

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
2022



ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по научной специальности 2.6.10.
«Технология органических веществ» (отрасль науки - технические)

Утверждена на заседании кафедры
«Нефтехимия и химическая технология»

Протокол заседания № 11 от 25.04.2022

Заведующий кафедрой _____ Т.Р. Просочкина

Уфа-2022

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по научной специальности 2.6.10.
«Технология органических веществ» (отрасль науки - технические)

1. Теоретические основы органической химии и механизмы реакций органических соединений

Определение понятия «механизм реакции». Факторы, от которых зависит осуществление элементарного акта между реагирующими частицами: электронные (возникновение реакционных центров) и пространственные (доступность реакционных центров).

Классификация реагентов. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Их особенности и основные типы.

Классификация реакций. Классификация по химическому характеру (реакции замещения, присоединения, отщепления, молекулярные перегруппировки и по характеру изменения связей).

Реакции замещения. Общая характеристика. Особенности ароматических соединений. Правило Хюккеля. Ароматические карбокатионы и карбанионы. Гетероциклические соединения.

Электрофильное замещение. π - и σ -комплексы. Механизм и кинетика реакций электрофильного замещения. Ориентация при электрофильном замещении. Влияние заместителей на распределение электронной плотности в основном и переходном состояниях. Относительная константа скорости. Пространственное влияние заместителей.

Нуклеофильное замещение. Особенности нуклеофильного замещения у ненасыщенного и насыщенного атома углерода. Особенности реакций нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Механизм реакций – мономолекулярный, бимолекулярный (присоединение–отщепление), ариновый, ионрадикальный.

Радикальное замещение. Механизм реакции. Влияние различных факторов. Соотношение изомеров. Образование и устойчивость радикалов. Радикальные реакции, протекающие по цепным механизмам.

Реакции присоединения. Общая характеристика. Реакции нуклеофильного, электрофильного и радикального присоединения. Правило Марковникова и эффект Караша.

Реакции отщепления (элиминирования). Общая характеристика. Бимолекулярное и мономолекулярное отщепление.

2. Методы получения органических соединений

Галогенирование. Прямое галогенирование, основные методы и их сравнительная оценка. Использование галогенводородов, механизм и региоспецифичность реакции.

Применение серо- и фосфорорганических галоидных соединений. Замена атома галогена на другие атомы и группы. Замена на гидроксильную группу, циан-группу и другие.

Сульфирование. Введение сульфогруппы в алифатические и ароматические соединения. Сульфохлорирование. Сульфамиды, их получение и свойства. Сульфаниламидные препараты. Замена сульфогруппы на другие атомы и группы.

Нитрование. Введение нитрогруппы в алифатические и ароматические соединения. Реагенты, условия проведения реакции. Превращения нитрогруппы. Примеры использования реакции нитрования в синтезе биологически активных соединений.

Нитрозирование. Реагенты и условия проведения реакции. Применение реакции нитро-розирования, синтез пирамидона и анальгина. Нитрозирование по атому азота. Диазометан и диазопарафины.

Окисление. Общие закономерности. Реакции окисления по атому углерода. Окисление метальных и метиленовых групп до первичных и вторичных спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот. Наиболее распространенные реагенты, условия проведения реакций.

Реакции окисления и каталитического дегидрирования. Окисление кратных связей углерод-углерод. Реагенты для окисления двойных и тройных связей. Расщепление гликолей. Окислительное расщепление вторичных спиртов и кетонов.

Восстановление. Типы реакций восстановления.

Гидрирование. Катализаторы, их получение и свойства. Гидрогенолиз. Образование новых связей при гидрировании.

Реакции восстановления в результате передачи гидрид-иона. Нуклеофильные гидриды. Комплексные гидриды. Примеры восстановления.

Восстановление с помощью металлоорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Восстановление под действием металлов (Na, Mg, Zn). Условия проведения реакций, механизм, стереохимия.

Окислительно-восстановительные реакции. Условия проведения и механизм. Реакция Канниццаро-Тищенко.

Ацилирование. Реакция Фриделя-Крафтса, условия проведения. Примеры использования в химии биологически активных соединений.

Формилирование ароматических соединений. Реакция Вильсмейера. Условия проведения, реагенты.

Реакции конденсации. Типы реакций. Взаимодействие карбонильных соединений с С-Н-кислотами.

Получение аминокислот по Штреккеру Альдольно-кртоновая конденсация. Условия проведения.

Сложноэфирная Кляйзеновская конденсация Реакция Манниха. Реакция Виттига, реагенты, условия проведения, регио- и стереоспецифичность.

Реакция Дильса-Альдера.

Перегруппировки. Классификация перегруппировок.

Реакции, протекающие при образовании заряда, не сопряженного с кратными связями. Миграция углеродного остатка от атома углерода к другому атому углерода.

Нуклеофильные и электрофильные перегруппировки. Образование положительного заряда на атоме углерода за счет поляризации двойной связи, отщепления галогена, гидроксила, diaзогруппы.

Положительный заряд на атоме азота, способы образования. Перегруппировки при образовании заряда на кислороде.

Перегруппировки аллильного типа. Радикальные, нуклеофильные и электрофильные перегруппировки. Перенос остатка с углерод на углерод, с гетероатома на углерод.

Использование новых реагентов в тонком органическом синтезе. Реагенты на полимерных носителях, их применение и преимущества.

Межфазный катализ с использованием гетерофазных реагентов. Краун-эфиры.

3. . Физико-химические основы процессов органического синтеза. Термодинамика и кинетика реакций синтеза органических веществ.

Основы термодинамики химических процессов и фазовых равновесий. Термодинамика реакций синтеза органических веществ. Характеристические функции, химические потенциалы. Понятие активности и коэффициентов активности, методы их расчета и экспериментального определения для реальных газов и жидкостей (растворов). Принципы расчета фазовых и химических равновесий для реальных многокомпонентных систем и сложных реакций. Закон действия масс. Стехиометрический анализ сложных реакций. Степень завершенности реакции.

Расчет термодинамических характеристик веществ эмпирическими методами. Методы вычисления основных термодинамических функций и свойств (энтальпии, энтропии, энергий Гиббса, теплоемкости и др.) идеальных и реальных систем. Расчет химических равновесий в идеальных и реальных условиях в газовых и жидких средах.

Термодинамические закономерности химических и фазовых равновесий для реальных многокомпонентных систем.

Термодинамический анализ важнейших реакций органического синтеза (хлорирования, окисления, гидрирования и дегидрирования, гидратации и дегидратации, этерификации и гидролиза, карбонилирования и алкилирования и др.) и выбор условий их проведения.

Кинетика реакций синтеза органических веществ.

Активные частицы (промежуточные соединения) в органическом синтезе. Ионы, радикалы, карбены, ион-радикалы, комплексы металлов, металлоорганические соединения. Основы теории реакционной способности органических соединений.

Связь кинетики с термодинамикой. Принцип Белла-Эванса-Поляни. Уравнения Бренстеда, Гаммета, Тафта, Поляни-Семенова. Правила отбора элементарных стадий при выдвижении гипотез о механизме реакций. Гетеролитические и гомолитические механизмы. Нуклеофильные и электрофильные реакции замещения, присоединения и отщепления в органическом синтезе. Кинетика и механизм этих реакций.

Зависимость скорости химических реакций от параметров процесса (концентраций реагентов, температуры, давления, растворителя, катализа и ингибирования). Влияние параметров процесса на селективность и выход целевого продукта. Роль химической термодинамики и кинетики в управлении производственными химико-технологическими процессами органического синтеза.

Катализ органических реакций. Влияние среды. Кислотный и основной катализ в гетеролитических реакциях. Протонные и апротонные кислоты. Промышленные катализаторы. Механизм реакций и особенности кинетики процессов гидратации, дегидратации, алкилирования, полимеризации, гидролиза, этерификации, крекинга. Радикально-цепные процессы в промышленном органическом синтезе. Механизм, инициаторы, катализаторы, ингибиторы.

Гетерогенный катализ, его кинетика, роль диффузии, адсорбции, теплопередачи. Кинетическая область гетерогенно-каталитических реакций, уравнения скорости и основные закономерности. Влияние термодинамики и кинетики химических процессов на выбор норм технологического режима.

Особенности гетерогенных реакций. Влияние процессов массообмена на кинетику гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика в условиях кинетической, внешне- и внутреннедиффузионных областей. Гетерофазные процессы. Особенности кинетики в случае медленных и мгновенных химических реакций с учетом влияния диффузии.

Гетерогенный катализ в промышленном органическом синтезе. Металлокомплексный катализ в промышленном органическом синтезе. Строение комплексов металлов. Природа и механизм основных стадий каталитических реакций с участием металлокомплексов. Особенности кинетики реакций в случае металлокомплексного катализа.

Катализаторы и механизм реакции карбонилирования метанола, процесса оксосинтеза, процессов окисления олефинов кислородом и гидропероксидами, процессов гидрирования и полимеризации, метатезиса олефинов.

Катализ металлами, оксидами и полифункциональными, катализаторами. Механизм реакций гидрирования, окисления, окислительного аммонолиза, синтезов из CO и H₂.

Кинетические модели реакций хлорирования, окисления, пиролиза и полимеризации.

4. Сырьевая база промышленности органического синтеза.

Основное сырье для органического синтеза: попутные нефтяные газы, газоконденсаты, природный газ, фракции нефти.

Углеводородное сырьё. Состав и характеристики газа (природного и попутного), нефти, угля. Перспективы мирового рынка углеводородов. Новые технологии переработки углеродного сырья. Подготовка сырья к переработке.

Химические методы получения сырья: Скелетная изомеризация парафиновых и олефиновых углеводородов. Низкотемпературная изомеризация. Ароматизация парафиновых углеводородов. Гидрокрекинг газойлевых и других фракций. Риформинг как основа получения ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов топлив.

Тенденции в российской и мировой нефтегазопереработке. Альтернативные источники углеводородов. Перспективы добычи и переработки сланцевого газа и нефти. Транспортировка и хранение нефти и газа.

5. Принципы технологии органических веществ

Основные направления развития органического синтеза. Основные направления развития органического синтеза (ОС) как отрасли. Специфика и системные закономерности этой отрасли. Экологическая характеристика отрасли и ее отдельных производств. Проблемы, стоящие перед отраслью органического синтеза.

Технологические принципы. Использование рециркуляции по компонентам и потокам. Применение совмещенных процессов. Полнота выделения продуктов из реакционной смеси. Разработка процессов с низким энергопотреблением. Полнота использования энергии системы. Разработка технологии с минимальным расходом воды и использованием ее кругооборота. Полнота использования газовых потоков и очистка газовых выбросов. Применение аппаратов и технологических линий большой единичной мощности. Применение непрерывных процессов. Полнота использования жидких и твердых отходов. Высокая степень автоматизации. Обеспечение высокой надежности и стабильности работы химико-технологической системы.

Организационные принципы. Особенности применения принципов при создании безотходных производств. Необходимость использования полной совокупности принципов (т.е. системного подхода) для оценки эффективности технологии. Понятие предельно эффективной технологии. Экономическое обоснование безотходной технологии. Алгоритм разработки безотходного производства. Последовательность выбора оптимального варианта безотходной технологии.

Химические принципы. Создание малостадийных химических производств. Принципы «Зеленой химии». Разработка методов получения продуктов из доступного и дешевого сырья. Разработка высокоэффективных процессов. Применение «сопряженных» методов получения продуктов. Разработка технологий, позволяющих достигать высоких конверсий. Совмещение нескольких реакций, направленных на получение одного и того же целевого продукта.

Охрана окружающей среды в химической промышленности. Методы очистки сточных вод, выбросов и отходов в промышленности органического синтеза. Обращение с токсичными отходами. Утилизация жидких и твердых отходов.

Общие подходы к созданию безотходных энергосберегающих производств и перспективы развития последних. Ключевые принципы, используемые при создании безотходных производств и их классификация. Методологические принципы. Роль системного подхода в создании безотходных производств.

Необходимость использования полной совокупности принципов (т.е. системного подхода) для оценки эффективности технологии. Понятие предельно эффективной технологии. Экономическое обоснование безотходной технологии.

6. Технологии синтеза органических веществ.

Пиролиз как основа химических синтезов сырья и органических веществ. Теоретические основы пиролиза.

Продукты пиролиза низко- и высококипящего сырья. Современные представления о промышленных процессах пиролиза. Соединения, образующиеся при пиролизе и их применение.

Перспективное развитие пиролиза в РФ до 2030 г.

Синтез мономеров для синтетических каучуков. Дегидрирование изопентана, изобутана, метанола, водорода, углекислоты.

Синтезы газ-жидкость из метанола: этилена, пропилена, топлив. Состояние и перспективы развития газохимии в мире и России.

Химия и технология производства малотоннажных продуктов для топлив, масел, эластомеров, пластмасс, в том числе, стабилизаторов, антиоксидантов. Их применение.

Синтез изопрена из изоамиленов, стирола дегидрированием этилбензола, дивинила из бутана.

Выделение и очистка мономеров из углеводородных фракций. Стабилизация и ингибирование полимеробразования при выделении мономеров.

Очистка сырья от сернистых соединений.

Отдельные технологии синтеза органических веществ. Синтез изопрена из изобутана и метанола. Синтез капролактама.

Синтезы стирола, изопрена, изобутилена через гидропероксиды и оксиды углеводородов.

Выделение изобутилена и синтезы на его основе. Синтезы октадиена, циклододекатриена из бутадиена.

Подготовка растворителей для каталитической полимеризации дивинила, изопрена, стирола и др.

Синтез винилхлорида, дихлорэтана, хлористого аллила и др. хлорсодержащих соединений.

Синтезы хлоропрена.

Синтез формальдегида, ацетальдегида, метилвинилпиридина.

Основы газохимии и синтезы на основе природного газа:

Реакции полимеризации и поликонденсации.

Получение полиэтилена, полипропилена и ПЭТФ.

7. Химические реакторы для процессов органического синтеза

Идеальные реакторы. Основные модели реальных реакторов.

Экспериментальное определение структуры потоков и набор моделей химического реактора.

Классификация химических реакторов. Выбор типов реакторов с учетом их производительности, селективности реакций, тепловых и кинетических характеристик процесса.

Характеристика конструкций, материальных потоков, теплового режима и выбор варианта технологического оформления реакционного узла для основных гомогенных, гетерогенно-каталитических и гетерофазных процессов промышленного органического синтеза.

Применение реакторов с псевдоожиженным слоем контакта, секционированных аппаратов, оптимизация потоков в реакторах.

Реакторы с совмещением химического и разделительного процессов.

8. Теоретические основы и практика использования разделительных и реакционно-массообменных процессов в промышленности органического синтеза

Типовые комплексы и схемы переработки и разделения продуктов основного органического синтеза.

Научные основы типовых методов очистки сырья от вредных примесей и его осушки. Особенности схем подготовки сырья на примере процессов хлорирования, окисления, гидрирования и др.

Научные основы разделения реальных многокомпонентных смесей методами ректификации, экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, жидкостной экстракции, абсорбции, адсорбции, хемосорбции и др.

Технологии процессов ректификации, экстракции, адсорбции, абсорбции, кристаллизации, фильтрации и комбинированных методов.

Интенсификация процессов массо- и теплообмена этих процессов.

Принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения. Вопросы выбора экстрагентов, экстрактивных и азеотропных агентов, сорбентов: характеристика их разделяющей способности.

Основы статики разделительных процессов. Синтез и анализ технологических схем разделения.

Разделение полиазеотропных многокомпонентных гомогенных и расслаивающихся смесей.

Кинетика тепло- и массопереноса, моделирование разделительной аппаратуры, методы расчета.

Сравнительная оценка и выбор методов разделения многокомпонентных смесей, технологических схем разделения и аппаратуры для них.

Оптимизация процессов разделения и технологических схем. Понятие разделительного комплекса функционального действия.

7. Химические реакторы для процессов органического синтеза

Идеальные реакторы. Основные модели реальных реакторов.

Экспериментальное определение структуры потоков и набор моделей химического реактора.

Классификация химических реакторов. Выбор типов реакторов с учетом их производительности, селективности реакций, тепловых и кинетических характеристик процесса.

Характеристика конструкций, материальных потоков, теплового режима и выбор варианта технологического оформления реакционного узла для основных гомогенных, гетерогенно-каталитических и гетерофазных процессов промышленного органического синтеза.

Применение реакторов с псевдоожиженным слоем контакта, секционированных аппаратов, оптимизация потоков в реакторах.

Реакторы с совмещением химического и разделительного процессов.

8. Теоретические основы и практика использования разделительных и реакционно-массообменных процессов в промышленности органического синтеза

Типовые комплексы и схемы переработки и разделения продуктов основного органического синтеза.

Научные основы типовых методов очистки сырья от вредных примесей и его осушки. Особенности схем подготовки сырья на примере процессов хлорирования, окисления, гидрирования и др.

Научные основы разделения реальных многокомпонентных смесей методами ректификации, экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, жидкостной экстракции, абсорбции, адсорбции, хемосорбции и др.

Технологии процессов ректификации, экстракции, адсорбции, абсорбции, кристаллизации, фильтрации и комбинированных методов.

Интенсификация процессов массо- и теплообмена этих процессов.

Принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения. Вопросы выбора экстрагентов, экстрактивных и азеотропных агентов, сорбентов: характеристика их разделяющей способности.

Основы статики разделительных процессов. Синтез и анализ технологических схем разделения.

Разделение полиазеотропных многокомпонентных гомогенных и расслаивающихся смесей.

Кинетика тепло- и массопереноса, моделирование разделительной аппаратуры, методы расчета.

Сравнительная оценка и выбор методов разделения многокомпонентных смесей, технологических схем разделения и аппаратуры для них.

Оптимизация процессов разделения и технологических схем. Понятие разделительного комплекса функционального действия.