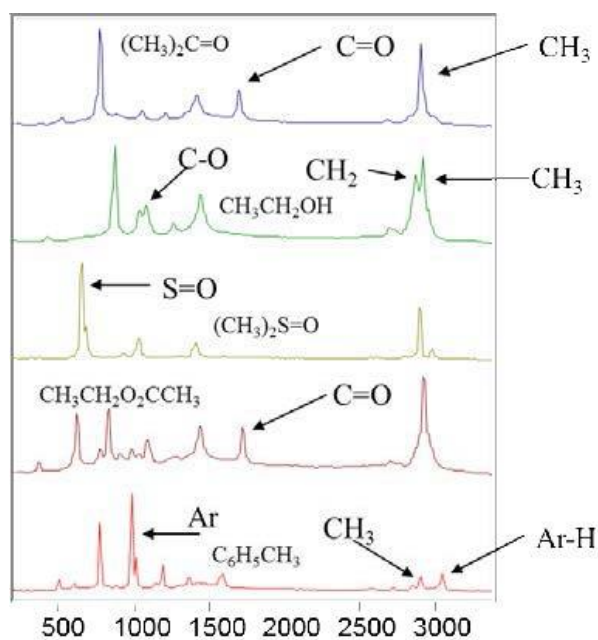


Рисунок 2 – Рамановские спектры химических молекул

Использование рамановской спектроскопии разнообразно, это:

- медицинская диагностика (кардиологическая диагностика, анализ микроорганизмов в клетках, изучение взаимодействия клеток и другие);
- фармацевтика (контроль чистоты и качества лекарств, анализ состава таблеток, растворов, гелей, осуществление непрерывного контроля на производственных линиях сушки, смешивания компонентов и покрытия таблеток оболочками и другие);
- контроль окружающей среды (распознавание и анализ состава осадка в воде, нахождение загрязняющих веществ в воде и другие);
- полимерные, а также химические процессы (контролирование качества продуктов на входе и выходе; определение веществ, которые загрязняют производство; определение химического состава компонентов производства; осуществление контроля над процессом полимеризации и другие);
- судебная экспертиза (определение наркотических веществ неразрушающим способом; экспертиза волокон, тканей, пигментов; состав токсических растворителей; определение биологического оружия; определение состава взрывчатых веществ и другие);

- геммология (определение драгоценных камней неразрушающим способом; определение поддельных драгоценных камней и другие);
- геология и минералогия (идентификация древних артефактов; определение состава геологических материалов; определение включений в минералах и другие);
- сельскохозяйственная и пищевая промышленности (определение бактерий и загрязняющих веществ в пищевых продуктах; определение компонентов в составе зерна; определение нерастворимых жирных кислот в маслах; определение наркотических веществ в соках фруктов и другие);
- полупроводниковая и энергетическая промышленность (контроль изменений в кристаллах; определение загрязнения при помощи анализа микрочастиц и другие).

Промышленность выпускает множество приборов для рамановской спектроскопии, например:

- волокно-оптическая система MiniRam с TE охлаждением представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 –Волокно-оптическая система MiniRam

Прибор имеет большой диапазон рамановского сдвига доходит до  $4000\text{ см}^{-1}$ , спектральное разрешение  $10\text{ см}^{-1}$ , проводит бесконтактный анализ измерений.

- Портативный анализатор ВВ (взрывчатых веществ), наркотических веществ, медицинских препаратов TacticID-GP Plus представлен на рисунке 4.



Рисунок 4 –Портативный анализатор TacticID-GP Plus

Прибор имеет спектральный диапазон (разрешение): 176 - 2900 см<sup>-1</sup>, используется для бесконтактных анализов судебно-медицинской экспертизы, для определения неизвестных химических соединений, опасных взрывчатых веществ, а также для определения наркотических веществ.

## 1.2 УФ спектроскопия

Метод УФ-спектроскопии устроен на поглощении анализируемым веществом энергии в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра. Эта энергия расходуется на возбуждение валентных электронов, а также на перестройку внешних электронных оболочек.

При помощи УФ-спектроскопии проводят:

- распознавание органических соединений;
- определение количества примесей в исследуемом органическом веществе;
- контролирование хода реакций и другие.

Применяемые спектрофотометры состоят из источника излучения, монохроматора, фотометра, кюветного отделения и приёмника. На рисунке 5 представлена схема спектофотометра [23].

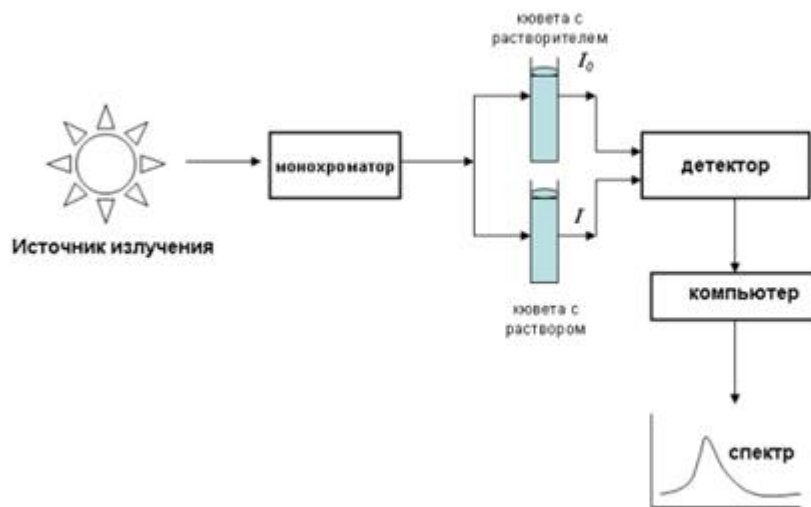


Рисунок 5 - Схема оптического спектрофотометра

Для дистанционного аналитического контроля выпускается промышленный фотометр online типа DCP007-UV, который используется для определения концентрации веществ в жидкостях или газах в непрерывном режиме. Данный фотометр встраивается в трубопровод технологических линий.

На рисунке 6 показан фотометр типа DCP007-UV.



Рисунок 6 - Фотометр типа DCP007-UV

### 1.3 ИК-спектроскопия

ИК-спектрометрия относится к неразрушающим аналитическим методам изучения различных веществ. Его используют в физике изучения твердого тела, в физической химии, биохимии, а также в органической и неорганической химии [14].

«Метод ИК-спектрометрии основан на том, что при облучении вещества монохроматическим ИК-излучением возбуждаются колебательные и электронные степени свободы, вследствие этого происходит поглощение падающего излучения на частотах, соответствующих разнице энергий колебательных и электронных уровней. В спектре пропускания либо отражения облучаемого образца появляются особенности, позволяющие судить о характерных частотах колебаний молекул, кристалла и их электронных свойствах» [14].

Так называемые спектральные характеристики, это положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность, обуславливаются от масс атомов веществ, из которых они состоят, от строения, от разновидностей межатомных сил, от распределения заряда и так далее.

Ценность данного метода в том, что он:

- дает возможность определять любые неорганические или органические вещества в различных агрегатных состояниях, будь это газ, жидкость, раствор, кристалл или аморфное состояние;
- очень чувствителен, быстр к проведению анализа;
- полностью автоматизирован и прост в эксплуатации.

К недостаткам метода можно отнести:

- невыполнимость регистрации слабых сигналов, что очень затрудняет его работу в далекой ИК-области;
- невысокая разрешающая способность прибора до  $0,1 \text{ см}^{-1}$ ;
- регистрация спектров осуществляется в течение минуты.



Применение в ИК-спектрометрии техники преобразования-Фурье, этот спектральный метод нашел огромное применение за счет большой скорости регистрации инфракрасных спектров и достижения более низких пределов обнаружения.

Для воспроизведения спектров современные ИК-спектрометры снабжены компьютерами, которые позволяют обрабатывать анализ веществ за несколько секунд.

Промышленность производит большое разнообразие ИК-спектрометров, так, например, существуют ИК-Фурье системы для дистанционного зондирования. На рисунке7 представлен трассовый ИК-Фурье спектрометр EM 27.



Рисунок7 - ИК-Фурье спектрометр EM 27

ИК-Фурье спектрометр EM 27 используется как в активной конфигурации от внешнего источника, так и в пассивной конфигурации. Он применяется в экологическом контроле состава воздуха, определение загрязнённости водоемов в реальном времени, в химической промышленности при помощи его находят утечки опасных газов.

## 1.4 Лазерная спектроскопия

Спектрометрия лазерно-индуцированного пробоя, коротко LIBS. Сущность физического процесса в данном методе получение плазмы с высокой температурой при помощи короткого лазерного импульса, затем происходит охлаждение плазмы, а возбужденные электроны и ионы возвращаются на основные уровни, при этом плазма испускает свет с раздельным спектром. Затем этот свет направляется в спектрограф, где осуществляется анализ вещества [14].

При помощи данного метода можно анализировать любые вещества в любом агрегатном состоянии.

Так как этот метод оптический, то для него требуется лишь оптический доступ к анализируемому образцу при помощи оптоволокну, поэтому этот метод используется для удаленного анализа.

У данного метода есть преимущества перед другими методами лазерной спектроскопии:

- большая чувствительность;
- аналитические системы просты по конструкции;
- доступная элементная база;
- измерения не требуют дополнительной подготовки проб;
- быстрота измерения, результаты можно получить за несколько секунд;
- большой диапазон исследуемых элементов.

К недостаткам метода можно отнести:

- является разрушающим методом;
- чувствительность к внешним помехам в виде химических загрязнений
- невозможность исследовать объекты большой площади.

Лазерно-индуцированная флуоресцентная спектрометрия или LIF.

Данный метод используется для анализа структуры молекул, обнаружения образцов, обладающих селективностью. Молекулы в анализируемых образцах возбуждаются при помощи лазерного источника, в этом состоянии вещество находится от немногих наносекунд до микросекунд.

«Переход из возбужденного состояния в нормальное происходит с излучением, характеризующимся большей длиной волны, чем длина волны источника.

Метод LIF основан на регистрации и анализе спектров флуоресценции, возникающей в исследуемом веществе при его подсветке источником монохроматического излучения. Анализируя зарегистрированные спектры флуоресценции веществ, можно идентифицировать исследуемое вещество, так как спектр получаемого вещества связан с его молекулярной структурой» [4].

«Сравнивая интенсивность полученного излучения с излучением вещества, занесенного в спектральную базу данных при известной концентрации, можно определить концентрацию исследуемого образца» [4].

Данный метод может использоваться для проведения дистанционного анализа веществ.

Преимуществом данного метода:

- спектры излучения анализируемых веществ обладают хорошо выраженными линиями излучения;
- полученное излучение от объекта находится в интервале больших частот по сравнению с возбуждающим источником, это исключает влияние всевозможных оптических помех.

Недостатками метода может быть, что:

- при распознавании взрывчатых веществ область анализируемых компонентов ограничивается веществами, содержащими азот;
- создается сложность при стадии распознавания, из-за минимальных различий в спектрах;

– приходится использовать перестраиваемые источники лазерного излучения ультрафиолетового диапазона [4].

Спектрометрия дифференциального поглощения.

«В настоящее время широко применяется термин «лидар дифференциального поглощения» (DIAL). Метод дифференциального поглощения основан на явлении резонансного поглощения в пределах контура селективной линии поглощения атмосферного газа.

В таком узком спектральном интервале коэффициент молекулярного резонансного поглощения в зависимости от спектральной частоты испытывает максимальные изменения, а коэффициент ослабления за счет нерезонансного рассеяния и поглощения практически не изменяется» [4].

«Это позволяет при сравнении данных лазерного зондирования атмосферы на двух близких спектральных частотах, одна из которых  $\nu_0$  расположена в центре линии поглощения атмосферного газа, а вторая  $\nu_1$  – на ее крыле, выделить в чистом виде зависимость отношения данных зондирования только от резонансного поглощения по трассе зондирования» [4].

Достоинства метода:

- многогранность, это дает возможность обнаруживать различные типы ОВ в разных условиях и даже при дистанционном распознавании;
- высокая чувствительность обнаружения;
- небольшое время ответа прибора;
- небольшое соотношение сигнал/шум;
- допустимость разработки прибора с маленькими габаритами и массой.

Недостаток метода можно отнести дальность действия прибора, зависящая от мощности лазера.

Лазерное дистанционное зондирование предметов окружающей среды применяется для: контроля чистоты окружающей среды, зондирования

атмосферы, обнаружения нефтяных пленок в море, контроля качества воды, изучения распространения хлорофилла в природе.

## **1.5 Спектрофотометрия**

«Спектрофотометрия - это анализ на основе измерения поглощения монохроматического излучения как в видимой, так и в примыкающих к ней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Приборы, применяемые в спектрофотометрии (различные типы спектрофотометров), более сложны, чем приборы, используемые в фотоэлектроколориметрии» [19].

Применяемые спектрофотометры разрешают работать с высокомонохроматизированным потоком излучения. Их применяют для концентрационного анализа и для изучения спектров поглощения веществ.

Спектрофотометр состоит из основных элементов: источника света, монохроматора, кюветного отделения и регистрирующего детектора.

Этот метод нашел применение при экспертизе в криминалистике, исследовании лекарственных, наркотических и отравляющих веществ, экспертизе пищевых продуктов, химических волокон, проверки состава воды, при определении наличия пигментов в цвете и других экспертизах.

В производственных процессах применяют многофункциональные стационарные установки, а для полевых работ используют портативные варианты приборов, которые могут анализировать составы воздуха, воды, почвы.

## **1.6 Хроматографические методы анализа**

«Хроматография - это метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано главным образом на

различной сорбируемости компонентов смеси. Немаловажное значение имеют также различия в растворимости, диффузии и других физико-химических свойствах. При хроматографировании так называемая подвижная фаза, содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу» [19].

Хроматографические методы разделяются:

По фазовому состоянию исследуемых сред. Газовая хроматография подразумевает нахождение подвижной фазы в газообразном положении. А неподвижная фаза должна быть жидкой или твердой. (газожидкостная и газотвердофазная хроматография).

Этот метод применяют:

- для классификации газов, нахождения примесей токсичных веществ в воздухе, воде, почве, продуктах;
- распознавания состава продуктов при органических и нефтехимических синтезах, в выхлопных газах, в лекарственных веществах и т.д.

Жидкостная хроматография предполагает нахождение подвижной фазы в жидком положении. А неподвижной фазой может выступать жидкие, твердые или гелеобразные вещества (жидкостно-жидкостная, жидкостно-твердофазная и жидкостно-гелевая хроматография).

Данный метод нашел применение в анализах разделения и очистки синтетических полимеров, лекарственных веществ, белков и др. биологически основных соединений. Для выполнения методов хроматографии используют приборы под общим названием хроматографы.

«Хроматограф – прибор или установка для хроматографического разделения и анализа смесей веществ. Хроматографы используют в своей работе колоночный или капиллярный принцип разделения. В подавляющем числе хроматографов реализуется проявительный вариант хроматографии. В соответствии с агрегатным состоянием используемой подвижной фазы существуют газовые и жидкостные хроматографы» [19].

На рисунке 8 представлен портативный газовый хроматограф промышленного типа МАГ [22].



Рисунок 8-Промышленный газовый хроматограф типа МАГ

Данный хроматограф используют для постоянного автоматического показания молярной доли состава природного газа. Он имеет программное обеспечение, которое позволяет собирать, обрабатывать, хранить и выдавать данные.

Его используют в дистанционном автоматическом контроле и регулировании технологических процессов в газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях, в системах учета и контроля качества газа на газораспределительных станциях и т.д.

### **1.7 Акустические методы анализа**

«Акустическими методами называют методы контроля, основанные на применении упругих колебаний и волн в контролируемом объекте. Одна из основных причин широкого распространения акустических методов

заключается в том, что свойства материалов, определяющие возбуждение и распространение механических колебаний, тесно связаны с прочностными характеристиками» [11].

Задачи акустических методов сводятся к:

- обнаружению дефектов в виде повреждения цельности объекта анализа;
- оценке геометрических размеров объекта анализа;
- оценке свойств (механических и физико-химических) материалов из которых сделано изделие.
- преимущества контроля акустическими методами:
- высокая точность и проникающая способность;
- способность определения места и размеров дефекта;
- моментальная индикация дефектов;
- способность к не разрушаемому дистанционному контролю;
- доступность и большая производительность контроля;
- безопасность оператора.

Недостатки этих методов- это разработка специальных методик для каждого вида деталей.

Акустический анализ производят ультразвуковым дефектоскопом, который создан для образования импульсов акустических колебаний, а также для принятия отраженных сигналов. Далее эти сигналы он преобразует в вид, подходящий для анализа. Прибор состоит из:

- дефектоскопа;
- преобразователя излучения и - преобразователя приема УЗ колебаний;
- других вспомогательных устройств.

Контроль качества продукции осуществляют в различных условиях, могут в цехе, при монтаже, а также при эксплуатации. Разнообразие



имеющихся физических и физико-химических методов анализа дает широкое применение их на практике.

Вывод: по результатам выполненной научно-исследовательской проработки литературных источников установлено, что метод спектрофотометрического определения бензола в циклогексане обладает хорошей воспроизводимостью, не превышающей 0,35 %. Это дает возможность для аналитического контроля производства циклогексана на содержание бензола с высокой точностью. Помимо вышесказанного рассмотрены возможности применения и других методов аналитического контроля для дистанционных методов. Также в результате выполненного литературного обзора было установлено, что наиболее точным, перспективным, имеющим быстроту выполнения, инструментальным методом для дистанционного определения остаточного бензола в циклогексане также будет метод спектрофотометрии.

## 2 Патентный поиск

В таблице 1 представлен патентный поиск.

Таблица 1 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Дистанционные методы анализа	РФ, Патент № 2565376 С1, МПК: G01N 21/31	Общество с ограниченной ответственностью «ВИНТЕЛ» (RU), 2014128237/28, подача заявки: 09.07.2014, публикация патента: 20.10.2015	Абсорбционный анализатор «Цель - создание абсорбционного анализатора, позволяющего определять содержание ртути и бензола в газе-носителе, с улучшенными для бензола аналитическими характеристиками, а именно с пределом обнаружения ниже ПДК бензола в воздухе рабочей зоны. Абсорбционный анализатор, включающий оптически связанные фотодетектор, аналитическую кювету, модулятор поляризации излучения и спектральную лампу, содержащую разрядную полость, которая расположена между полюсами магнита и которая связана со средствами возбуждения электрического разряда, причем в спектральную лампу помещены буферный газ и ртуть, а также газовую систему, связывающую газовыми коммуникациями пробоотборный порт анализатора с входным портом аналитической кюветы, отличающийся тем, что газовая система включает по меньшей мере три газовых канала, соединяющих пробоотборный порт анализатора с входным портом аналитической кюветы через селектор газовых каналов, причем по меньшей мере один из этих газовых каналов снабжен средствами удаления бензола из газового потока, по меньшей мере один снабжен средствами удаления ртути из газового потока, по меньшей мере один пропускает бензол и по меньшей мере один в разной степени пропускает ртуть и бензол» [28].

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Дистанционные методы анализа</p>	<p>РФ, Патент № 2 742 345 С2 МПК: G01N 21/65 G01N 1/10 G01N 1/22</p>	<p>САИПЕМ С.П.А. (ИТ), 2019111725, заявка РСТ: IV 2017/055658 (19.09.2017), публикация заявки РСТ: WO 2018/051313 (22.03.2018)</p>	<p>Система и способ анализа отходящего газа установки для получения мочевины «Цель настоящего изобретения состоит в создании системы и способа анализа отходящего газа установки для получения мочевины, которые позволяют преодолеть некоторые недостатки известной технологии. Система для анализа отходящего газа установки для получения мочевины включает рамановский спектроскоп; пробоотборный патрубок, который соединяет спектроскоп с магистралью установки для получения мочевины, для проведения анализируемого потока образца газа из магистрали в спектроскоп; и устройство регулирования температуры, управляемое температурным контроллером и воздействующее по меньшей мере на один участок термообработки патрубка для корректирования температуры потока образца, циркулирующего в патрубке. Технический результат – повышение точности измерения с сохранением механической целостности прибора и его габаритов» [29].</p>
<p>Дистанционные методы анализа</p>	<p>РФ, Патент № 2 717 678 С2 МПК: G01N 21/65 C07C 273/04 )</p>	<p>КАСАЛЕ СА (СН) 2017100302, заявка РСТ: EP 2015/062304 (02.06.2015), публикация заявки РСТ: WO 2015/189075 (17.12.2015)</p>	<p>Способ оперативного количественного анализа потока в промышленной установке синтеза мочевины. «Цель – обеспечение способа и устройства для усовершенствованного количественного анализа и усовершенствованного контроля, и оптимизации работы установки по производству мочевины. Способ включает использование рамановской спектроскопии для указанного оперативного количественного анализа. Концентрацию мочевины в технологическом потоке определяют рамановской спектроскопией и путем регистрации спектральной полосы, соответствующей возбуждению карбонил-ди-амидной связи. Определяют концентрацию углеродосодержащих молекул, отличных от мочевины и содержащих карбоксильную группу, с помощью рамановской спектроскопии, соответствующей возбуждению связей в карбоксильной группе. Также предложен способ управления установкой синтеза мочевины и устройство для осуществления управления, и оптимизации работы установки синтеза мочевины. Изобретение позволяет обеспечить лучшую оптимизацию работы установки синтеза мочевины за счет непрерывного мониторинга состава технологических потоков» [30].</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Дистанционные методы анализа	РФ, Патент № 2 092 829 С1 МПК: G01N 27/42	Сибирский химический комбинат 95116229/25, подача заявки 19.09.1995, публикация патента: 10.10.1997.	Способ потенциметрического определения концентрации веществ/ «Задачей изобретения является разработка способа определения концентрации веществ в водных и органических растворах в экстракционных системах. Изобретение может быть использовано в качестве лабораторного или дистанционного метода контроля за концентрациями в экстракционных или других технологических процессах. Способ потенциметрического определения концентрации веществ, отличающийся тем, что определение производят в растворах экстракционных систем и измеряют скачок потенциала в органической фазе, осуществляя токоотвод через контактирующие с ней водные фазы, одна из которых является стандартным, а другая испытуемым растворами, и определяют концентрацию по градуировочному графику в координатах скачок потенциала концентрация испытуемого раствора» [25].

Рассмотрение патентной документации позволяет сделать вывод о том, что введение дистанционного и бесконтактного контроля на предприятиях все чаще используется при оптимизации аналитического контроля на производстве, что позволяет экономить временные и человеческие ресурсы, а также повышать точность, экспрессности и эффективность определения. Оперативное реагирование на отклонения в результатах анализа повышает качество продукции и уменьшает количество брака. Большая доля дистанционных методов принадлежит оптическим.

### **3 Экспериментальная часть**

#### **3.1 Реагенты и оборудование**

Реагенты использовались коммерчески доступные, без дополнительной очистки:

- спектрофотометр СФ-103;
- ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием;
- микрошприц Agilent объёмом 50 мкл;
- пипетки градуированные;
- бензол, х.ч;
- циклогексан, х.ч;
- вода дистиллированная.

#### **3.2 Методика спектрофотометрического определения бензола. Определение максимума поглощения бензола**

Для обеспечения оптимальных условий аналитического контроля (чувствительность, точность и т.п.) необходимо спектрофотометрические измерения выполнять на длине волны максимального поглощения излучения. Максимум поглощения определяется с помощью спектрофотометра, работающего в режиме сканирования длин волн излучения, проходящего через исследуемую пробу. Спектрофотограмма отображает функцию зависимости поглощения от длины волны.

Спектрбензолапоказан на рисунке 9. Циклогексан в этом диапазоне прозрачен и не поглощает излучение. Бензол же имеет выраженное поглощение на нескольких длинах волн. В спектрофотометре СФ-103 доступен максимум поглощения на 254 нм.

Данный метод исследования основан на использовании уравнения Бугера-Ламберта-Бера, формула (1):

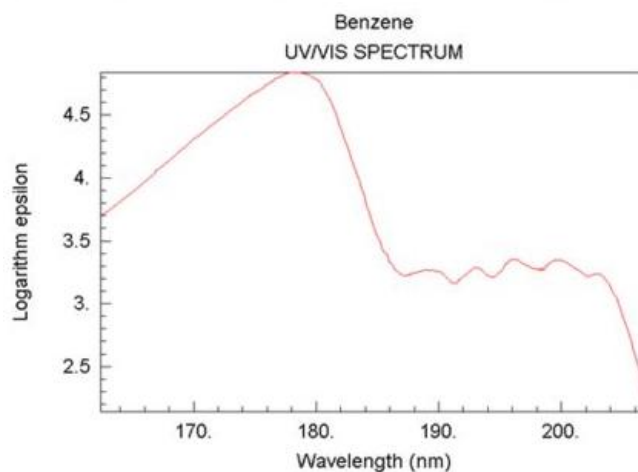


Рисунок 9 - Спектр поглощения бензола

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (1)$$

Где  $A$  – оптическая плотность раствора;

$\varepsilon$ – молярный коэффициент поглощения,  $\text{моль/л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

$\ell$ - длина кюветы, см;

$C$ – молярная концентрация поглощающего раствора,  $\text{моль/л}$ .

Содержание бензола в циклогексане можно найти двумя способами:

– зная молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  и измерив с большой точностью оптическую плотность анализируемого раствора, можно рассчитать концентрацию бензола по формуле (2):

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot \ell} \quad (2)$$

– по калибровочному графику, построенному по серии стандартных растворов с известной концентрацией.

Вычисление молярного коэффициента поглощения по формуле (3):

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot \ell} \quad (3)$$

Приготовить эталонный раствор. В мерную колбу на 100 мл на аналитических весах отмерить 0.0128 г химически чистого бензола и довести до метки химически чистым циклогексаном, тщательно перемешать.

Молярная концентрация при плотности циклогексана  $\rho = 0,779 \text{ г/см}^3$  будет  $c = 0,001528 \text{ моль/л}$

На спектрофотометре произвести измерение оптической плотности эталонного раствора. Измерения выполнить три раза, для вычислений использовать среднее значение.

По среднему значению оптической плотности рассчитывается молярный коэффициент поглощения бензола (примерный диапазон 200-240).

После нахождения можно приступить к анализам проб с неизвестным содержанием бензола. Например, после измерения имеем  $A_x = 0,2$  (оптическая плотность раствора пробы с неизвестной концентрацией).

«Плотность циклогексана  $\rho = 0,779 \text{ г/см}^3$

Молекулярная масса бензола  $C_6H_6$  - 78 г/моль» [10].

Концентрация бензола находится по формуле (2):

$$C_x = \frac{0,2}{1 \cdot 240} = 0,000832 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \frac{0,000832 \cdot 78 \cdot 0,779}{10} = 0,0054\% \text{ масс}$$

Примечание: влиянием бензола на плотность раствора при пересчете в массовые доли пренебрегаем из-за очень малых концентраций.

Анализ по калибровочному графику. Этот метод анализа - более точный. Калибровочный график представляет собой графическую зависимость оптической плотности  $A$  (откладывается на вертикальной оси) от концентрации раствора  $C$  (откладывается на горизонтальной оси).

Для построения графика используется серия стандартных растворов (растворов с известной концентрацией), охватывающая предполагаемый диапазон концентраций исследуемых растворов. В нашем случае это диапазон

нормируемых показателей для высшего и первого сорта производимого циклогексана, а именно:

$$1 \text{ сорт} \leq 0.01 \% \text{ масс.} = 0.128380 \text{ г/л} = 0.001645 \text{ моль/л}$$

$$\text{высший сорт} \leq 0.005 \% \text{ масс.} = 0.064185 \text{ г/л} = 0.000823 \text{ моль/л}$$

Обычно, готовят 3–6 растворов. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера график имеет прямо-пропорциональную зависимость и описывается прямой, проходящей через начало координат. Как правило, линейность графика сохраняется в диапазоне оптических плотностей от 0.2 до 1.0, что определяет выбор диапазона концентраций для серии растворов.

На высоких концентрациях могут наблюдаться отклонения, которые показаны на рисунке 10.

### Зависимость оптической плотности (экстинкции) от концентрации поглощающего вещества в растворе

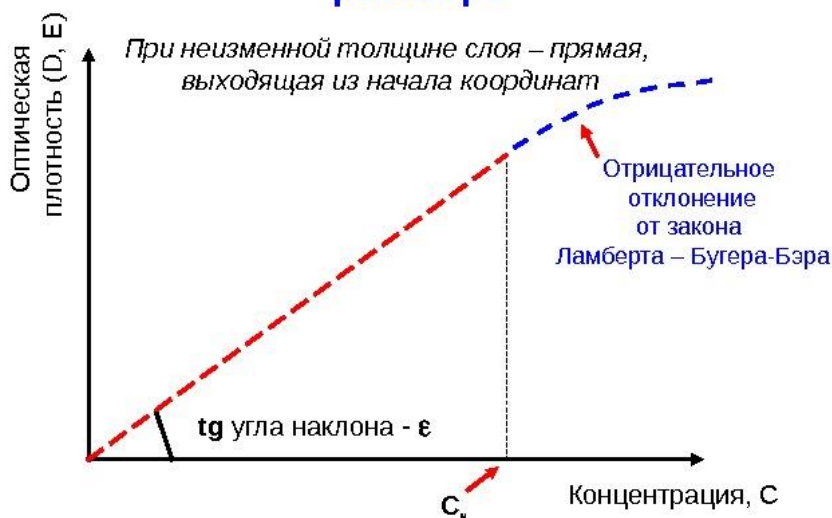


Рисунок 10 – Отклонение от закона Ламберта-Бугера–Бера

Основные причины отклонений от закона Ламберта-Бугера–Бера это межмолекулярные взаимодействия ассоциативного характера между растворенным компонентом и растворителем, немонохроматичность



падающего на образец света ( $I_0$ ) при большой ширине спектральной щели и другие [12]. График можно построить вручную, на миллиметровке, или на компьютере, оснащенном табличным процессором (например, EXCEL). Все современные спектрофотометры комплектуются специальным программным обеспечением (ПО), дающим возможность компьютерной обработки результатов измерений, включая отображение графика на мониторе.

После определения поглощающей способности растворов, другими словами, после спектрофотометрирования, для каждого стандартного раствора записываются два значения:  $A$  и  $C$ . По этим значениям наносятся точки на график, т.е. сколько растворов в серии, столько точек будет на графике.

Построение калибровочного графика для определения бензола в циклогексане. Исследуемый диапазон концентраций бензола в циклогексане по ГОСТ 14198-78 составляет:

- 0.005 % масс (высший сорт);
- % масс (1 сорт).

После перевода массовой доли в моль/л будет

$$1 \text{ сорт} \leq 0.01 \text{ \% масс.} = 0.128380 \text{ г/л} = 0.001528 \text{ моль/л}$$

$$\text{высший сорт} \leq 0.005 \text{ \% масс.} = 0.064185 \text{ г/л} = 0.000764 \text{ моль/л}$$

Приготовим пять стандартных растворов в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2– Стандартные растворы

№ р-ра	С	Аликвота $ST_0$
	моль/л	мл
$ST_1$	0.0005	5
$ST_2$	0.0010	10
$ST_3$	0.0015	15
$ST_4$	0.0020	20
$ST_5$	0.0025	25

Стандартные растворы бензола будем получать разбавлением эталонного раствора СТ<sub>0</sub> с концентрацией 0.01 моль/л. Для приготовления раствора СТ<sub>0</sub> в мерную колбу на 100 мл отмерим на аналитических весах 0.07800 г бензола (х.ч.), доведем объем до метки циклогексаном (квалификация х.ч.), тщательно перемешаем встряхиванием и выдержим 10 минут.

Для стандартных растворов подготовим 5 мерных колб на 25 мл. В первую колбу с помощью пипетки внесем аликвоту 1 мл раствора СТ<sub>0</sub>. В соответствии с таблицей 1 внесем аликвоты в остальные колбы, доведем объем до метки циклогексаном (х.ч.), тщательно перемешаем встряхиванием и выдержим 10 минут. Растворы готовы для измерений.

Спектрофотометр устанавливается в режим калибровка с измерением оптической плотности на длине волны 254 нм. Стандартные растворы последовательно фотометрируются относительно нулевого раствора, в качестве которого используется чистый циклогексан (х.ч.).

Результаты измерений заносятся в таблицу 3.

Качество графика следует регулярно проверять по контрольному раствору, в качестве которого может служить один из калибровочных растворов, например, СТ<sub>3</sub> (растворы для калибровки периодически обновляют. Хранить их необходимо в герметично закрытых колбах, в холодильнике при температуре 3-5 °С. Срок хранения не должен превышать 1 месяц)

Для выполнения количественного анализа спектрометр переводится в режим анализ, указывается какой калибровочный график следует применить и производится измерение исследуемой пробы. Измеряется нулевой раствор (чистый циклогексан) и раствор неизвестной пробы. Расчет концентрации бензола осуществляется автоматически. Результат анализа можно сохранить, переслать или распечатать на принтере.

Оценка погрешности выполнения измерений. Для оценки погрешности выполнения измерений на спектрофотометре произведем 11 измерений

оптической плотности контрольного раствора СТ<sub>3</sub>. Измерения выполняются в разные дни, чтобы оценить погрешности аппаратные (влияние включения-выключения прибора, прогрев излучающей лампы, настройку монохроматора и др.) и субъективные: точность заполнения кюветы и установки кюветы в кюветном отсеке спектрометра.

Результаты измерения и промежуточные данные для расчета среднеквадратичной погрешности измерения (СКО) заносятся в таблицу 3. Расчет среднего квадратичного отклонения (СКО), ведется по формуле (4):

$$\delta = \delta_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{N - 1}} \quad (4)$$

где N = 11 - количество измерений;

$\delta_x$  - среднее квадратичное отклонение (СКО), определяемое по формуле 4[10].

Таблица 3 - Результаты измерения и промежуточные данные

№ изм. N <sub>i</sub>	Поглощение, A <sub>i</sub>	Среднее поглощение A <sub>ср.</sub>	Отклонение A <sub>i</sub> - A <sub>ср.</sub>	Квадрат отклонения (A <sub>i</sub> - A <sub>ср.</sub> ) <sup>2</sup>	Средне-квадратичное отклонение (СКО)	Отн. СКО, %
1	0,363	0,362	0,001	0,00000080	0,0013	0,35
2	0,361		-0,001	0,00000026		
3	0,362		0,000	0,00000002		
4	0,362		0,001	0,00000051		
5	0,360		-0,002	0,00000431		
6	0,363		0,001	0,00000128		
7	0,363		0,001	0,00000119		
8	0,362		0,001	0,00000035		
9	0,359		-0,002	0,00000506		
10	0,361		-0,001	0,00000106		
11	0,363		0,001	0,00000170		

### **3.3 Методика контроля содержания бензола в циклогексане методом ИК-спектроскопии**

Исследование проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием. Использовали метод с таблетками с KBr, называемый еще методом прессования таблеток. Для этого тщательно перетирали порошок KBr и прессовали в пресс-форме, в результате чего получали прозрачную или полупрозрачную таблетку. На нее наносили каплю исследуемой смеси и подвергали фотометрированию. Получали ИК-спектр в единицах пропускания T, %.

Вывод по разделу: в разделе приведены основные реагенты и оборудование и описаны методики, используемые для экспериментального исследования. В области высоких концентраций бензола в циклогексане наблюдается отклонение от линейности в законе Бугера-Ламберта-Бера, но проведение эксперимента в области линейного диапазона концентраций гарантирует низкое СКО, не превышающие 0,5%.

## 4 Обсуждение результатов

Изучение возможности применения метода УФ-спектроскопии в аналитическом контроле производства циклогексана выполнено в лаборатории «Аналитической химии и физико-химических методов анализа» ТГУ.

Контролируемая среда - циклогексан с остаточным содержанием бензола, зависящим от сорта продукта:

$$\begin{aligned} 1 \text{ сорт} &\leq 0,01 \text{ \% масс.} = 0,128380 \text{ г/л} = 0,001645 \text{ моль/л} \\ \text{высший сорт} &\leq 0,005 \text{ \% масс.} = 0,064185 \text{ г/л} = 0,000823 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Плотность циклогексана  $\rho = 0,779 \text{ г/см}^3$

Молекулярная масса бензола  $C_6H_6M = 78 \text{ г/моль}$

Фотометрирование растворов бензола в циклогексане проводилось на лабораторном спектрофотометре СФ-103.

Спектрофотометр СФ-103 используется для количественного анализа большого спектра веществ в природных и искусственных объектах, а также измерения показателей оптико-физических и кинетических процессов.

Метод основан на спектрально-избирательном поглощении потока оптического излучения, проходящего через жидкие или твердые материалы и вещества в спектральном интервале от 190 нм до 1100 нм. Данные спектрофотометры работают в следующих режимах: оптическое пропускание (Т), %; оптическая плотность (А), Б; концентрация (С), ppm, М, мг/л, г/л, %.

### 4.1 Спектрофотометрические исследования растворов бензола в циклогексане

Молярная концентрация эталонного раствора  $С_0$  после приготовления равна  $С_0 = 0,0121 \text{ моль/л}$ .

На спектрофотометре в режиме сканирования длин волн произвели измерение оптической плотности эталонного раствора и определили длину волны максимума поглощения бензола. Она составила  $\lambda_{\text{макс}} = 248$  нм.

Приготовили девять стандартных растворов. Для этого эталонный раствор СТ<sub>0</sub> разбавим в соответствии с заданной степенью разбавления. Исходные данные и результаты разбавления показаны в таблице 4.

Расчет степени разбавления выполняем по формуле (5):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (5)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - начальная и конечная концентрация раствора соответственно;

$V_1$  и  $V_2$  - начальный и конечный объем.

Расчет концентрации выполняем по формуле (6):

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \quad (6)$$

Таблица 4 – Исходные данные и результаты разбавления

№ р-ра	Степень разбавления	Кол-во эталонного р-ра СТ <sub>0</sub> , мл	Кол-во циклогексана, мл	Конечный объем, мл	Концентрация, моль/л
СТ0	не разбавл.	3	0	3	0,0121
СТ1	2	2,5	2,5	5	0,00608
СТ2	3	2	4	6	0,00405
СТ3	4	1,0	3,0	4	0,00304
СТ4	5	1	4	5	0,00243
СТ5	6	0,5	2,5	3	0,00203
СТ6	8	0,5	3,5	4	0,00152
СТ7	9	0,5	4,0	4,5	0,00135

Продолжение таблицы 4

СТ8	10	0,5	4,5	5	0,00122
СТ9	12	0,5	5,5	6	0,00102
СТ10	15	0,3	4,2	4,5	0,00081
СТ11	20	1мл из СТ8	1 мл	2	0,00061

Исследование зависимости оптической плотности растворов бензола от концентрации. Построение калибровочного графика.

Спектрофотометр устанавливается в режим калибровка с измерением оптической плотности на длине волны 248 нм (длина волны определена по эталонному раствору). Спектрофотометрирование выполнялось относительно чистого циклогексана, оптическая плотность которого была определена перед измерениями стандартных растворов.

В стандартных растворах последовательно измерялась оптическая плотность.

Результаты измерений занесены в таблицу 5.

Таблица 5 – Результаты измерений

№ р-ра	С, моль/л	А
СТ0	0,01210	0,769
СТ1	0,00608	0,723
СТ2	0,00405	0,612
СТ3	0,00304	0,485
СТ4	0,00243	0,312
СТ5	0,00203	0,261
СТ6	0,00152	0,241
СТ7	0,00135	0,232
СТ8	0,00122	0,230
СТ9	0,00102	0,173
СТ10	0,00081	0,126
СТ11	0,00061	0,102

Строим калибровочный график и проверяем его линейность во всём диапазоне наших концентраций. Исходные данные для построения калибровочного графика заносим в таблицу 6. График зависимости

оптической плотности от концентрации бензола в циклогексане приведен на рисунке 11.

Таблица 6 – Исходные данные для построения калибровочного графика

№изм.	Проба	Разбавление	C, моль/л	A <sub>6</sub> , опт.плот.
1	СТ0	исх. – не разбавл.	0,01210	0,769
2	СТ1	½	0,00608	0,703
3	СТ2	1/3	0,00405	0,612
4	СТ3	¼	0,00304	0,485
5	СТ4	1/5	0,00243	0,312
6	СТ5	1/6	0,00203	0,261
7	СТ6	1/8	0,00152	0,241
8	СТ7	1/9	0,00135	0,232
9	СТ8	1/10	0,00122	0,230
10	СТ9	1/12	0,00102	0,173
11	СТ10	1/15	0,00081	0,126
12	СТ11	1/20	0,00061	0,102

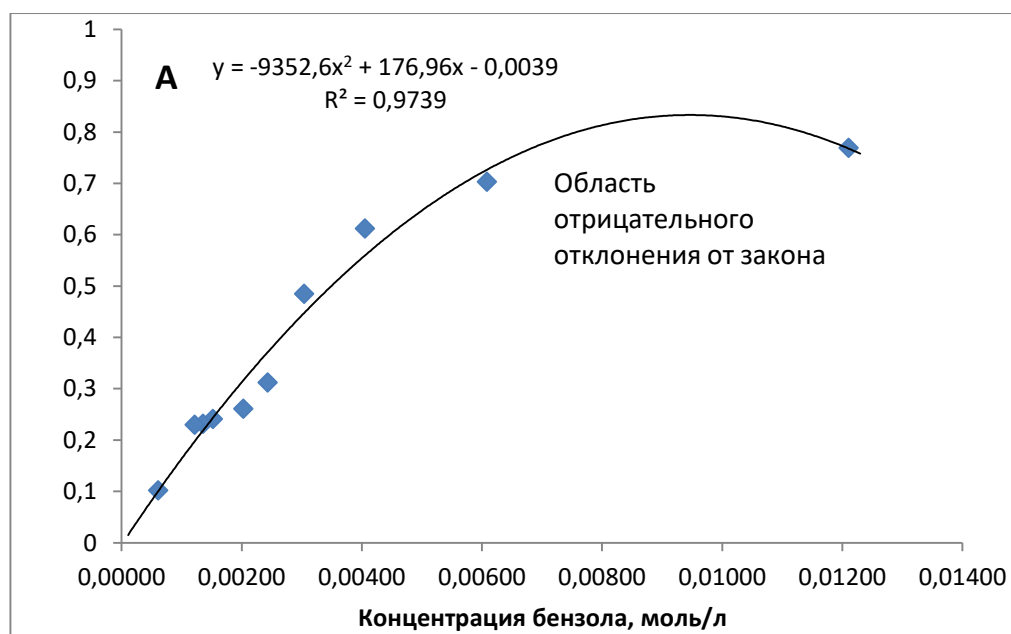


Рисунок 11- Зависимость оптической плотности бензола от концентрации



На рисунке 11 видно, что график имеет выраженную нелинейность в области относительно высоких концентраций. Это так называемая область отрицательного отклонения от закона Ламберта-Бугера-Бера. Это отклонение обусловлено межмолекулярным взаимодействием компонентов пробы с растворителем.

Дальнейшее исследование продолжали в области линейной корреляции оптической плотности с концентрацией.

График с исправленным диапазоном концентрации показан на рисунке 12.

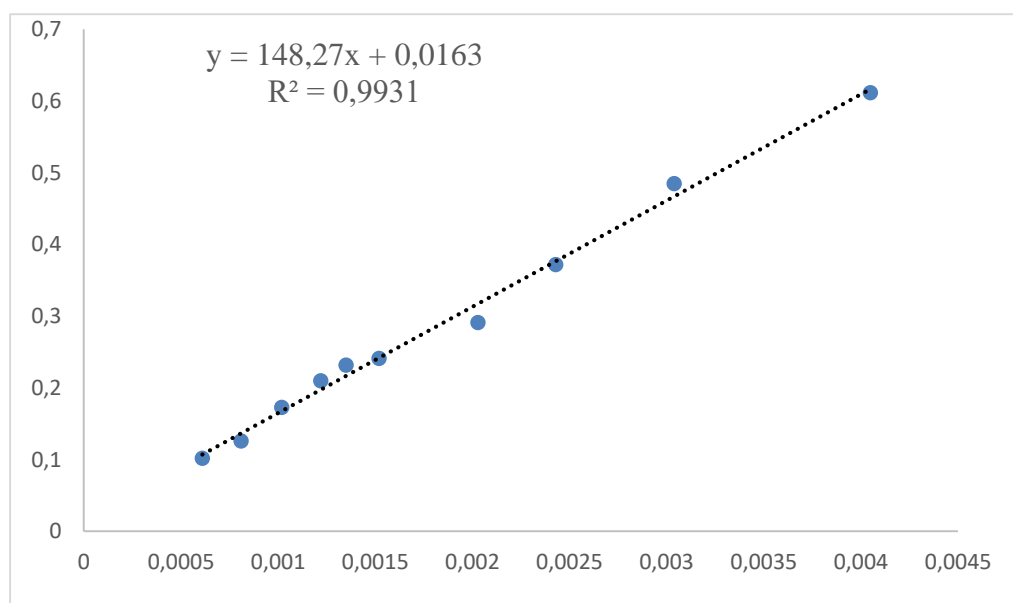


Рисунок 12 - Калибровочный график для анализа бензола в циклогексане

В таблице 7 отображены скорректированные данные для графика.

Таблица 7 – Скорректированные данные для графика

№изм.	Проба	Разбавление	С, моль/л	А <sub>6</sub> , опт.плот.
1	СТ2	1/3	0,00405	0,612
2	СТ3	1/4	0,00304	0,485
3	СТ4	1/5	0,00243	0,312
4	СТ5	1/6	0,00203	0,261

Продолжение таблицы 7

5	СТ6	1/8	0,00152	0,241
6	СТ7	1/9	0,00135	0,232
7	СТ8	1/10	0,00122	0,230
8	СТ9	1/12	0,00102	0,173
9	СТ10	1/15	0,00081	0,126
10	СТ11	1/20	0,00061	0,102

#### **4.2 Возможности ИК и КР-спектроскопии в дистанционном контроле за содержанием бензола в циклогексане**

ИК-спектроскопия - метод исследования веществ, основанный на поглощении инфракрасного (ИК) излучения исследуемым веществом. Колебательные движения, происходящие в молекулах в пределах основного электронного уровня, проявляются в ИК области спектра, поэтому эти спектры называют колебательными. К колебательным спектрам относятся и спектры комбинационного рассеяния (КР или Рамановская спектроскопия).

ИК- и КР-спектры бензола (рисунок 13) отличаются от таковых у циклогексана (рисунок 14), благодаря наличию ароматичности и иного характера связей, что позволяет видеть характеристические полосы бензола в растворе циклогексана.

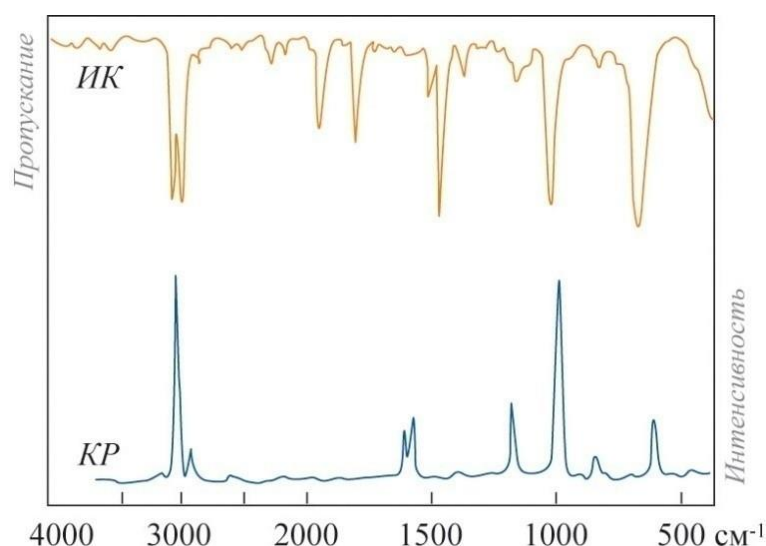


Рисунок 13 – ИК- и КР-спектры бензола

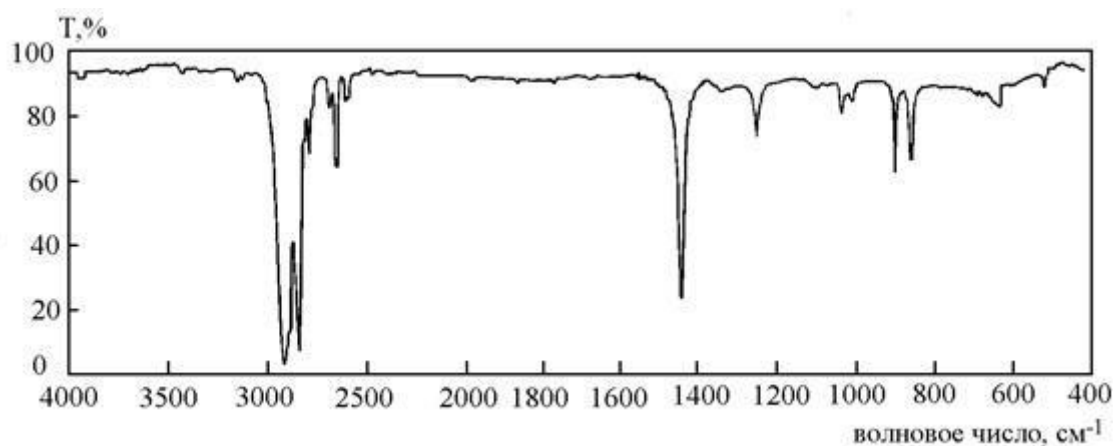


Рисунок 14 – ИК-спектр циклогексана

Для циклогексана это две наиболее интенсивных полосы поглощения, которые принадлежат валентным колебаниям связи С-Н ( $3100-2990\text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям этих связей ( $1450\text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения, соответствующие валентным ( $1200 - 800\text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям (меньше  $500\text{ см}^{-1}$ ) связей С-С, значительно менее информативны. В бензоле это валентные колебания ароматических С-Н групп ( $3017\text{ см}^{-1}$ ), обертоны и составные полосы при  $2000-1667\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания С-С кольца –  $1605, 1497, 1466\text{ см}^{-1}$ .

Для снятия ИК-спектров использовали метод прессования таблеток.

Преимущества метода следующие: отсутствие большинства мешающих полос поглощения, возможность контроля за концентрацией образца, удобство хранения образцов.

К недостаткам метода относят: возможность изменения кристаллической структуры полиморфных веществ в процессе растирания и прессования, проявление в спектрах адсорбированной воды, всегда имеющейся в некотором количестве в гигроскопичном KBr ( $1640$  и  $3450$   $\text{cm}^{-1}$ ), 3) в некоторых случаях возможно химическое взаимодействие KBr с веществом пробы (например, с металлоорганическими соединениями). Полученный спектр циклогексана приведен на рисунке 15.

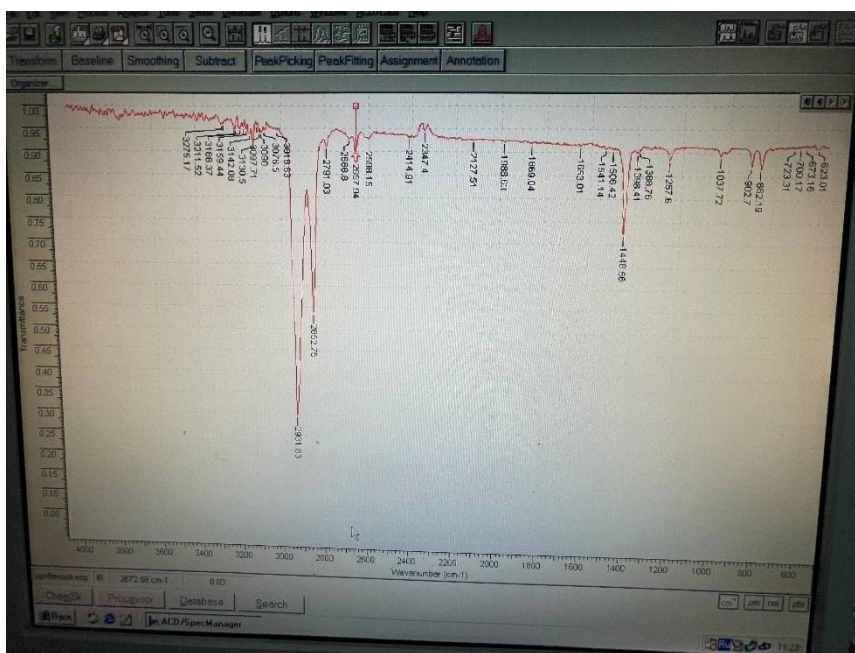


Рисунок 15 – спектр циклогексана, полученный в работе

Была проведена оценка возможности ИК-количественного определения содержания бензола в смеси циклогексана по интенсивности поглощения (пропускания) при его характеристических частотах.

Для полосы в  $3008$   $\text{cm}^{-1}$  снята оптическая плотность для растворов трех разных концентраций бензола в циклогексане - 3, 4 и 5%, оптическая

плотность составляет, соответственно, 0,035, 0,041 и 0,050 единиц. График зависимости оптической плотности от концентрации приведен на рисунке 16.

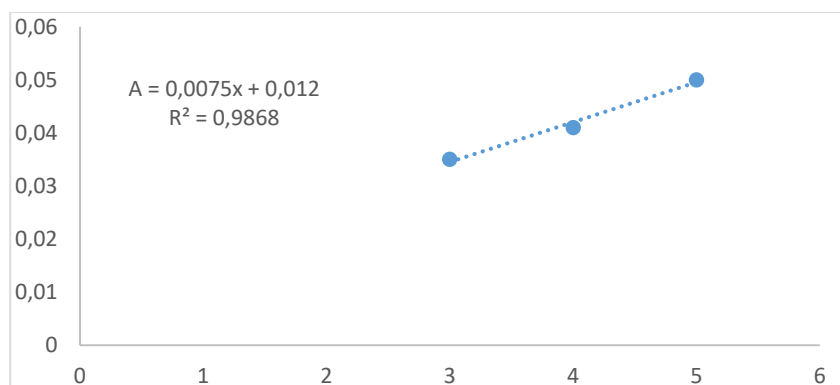


Рисунок 16 – Тенденция в зависимости величины оптической плотности по полосе  $3008 \text{ см}^{-1}$  от концентрации бензола в циклогексане

Наличие подобной зависимости позволяет предположить возможность применения спектров ИК- и КР- в дистанционном и бесконтактном контроле производства циклогексана. Современные приборы с более высокой чувствительностью позволяют это сделать еще более эффективно. Литературные данные и патентный поиск также подтверждают это. Наиболее перспективным в этом направлении является метод КР- (Рамановской) спектроскопии.

### **4.3 Разработка дистанционного метода аналитического контроля производства**

В данной бакалаврской работе предлагается применение метода дистанционного аналитического контроля производства циклогексана с использованием непрерывного проточного анализа (НПА)[16].

Классическая схема НПА, как и любого химического анализа включает четыре стадии:

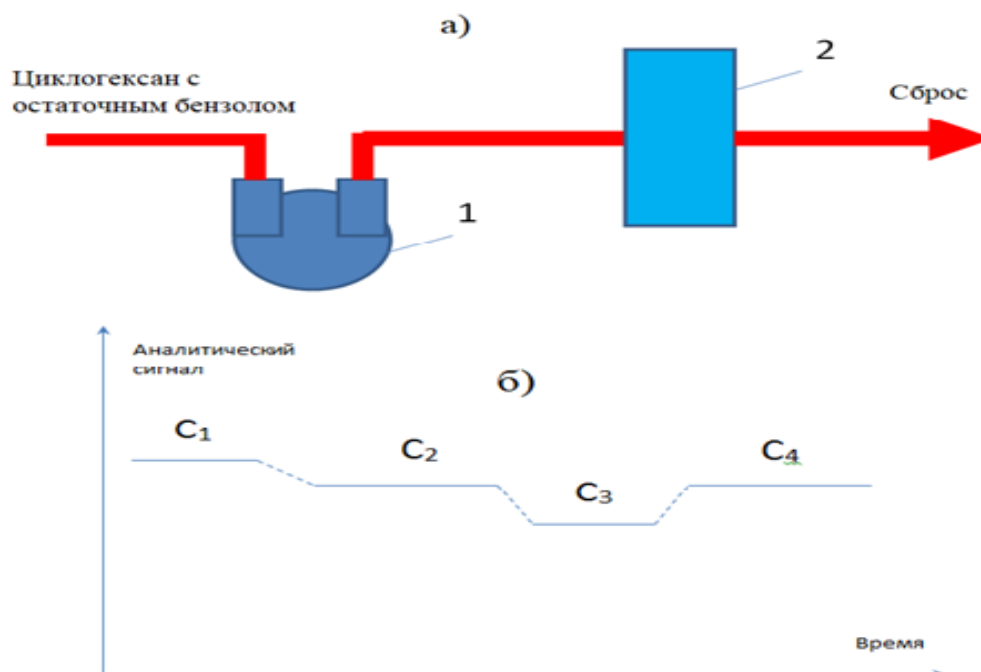
- пробоотбор и пробоподготовка;
- измерение аналитического сигнала;

– обработка и представление результатов анализа.

Однако, специфика производства циклогексана способом гидрирования бензола, позволяет существенно упростить первые две стадии.

Связано это с тем, что на заключительном этапе производства, раствор, поступающий по трубопроводу в сборник готового продукта, по составу практически полностью соответствует аналиту, используемому в методике спектрофотометрического анализа бензола в циклогексане.

Кроме того, по технологическому регламенту температура продукта в трубопроводе не должна превышать  $30^{\circ}\text{C}$ , что также соответствует условиям измерения. В связи с этим, для осуществления непрерывного анализа, достаточно из трубопровода отбирать часть продукта и пропускать через проточную кювету спектрофотометра, где будет производиться непрерывное измерение аналитического сигнала. Принцип непрерывного проточного анализа показан на рисунке 17.



а) схема НПА: 1 – насос; 2 – проточный детектор; б) диаграмма изменения концентрации во времени

Рисунок 17 - Принцип НПА

Достоинством НПА является получение непрерывной информации о содержании измеряемого компонента в пробе в масштабе времени близком к реальному. Отставание от реального времени практически определяется только суммой времени доставки пробы от объекта анализа до проточного детектора и времени образования аналитической формы. Это достоинство является существенным, когда важно не пропустить ни одну флуктуацию состава контролируемой среды.

При организации непрерывного контроля конкретного производства необходимо рассмотреть, как минимум три момента:

- выбор места расположения измерителя аналитического сигнала (детектора);
- возможность оперативного контроля работоспособности анализатора и проверки правильности выполнения измерений;
- возможность передачи результатов измерений в комнату операторов (пультовую).

Выбор места расположения детектора. Инструментальное оформление метода НПА.

В непрерывном проточном анализе важно обеспечить минимальный отклик аналитического сигнала на изменении контролируемого параметра, в нашем случае концентрации бензола в потоке циклогексана. Это позволит быстро произвести корректирующее воздействие на технологический процесс и обеспечить высокое качество получаемого продукта [26].

Максимальная экспрессность анализа будет достигнута при расположении детектора аналитического сигнала (спектрофотометра) в непосредственной близости от трубопровода, подающего кондиционный циклогексан в сборник готового продукта [28].

Техническим решением проекта является использование инструментально-аналитического шкафа (ШИА), располагаемого непосредственно на трубопроводе с продуктом. Пример аппаратного оформления шкафа (ШИА) представлен на рисунке 18.

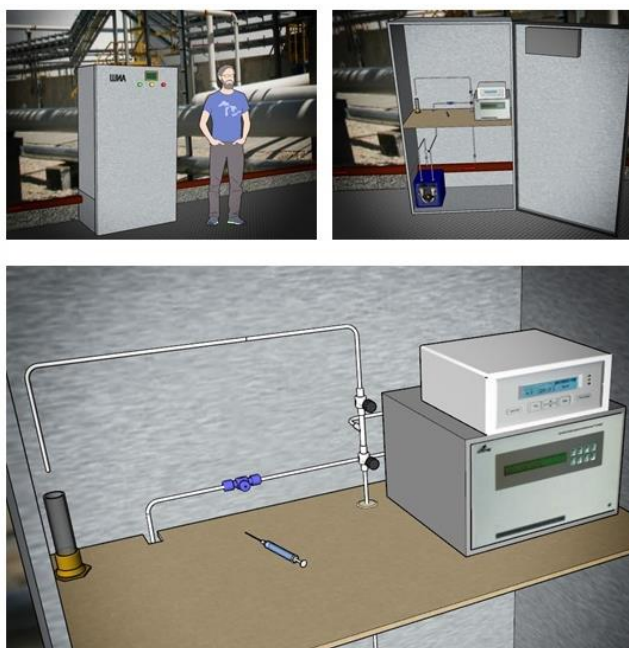


Рисунок 18- Шкаф инструментальный аналитический

Внутри шкафа устанавливается всё необходимое оборудование для осуществления непрерывного проточного метода анализа. По технологическому регламенту для подачи циклогексана в бак-сборник используется труба диаметром 57x3 мм, обеспечивающая прокачивание 6,5 м<sup>3</sup>/час (часовая производительность одной нитки установки получения циклогексана). Труба прокладывается сквозь шкаф в нижней его части. Врезки в трубу штуцеров отбора и возврата пробы располагаются внутри шкафа. В шкафу размещаются: запорная арматура, перистальтический насос, обеспечивающий прокачивание аналита через измерительную часть, узел ввода контрольной пробы, спектрофотометрический детектор с проточной кюветой, а также оперативный столик для проведения контрольных процедур и технического обслуживания прибора.

Принципиальная схема проточного анализатора приведена на рисунке 19.



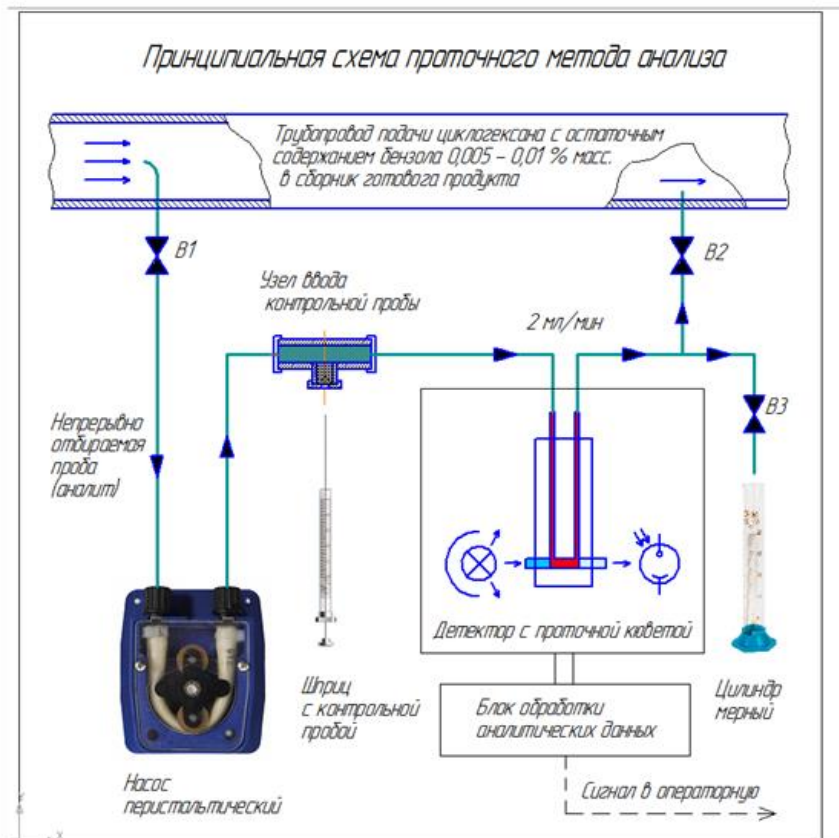


Рисунок 19 - Принципиальная схема НПА с фотометрическим детектором

Аналит - проба циклогексана с остаточным содержанием бензола от нескольких тысячных до нескольких сотых процентов масс непрерывно отбирается из технологического трубопровода через запорный вентиль В1. Отбор пробы осуществляется с помощью перистальтического (шлангового) насоса, обеспечивающего прокачивание пробы через спектрофотометрический детектор с проточной кюветой со скоростью 1-10 мл/ мин. Оптимальная скорость прокачивания - 2 мл в минуту. Трубки для прокачивания выполнены из нержавеющей стали и имеют внутренний диаметр 4 мм.

На выходе из детектора установлен тройник, позволяющий разделять и перенаправлять поток аналита с помощью игольчатых запорно-регулирующих вентилях В2 и В3. Когда анализатор работает в режиме непрерывного анализа

вентиль В3 закрыт, а вентиль В2 открыт и через него измеренная проба возвращается в трубопровод.

Таким образом, образуется проточная петля, позволяющая с помощью спектрофотометрического детектора непрерывно измерять содержание бензола в циклогексане и тем самым контролировать качество готового продукта.

В режиме наладки вентиль В2 закрывается вентиль В3 открывается и поток из детектора направляется в сборник или в мерную посуду.

Градуировка, контроль и проверка работоспособности анализатора.

Для обеспечения правильной работы анализатора и обеспечения необходимой точности измерений спектрофотометрический детектор необходимо тщательно градуировать и во время эксплуатации регулярно осуществлять контроль его работоспособности. С целью выполнения контрольных и градуировочных процедур, на проточной петле между перистальтическим насосом и детектором установлен узел ввода калибровочной/контрольной пробы.

Для измерения градуировочных или контрольных растворов их вводят в жидкостной тракт перед детектором с помощью аналитического шприца. Узел ввода контрольной пробы представляет собой проточную камеру с боковым окном, в котором закреплена силиконовая мембрана. Через мембрану, посредством шприца, производится инъекция контрольной пробы. Количество инжектируемой пробы составляет 2 мл. При скорости протока аналита через проточную кювету спектрофотометра равной 2 мл/мин время наблюдения аналитического сигнала и измерение оптической плотности составит одну минуту. Отклик аналитического сигнала на ввод контрольной пробы показан на рисунке 20.

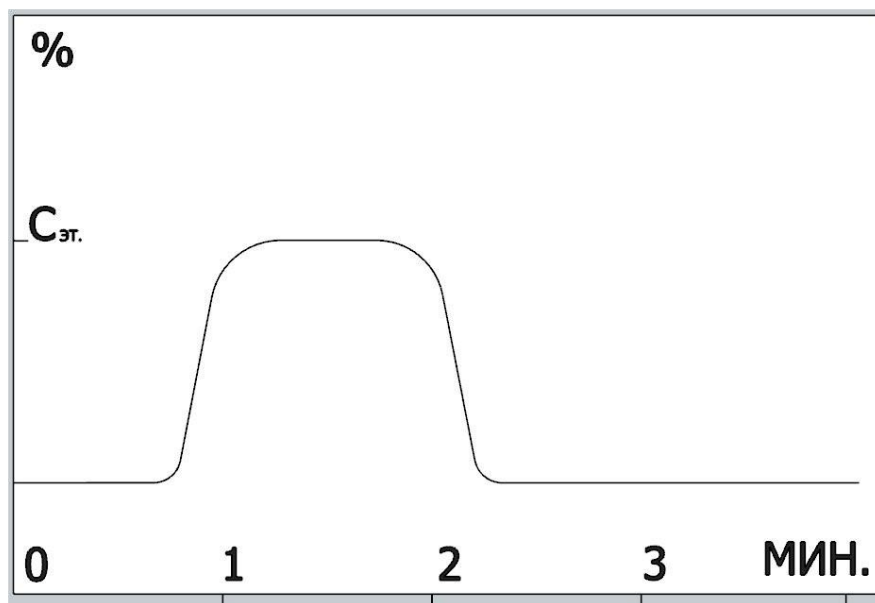


Рисунок 20 - Отклик аналитического сигнала

Обработка и передача результатов измерений на пульт управления технологическим процессом.

Особенностью дистанционного метода контроля является не только измерение контролируемого параметра, но и возможность передачи результатов измерения в службу технолога для оперативного управления технологическим процессом. При этом расстояние, на которое необходимо передавать данные, может составлять десятки и даже сотни метров.

В связи с этим необходимо правильно организовать удалённую передачу данных.

Выходной аналитический сигнал спектрофотометрического детектора формируется на фотоэлементе, принимающем прошедшее через проточную кювету УФ излучение. Чем больше концентрация анализируемого элемента, тем больше поглощение прошедшего света и тем больше электрический сигнал вырабатывается фотоэлементом. Этот аналоговый сигнал измеряется в милливольтгах.

Для передачи данных от детектора до пульта управления служит специальное устройство - блок обработки и передачи данных (БОД). В состав БОДа входят следующие модули:

- модуль сбора данных с усилителем сигнала;
- модуль аналого-цифрового преобразователя (АЦП);
- модуль передачи данных.

Модуль сбора данных имеет соответствующий интерфейс (электрическое сопряжение выхода детектора со входом БОДа) и усилитель входного сигнала. Усиленный сигнал поступает на модуль АЦП, а также на контроллер формирования локальной сигнализации анализатора.

Местная сигнализация вынесена на дверцу шкафа ШИА и состоит из 3-х разноцветных ламп индикации состава контролируемого потока и устройства, производящего прерывистый звуковой сигнал тревоги. Зелёный индикатор горит, когда содержание бензола в циклогексане меньше 0,005 % масс., (соответствует высшему сорту продукции). Жёлтый индикатор показывает содержание между 0,005 и 0,01 % масс. (соответствует первому сорту продукции). Красный индикатор загорается, когда содержание бензола превышает 0,01 % масс. Одновременно срабатывает звуковой сигнал, оповещающий о том, что пошёл некондиционный продукт и необходимо выполнить коррекцию технологического процесса.

Модуль АЦП преобразует аналоговый сигнал в цифровой, при этом формируются электрические импульсы одинаковой амплитуды, частота которых пропорциональна уровню входного сигнала. Цифровая форма сигнала существенно повышает надёжность передачи данных.

Модуль передачи данных - это передатчик, аналогичный прибору удалённой передачи данных от счётчиков учета (электрических, газовых и т.п.).

Конструкция передатчика показана на рисунке 21.



Рисунок 21 - Конструкция передатчика

Прибор имеет возможность удаленной передачи сигнала различными способами:

- по проводам (медная витая пара) на расстоянии не более 50 м;
- по оптоволоконному кабелю (сотни метров и более);
- с помощью сотовой связи (более километра)

Оптоволоконные линии связи являются наиболее помехозащищенными, особенно от электромагнитных помех, которые присущи производственным помещениям. Однако данный способ имеет некоторые технические сложности при монтаже кабеля.

Способ передачи данных по сетям сотовой связи схематично показан на рисунке 22.

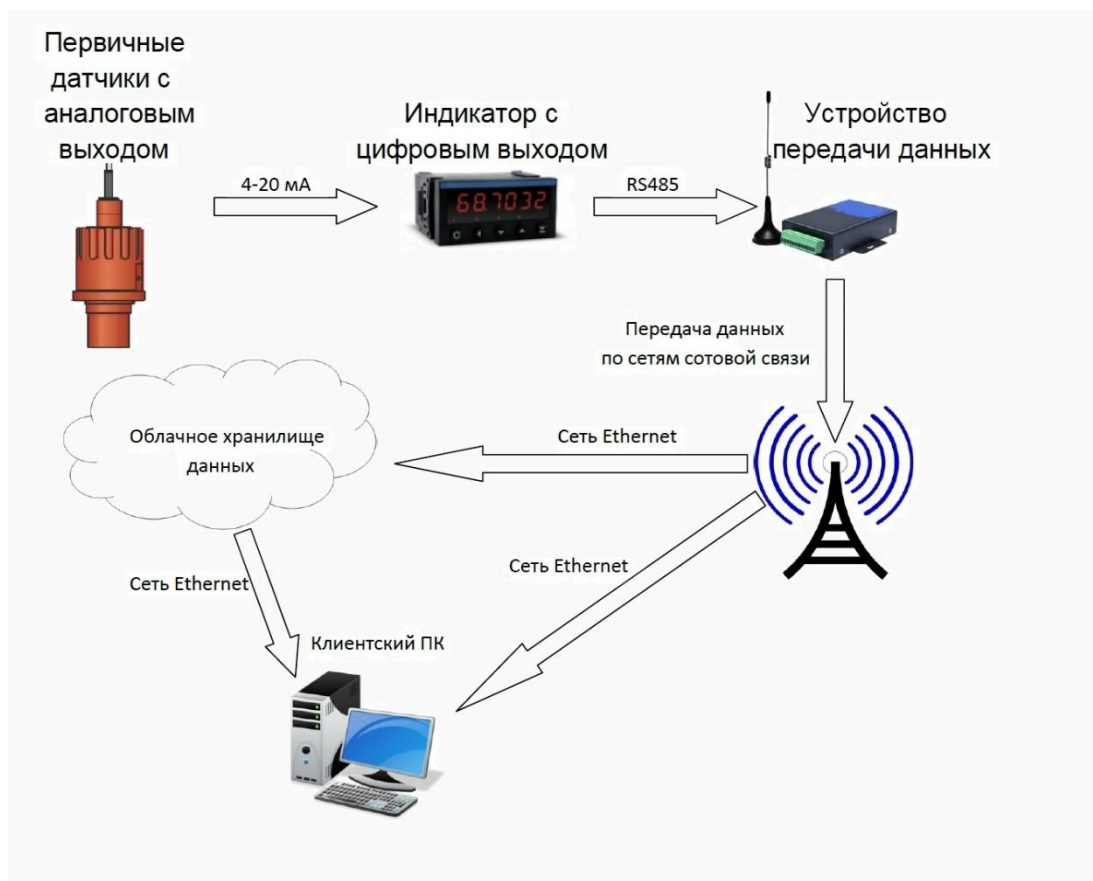


Рисунок 22 - Схема передачи данных по сетям сотовой связи

Модуль удаленной передачи данных позволяет выбрать оптимальный способ передачи данных в зависимости от протяженности, наличия помех, сложности монтажа.

Вывод по разделу: была разработана схема непрерывного проточного анализа, предусматривающая возможность контроля и проверки работоспособности анализатора в процессе измерений, представлены технические решения по аппаратному оформлению исследуемого метода в условиях производства. Также рассмотрен блок обработки и передачи данных (БОД), с удаленной передачей сигнала разными способами.

## 5 Безопасность жизнедеятельности

Вещества, используемые на установке гидрирования водорода с получением циклогексана, относятся к химическим вредным веществам, это бензол, водород, азот, циклогексан и катализатор. Бензол – по показателям воздействия на организм человека принадлежит к высокоопасным веществам, класс опасности - 2 по ГОСТ 12.1.005. Бензол относится к промышленным канцерогенам. ПДК (предельно допустимая концентрация) паров бензола в воздухе рабочей зоны:

- максимально разовая - 15 мг/м<sup>3</sup>;
- среднесменная концентрация - 5 мг/м<sup>3</sup>[6].

Пары бензола, если присутствует превышение их ПДК, воздействуют наркотически на человека, плохо влияют на нервную систему, на кожу и слизистые оболочки глаз производят раздражающее действие.

Первая помощь при отравлении бензолом и защита кожи [6]:

- обеспечить свежим воздухом или кислородом, тепло и покой, искусственное дыхание при потребности;
- кожу защищают резиновыми перчатками, защитными мазями, пастами и кремами.

«Средства индивидуальные защиты органов дыхания при превышении ПДК: фильтрующий противогаз с коробкой марки А, БКФ по ГОСТ 12.4.122 или ДОТ. При концентрациях бензола более 0,5 % (по объему) и кислорода менее 18 % (по объему) применяют шланговые противогазы типа ПШ-1 или ПШ-2 или другие изолирующие средства индивидуальной защиты органов дыхания» [6]. Бензол это ЛВЖ (легковоспламеняющаяся жидкость).

«Температура вспышки в закрытом тигле минус 11 °С. Температура воспламенения минус 9 °С. Температура самовоспламенения 560 °С. Концентрационные пределы распространения (воспламенения) пламени,

% об.: нижний - 1,43, верхний - 8,0. Температурные пределы воспламенения: нижний - минус 15 °С, верхний - 13 °С» [6].

Циклогексан – токсичное вещество, по показателям воздействия на организм человека принадлежит классу опасности – 4 по ГОСТ 12.1.005. Бензол относится к промышленным канцерогенам.

ПДК (предельно допустимая концентрация) паров циклогексана в воздухе рабочей зоны – 80 мг/м<sup>3</sup>[9].

При превышении ПДК пары циклогексана проявляют вредное воздействие на нервную систему человека, он также воздействует на кожу работающего, при этом возникает сухость кожи, появляются трещины, возможны краснота и отечность.

«При работе с циклогексаном необходимо пользоваться индивидуальными средствами защиты от попадания паров в организм и жидкого продукта на кожу фильтрующий противогаз марки А или М, резиновые перчатки и защитные очки» [9].

Циклогексан это ЛВЖ (легковоспламеняющаяся жидкость).

«Пары циклогексана с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) 1,2-10,6 % (по объему) по ГОСТ 12.1.044. Температура вспышки минус 18 °С, температура самовоспламенения 260 °С При горении циклогексана образуется диоксид углерода» [9].

Водород - по физиологическим свойствам инертен, но, если присутствует высокая его концентрация, происходит удушье. При высоких давлениях оказывает наркотическое воздействие на человека.

Если работа происходит в среде водорода, то необходимо пользоваться изолирующими противогазами. «Водород - бесцветный горючий газ без запаха. Плотность водорода при нормальных условиях равна 0,09 кг /м<sup>3</sup>; плотность по воздуху - 0,07 кг/м<sup>3</sup>; теплота сгорания - 28670 ккал /кг; минимальная энергия зажигания - 0 ,017 мДж. С воздухом и кислородом образует взрывоопасную смесь: смесь с воздухом 4 - 5 об. %, с кислородом 4,1– 96об.%. Взрывоопасные смеси водорода с воздухом относятся к категории II С, группе Т1 по ГОСТ 12.1.011-78» [8].



Водород самовоспламеняется при температуре 510°C.

Азот - газообразный нетоксичен, невзрывоопасен.

При накоплении газообразного азота в большом количестве происходит кислородная недостаточность, а затем удушье. При работе с газообразным азотом следят за содержанием кислорода в воздухе рабочей зоны, содержание поддерживается в количестве не менее 19 % (по объему) [8].

Если работа происходит в атмосфере азота, то необходимо использовать изолирующий кислородный прибор или шланговый противогаз.

Катализатор никельхромовый - относится к токсичным веществам, его пыль вызывает раздражение и изъязвление кожи, при попадании в легкие может развиваться силикоз, вызывает раздражение слизистых носа, возможно поражение желудочно-кишечного тракта.

Согласно ГОСТ 12.1.007 катализатор по токсичности и опасности относят к 1 классу. ПДК в рабочей зоне составляет (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

При работе с катализатором необходимо руки и нос обрабатывать вазелином или кремом, который защищает от катализатора, использовать респираторы, резиновые перчатки, спецодежду.

Смесь воздуха с пылью катализатора не взрывоопасна.

Так как в процессе гидрирования участвуют вещества с температурами вспышки менее 28<sup>0</sup>С, то согласно нормативному документу НПБ 105-03отделение, где происходит гидрирование бензола с получением циклогексана, по пожара-взрывоопасности относится к категории А: наружная установка - А<sub>н</sub>, насосная - А [16].

Категорирование по взрывоопасности узла гидрирования производится согласно нормам «Правила эксплуатации электроустановок» (ПУЭ): наружная установка относится к классу В-1г, помещение насосной к классу В-1а.

Процесс гидрирования по санитарной характеристике согласно санитарным правилам СНИП 02.09.04 относится к 3б.

Чтобы на установке не возникали взрывы, пожары, отравления, не травмировались рабочие, чтобы соблюдались санитарно-гигиенические условия труда для работников узла гидрирования, необходимо выполнение следующих требований:

- соблюдение обслуживающим персоналом норм технологического режима;
- эксплуатация оборудования должна не допускать неисправных противоаварийных систем и блокировочных систем;
- обеспечивать герметичность систем, в которых находятся горючие и взрывоопасные вещества;
- помещения, где возможно аварийное выделение в воздух рабочей зоны взрывоопасных смесей, должны быть оснащены газоанализаторами, а также аварийной вентиляцией;
- перед пуском или перед ремонтными работами, оборудование должно быть продуто азотом или другим инертным газом, который защитит от образования взрывоопасных концентраций;
- чтобы исключить выделение в рабочую зону взрывоопасных и токсичных веществ, отбор проб необходимо производить безопасным способом;
- чтобы не произошло разрушение оборудования и разрыв трубопроводов, необходимо исключить гидравлические удары при подаче пара в них;
- работы с огнем на участке должны производиться в соответствии с требованиями и нормами «Типовой инструкции по организации безопасного проведения огневых работ на взрывоопасных и взрывопожароопасных объектах».

## 6 Охрана окружающей среды узла гидрирования

Для уменьшения загрязнения окружающей среды вредными газообразными отходами в атмосферу проектом предусмотрено охранное мероприятие: продувочные газы в количестве 277,3 кг/ч и танковые газы в количестве 65,7 кг/ч после охлаждения направляются на факельную установку.

Состав продувочных газов:

- азот – 253,4 кг/ч;
- водород – 18,2 кг/ч;
- циклогексан – 5,7 кг/ч.

Состав танковых газов:

- азот – 50,6 кг/ч;
- водород – 1,7 кг/ч;
- циклогексан – 13,4 кг/ч.

Твердым отходом в проекте является отработанный никельхромовый катализатор, который является опасным для окружающей среды. Поэтому отработанный никельхромовый катализатор подвергается регенерации для извлечения никеля сторонними организациями.

Отработанные никельхромовые катализаторы выгружают из реакторов и затаривают в контейнеры, которые хранятся на площадке хранения катализаторов, откуда направляются потребителю на переработку.

Никельхромовые катализаторы ориентировочно меняют 1 раз в два года. Количество катализатора с двух систем составляет 12,4 м<sup>3</sup>.

## Заключение

В представленной бакалаврской работе в результате выполненных исследований установлено, что:

- метод УФ-спектрофотометрии наиболее подходит для решения поставленной задачи – дистанционного контроля качества продукта;
- лабораторно был определен диапазон концентраций, обеспечивающий линейность калибровочного графика;
- установлена чувствительность метода, определены оптимальные условия для выполнения анализа остаточного бензола в циклогексане;
- показана перспективность использования методов ИК- и КР- в дистанционном контроле производства циклогексана из бензола;
- разработана схема непрерывного проточного анализа, предусматривающая возможность контроля и проверки работоспособности анализатора в процессе измерений;
- представлены технические решения по аппаратному оформлению исследуемого метода в условиях производства;
- выработаны рекомендации по выбору места пробоотбора и способу установки анализатора. была разработана схема непрерывного проточного анализа, предусматривающая возможность контроля и проверки работоспособности анализатора в процессе измерений, представлены технические решения по аппаратному оформлению исследуемого метода в условиях производства. Также рассмотрен блок обработки и передачи данных (БОД), с удаленной передачей сигнала разными способами.

На основании вышесказанного сделан вывод, что спектрофотометрический метод, совмещенный с непрерывным проточным анализом, можно рекомендовать в качестве дистанционного метода аналитического контроля производства циклогексана методом гидрирования бензола. Освещены вопросы техники безопасности охраны окружающей среды на установке.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Александрова Э. А., Гайдукова Н. Г. Аналитическая химия. В 2 кн. Книга 2. Физико-химические методы анализа: учебник и практикум для СПО — 3-е изд., испр. и доп. - М.: Издательство Юрайт, 2019. — 344 с.
2. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов – М.: Высш. шк., 2017. – 384с.
3. Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Шкаев А.Н., Шкаева Н.В., Ладесова А.В. Физико-химические методы анализа: учебное пособие. Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. Ломоносова М.В. – Архангельск: САФУ, 2018. – 118 с.
4. ГОСТ 9293-74. Азот газообразный и жидкий. Технические условия. - М.: Стандартиформ. 2017.- 20 с.
5. ГОСТ 9572-93. Бензол нефтехимический. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов. 2004.- 6 с.
6. ГОСТ Р 58415 - 2019. Бензол нефтяной. Технические условия. – М.: Стандартиформ. 2019.- 11 с.
7. ГОСТ 8448-2019. Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия. - М.: Стандартиформ. 2019.- 11 с.
8. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия. - М.: Изд-во стандартов. 2017.- 27 с.
9. ГОСТ 14798-78. Циклогексан технический. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов. 2019.- 7 с.
10. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. Изд. 2-ое, испр. и доп. - М: Техносфера, 2019. – 318 с.
11. Зацепин А.Ф. Акустический контроль: учебное пособие; под ред. чл.-кор. РАН, проф., д-ра техн. наук Щербинина В.Е.— Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2017.- 211 с.
12. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 2017. – 472 с.

13. Москвин Л.Н., Булатов А.В., Москвин А.Л. Проточные методы анализа. – СПб.:ВВМ. 2018. – 48 с.
14. Новгородская А.В. Обзор методов бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации опасных веществ. Инженерный журнал: наука и инновации, 2017, вып. 8.
15. НПБ 105-03. Нормы пожарной безопасности. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – М.: ГУПЦПП, 2019. – 27 с.
16. Патент РФ № 2565376 С1. Шолупов С. Е., Строганов А. А., Ганеев А.А., Погарев С.Е., Рыжов В.В. Абсорбционный анализатор. Публ. 20.10.2017.
17. Патент РФ № 2 742 345 С2. Черроне Кристина, КарлессиЛино, Серраферо Альберто, ВиолаФранческо. Система и способ анализа отходящего газа установки для получения мочевины. Публ. 22.03.2018.
18. Патент № 2 717 678 С2. Руньоне Лука. Способ оперативного количественного анализа потока в промышленной установке синтеза мочевины. Публ. 17.12.2018.
19. Перегончая О.В., Соколова С.А. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа: учебное пособие. – Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГАУ, 2013. – 122с.
20. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Физико-химические методы анализа: Тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения – Минск.: БГТУ, 2017. – 128 с.
21. Стифатов Б.М., Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико - химические методы анализа: Учеб. пособ. Самар. гос. техн. унт. Самара, 2017. 184 с.
22. Хроматограф газовый промышленный МАГ. Руководство по эксплуатации. ООО Научно-техническая фирма «БАКС» - г. Самара.
23. Якимова Л.С.. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии – Казань: Казан.ун-т, 2017. – 19 с.

24. Cier. H.E. Waddel M.T. Ind. Eng. Chem.,1959.-№3.
- 25.Eurasian Patent No. 020737.A. Hassan, I. Borgherzadeh, R.G. Anthony, G. Bosinghe. The system and method of obtaining cyclohexane. Publ. 10.01.2017.
26. Process Analytical Techology. Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries.Ed. by K.A. Bakeev. Oxford: Blackwell Publ., 2018.- 451 p.
27. Moros J., Lorenzo J., Lucena P., Tobarria L., Laserna J. Anal. Chem., 82, 1389 (2017).
28. H.L. Liu, F. Liu, D. Xue, F.X. Li. Synthesis and characterization of encapsulated Pt/SOD zeolites. Jornal of Fuel Chemistry and Tecnology. 2016. - 44 (2). P. 244- 250.
29. J. Xuhua, Z. Qi, Z. Minggiaa, W.Zhengbao. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene oveRu-Zn/ZnO<sub>2</sub> catalysts prepared by two-step impregnation metod. Journal of Molecular Catalysist: Chemical. 2017. - V. 415, P. 85-93.
30. H. Liu, R Fang, Zh. Li. Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru–Pt bimetallic catalyst. Chemical Engineering Scince.2018.V.122, p. 350-359.