

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе


И.Г.Ибрагимов
«20» 05 2022



ПРОГРАММА
кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.12.
«Нефтехимия» (отрасль науки - химические)

Утверждена на заседании кафедры
«Общая, аналитическая и прикладная химия»
Протокол заседания № 14 от 17.05.2022

Заведующий кафедрой  С.С. Злотский

Уфа-2022

ПРОГРАММА
кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.12.
«Нефтехимия» (отрасль науки - химические)

Раздел 1. Химический состав и свойства нефти

Происхождение нефти. Генезис и химическая эволюция нефтей. Органическая теория происхождения нефти. Нефтематеринское вещество и его преобразование в нефть. Биодегградация нефти в природных условиях. Процесс нефтеобразования и химический состав нефти. Биомаркеры. Влияние температуры и природных катализаторов. Минеральная теория происхождения нефти.

Свойства, состав и классификация нефтей. Физические свойства нефтей. Химический состав нефти. Фракционный состав нефти. Элементный, индивидуальный и структурно-групповой состав нефти. Классификация нефтей.

Методы исследования нефтей. Физические и физико-химические методы. Ректификация. Хроматографические методы. Термическая диффузия. Оптическая спектроскопия в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов. Спектры комбинационного рассеяния. Молекулярная масс- и хроматомасс-спектроскопия. Ядерный магнитный и парамагнитный резонанс.

Исторический обзор исследований по химии углеводородов нефти. Работы Д.И. Менделеева, В.В. Марковникова, Д.П. Коновалова, Н.Д. Зелинского, С.С. Наметкина, Б.А. Казанского, А.В. Топчиева и др.

Нефтяные углеводороды ряда метана (парафины). Физические и химические свойства парафинов нормального и разветвленного строения. Газообразные парафины. Природный газ. Жидкие и твердые парафины. Парафин и церезин. Изопренаны нефти. Нафтены (циклические углеводороды нефти). Углеводороды ряда циклогексана и циклопентана. Их содержание в нефтях. Важнейшие реакции. Синтез модельных углеводородов. Бициклические углеводороды нефти. Конденсированные и мостиковые би- и полициклические углеводороды. Адамантан и его гомологи. Тритерпаны, стераны и гопаны. Термодинамическая устойчивость цикланов. Конформационный анализ циклических углеводородов.

Ароматические углеводороды нефти. Типы ароматических углеводородов нефти и их определение в нефтях.

Сернистые соединения нефти. Характеристика сернистых соединений и их определение в нефтях. Перспективы их практического использования. Содержание серы в различных нефтях и нефтепродуктах.

Азотистые соединения нефти. Основные типы, их характеристики и определение в нефтях. Кислородные соединения нефти. Нефтяные кислоты. Характеристика и содержание в нефти. Смолистые и асфальтовые компоненты нефти. Разделение и характеристика. Металлсодержащие соединения нефти. Порфирины. Микроэлементы.

Раздел 2. Нефтеперерабатывающая и газоперерабатывающая промышленность, как источник производства основных видов нефтехимического сырья, жидких топлив и масел. Нефть и газ как источники производства основной группы исходных веществ для промышленного органического и нефтехимического синтеза (парафинов, олефинов, ароматических углеводородов, ацетилена, оксида углерода и синтез-газа), жидких топлив и смазочных масел.

Промышленные процессы первичной переработки нефти и газа. Электрообессоливание и первичная перегонка нефти. Сырье, характеристика стандартных нефтей, технология переработки и основные продукты. Типовые схемы нефтеперерабатывающих заводов. Переработка природного газа и газовых конденсатов. Переработка попутного газа. Каталитический крекинг. Сырье и его подготовка. Продукты крекинга. Катализаторы крекинга, строение алюмосиликатов и природа их каталитической активности. Роль протонной и апротонной кислотности. Цеолиты. Механизм протекающих реакций. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе крекинга. Промышленные установки каталитического крекинга и основные технологические параметры. Каталитический риформинг. Сырье и его подготовка. Продукты риформинга. Получение высокооктановых компонентов бензина и ароматических углеводородов. Катализаторы риформинга, основные реакции и механизм каталитического превращения нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе риформинга. Промышленные установки каталитического риформинга и основные технологические параметры.

Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Основное назначение, катализаторы, химические основы и механизм гидрогенизационных процессов. Гидроочистка моторных топлив, смазочных масел, парафинов, вакуумных дистиллятов и вторичных газойлей. Реакторы и технология процессов гидроочистки. Гидрообессеривание нефтяных остатков. Гидрокрекинг бензиновых фракций с получением моторных топлив, сжиженных газов и изопарафиновых углеводородов. Гидрогенизационные процессы в производстве смазочных масел.

Гидродеалкилирование и другие гидрогенизационные процессы в производстве ароматических углеводородов.

Термический крекинг и пиролиз. Термодинамика и кинетика распада углеводородов различных рядов и молекулярной массы. Свободно-радикальный механизм термического крекинга углеводородов. Получение светлых нефтепродуктов термическим разложением остаточных фракций, улучшение качества котельного топлива, получение термогазойля и нефтяного кокса. Пиролиз нефтяных фракций и газового сырья для производства низших олефинов и ароматических углеводородов. Переработка газообразных и жидких продуктов пиролиза. Пиролиз метана и других углеводородов для получения ацетилена. Регенеративный, гомогенный и окислительный пиролиз. Электрокрекинг. Состав газов пиролиза и их разделение.

Производство парафинов. Производство жидких парафинов депарафинизацией дизельных фракций. Депарафинизация масляных фракций для получения твердых парафинов. Производство оксида углерода и синтез-газа. Каталитическая конверсия метана и других углеводородов. Научные основы процесса и технологические параметры. Окислительная конверсия. Высокотемпературная окислительная конверсия углеводородов в отсутствие катализаторов. Очистка синтез-газа, получение концентрированного оксида углерода и водорода. Нефтяные топлива. Общая характеристика основных видов топлива (автомобильное, дизельное, авиационное, реактивное, котельное и др.). Поведение и превращения углеводородов при сгорании в двигателях. Улучшение эксплуатационных свойств топлив с помощью добавок. Антидетонаторы и механизм их действия. Октановое число. Цетановое число.

Нефтяные масла. Смазочные масла и их основные характеристики. Синтетические присадки к смазочным маслам (антиокислители, депрессоры, моющие, вязкостные, противоизносные и др.), механизм их действия. Комплексные присадки. Технические масла. Проблема замены нефтяного сырья в производстве жидких топлив и масел. Ограниченность и невозпроизводимость нефтяных ресурсов. Возможности и перспективы использования углей, торфа, горючих и битуминозных сланцев, растительного сырья для производства искусственного жидкого топлива.

Раздел 3. Основные процессы промышленной переработки нефтехимического сырья. Процессы галогенирования. Научные основы процессов галогенирования парафинов, олефинов, ацетилена, ароматических и алкилароматических углеводородов. Заместительное и присоединительное

хлорирование. Галогенирующие агенты, катализаторы и инициаторы, условия галогенирования. Термическое, фотохимическое и окислительное галогенирование и механизм этих реакций. Гидрохлорирование олефинов и ацетилен. Получение хлорметанов, хлорэтанов, аллилхлорида, хлорбутенов, хлорпарафинов, винилхлорида, хлор- и полихлорбензолов.

Гидратация олефинов и ацетилен. Термодинамика, катализаторы и механизмы реакций гидратации. Синтез этанола, изопропанола, втор- и трет-бутанолов, ацетальдегида. Процессы алкилирования. Алкилирование олефинами ароматических углеводородов. Катализаторы, механизм и кинетика реакции. Получение этил-, диэтил- и изопропилбензолов. Алкилирование бензола высшими олефинами. Алкилароматические пластификаторы, смазочные масла, присадки и сырье для поверхностно-активных веществ. Алкилирование фенолов, производство стабилизаторов полимеров и масел. Алкилирование парафинов, катализаторы и механизм реакции. Синтез высокооктановых моторных топлив. *o*-Алкилирование олефинами и ацетиленом. Синтез метил-трет-бутилового эфира, винулацетата и виниловых эфиров спиртов. Винилирование ацетиленом. Синтезы винулацетилен, акрилонитрила и винилпирролидона. Димеризация и олигомеризация олефинов. Катализаторы димеризации и олигомеризации олефинов. Алюминийорганические соединения и синтезы на их основе. Производство линейных α -олефинов. Синтез линейных первичных спиртов. Метатезис (диспропорционирование) олефинов. Гомогенные и гетерогенные катализаторы. Механизм. Влияние положения кратной связи. Практическое использование и перспективы.

Процессы окисления и эпоксицирования. Окислительные агенты (молекулярный кислород, азотная кислота, пероксидные соединения). Радиально-цепное окисление парафиновых и алкилароматических углеводородов. Кинетика и катализ реакции. Получение гидропероксидов трет-бутилбензола, этилбензола и изопропилбензола.

Получение спиртов и кислот окислением парафинов. Окисление нафтен в спирты и кетоны. Окисление метилбензолов в ароматические кислоты. Гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов и их производных. Окисление ароматических и других углеводородов с образованием внутренних ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот. Окислительный аммонолиз олефинов и других углеводородов с образованием нитрилов. Окисление олефинов с сохранением двойной связи. Получение акролеина. Окисление этилена до оксида этилена. Катализаторы окисления в перечисленных процессах, механизм и кинетика реакций. Металлокомплексный катализ окисления олефинов. Эпоксицирование

олефинов пероксикислотами, пероксидом водорода и гидропероксидами. Получение оксида пропилена и глицидола. Синтез ацетальдегида и винилацетата из этилена.

Процессы дегидрирования и гидрирования. Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования. Катализаторы, механизм и кинетика реакций дегидрирования и гидрирования. Каталитическое и термическое дегидрирование. Дегидрирование алкилароматических соединений. Получение стирола, α -метилстирола, дивинилбензола. Дегидрирование парафинов и олефинов. Получение бутадиена и изопрена. Окислительное дегидрирование олефинов. Гидрирование ароматических углеводородов. Получение циклогексана. Синтезы на основе оксида углерода. Синтез углеводородов из СО и водорода. Катализ, условия и механизм реакции. Синтез спиртов из СО и водорода. Получение метанола. Синтез альдегидов и спиртов C_3-C_9 из олефинов, СО и водорода (оксосинтез). Синтез карбоновых кислот на основе реакции карбонилирования олефинов, ацетилен и спиртов. Перспективы синтезов с использованием оксида и диоксида углерода. Процессы сульфирования, сульфатирования, сульфоокисления и сульфохлорирования. Сульфорирующие агенты и условия их применения. Механизм реакций. Получение алкилсульфонатов, олефинсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов. Их значение в синтезе поверхностно-активных веществ. Области применения ПАВ, включая нефтедобычу.

Процессы нитрования. Нитрование парафинов, нафтен и ароматических углеводородов.

Рекомендуемая литература.

1. Добрянский А.Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961.
2. Санин П.И., Гальперин Г.Д. Углеводороды нефти. Гетероатомные компоненты нефти // Успехи химии. 1976. №8. Петров Ал. А. Химия нафтен. М.: Наука, 1971.
3. Петров Ал. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974.
4. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
5. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989.
6. Жермен Д. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.
7. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия, 1988.

9. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. М.: Химия, 1984.
10. Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливу, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. 4-е изд. М.: Химия, 1975.
11. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1963. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.
12. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
13. Аспекты гомогенного катализа: Сб. / Под ред. Р. Уго. М.: Мир, 1978.
14. Катализ в С1-химии: Сб. / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987.

Составитель: профессор кафедры ОАПХ

СШ С.Ю. Шавшукова