

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Д.С. Гуц / Д.С. Гуц /
«10» марта 2023 г.

ПРОГРАММА
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.12 Нефтехимия

Красноярск 2023

Программа-минимум кандидатского экзамена по специальной дисциплине по специальной дисциплине «Нефтехимия»

Данная Программа-минимум кандидатского экзамена по специальной дисциплине «Нефтехимия» предназначена для аспирантов (экстернов) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», обучающихся по направлению подготовки 1.4 Химические науки, профиль 1.4.12 Нефтехимия. Данная программа представляет собой базовую часть кандидатского экзамена по специальности. Программа-минимум охватывает вопросы химического состава и свойств нефтей, источников производства основных видов нефтехимического сырья и его промышленной переработки. Программа-минимум кандидатского экзамена разработана в соответствии с программой по нефтехимии, рекомендованной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования России при участии Российского химикотехнологического университета им. Д.И. Менделеева и Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Дополнительная часть кандидатского экзамена по специальности разрабатывается индивидуально для каждого аспиранта (экстерна) с учетом области его научных исследований и темы диссертационной работы. Дополнительная программа утверждается Ученым советом.

1. Химический состав и свойства нефти.

1.1 Происхождение нефти.

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

1.2 Свойства, состав и классификация нефтей.

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

1.3 Методы исследования нефтей.

Физические и физико-химические методы. Ректификация. Хроматографические методы. Инфракрасная, электронная спектроскопия в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов. Молекулярная масс- и хроматомассспектропия. Схемы

выделения углеводородных, гетероатомных и высокомолекулярных компонентов нефтей и их физические основы. Ядерный магнитный и парамагнитный резонанс.

1.4 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.

1.5 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.

1.6 Нафтены (циклические углеводороды нефти).

Углеводороды ряда циклогексана и цикlopentана. Их содержание в нефтях. Важнейшие реакции. 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.

1.7 Ароматические углеводороды нефти.

Типы ароматических углеводородов нефти и их определение в нефтях.

1.8 Сернистые соединения нефти.

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

1.9 Азотистые соединения нефти.

Основные типы, их характеристики и определение в нефтях.

1.10 Кислородные соединения нефти.

Нефтяные кислоты. Характеристика и содержание в нефти.

1.11 Смолистые и асфальтовые компоненты нефти.

Разделение и характеристика. Металлсодержащие соединения нефти. Порфирины. Микроэлементы.

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, ацетилен, оксида углерода и синтез-газа), жидких топлив и смазочных масел.

2.1 Промышленные процессы первичной переработки нефти и газа.

Электрообессоливание и первичная перегонка нефти. Типовые схемы нефтеперерабатывающих заводов. Переработка природного газа и газовых конденсатов. Переработка попутного газа.

2.2 Каталитический крекинг.

Сырье и 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.

2.3 Каталитический риформинг.

Сырье и 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.

2.4 Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке.

Основное назначение, катализаторы, химические основы и механизм гидрогенизационных процессов. Гидроочистка моторных топлив, смазочных масел, парафинов, вакуумных дистиллятов и 4 вторичных газойлей. 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.

2.5 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.

2.6 Производство парафинов.

Производство жидких парафинов депарафинизацией дизельных фракций. Депарафинизация масляных фракций для получения твердых парафинов.

2.7 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.

2.8 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.

2.9 Проблема замены нефтяного сырья в производстве жидких топлив и масел.

Возможности и перспективы использования углей, торфа, горючих и битуминозных сланцев, растительного сырья для производства искусственного жидкого топлива.

3. Основные процессы промышленной переработки нефтехимического сырья.

3.1 Процессы галогенирования.

Научные основы процессов галогенирования парафинов, олефинов, ацетилен, 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.

3.2 Гидратация олефинов и ацетилен.

Термодинамика, катализаторы и механизмы реакций гидратации. Синтез этанола, изопропанола, втор- и трет-бутанолов, ацетальдегида.

3.3 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. о-Алкилирование олефинами и ацетиленом. Синтез метил-трет-бутилового эфира, винилацетата и виниловых эфиров спиртов. Винилирование ацетиленом. Синтезы винилацетилена, акрилонитрила и винилпирролидона.

3.4 Димеризация и олигомеризация олефинов.

Катализаторы димеризации и олигомеризации олефинов. Аллюминийорганические соединения и синтезы на их основе. Производство линейных олефинов. Синтез линейных первичных спиртов.

3.5 Метатезис (диспропорционирование) олефинов.

Гомогенные и гетерогенные катализаторы. Механизм. Влияние положения кратной связи. Практическое использование и перспективы.

3.6 Процессы окисления и эпоксидирования.

Окислительные агенты (молекулярный кислород, азотная кислота, пероксидные соединения). Радикально-цепное окисление парафиновых и алкилароматических углеводородов. Кинетика и катализ реакции. Получение гидропероксидов третбутилбензола, этилбензола и изопропилбензола. Получение спиртов и кислот окислением парафинов. Окисление нафтенов 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. Эпоксидирование олефинов пероксикислотами, пероксидом водорода и гидропероксидами. Получение оксида пропилена и глицидола. Синтез ацетальдегида и винилацетата из этилена.

3.7 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, -метилстирола, дивинилбензола. Дегидрирование парафинов и олефинов. Получение бутадиена и изопрена. Окислительное дегидрирование олефинов. Гидрирование ароматических углеводородов. Получение циклогексана.

3.8 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 С₃-С₉ 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.

3.9 Процессы сульфирования, сульфатирования, сульфоокисления и сульфохлорирования.

Сульфирующие агенты и условия их применения. Механизм реакций. Получение алкилсульфонатов, олефинсульфонатов, алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов. Их значение в синтезе поверхностно-активных веществ. Области применения ПАВ, включая нефтедобычу.

3.10 Процессы нитрования.

Нитрование парафинов, нафтен и ароматических углеводородов.

Учебно-методическое и информационное обеспечение Программы-минимум кандидатского экзамена по направленности (профилю) 02.00.13 «Нефтехимия»

Основная литература:

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. — Уфа: Гилем, 2002. — 671 с.
2. Технология переработки нефти: в 2-х ч. Первичная переработка нефти: учебное пособие для вузов / О.Ф. Глаголева, В. М. Капустин, Т. Г. Гюльмисарян и др. под ред. О. Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. — М.: Химия, 2006. — 398 с.
3. Технология переработки нефти: в 2-х ч. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. — М.: Колосс, 2007. — 334 с.
4. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа: учебник / В.Д. Рябов; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Техника, 2014. — 287с.
5. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учебное пособие для вузов / А. К. Мановян. — 2-е изд., испр. — М.: Химия, 2001. — 566 с.
6. Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева; под ред. В.Н. Кошелева. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
7. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Изд-во «Техмекс», ООО «ТУМАГРУПП», 2000. — 336 с.
8. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М.: Мир, 1981. — 503 с.

9. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. – New York: Cambridge University Press, 2005.

10. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide. II. Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Systems and Earth History. – New York: Cambridge University Press, 2005.

11. Петров, А. А. Углеводороды нефти / А. А. Петров; отв. ред. Н. С. Наметкин. – М.: Наука, 1984. – 262 с.

12. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов; отв. ред. Г.Д. Гальперн. – Новосибирск: Наука, 1983. – 236 с.

13. Серебренникова О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. – Новосибирск: Наука, 1988. – 141 с.

14. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки М.: Наука, 2012. – 222 с.

15. Магомедов Р.Н. Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р.Н. Магомедов, А.З. Попова, Т.А. Марютина, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия, 2015, Т. 55, № 4, с. 267–290.

Дополнительная литература:

1. Добрянский А.Ф. Химия нефти / А.Ф. Добрянский. – Л.: Гостоптехиздат, 1961. – 223 с. 7

2. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.; под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – 3-е изд., доп. и испр. – СПб.: Химия, 1995. – 445 с.

3. Химия нефти / Ю.В. Поконова, А.А. Гайле, В.Г. Спиркин и др.; под ред. З.И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 358 с.

4. Лебедев Н.Н., Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти. – М.: Химия, 1992. - 222 с.

5. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Недра, 2013. – 541 с.

6. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. — М.: Химия, КолоС, 2004. — 456 с.

7. Speight J.G. The chemistry and technology of petroleum. - 4th ed. – Boca Raton et al.] : CRC press, 2007. - 945 p.

8. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. 446 с.

9. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
10. Фукс Г.И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. – М.: Техника, ООО «ТУМАГРУПП», 2001. – 96 с.
11. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (Часть 1). Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. — 112 с.
12. Петров, А. А. Химия алканов / А. А. Петров. – М.: Наука, 1974. – 243 с.
13. Петров, А. А. Химия нафтенов / А. А. Петров. – М.: Наука, 1971. – 388 с.
14. Багрий Е.И. Адамантаны. – М.: Наука, 1989.
15. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1986. – 248 с.
16. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 216 с.
17. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. 269 с.
18. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. 464 с.
19. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. — М.: КДУ, 2008. — 278 с.
20. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. 592 с.
21. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. 4-е. – М.: Химия, 1988. 376 с.
22. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. / Под ред. В.М. Школьников. – М.: Химия, 1989. 432 с.
23. Нефть и нефтепродукты. /Автор-составитель Ю.В. Поконова. – С-кт-Петербург: НПО «Профессионал», НПО «Мир и Семья», 2003. 904 с. 8.
24. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов. - М.: Изд-во .- 2006. 1040 с.
25. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. – М.: Наука, 1995.
26. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. – М.: Химия, 1986. 240 с.

27. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986. 352 с.

28. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. – М.: Наука, 1976.

29. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. – М.: Химия, 1987. 98 с.

Интернет-ресурсы:

www.magazine.neftegaz.ru – Деловой журнал «Neftegaz.RU». Режим доступа - свободный.

www.eLIBRARY.RU – Научная электронная библиотека. Режим доступа - свободный.

www.sciencedirect.com – База данных Elsevier. Режим доступа - свободный.

www.nature.com – Научный журнал Nature. Режим доступа - свободный.

window.edu.ru – Федеральный портал. Единое окно доступа к образовательным ресурсам. Режим доступа - свободный.

www.prometeus.nsc.ru/woda – Поиск зарубежной периодики. Режим доступа - свободный.

www.benran.ru – Библиотека естественных наук БЕН РАН. Режим доступа - свободный.

Программу составили:

канд.хим.наук, доцент

канд.хим.наук,
заведующий БК ХТПЭиУМ

В.А. Сафин

Ф.А. Бурюкин