

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Физического
института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук



Н.Н. Колачевский

«8» 09. 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук на диссертационную работу Быстрова Никиты Сергеевича «Исследование кинетики окисления перспективных биотоплив» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Актуальность работы. Работа посвящена изучению кинетики окисления молекул биотоплив атомарным кислородом. Тема исследования актуальна, т.к. биотоплива являются экологически чистой заменой традиционным топливам позволяющей сократить выбросы диоксида углерода от сжигания ископаемых углеводородов. При этом кинетика горения биотоплив достаточно плохо изучена по сравнению с традиционными углеводородными ископаемыми топливами. Ее изучение позволяет прогнозировать эффективные режимы горения с участием биотоплив для повышения эффективности работы двигателей и снижения вредных выбросов, таких как сажа, окислы азота или карбонильные соединения.

Научная новизна. Автором получен ряд оригинальных прецизионных экспериментальных данных по кинетике окисления перспективных классов биотоплив атомарным и молекулярным кислородом, отличающихся научной новизной. Отметим некоторые из них:

1. Представлены новые, отсутствующие в литературе, экспериментальные данные по окислению н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилового эфира и метана атомарным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-3200 \pm 50$ К и давлениях $2-3 \pm 0.1$ бар; н-/и-пентанола, фурана и тетрагидрофурана молекулярным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-4000 \pm 50$ К и давлениях $1.5-3 \pm 0.1$ бар.
2. Впервые предоставлены кинетические экспериментальные данные по специфике окисления н-/и пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола и диметилового эфира в присутствии азотной NOx химии.
3. Расширен и верифицирован диапазон термодинамических и химических условий экспериментального исследования окисления ацетилена и метана атомарным кислородом в присутствии NOx химии.
4. Определены общие закономерности и специфика относительно низко-, средне- и высокотемпературного окисления высших спиртов, фурановых соединений и диметилового эфира в исследуемых химических условиях.
5. Впервые современные химические кинетические модели протестированы на новых данных; показано, что существующие модели горения биотоплив недостаточно точно описывают полученные кинетические данные при исследуемых термодинамических и химических условиях, вследствие чего, в соответствии с полученными результатами, были предложены и, в случае

модели Коннова, реализованы конкретные модификации со значительным улучшением предсказательной эффективности данной модели.

- Показано, что диссоциация O_2 определяет кинетику окисления исследуемых биотоплив уже с 3000 К, оценка скорости которой сильно разнится между кинетическими моделями из-за высокой неопределенности, в связи с чем константа скорости реакции мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода $O_2 + Ar = 2O + Ar$ измерена в диапазоне температур $2500-5000 \pm 50$ К и давлений $1.5-2.5 \pm 0.1$ бар с точностью, превышающей существующие измерения в данных термодинамических условиях не менее, чем в три раза.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов, воспроизводимостью результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о кинетике окисления органических топлив. Значимость обсуждений и выводов сделанных по результатам работы, признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных научных журналах.

Теоретическая значимость работы. Полученные данные по кинетике окисления обширных классов биотоплив способствуют пониманию кинетики и общих принципов горения широчайшего класса углеводородов и их кислородсодержащих производных. Результаты по измерению константы скорости диссоциации O_2 направлены в кинетическую базу данных Национального института стандартов и технологий (NIST).

Практическая значимость работы. Полученные кинетические данные по окислению перспективных классов биотоплив могут быть использованы для верификации не только существующих химических кинетических моделей, но и любых впоследствии созданных. Тестируемые в настоящем исследовании кинетические модели, с одной стороны, могут быть редуцированы до использования в прикладных расчетных задачах горения биотоплив, а с другой, расширены до универсальной модели горения углеводородов и их кислородсодержащих производных, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению.

Рекомендации по использованию диссертации. Результаты работы могут использоваться в научно-образовательных центрах, а также в организациях, которые занимаются разработкой перспективных топливных смесей традиционных топлив и биотоплив, где последние выступают не только в качестве эффективного ингибитора вредных оксидов, полиароматики и сажи, но и улучшают топливные свойства бензина и дизеля. В частности — это такие крупные нефтяные компании как ПАО «Лукойл», ПАО «Газпром нефть», ПАО «Татнефть», ПАО «Транснефть», которые активно инвестируют в производство биотоплива, а также понимание и развитие эффективного горения таких полусинтетических топливных смесей.

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена экспериментальному и численному исследованию кинетики окисления ряда перспективных классов биотоплив: спиртов – изомеров пропанола, н-бутанола и изомеров пентанола; фурановых соединений – фурана и тетрагидрофурана, эфиров – диметилового эфира и биогаза – биометана. Для проведения экспериментов использовалась ударная труба и атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия (АРАС). Исследования проводились в ультраразбавленных смесях биотоплив с N_2O (источник атомов кислорода) и O_2 в качестве окислителей в широком диапазоне термодинамических условий. Экспериментальные результаты, полученные в работе, представляют собой ценные кинетические данные для верификации химических кинетических моделей горения биотоплив. В ходе проведения кинетических расчетов и анализов были выделены ключевые реакционные пути окисления исследуемых биотоплив в различных температурных режимах, которые позволили определить общие закономерности и специфику их окисления. В работе также были проведены дополнительные комплексные исследования выявленных при окислении исследуемых

биотоплив ключевых реакционных путей – кинетики окисления ацетилена и мономолекулярной диссоциация O_2 , которые позволили заметно улучшить предсказательные способности исследуемых кинетических моделей горения. Был сделан значительный вклад в совершенствование точности АРАС-диагностики.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, 4 главы, заключение, список литературы и дополнительные материалы в четырех приложениях. Основной текст диссертации изложен на 168 страницах машинописного текста, без учета 32 страниц списка литературы, включающего 527 наименований, и содержит 106 рисунков и 8 таблиц; текст дополнительных материалов изложен на 25 страницах машинописного текста и содержит 14 рисунков и 5 таблиц.

Во введении дано краткое обоснование направления исследований, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, обозначена актуальность исследований, её научная новизна и практическая ценность; представлен список основных публикаций автора по теме диссертации, отмечен его личный вклад.

В первой главе представлен всесторонний обзор имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по горению биотоплив. Рассматривается история и динамика публикационной активности, так или иначе связанная с горением биотоплив, раскрываются этапы формирования текущего состояния данной области исследований. Рассмотрены принципиальные идеи получения специфически-релевантной информации о кинетике горения биотоплив, которые привели к развитию методик идеализированных экспериментов и развитию методов их численного моделирования. Представлены преимущества каждого из рассматриваемых классов биотоплив и приведены соответствующие литературные обзоры по каждому из веществ внутри класса.

Во второй главе приведены экспериментальные исследования взаимодействия н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, тетрагидрофурана, фурана, диметилэфира и биометана с атомарным и молекулярным кислородом в широком диапазоне термодинамических условий. Также представлены: теоретические основы ударно-трубного эксперимента и АРАС-диагностики, описание экспериментальной установки и калибровки, подробный анализ неопределенностей. Результаты представлены по относительно низко- средне и высокотемпературным диапазонам исследований.

В третьей главе представлены результаты кинетического моделирования и анализа полученных результатов. Рассмотрены детали кинетического моделирования. Приведено описание используемых методов кинетического анализа и химических кинетических моделей горения биотоплив. Результаты представлены по относительно низко- средне и высокотемпературным диапазонам исследований. Определены последующие дополнительные целевые исследования.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления ацетилена, уточняющим прецизионным измерениям константы скорости диссоциации молекулярного кислорода в широком диапазоне термодинамических условий и, в соответствии с полученными данными, общим рекомендациям по повышению предсказательных способностей кинетических моделей горения биотоплив.

В заключении сформулированы основные результаты работ.

В четырех приложениях содержится дополнительная, проясняющая материалы диссертационной работы, информация.

Замечания и пожелания. Диссертационная работа Быстрова Н. С. представляет собой законченную научное исследование, выполненное в рамках важного и более чем актуального направления. Диссертация изложена ясно и четко структурирована, хорошо оформлена, но имеется несколько небольших замечаний:

1. В тексте диссертации, в формуле (2.20), не раскрыта зависимость сечения поглощения и калибровки от давления, что ограничивает применимость

- полученных калибровочных кривых экспериментальной установкой, используемой в работе и узким диапазоном экспериментальных параметров.
2. Для кинетического моделирования по некоторым из исследуемых биотоплив могли быть использованы дополнительные, присутствующие в литературе, перспективные химические кинетические модели горения биотоплив (например, C₃Mech).
 3. Несколько из обзриваемых химических соединений представлены некорректно, например, 3-бутанол, в то время как верным обозначением является – трет-бутанол.
 4. Текст диссертации содержит некоторое количество опечаток.
 5. На ряде рисунков (например, 2.4-2.10 и др.) подписи данных в легенде и подрисуночном тексте выполнены на английском языке, в то время как в основном тексте с описание приведенных данных – на русском. Следовало бы все надписи сделать на русском языке.

В качестве пожеланий можно отметить, что особый дополнительный интерес представляли бы эксперименты каждого из биотоплива как с O₂, так и с N₂O в качестве окислителя; сравнение данных по кинетике окисления одного и того же биотоплива с различными окислителями обладает вспомогательным потенциалом обнаружения закономерностей в кинетике окисления исследуемых биотоплив.

Отмеченные замечания и мелкие опечатки не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научную и практическую значимость проведенных обширных исследований.

Апробация работы. Материалы диссертации полно представлены на ведущих международных и отечественных научных конференциях. Соответствующий список, представленный в диссертации, содержит 18 наименований.

Публикации. Публикации и автореферат по теме диссертации соответствуют основному содержанию диссертации. Результаты научной работы опубликованы в 23 печатных работах, которые включают 17 тезисов докладов и 6 статей. Из 6 научных работ в рецензируемых изданиях 6 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Scopus, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Web of Science.

Личный вклад автора. Личный вклад автора в представленные в настоящей диссертации исследования является ведущим. Соискатель принимал активное участие в постановке целей, задач и планировании исследований; все результаты диссертационной работы получены либо лично автором, либо при его активном участии.

Заключительная часть. На основании вышеизложенного можно сделать **закключение** о том, что диссертационная работа Быстрова Никиты Сергеевича является законченным научным трудом, имеющим важное научное и практическое применение, в котором представлены новые экспериментальные и теоретические данные по кинетике окисления перспективных биотоплив. Основные результаты изложены в 6 публикациях ведущих зарубежных и отечественных изданиях. Совокупность публикаций в полной мере отражает все представленные в диссертации результаты. Соискатель ссылается в тексте диссертации на авторов и источники заимствования отдельных результатов в соответствии со списком литературы. Некорректные заимствования в диссертации отсутствуют. Соискатель отмечает в диссертации результаты, полученные им лично и в соавторстве, в ссылках на свои публикации, указанные в списке литературы. Материалы диссертации всесторонне представлены на различных международных и российских научных конференциях. Диссертация была обсуждена и одобрена на семинаре ОИВТ РАН под руководством академика О. Ф. Петрова 06 июля 2023 г.

Таким образом, диссертация «Исследование кинетики окисления перспективных биотоплив» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения

ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор Быстров Никита Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертационная работа и отзыв были рассмотрены и одобрены на заседании Ученого совета Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (протокол №10 от 23.08. 2023 г.)

Отзыв подготовил
PhD, старший научный сотрудник СФ ФИАН
443011 г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221,
+7(846) 334-39-18, pfizeke@gmail.com

 И.О. Антонов

Директор СФ ФИАН
Председатель ученого совета СФ ФИАН
Доктор физико-математических наук



 В.Н. Аязов