



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Утверждаю

Зав. кафедрой ОХТ


Улитин Н.В.

**Программа вступительного испытания по программе подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
по специальности 1.4.12 «Нефтехимия»**

Казань, 2022

Программа вступительного испытания сформирована на основе федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета или магистратуры.

1. Вопросы вступительного испытания

1.1 Химический состав и свойства нефти

Происхождение нефти. Генезис и химическая эволюция нефтей. Органическая теория происхождения нефти. Нефтематеринское вещество и его преобразование в нефть. Биодеградация 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.

1.2 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.

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

1.3 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 ацетилена. Получение хлорметанов, хлорэтанов, аллилхлорида, хлорбутенов, хлорпарафинов, винилхлорида, хлор- и полихлорбензолов.

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

Димеризация и олигомеризация олефинов. Катализаторы димеризации и олигомеризации олефинов. Аллюминийорганические 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 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. 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 CO и водорода. Катализ, условия и механизм реакции. Синтез спиртов из CO и водорода. Получение метанола. Синтез альдегидов и спиртов C3-C9 из олефинов, CO и водорода (оксосинтез). Синтез карбоновых кислот на основе реакции карбонилирования олефинов, ацетилена и спиртов. Перспективы синтезов с использованием оксида и диоксида углерода.

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.

Процессы нитрования. Нитрование парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов.

2. Учебно-методическое и информационное обеспечение

2.1. Литература

а) основная 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
3. Петров Ал.А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971.
4. Петров Ал.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974.
5. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия, 1988.
7. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. М.: Химия, 1984.

б) дополнительная литература:

1. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989.
2. Жермен Д. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.
3. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.
4. Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливу, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. 4-е изд. М.: Химия, 1975.
5. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1963.
6. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.
7. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
8. Аспекты гомогенного катализа: Сб. / Под ред. Р. Уго. М.: Мир, 1978.
9. Катализ в С1-химии: Сб. / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987.
10. Сюняев З.И. Химия нефти. -Л.: Химия, 1984.
11. Проскураков В.А., Драбкина А.Е. Химия нефти и газа. -Л.: Химия, 1989.
12. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. - М.: Химия, 1985.
13. Тимофеев В.С., Серафимов А.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1992.
14. Огородников С.К. Справочник нефтехимика. В 2-х томах. Т.1,2. -Л.: Химия, 1978.
15. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. В 2-х частях. Ч.1,2. -М.: Химия, 1973.

16. Кузнецова И.М. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов: Учебники для вузов, спец. литература /И.М. Кузнецова, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди, В.Г. Иванов; Под ред. Х.Э. Харлампиди. – СПб: Лань, 2013. - 448 с

17. Кузнецова И.М. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования химико-технологических систем: Учебники для вузов, спец. литература /И.М. Кузнецова, Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди, В.Г. Иванов; Под ред. Х.Э. Харлампиди. - СПб: Лань, 2014. -384 с

2.2. Программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. Электронный каталог УНИЦ КНИТУ: Режим доступа: <http://ruslan.kstu.ru/>
2. ЭБС «Лань»:Режим доступа: <https://e.lanbook.com>
3. Образовательная платформа «Юрайт»: Режим доступа: <https://urait.ru/>
4. ЭБС «Znanium.com»: Режим доступа: <http://znanium.com/>
5. ЭБС Университетская библиотека онлайн: Режим доступа: <http://biblioclub.ru/>
6. ЭБС IPRbooks: Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/>
7. ЭБС BOOK.ru : Режим доступа: <https://www.book.ru/>
8. Научная электронная библиотека <https://elibrary.ru/>

3. Критерии оценки

Оценка знаний проводится в форме устного/письменного ответа на вопросы экзаменационной комиссии. Уровень знаний поступающего оценивается экзаменационной комиссией по стобалльной системе.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания – «60».

Билет вступительного испытания включает два вопроса. Каждый из вопросов билета оценивается баллами от 0 до 50 в соответствии с таблицей.

Критерии	Баллы
Ответ полный, логичный, конкретный, продемонстрированы полные знания	50-41
Ответ полный, с незначительными замечаниями и ошибками	40-31
Ответ неполный, существенные замечания, наличие ошибок и некоторых пробелов в знаниях	30-21
Неполный ответ, наличие ошибок и пробелов в знаниях	20-11
Ответ на поставленный вопрос не дан или несодержателен	10-0