

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»
(НГТУ)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе



А.А. Куркин

30 мая 2022 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний по специальной дисциплине
для поступающих в аспирантуру

Научная специальность: 2.6.10 Технология органических веществ

Нижний Новгород, 2022

Программа вступительного испытания по специальной дисциплине разработана в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.10.

Вопросы к вступительному испытанию в аспирантуру по научной специальности 2.6.10

Введение

В основу данной программы положены следующие вузовские курсы: по теории технологических процессов, по химии и технологии основного органического синтеза, технологии тонкого органического синтеза, по оборудованию технологий органического синтеза, моделирования физико-химических процессов.

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, ион-радикальный. 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.

Методы получения органических соединений

Историческое развитие, современное состояние и перспективы расширения сырьевой базы органического синтеза. Галогенирование. Прямое галогенирование, основные методы и их сравнительная оценка. Использование галогеноводородов, механизм и региоспецифичность реакции. Применение серо- и фосфорорганических галоидных соединений. Замена атома галогена на другие атомы и группы. Замена на гидроксильную группу, цианогруппу и другие. Сульфирование. Введение сульфогруппы в алифатические и ароматические соединения. Сульфохлорирование. Сульфамиды, их получение и свойства. 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 получаемые продукты. Диазотирование, свойства диазосоединений. 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. Окислительное расщепление вторичных спиртов и кетонов. Катализаторы и механизм реакции карбонилирования метанола, процесса оксосинтеза, процессов окисления олефинов кислородом и гидропероксидами, процессов гидрирования и полимеризации, метатезиса олефинов. Типы реакций восстановления. Гидрирование. Реакции восстановления в результате передачи гидрид-иона. Восстановление с помощью металлоорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Восстановление под действием металлов (*Na*, *Mg*, *Zn*). Окислительно-восстановительные реакции. Реакции Оппенауэра-Меервейна-Пондорфа. Реакция Канниццаро-Тищенко. Реакции элементоорганических соединений (ЭОС). Методы синтеза и свойства ЭОС, их использование в тонком органическом синтезе. Соединения бора - способы получения и реакции. Реакции ацилирования. Реакция Фриделя-Крафтса. Реакция Вильсмейера. Типы реакций конденсации. Взаимодействие карбонильных соединений с *C-H*-кислотами. Альдольно-кетоновая конденсация. Реакция Кневенагеля. Сложноэфирная Кляйзеневская конденсация. Реакция Михаэля. Реакция

Манниха. Реакция Виттига. Реакция Дильса-Альдера. Классификация и примеры реакций перегруппировки. Реагенты на полимерных носителях, их применение и преимущества. Межфазный катализ с использованием гетерофазных реагентов. Краун-эфиры.

Принципы технологии 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. 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. Химические принципы: Создание мало-стадийных химических производств. 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. 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. Двенадцать принципов «зеленой химии». Атомная эффективность. Замена растворителей в химической технологии. Применение сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья. Химические процессы под действием ультразвука. Электрохимические методы

синтеза. Возобновляемое растительное сырье и его виды. Биодизельное топливо: свойства, технологии получения и перспективы глубокой переработки. Альтернативные способы получения важных химических продуктов в рамках развития технологий «зеленой химии». Технологии переработки глицерина. Альтернативные источники энергии. Возобновляемые источники энергии. Применение синтетических катализаторов и биокатализа в «зеленой химии».

Физико-химические основы процессов органического синтеза

Основы термодинамики химических процессов и фазовых равновесий. Термодинамические закономерности химических и фазовых равновесий для реальных многокомпонентных систем. 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. 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. Математическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-пар, жидкость-твердое тело. Явление азеотропии, хемиазеотропии и полиазеотропии. Предельные законы фазового равновесия (законы Рауля и Дальтона). Анализ статистики многофазных реакционных систем с избирательным обменом с внешней средой. Основные понятия термодинамико-топологического анализа структура диаграмм фазового равновесия. Связь кинетики реакций 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 реакций. Кинетика и механизм этих реакций. Влияние среды. Кислотный и основной катализ в гетеролитических реакциях. Протонные и апротонные кислоты. Промышленные катализаторы. Радикально-цепные процессы в промышленном органическом синтезе - инициаторы, катализаторы, ингибиторы. Кинетические модели реакций хлорирования, окисления, пиролиза и полимеризации. 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. Гетерогенный катализ в промышленном органическом синтезе. Катализ металлами, оксидами и полифункциональными, катализаторами. Влияние процессов массообмена на кинетику гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика в условиях кинетической, внешне- и внутренидиффузионных областей. Гетерофазные процессы. Особенности кинетики в случае медленных и мгновенных химических реакций с учетом влияния диффузии. Теоретические основы построения кинетических моделей сложных многомаршрутных реакций органического синтеза. Теория маршрутов. Методы анализа кинетических данных и математического описания состава продуктов и селективности для сложных реакций: последовательных, параллельных, последовательно-параллельных.

Химические реакторы для процессов органического синтеза

Идеальные реакторы. Основные модели реальных реакторов. Экспериментальное определение структуры потоков и набор моделей химического реактора. Классификация химических реакторов. Особенности использования кинетических моделей химического процесса при построении математических моделей реактора. Принципы расчета размеров реакторов, состава продуктов и селективности по кинетическим данным с учетом модели реактора и уравнений теплового баланса. Выбор типов реакторов с учетом их производительности, селективности реакций, тепловых и кинетических характеристик процесса. Принципы оптимизации параметров процесса по термодинамическим и кинетическим данным, использование экономических критериев оптимальности. 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 псевдооживленным слоем контакта, секционированных аппаратов, оптимизация потоков в реакторах. Вопросы утилизации тепла реакций и горячих потоков, энергетический и эксергетический КПД реакторных установок. Реакторы с совмещением химического и разделительного процессов.

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

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

многокомпонентных смесей методами ректификации, экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, жидкостной экстракции, абсорбции, адсорбции, хемосорбции и др. 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. Типовые комплексы и схемы переработки и разделения продукта основного органического синтеза. Сопоставление совмещенных и рециркуляционных вариантов оформления реакционно-массообменных процессов. Общая стратегия исследования и разработки реакционно-массообменных процессов. Оценка влияния разделения на степень конверсии и селективность химического превращения. Применение анализа статики для выделения оптимальных вариантов организации реакционно-ректификационных процессов. Методы очистки сточных вод, отходящих газов в промышленности органического синтеза.

Применение компьютерных методов при создании, проектировании и управлении производством

Математическое описание процессов химического превращения, кинетических моделей. Математические модели химических реакторов. Расчет их параметров с помощью ЭВМ. Математическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-пар, в том числе с химической реакцией. Моделирование с помощью ЭВМ различных массообменных аппаратов, технологических комплексов. Основы моделирования совмещенных реакционно-ректификационных процессов и аппаратов для их осуществления. Роль компьютерных технологий в современных научных исследованиях и проектировании технологических установок, в управлении ими.

Список литературы

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. «Химия», 2000.
2. Евстигнеева Р.П. Тонкий органический синтез, М.: «Химия», 1991.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1988. - 592 с.
4. В. М. Потехин, В. В. Потехин. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов. - СПб.: Химиздат, 2005. – 912 с.
5. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. - М.: «Высшая школа», 2003. - 536с.
6. Химическая технология органических веществ. Процессы гидрирования и дегидрирования: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология» / А.В. Сулимов, А.В. Овчарова, С.В. Орехов, И.Д. Чужайкин; Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2019. – 108 с.
7. Химическая технология органических веществ. Процессы гидролиза, гидратации, дегидратации, этерификации, амидирования, нитрования, сульфатирования и сульфирования: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология» / А.В. Сулимов, А.В. Овчарова, С.В. Орехов, И.Д. Чужайкин; Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2019. – 108 с.
8. Л.А. Серафимов, В.С. Тимофеев, Ю.А. Писаренко, А.В. Солохин. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993.
9. С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Л.М. Паушкин. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985.
10. Н.Н. Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985.
11. Д.А. Баранов, А.В. Вязьмин, А.А. Гухман и др. Процессы и аппараты химической технологии. Том 1. Основы теории процессов химической технологии / Под ред. акад. А.М. Кутепова. М.: Логос, 2001, 600 с.
12. Д.А. Баранов, В.Н. Блиничев, А.В. Вязьмин и др. Процессы и аппараты химической технологии. Том 2. Механические и гидромеханические процессы / Под ред. акад. А.М. Кутепова. М.: Логос, 2001, 600 с.
13. В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1. М.: Химия, 1999, 888 с.
14. В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 2. М.: Химия, 2000, 860 с.