

**Программа кандидатского экзамена по научной специальности
05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ**

1. Физико-химические свойства углерода и принципы его синтеза

Структура и свойства аллотропных модификаций углерода. Зонная теория. Связь и энергетические зоны. Ионный и ковалентный кристалл. Монокристалл графита, типы кристаллической структуры. Кристаллит. Равновесие «графит-алмаз». Физические свойства углерода: векторные и скалярные. Упругость, хрупкость и пластичность. Обратимые и необратимые деформации.

Закон Гука для изотропных и анизотропных тел. Скольжение, антифрикционные свойства и износ. Электропроводность графита и алмаза. Тепловые свойства графита и алмаза.

Химические свойства углерода.

Интеркалированные соединения графита. Карбиды. Карбидообразующие элементы. Реакции углерода с газами.

Принципы синтеза углерода из газовой фазы.

Сажа. Сажевая частица и сажевая структура. Турбостратный кристаллит. Фуллерены. Структура молекулы фуллерена. Принципы синтеза фуллеренов. Пиролитический углерод. Кристаллизация углерода из газовой фазы на подложке. Турбостратный пироуглерод и трехмерно упорядоченный пирографит. Конкуренция между образованием сажи и пироуглерода. Нанотрубки. Синтез нанотрубок. Роль металла-катализатора. Эпитаксиальный синтез алмазов.

Синтез углерода из конденсированной фазы.

Принципы синтеза углерода из жидкой фазы. Сырье для синтеза углерода. Деструкция и конденсация. Механизм процесса конденсации. Мезофаза как жидкокристаллическое состояние вещества. Структура частицы мезофазы. Формирование твердого тела. Текстура материала. Анизотропные и изотропные материалы. Условия формирования анизотропного кокса. Карбонизация кокса. Формирование графитоподобной структуры. Графитирующиеся и неграфитирующиеся материалы. Гомогенная и гетерогенная графитация.

Стеклоуглерод. Карбонизация неплавких тел. Структура стеклоуглерода.

Углеродные волокна.

Волокна на основе полимерных материалов. Графитирующиеся и неграфитирующиеся волокна. Пековые волокна. Анизотропные и изотропные волокна. Структура углеродных волокон.

Углеродные материалы. Наполнители и связующие. Групповой состав связующих. Прочность материалов после спекания, критерий спекаемости. Особенности карбонизации связующего в присутствии наполнителя.

Рекристаллизованный графит. Термомеханическая и термомеханохимическая обработки. Каталитическая графитация. Механизм каталитической графитации.

Синтез алмаза из конденсированной фазы. Перестройка кристаллической решетки графита. Синтез алмаза из органических веществ. Каталитический синтез алмаза.

2. Твердые горючие ископаемые

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) – природные высокомолекулярные соединения. Превращения ТГИ в природе. Единство процессов углеобразования, переработки ТГИ и получения углеродных материалов.

Исходный растительный материал. Наземная и водная растительность, групповой и элементный состав.

Превращения исходного растительного материала в процессе углеобразования. Уголь. Органическая и минеральная части. Углеобразование: гумификация и углефикация. Гумолиты и сапропелиты. Микрокомпонентный состав углей. Гелификация и фюзенизация. Петрографические характеристики углей.

Виды ТГИ. Групповой состав ТГИ.

Гетероатомы в органической массе углей. Их роль в формировании структуры угля и в процессе переработки. Элементный состав микрокомпонентов угля.

Структура углей. Подвижная и неподвижная фазы. Изменение молекулярной структуры при метаморфизме. Упорядоченные и неупорядоченные элементы структуры. Надмолекулярная структура углей разной степени метаморфизма. Структура микрокомпонентов углей.

Технический анализ угля. Его значение для процессов переработки. Элементный и групповой анализ.

Классификация углей. Генетические, промышленные и промышленно-генетические классификации. Связь между ними и их значение для науки и

производства. Пример промышленно-генетической классификации, принятой в России.

3. Нефть и природный газ.

Происхождение нефти и природного газа. Процессы формирования нефти из исходного органического материала. Аналогии и различия с углеобразованием.

Фракционный, групповой и структурно-групповой состав нефти. Ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Гетероатомные соединения нефти и газа. Влияние на технологические свойства. Смолисто-асфальтеновые вещества, их коллоидные свойства. Аналогии в структуре коллоидных частиц смолисто-асфальтеновых веществ, мезофазы, кристаллитоподобных образований углей.

Техническая характеристика нефтей. Содержание серы, выход светлых фракций, потенциальное содержание базовых масел, суммарное содержание парафина. Кривые истинной температуры кипения.

Классификация нефтей. Пример технологической классификации, принятой в России.

4. Химизм и механизмы основных процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

Пиролиз и крекинг нефтепродуктов. Радикально-цепной механизм деструкции углеводородов. Термическое дегидрирование. Возможности управления процессом.

Полукоксование и коксование углей. Формирование структуры твердого тела полукокса и кокса. Возможности управления процессом.

Дериватография как основной способ изучения процессов термической деструкции твердых углеродистых веществ.

Каталитический крекинг и алкилирование. Механизм катионно-цепного процесса. Возможности управления процессом. Катионный нецепной процесс алкилирования бензола.

Гидрирование и дегидрирование. Гидроочистка. Гетерогенные катализаторы процесса гидрирования и дегидрирования. Механизм гетерогенно-каталитического процесса. Риформинг. Возможности управления.

Экстракция, гидрогенизация и термическое растворение углей. Возможность совмещения процессов. Выход продуктов и условия процессов

в зависимости от состава исходного угля. Механизм гидрокрекинга макромолекул. Возможности управления процессом.

Окисление углеродсодержащих веществ. Состав продуктов. Механизмы: радикальный цепной и нецепной. Связь состава продуктов окисления углей с их структурой.

Выветривание и самовозгорание углей. Борьба с самовозгоранием. Окисление и стабилизация жидких топлив и масел.

Газификация угля. Диффузионная и кинетическая области протекания. Влияние условий процесса на состав продуктов.

Синтезы на основе оксида углерода и водорода, механизмы и возможности управления процессами. Технология термической переработки твердых природных энергоносителей

Механические способы переработки. Закономерности и способы грохочения. Закономерности и способы дробления, измельчения углеродных материалов (УМ), брикетирования и гранулирования. Обогащение. Фракционный анализ. Оценка обогатимости. Обогащение в тяжелых средах на концентрационных столах. Сухие способы обогащения. Основы флотации.

Полукоксование. Характеристика продуктов, влияние технологических факторов на их выход и качество. Полукоксование с внешним и внутренним обогревом. Выбор схем технологии полукоксования. Основные тенденции развития процессов полукоксования.

Коксование. Характеристика продуктов коксования. Влияние технологических факторов на выход и качество продуктов коксования. Коксование в камерных печах. Непрерывные способы коксования углей. Тенденции развития технологии коксования.

Жидкие и газообразные продукты термической переработки природных энергоносителей.

Улавливание аммиака и пиридиновых оснований, сероводорода, цианистого водорода. Извлечение сырого бензола и принципы его переработки. Технологическая схема.

Дистилляция каменноугольной смолы. Получение каменноугольного пека. Получение нафталина и технических масел. Производство пекового кокса. Технологические схемы.

Основные вредные выбросы в производствах. Способы обезвреживания и очистки. Пути сокращения и утилизации вредных выбросов. Технологические схемы.

Процессы газификации твердых энергоносителей.

Автотермические и аллотермические процессы газификации.

Подземная газификация. Каталитическая газификация. Получение водорода из синтез-газа.

Плазмохимическая газификация. Выбор технологических схем газификации твердых энергоносителей.

5. Технология низкотемпературной химической переработки твердых природных энергоносителей

Основные направления и перспективы нетопливного использования.

Производство битумов из торфа и бурых углей. Принципиальная технологическая схема.

Производство торфяного и буроугольного воска. Основы технологии.

Экстракционные смолы торфа и бурых углей. Основы технологии.

Гуминовые вещества. Технологические схемы производства гуматов щелочных металлов.

Сульфирование гуминовых веществ.

Окисление углей и торфов как метод получения биологически активных веществ. Окси- нитрогуминовые стимуляторы роста. Технология производства жидких и порошкообразных стимуляторов роста.

Органо-минеральные удобрения (ОМУ) на основе углей и торфов. Способы производства ОМУ.

Ионообменные материалы из углей и торфов и продуктов их переработки.

Формирование структуры ионообменников. Основы технологии производства катионитов и анионитов.

6. Технология термокatalитических процессов получения синтетических топлив

Получение синтетических жидких и газообразных топлив на основе оксида углерода.

Технологические схемы производства углеводородов из CO и H₂.

Технология получения метанола и высших спиртов из синтез-газа.

Энергетические и эксергетические показатели процессов получения синтетических топлив на основе оксида углерода.

Ожижение и гидрогенизация углей.

Термическое растворение углей. Технологические схемы.

Деструктивная гидрогенизация углей. Технологическая схема.

Основные технологические схемы парофазной и жидкофазной гидрогенизации.

Утилизация и переработка шламов гидрогенизации. Регенерация катализатора. Переработка и очистка газов.

7. Технология переработки нефти, конденсатов и углеводородных газов

Месторождения и источники углеводородных газов.

Переработка углеводородных газов, разделение, очистка. Типовые технологические схемы.

Способы подготовки нефтей и конденсатов к переработке: обезвоживание, обессоливание, разрушение эмульсий.

Процессы перегонки нефтей: АТ и АВТ.

Технологические схемы. Характеристики получаемых продуктов. Получение смазочных масел и присадок.

Вторичные процессы переработки нефти, связанные с изменением структуры углеводородов.

Термический крекинг под высоким и низким давлением. Каталитический крекинг. Риформинг. Типовые технологические схемы.

Пиролиз нефтяного сырья.

Замедленное коксование. Технологическая схема.

Пути совершенствования термических и каталитических процессов.

8. Технология углеграфитовых и углеродных материалов

Общие представления об углеграфитовых и углеродных материалах. Свойства. Области применения.

Сырьевая база углеграфитовых и углеродных материалов. Технологические свойства сырьевых материалов: твердых углеродистых наполнителей и связующих.

Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов.

Прокаливание. Обжиг. Графитация.

Дополнительные стадии обработки углеграфитовых и углеродных материалов. Получение сверхчистых графитов для атомных реакторов.

Технология углеродных материалов.

Технический углерод, технологические схемы его получения.

Сорбенты на основе углерода. Технологические схемы получения активных углей.

Синтетические алмазы. Методы синтеза.

Стеклоуглерод. Получение, области применения.

Углеродные волокнистые материалы. Принципиальные схемы их получения.

Композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей. Углепластики, боропластики, карбидопластики, органопластики, углерод-углеродные композиционные материалы. Технологические схемы их получения.

Основные тенденции развития технологии углеграфитовых материалов.

9. Научные основы построения экологически целесообразных моделей.

Определение экологически целесообразных технологий. Иерархия критериев в механизме принятия технологических решений. Банк экологически целесообразных веществ. Выбор стратегического «коридора» реализуемости технологий.

Механизмы построения организованных ХТС. Принципы построение технологий на основе законов К.Ф.Рулье и Г. и Э.Одумов.

Развитие понятия энтропии. Энтропия информации как мера порядка. Интерпретация информационного процесса. Виды информационных систем, информационные модели. Информационный анализ типовых ХТП и ХТС и механизмы построения организованных технологических систем. Ближний и дальний прогноз.

Эксергетический анализ ХТС и ХТП.

Эксергетические характеристики процессов и систем. Эксергетический анализ процессов горения. Виды потерь эксергии. Эксергетические диаграммы процессов в печах и газогенераторах.

10. Базовые понятия технологического проектирования.

Организация проектных работ. Этапы проектных разработок, проектно-сметная документация. Работа монтажно-технологического отдела. Понятие о САПР.

Материальный и тепловой балансы аппарата.

Стехиометрические соотношения и материальный баланс. Тепловой баланс химического аппарата. Определение основных размеров аппарата по данным действующего регламента.

11. Расчет химических аппаратов с использованием математических моделей.

Расчет гомогенных периодических реакторов с теплообменом через стенку.

Расчеты непрерывных реакторов идеального смешения (РИС) и идеального вытеснения (РИВ), в том числе с теплообменом через стенку. Примеры расчета.

Расчеты реакторов с использованием диффузионной и ячеечной модели. Пример расчета.

Реакторы для гетерогенно-каталитических процессов. Стационарный и псевдоожиженный слои. Примеры расчета.

Модели камеры периодического коксования.

11. Гомогенные процессы. Термодинамика и кинетика

Роль термодинамики и кинетики химических процессов в технологии природных энергоносителей и углеродных материалов. Термодинамика превращений углеродистых веществ. Энергия разрыва связей в органических молекулах. Простые и сложные химические реакции. Химическая переменная.

Материальный баланс простых химических реакций. Основные схемы сложных реакций. Материальный баланс сложных химических реакций. Интегральная селективность.

Скорость простой реакции. Инвариантная скорость и скорость по веществу. Кинетика простых реакций. Скорость сложной реакции. Скорость стадии и скорость по веществу. Дифференциальная селективность.

Скорость химической реакции и химического процесса.

Каталитически е и некаталитические реакции, виды гомогенного катализа.

Построение кинетических моделей реакций на базе их механизма.

12. Гетерогенно-каталитические процессы.

Катализаторы и носители. Методы приготовления и испытания катализаторов. Взаимодействие катализаторов и реакционной среды. Структурная чувствительность катализаторов. Задачи лабораторных исследований. Реакторы для изучения закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов. Методы обработки экспериментальных данных.

Энергетические характеристики каталитических процессов.

Физическая и химическая адсорбции. Методы определения степени заполнения поверхности и распределения пор по размерам. Наиболее распространенные изотермы адсорбции.

Основные теории катализа: мультиплетная теория А.А. Баландина, теория активных ансамблей Н.И. Кобозева, теория химически активной поверхности С.З. Рогинского, теория электронного катализа на полупроводниках Ф.Ф. Волькенштейна и другие. Современное развитие этих теорий.

Теория сложных реакций и метод стационарных концентраций. Быстрые и медленные реакции. Лимитирующая стадия. Схемы превращений и построение кинетических моделей стационарных реакций.

Механизмы некоторых гетерогенно-каталитических реакций: окисления оксида углерода (II), гидрирования олефинов, синтеза Фишера - Тропша и метанола, риформинга и каталитического крекинга.

Анализ протекания гетерогенно-каталитических процессов на примере необратимых реакций первого и второго порядков. Анализ закономерностей протекания процессов по кривой Зельдовича.

13. Гетерогенные процессы в системах «газ – твердое».

Применяемые модели и упрощающие допущения. Квазистационарный и локальный подходы при описании процессов. Топохимические реакции.

Математические модели взаимодействия природных энергоносителей с газами, протекающие без образования и с образованием твердых продуктов.

Лабораторные реакторы, методики проведения экспериментов и обработки данных. Определение области протекания процесса.

14. Гетерофазные процессы в системах «газ-жидкость».

Математическая модель процессов химической абсорбции в пограничной пленке жидкости.

Математическая модель химической реакции в объеме жидкости вне пограничной пленки.

Математическая модель химической реакции в объеме жидкости и в пограничной пленке.

**Вопросы кандидатского экзамена по научной специальности
05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ**

Блок I (Кафедра химической технологии углеродных материалов)

1. Химизм получения металлургического кокса и искусственного графита.
2. Основные технологические стадии промышленных процессов производства моторного топлива из нефтяного сырья и на базе твердых природных энергоносителей.
3. Перспективные процессы переработки природного газа и ТГИ, ориентированные на производство углеводородов.
4. Химизм процессов полукоксования и коксования ТГИ. Первичные и вторичные продукты. Аналогии и различия с термическим крекингом и пиролизом углеводородов.
5. Основные стадии промышленных процессов получения метанола из первичного сырья (нефти, природного газа, ТГИ).
6. Радикально-цепной механизм на примере термического крекинга и пиролиза. инициаторы и ингибиторы.
7. Механизм каталитического крекинга и алкилирования углеводородов.
8. Простые и сложные реакции. Кинетическая модель гомогенных реакций различных порядков.
9. Понятие интегральной и дифференциальной селективности. Связь этих величин. применение к расчету оборудования.
10. Гетерогенный катализ. Основные теории гетерогенного катализа.
11. Области протекания гетерогенного процесса для пористых частиц. Распределение концентраций реагента по длине поры.
12. Гетерогенно-каталитический процесс на внешней поверхности катализатора. Математическая модель процесса для реакции различных порядков.
13. Технология высокотемпературной переработки ТГИ. Коксование углей.

14. Технология газификации ТГИ.
15. Технология низкотемпературной переработки ТГИ. Экстракция, гидрогенизация углей.
16. Технология каталитических процессов переработки нефти. Каталитический крекинг, риформинг.
17. Технология фракционирования нефтей.
18. Основные схемы нефтепереработки нефтей по различным направлениям.
19. Технология получения углеродных волокон.
20. Технология получения углеграфитовых материалов.
21. Технология получения сажи.
22. Технология получения углеродных композитов.
23. Технология получения твердого углерода из газовой фазы.
24. Технология получения искусственных алмазов.
25. Технология процессов синтеза Фишера-Тропша.
26. Технология конверсии метана в смеси CO и H₂.
27. Основы расчета технологического оборудования по математическим моделям.
28. Основы расчета технологического оборудования по практическим данным.
29. Основы энерготехнологических расчетов в промышленности энергоносителей.
30. Физические процессы в промышленности ПЭ и УМ.

Блок II

(Кафедра химии и технологии органических соединений азота; Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений)

1. Кинетика и механизм электрофильного нитрования. Особенности нитрования на различных стадиях получения тринитротолуола. Основные и побочные реакции. Кинетический и диффузионный режимы.

2. Реакции нуклеофильного замещения в технологии нитросоединений. Стадия очистки тротила. Использование этой реакции при получении термостойких ВВ.

3. Каталитическое восстановление нитросоединений. Механизм реакции, кинетика процесса, основные носители и катализаторы, их влияние на направление и скорость процесса

4. Технология циклических нитраминов. Особенности получения N-нитросоединений. Технология октогена. Технология гексогена. Нитролизный способ: достоинства и недостатки по сравнению с другими методами

5. Термостойкие и малочувствительные взрывчатые вещества. Основные требования к ним. Принципы создания. Основные представители.

6. Химия и технология нитроэфиров, общие подходы и технологическое оформление. Основные представители. Особенности нитрования целлюлозы.

7. Термический распад C-O, C-N и N-N нитросоединений.

8. Адиабатический "тепловой взрыв" Максимальная скорость реакции, обратный максимальный безразмерный разогрев. Период индукции.

9. Теория "теплого взрыва" по Н.Н. Семенову (Тепловой взрыв в условиях теплообмена). Различие между адиабатическим "тепловым взрывом" и тепловым взрывом в условиях теплообмена. Критерии.

10. Основные уравнения теории горения: закон сохранения массы, закон сохранения энергии, уравнение Фурье, подобие полей концентраций полю температуры в пламени. Пренебрежение начальной скоростью реакции и метод разложения экспонента.

11. Горение газов и летучих взрывчатых веществ.

12. Влияние начальной температуры и давления на скорость горения конденсированных систем.

13. Горение взрывчатых веществ с тепловыделением в конденсированной фазе.

14. Волны в экзотермически реагирующем веществе. Детонация и дефлаграция.

15. Уравнения сохранения для стационарных волн. Основные соотношения для волн сжатия в инертном веществе.

16. Теория детонации конденсированных ВВ Ландау-Станюковича.

17. Критический диаметр детонации. Принцип Харитона.

Критический диаметр в случае гомогенного и баллистического механизма взрывчатого превращения.

18. Уравнение состояния вещества при сверхвысоких давлениях: с использованием ударно волновых измерений; теории кристаллической решетки; в пренебрежении тепловой составляющей давления.

19. Детонация Чепмена-Жуге в идеальном газе. Сравнение теории и эксперимента.

20. Гидродинамическая теория детонации. Правило отбора Чепмена-Жуге.