Приложение 10
УТВЕРЖДЕНО
приказом по ФИЦ КазНЦ РАН
25.04.2018 № 16-А

Разработано и рекомендовано к утверждению
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН
«18» апреля 2018 г., протокол № 5

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по дисциплине

«Нефтехимия»

Уровень высшего образования
Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность подготовки:

Нефтехимия (02.00.13)

Квалификация выпускника:

Исследователь. Преподаватель-исследователь

1. Введение

Кандидатский экзамен по дисциплине «Нефтехимия» является формой промежуточной аттестации аспирантов, обучающихся по направлению 04.06.01 Химические науки, направленность подготовки Нефтехимия.

В ходе экзамена оценивается степень овладения аспирантами следующих компетенций

1.1 Универсальные компетенции:

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3).

1.2 Общепрофессиональные компетенции:

- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовностью организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

1.3 Профессиональные компетенции:

- способность собирать и анализировать мировые научные знания о фундаментальных основах современной нефтехимии и формулировать направления самостоятельных исследований (ПК-1);
- владение основами современных методов экспериментальной нефтехимии (ПК-2);
- способность обобщать и анализировать полученные результаты и представлять их в виде научных публикаций (ПК-3);
- способность к изучению нефти как природного объекта и важнейшего источника химического сырья; изучению и разработке процессов превращения нефти в химические продукты (ПК-4).

Настоящая программа разработана на основе программы, утвержденной Министерством образования и науки Российской Федерации (Приказ Минобрнауки РФ от 08.10.2007 № 274 «Об утверждении программ кандидатских экзаменов»).

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

Кандидатский экзамен по нефтехимии проводится в устной форме по вопросам программы, на экзамене предлагается три вопроса (без билетов). После устного ответа могут заданы дополнительные и уточняющие вопросы, не выходящие за пределы программы кандидатского экзамена.

2. Программа кандидатского экзамена

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.

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, ацетилена, 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 активностью. 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 раз-

ложением 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 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 невоспроизводимость 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, 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 изопро-

пил 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 винилацетилена, 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 эпоксидирования. Окислительные агенты (молекулярный кислород, азотная кислота, пероксидные соединения). Радикально-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. 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, 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 C_3-C_9 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.

3. *Рекомендуемая литература*

Основная литература

1. Березин, Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов / Д.Б. Березин. – М.: КРАСАНД, 2010. – 424 с.
2. Данилов, А.М. Книга для чтения по переработке нефти / А.М. Данилов. – СПб.: Химиздат, 2012. – 352 с.: ил.
3. Другов, Ю.С. и др. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов6 практическое руководство / М.: БИНОМ. Лаб. Знаний, 2009. -270с.
4. Евдокимов И.Н. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 363 с.
5. Каюкова, Г.П. Органическая геохимия осадочной толщи и пород фундамента территории Татарстана / Г.П. Каюкова. – М.: ГЕОС, 2009. – 486 с. (3 экз.)
6. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан / Р. Х. Муслимов [и др.]. – Казань: Изд-во "Фэн" Академии наук РТ, 2012. - 396 с. (2 экз.)
7. Леффлер, У.Л. Переработка нефти / 2-е изд-ние пересмотренное; пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. – 224 с.
8. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти :Учебн. пособие для вузов по специальности «Химич. технология переработки нефти и газа» / Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 280 с. (+1 экз. издание 1985 г.; +1 экз. издание 1976 г.)
9. Марушкин Б.К. Избранные труды. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2008. – 520 с. – Серия «Библиотека нефтепереработчика».
10. Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений, в 2 т. - Казань : Фэн, 2007
11. Николаев В.Ф. Методы определения состава и модели описания физико-химических и эксплуатационных свойств многокомпонентных смесей. - Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. - 180 с.
12. Николаев В.Ф. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромысловой химии и моторных топлив. - М-во образ. и науки России; Казан. нац. исслед. ун-т: Изд-во КНИТУ, 2012. 124 с.
13. Петрова, Л.М. Формирование состава остаточных нефтей / казань: Изд-во "Фэн" АН РТ, 2008. – 204 с. (2 экз.)
14. Подвинцев, И.Б. Нефтепереработка. Практический вводный курс: учеб. пособие / И.Б. Подвинцев. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2011. – 120 с

15. Поспелов, В.В. Кристаллический фундамент: геолого-геофизические методы изучения коллекторского потенциала и нефтегазоносности / В.В. Поспелов. – М., Ижевск: Ин-т компьютерных исслед.; НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2005. – 206 с.
16. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2000. - 336с.

Дополнительная литература

1. Арутюнов, Ю.И. Хроматографическое измерение состава нефтяных газов / М.: Недра, 1987. - 264с.
2. Белов П.С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. – М.: Химия, 1991. – 253 с.
3. Большаков, Г.Ф. Сераорганические соединения нефти / Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1986. -246с
4. Дубовкин Н.Ф., Брещенко Е.М. Легкие моторные масла и их компоненты. – М.: Химия, 1999. – 480 с.
5. Жидкие углеводороды и нефтепродукты / Л.П. Филиппов и др.; под ред. М.И. Шахпаронова. - м.: Изд-во моск-го ун-та, 1989. - 193с.
6. Камьянов, В.Ф. и др. Гетероатомные компоненты нефтей / Новосибирск6 Наука, 1983. - 238с.
7. Михайлов Н.Н. Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых платов. – М.: Недра, 1989. – 270 с.
8. Нефедов, Б.К. и др. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / М.: Химия, 1992. - 265с
9. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. В 2-х томах. - М.: Мир, 1978 (2 экз. + 3 экз. издание 1968 г.)
10. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Изд. 5-е, доп. и перераб. М., Гостоптехиздат, 1962.
11. Смидович, Е.В. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов: Учебник для вузов по спец. «Химич. технол. переработки нефти и газа» . Ч. 2 / Изд. 3-е. перераб. и доп. – М.,1980. – 328 с.
12. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие). Н.А. Абрютина, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев и др. Л.: Недра. Ленингр. отд-ие 1984. - 431с.
13. Структура растворов и дисперсий: свойства коллоидных систем и нефтяных растворов полимеров / Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988.— 176 с.
14. Тимофеев, В.С., Серафимов, Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебн. пособие для вузов по спец. «Химич. технол. органич. веществ». – М.: Химия, 1992. – 432 с.
15. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти: Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: ВО Наука, 1995. – 187 с.

16. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х.. – М.: Наука, 1999. – 304 с. (3 экз.)
17. Химия нефти: Руководство к лабораторным занятиям. – Л.: Химия, Ленин. отд-ние, 1990. – 240 с.

Электронные ресурсы

- ✓ Электронная платформа издательства American Chemical Society - http://www.pubs.acs.org
- ✓ Электронная платформа издательства Taylor&Francis - http://www.informaworld.com
- ✓ Электронная платформа издательства - http:// www.scitation.aip.org
- ✓ Электронная платформа издательства Royal Society of Chemistry - http://www.rsc.org
- ✓ Электронная платформа издательства WILEY-BLACWALL - http://www.interscience.wiley.com
- ✓ Электронная платформа издательства SPRINGER - http://www.springerlink.com
- ✓ Платформа научной электронной библиотеки e-Library.ru - http://www.elibrary.ru
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - http://www.sciencedirect.com
- ✓ Электронная платформа издательства Elsevier - http://www.scopus.com (Реферативно-поисковая база данных Scopus)

4. Критерии оценки

Отлично	– Все вопросы раскрыты полностью; – Обучающийся владеет основными теориями и глубоко понимает их содержание; – Имеет ясное представление связи теории и практики в рамках излагаемого материала; – Уверенно владеет необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами; – Ясно и четко дает основные определения. Владеет терминологическим и понятийным аппаратом; – Развернуто отвечает на дополнительные вопросы.

Хорошо	– Вопросы раскрыты по существу; – Обучающийся в целом владеет основными теориями и понимает их содержание; – Имеет общее представление о связи теории и практики в рамках излагаемого материала; – Владеет в целом необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами; – В достаточной мере владеет понятийным и терминологическим аппаратом; – Имеет затруднения при ответе на дополнительные вопросы.
Удовлетворительно	– Вопросы раскрыты, но не полностью; – Слабое понимание связи теории и практики; – Обучающийся может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, но имеет затруднения при решении некоторых задач; – Обучающийся не демонстрирует уверенного владения понятийным и терминологическим аппаратом; – Дополнительные вопросы вызывают затруднение.
Неудовлетворительно	– Большая часть вопросов не раскрыта; – Обучающийся не может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, не может применить теорию при решении конкретных задач; – Нет ответов на дополнительные вопросы.