

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/ Калмыков С.Н. /

«25» февраля 2022 г.

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.12 Нефтехимия

Шифр и наименование области науки: 1. Естественные науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №9 от 09.02.2022 г.)

Москва 2022

I. Описание программы:

Настоящая программа охватывает вопросы химического состава и свойств нефтей, источников производства основных видов нефтехимического сырья и его промышленной переработки.

II. Основные разделы и вопросы к экзамену:

1. Химический состав и свойства нефти

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.

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.

Металлосодержащие 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.

Промышленные процессы первичной переработки нефти и газа. Электрообессоливание и первичная перегонка нефти. Сырьё, характеристика стандартных нефтей, технология переработки и основные продукты. Типовые схемы нефтеперерабатывающих заводов. Переработка природного газа и газовых конденсатов. Переработка попутного газа.

Каталитический крекинг. Сырьё 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. Сырьё 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 ацетиленов. 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 твёрдых 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.

3. Основные процессы промышленной переработки нефтехимического сырья

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.

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 изопропил бензолов. Алкилирование бензола высшими олефинами. Алкилароматические пластификаторы, смазочные масла, присадки и сырьё 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 винилацетилен, 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 уг-

леводородов. Кинетика и катализ реакции. Получение гидропероксидов трет.бутилбензола, этилбензола и изопропилбензола. Получение спиртов и кислот окислением парафинов. Окисление нафтендов 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.

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, β -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, ацетиленов 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, нафтендов и ароматических углеводородов.

4. Возобновляемое сырье -как альтернативный источник углеводородов. Процессы его переработки.

Источники возобновляемого сырья. Способы получения бионефти. Состав и свойства бионефти в зависимости от источника возобновляемого сырья. Каталитическое облагораживание бионефти: катализаторы и условия. Совместная переработка возобновляемого и нефтяного сырья. Использование возобновляемого сырья для получения компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии. Способы получения биотоплива и его характеристики.

Диоксид углерода как углеродсодержащее сырье. Эмиссия диоксида углерода: объемы и влияние на экологию. Способы улавливания, хранения и утилизации физическими и химическими методами. Промышленные процессы переработки диоксида углерода: производство мочевины, полиуретанов, салициловой кислоты. Использование диоксида углерода в качестве сырья для получения синтез-газа (углекислотная и пароуглекислотная конверсия метана): катализаторы и условия процесса. Процессы окислительного дегидрирования алканов с участием диоксида углерода: катализаторы и условия. Конверсия диоксида углерода: катализаторы и условия метанирования, получения метанола и высших спиртов, диметилового эфира, олефинов, органических кислот и компонентов моторных топлив.

Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
1	2	3	4
Неудовлетворительно	Удовлетворительно	Хорошо	Отлично
Фрагментарные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной нефтехимии	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной нефтехимии	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной нефтехимии	Сформированные и систематические знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной нефтехимии

III. Рекомендуемая основная литература:

1. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. М.: КолосС, РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2012

2. А.К. Мановян. Технология переработки природных энергоносителей. Москва, Химия, «КолосС», 2004
3. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений, 2009
4. Леффлер У. Переработка нефти. Олимп-Бизнес, 2019
5. Бардик Доналд Л., Леффлер Уильям Л. Нефтехимия. Олимп-Бизнес, 2019
6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002
7. С.А. Ахметов, Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002
8. Аблаев А.Р., Быков В.И., Варфоломеев С.Д. и др. Химия биомассы: биотоплива и биопластики. – М.: Научный мир, 2017
9. Пармон, В. Н., Яковлев, В. А., Сорокина, К. Н., Громов, Н. В., Дубинин, Ю. В., Федоров, А. В., Самойлова, Ю. В., & Чичкань, А. С. (2020). Новые физические и каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики.
10. Biofuels production, Edited by Vikash Babu, Ashish Thapliyal, & Girijesh Kumar Patel, Wiley, 2014
11. Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels, M. Aulice Scibioh and B. Viswanathan, 2018

IV. Дополнительная литература:

1. Журнал «Нефтехимия»
2. Журнал «Химия и технология топлив и масел»
3. Журнал «Технологии нефти и газа»,
4. Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия».
5. Журнал «Химическая технология»

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. Сайты ведущих российских компаний:

www.rosneft.ru

www.lukoil.ru

www.surgutneftegas.ru

www.slavneft.ru

www.gazprom-neft.ru

www.russneft.ru

www.sibur.ru

2. Сайты крупнейших зарубежных компаний:

www.uop.com

www.exxonmobil.com

www.axens.net

www.shell.com

www.basf.com

V. Авторы программы:

1. Караханов Э.А., проф. д.х.н.
2. Лисичкин Г.В., проф. д.х.н.
3. Лысенко С.В., проф. д.х.н.
4. Теренина М.В., с.н.с., к.х.н.
5. Вутолкина А.В., с.н.с., к.х.н.