

ОТЗЫВ

официального оппонента

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.

Диссертационная работа Быстрова Н. С. направлена на исследование кинетики окисления различных биотоплив, в основном оксигенатов: изомеров пропанола, н-бутанола и изомеров пентанола (представители класса спиртовых соединений); диметилового эфира (представитель класса эфирных соединений); фурана и тетрагидрофурана (представители класса циклических фурановых соединений); помимо оксигенатов, также рассматривается и метан (представитель класса биогазов). Работа включает в себя исследования как экспериментального, так и численного характера. Эксперименты выполнены на широко используемом в кинетических исследованиях инструменте – ударной трубе, оборудованной оптическими методами диагностики. Несколько конкретизируя, использовалась высоковакуумная кинетическая ударная труба в сочетании с атомно-резонансной абсорбционной спектроскопией. Для извлечения ценных кинетических данных по окислению исследуемых биотоплив использовались их ультраразбавленные смеси с окислителем (молекулярный кислород O_2 , атомарный кислород из N_2O) в инертном Ar. Температурный экспериментальный диапазон был выбран достаточно широкий ~1600-3200/4000 К в зависимости от типа биотоплива и типа окислителя при небольших вариациях давлений от 1.5 до 3 бар. Во всех экспериментах были получены время-разрешенные концентрационные профили образования и потребления важного радикала горения – атома кислорода при окислении рассматриваемых биотоплив. Численный блок включал моделирование экспериментальных условий по современным кинетическим моделям горения биотоплив с последующим кинетическим анализом. Были получены аналогичные время-разрешенные профили, которые, соответственно, сравнивались с экспериментальными. Такое сравнение, дополненное анализами путей образования и чувствительности, позволило определить ключевые реакционные пути окисления исследуемых биотоплив в различных температурах режимах. Далее были проведены дополнительные аналогичные исследования по кинетике окисления ацетилена и мономолекулярной диссоциации O_2 . На основании всех полученных данных были сделаны конкретные модификации в кинетическую схему констант скоростей одной из моделей горения биотоплив, а также вынесены рекомендации по повышению предсказательных способностей других используемых моделей горения биотоплив.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы и дополнительных материалов 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.

Введение посвящено раскрытию основных научных, экономических, социальных, экологических и прикладных предпосылок проведения представленных в настоящей

диссертационной работе исследований. Достаточно подробно охарактеризована разработанность темы исследований, включающая предварительное рассмотрение публикационной динамики, развития инструментов и методов передовых кинетических исследований. В соответствии с вышесказанным, структурированно поставлены цели/задачи работы, а также выносимые на защиту положения; сформулирована научная новизна, практическая и теоретическая ценность проводимых исследований; представлен список ключевых публикаций и соискателя, в том числе в лучших изданиях по горению; приведен обширный список конференций, в которых соискатель принимал непосредственное участие, охарактеризованы ключевые методы и методология исследований; отмечен его личный вклад в диссертационную работу.

В первой главе, как и полагается, приведен всесторонний обзор имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических результатов по горению биотоплив. Так, в разделе 1.1 подробно рассмотрена история и динамика публикационной активности, связанной с горением биотоплив; выделены этапы формирования текущего научного положения данной области исследований; рассмотрены междисциплинарные факторы, которые привели к такому бурно растущему интересу к кинетике горения кислородсодержащих углеводов и их производных, в особенности исследуемых в настоящей диссертации – предельных спиртов, эфиров, фурановых соединений и биогаза. В разделе 1.2 рассмотрены основные идеи и принципы получения специфически-релевантной кинетической информации по кинетике горения углеводов и оксигенатов, рассмотрены существующие как экспериментальные, так и численные методы исследований, а также проблемы итеративной разработки химических кинетических моделей горения топлив и биотоплив. В разделе 1.3 дан обзор каждому из рассматриваемых классов биотоплив, включая обзоров литературы по каждому исследуемому веществу внутри класса, приведены сравнительные таблицы физических и химических свойств, параметров каждого из биотоплив относительно традиционных топлив, что дает некоторое представление о преимуществах использования первых. Соискателем дано заключение об остром дефиците кинетических данных по окислению исследуемых биотоплив, характерно растущим с увеличением сложности молекулярной структуры соответствующего соединения, в особенности в условиях горения биотоплив в присутствии NO_x химии, что, в целом, более чем соответствует действительности.

Вторая глава – экспериментальная. В разделах 2.1.1 и 2.1.2 приведены теоретические основы ударно-трубного эксперимента и метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии, основанного на поглощении зондирующего излучения невозбужденными атомами в газообразном состоянии. В разделе 2.1.3, приведено описание экспериментальной установки, включающее поэтапное рассмотрение параметров ударной трубы, системы смешения и оптической диагностики. Достаточно большой объем исследований был посвящен калибровке АРАС-измерений, которые, как известно, необходимы не только для перевода абсорбционных сигналов в концентрационные, но и для обеспечения высокой точности подобного метода. Регистрация поглощения атомов кислорода проводилась на хорошо известной линии 130.5 нм, которая соответствует линии резонансного перехода из основного триплетного состояния атома кислорода ($^3\text{P}_{2,1,0} \rightarrow ^3\text{S}_1$). Отдельно можно отметить использование оригинальной модификации закона Ламберта-Бэра (описывающей калибровочные эксперименты), где соискатель ввел в уравнение температурную зависимость, что позволила значительно повысить точность О-АРАС измерений относительно аналогичных

калибровок других исследователей. Данный раздел завершается оценками и описанием методов учета экспериментальных неопределенностей относительно подробно рассмотренных источников ошибок – пределы погрешностей составили от 12% до 20%, что является отличным результатом кинетической точности. В *разделе 2.2* представлены результаты экспериментальных исследований – профили окисления в широком диапазоне температур, с подразделами данных по каждому классу биотоплив, и, соответственно, по каждому веществу внутри класса. Здесь уместно отметить, что профили получены с большим соотношением сигнал/шум, что, совместно с их подробным описанием и анализом, делает их достаточно понятными и информативными. Также автором сделаны некоторые предварительные заключения о специфике реактивности исследуемых биотоплив, которые вполне согласуются с общими представлениями научного сообщества.

Третья глава диссертации посвящена кинетическому моделированию и анализу полученных данных. В *разделе 3.1.1* рассмотрены детали кинетического моделирования, для которого использовался реактор постоянного объема, численно реализованный в программном пакете OpenSMOKE++. В *разделе 3.1.2* приведено описание используемых методов кинетического анализа, которые состояли из, можно сказать, уже классических анализа путей реакций и анализа чувствительности. В *разделе 3.1.3* приведено описание используемых химических кинетических моделей горения биотоплив, где были выбраны наиболее актуальные из них. В *разделе 3.2* представлены результаты кинетического моделирования каждого эксперимента с описанием специфики соответствия численных и экспериментальных данных, разделенные по каждому биотопливу. Соискатель отметил, что соответствие численных и экспериментальных данных сильно разнится в зависимости от биотоплива, окислителя и температурного режима исследований. Как видно, наибольшие расхождения соответствуют высоким температурам от 3000 К, где действительно наблюдается наибольший дефицит прецизионных кинетических данных, однако можно отметить, что такие температуры не слишком релевантны для горения в существующих энергетических установках. В *разделе 3.3* приведены многочисленные диаграммы анализов путей образования и чувствительности для каждой исследуемой смеси биотоплива с окислителем внутри каждого из относительных низко-, средне-, высоко- и дополнительного температурных диапазонов. Достаточно интересным выглядит разбиение профилей на характерные фазы образования и потребления атомов кислорода, что позволило более полно определить специфику протекающей элементарной кинетики окисления. Полученные данные позволили определить дальнейшие целевые эксперименты – это кинетика окисления ацетилена и мономолекулярная диссоциация молекулярного кислорода.

Таким образом, *четвертая глава* настоящей диссертации направлена на дополнительные экспериментальные и численные исследования. *Раздел 4.1* посвящен исследованию кинетики ацетилена, где также использовались его ультраразбавленные смеси с N_2O в Ar. Представлены экспериментальные и численные профили образования и потребления атомов кислорода при окислении ацетилена, по которым аналогично был проведен кинетический анализ. Соискателем были выделены ключевые реакционные пути его окисления, на основании литературного обзора которых, с опорой на данные по окислению биотоплив, была проведена модификация модели горения биотоплив Коннова (в сотрудничестве с создателями данной модели), которая привела к заметному улучшению ее предсказательных способностей при окислении ацетилена и биотоплив.

Также, на основании полученных данных, были определены конкретные реакционные пути, которые могут быть уточнены с целью повышения прогностических способностей и других используемых моделей горения. В *разделе 4.2* приведено заключение обзора литературы по имеющимся измерениям и оценкам константы скорости диссоциации O_2 . Рассмотрены используемые в современных моделях горения выражения константы скорости диссоциации O_2 , где показано, что они сильно отличаются между собой из-за отсутствия согласия в её измерениях и оценках. Приведены результаты экспериментальных измерений константы скорости диссоциации реакции $O_2 + Ar = O + O + Ar$.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Дополнительная, проясняющая материалы диссертационной работы, информация содержится в *четырёх приложениях*.

Замечания и пожелания. Диссертационная работа Быстрова Н. С. представляет собой законченное научное исследование. Сама диссертация структурирована по правилам ВАК, содержит требуемые формальные разделы, в достаточной степени проиллюстрирована и дает полное представление о проведенных исследованиях и их результатах. Однако, что типично для любой серьезной научно-квалификационной работы, можно сделать ряд некоторых замечаний:

1. На рис. 3.34 представлены концентрационно-временные профили образования и расходования атомарного кислорода в смеси 10 ppm фурана+10 ppm O_2+Ar в НТ. Обращает на себя внимание большая амплитуда случайных пульсаций для приведенных профилей при достаточно малой величине неопределенности (т.е. высоком соотношении полезный сигнал/шум), в сравнении с аналогичными приведёнными в диссертации данными. С чем может быть связано наличие таких относительно сильных пульсаций сигнала в сравнении с малой неопределенностью - это особенности конкретного эксперимента, химии превращения фурана или же имеет место ошибка в оценке неопределенности измеренной величины?
2. Раздел диссертации 2.2.3 называется «Биогаз» (стр. 75), что согласно представленной в обзоре литературы информации (стр. 38) можно отнести к смеси метана, диоксида углерода и водорода. Однако представленные на Рис. 2.20-2.21 данные представляют кинетику образования и потребления атомарного кислорода для реакций только одного из компонентов биогаза – метана. Поэтому более корректно было бы назвать этот раздел «Компоненты биогаза», так как биометан – это только один из компонентов биогаза.
3. В тексте статьи встречаются жаргонные выражения, такие как «...молекулярно-лучевым отбором пробы...» (стр. 24), «...молекулярно-лучевой масс-спектрометрией...» (стр. 34), «...коэффициент скорости реакции...» (стр. 29-33) и др.
4. В приведенных на стр. 140-143 уравнениях химических реакций R47, R52, R57, R58, R59, R64, R67 и в формулах нескольких участвующих в этих реакция соединений допущены ошибки и опечатки. Например, в некоторых уравнениях указанных реакций частица «M» указана только в одной из частей уравнений. В реакции распада кетена $CH_2CO+M=CH+CH_2+M$ одним из продуктов реакции является не радикал CH а CO . В формуле фенильного радикала допущена

опечатка - вместо C_5H_6 нужно C_6H_5 . В реакции мономолекулярного распада кислорода R67 $O_2+M=O_2+M$ продуктом превращения являются атомы кислорода.

5. На рис 4.7 (с.164) опечатка в размерности шкалы верхней оси абсцисс – вместо «Т/10000» нужно «Т/1000».
6. В выводах в пунктах 1 и 3 (стр. 168) указано, что в работе качестве окислителей были использованы «... O_2 и/или N_2O ...», однако в рукописи приведены экспериментальные данные только для одного или другого окислителя, результатов со смесью этих двух окислителей в данной работе нет.

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе Быстрова Н. С.

Актуальность работы. Мотивация диссертационной работы достаточно полно и ясно изложена во введении. Хорошо известно, что текущие темпы роста населения и стремительное социально-экономическое мировое развитие приводят к неуклонному глобальному росту спроса на энергию. Основной современный источник энергии – сжигание ископаемых углеводородов, которое ответственно за 2/3 вредной эмиссии в окружающую среду. Недавние исследования показали, что альтернативная энергетика в ближайшей перспективе десятилетий не сможет заменить традиционные топлива [Covert T. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? / T. Covert, M. Greenstone, C.R. Knittel // Journal of Economic Perspectives. – 2016. – Vol. 30. – № 1. – P. 117-138.], поэтому от них нельзя отказаться, но можно сделать процессы их сжигания чище и эффективнее. Решение проблемы, потенциально, было найдено в высокотехнологичных полусинтетических топливных смесях жидких кислородсодержащих (спирты, эфиры, фурановые соединения) и/или газообразных (синтез-газ, биогаз) биотоплив с традиционными углеводородами. Создание таких экологически чистых топливных смесей, в которых добавки биотоплив способны эффективно ингибировать образование вредных выбросов, требует обширных экспериментальных и теоретических сведений о детальной кинетике горения как их гомогенных, так и гетерогенных смесей, что определит не только возможности прогнозирования чистых и эффективных режимов их горения, но и будущие векторы развития мировой энергетике.

Научная новизна. Все полученные автором научные результаты несомненной научной новизной, практической и теоретической ценностью. Будет уместно отметить некоторые из них:

1. Впервые предоставлены кинетические экспериментальные данные по специфике окисления н-/и пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола и диметилового эфира в присутствии азотной NO_x химии.
2. Расширен и верифицирован диапазон термодинамических и химических условий экспериментального исследования окисления ацетилен и метана атомарным кислородом в присутствии NO_x химии.
3. Определены общие закономерности и специфика относительно низко-, средне- и высокотемпературного окисления высших спиртов, фурановых соединений и диметилового эфира в исследуемых химических условиях.

Теоретическая значимость работы. Полученные данные по кинетике окисления различных классов биотоплив: спиртов, эфиров, фурановых соединений и биогаза способствуют пониманию кинетики и общих принципов горения широчайшего класса углеводородов и оксигенатов. Результаты по измерению константы скорости диссоциации

O₂ направлены в кинетическую базу данных Национального института стандартов и технологий (NIST), которые могут быть использованы в различных кинетических моделях горения.

Практическая значимость работы. Представленные обширные кинетические данные по кинетике окисления могут быть использованы в качестве верификационного источника не только существующих кинетических моделей горения биотоплив, которые уже и сейчас используются для важных прикладных расчетов горения топлив в современных энергетических установках, но и для разработки будущих, более эффективных моделей, способствуя приближению мирового сообщества к чистому сжиганию углеводородов и их кислородсодержащих производных.

Результаты работы могут использоваться в учебных и образовательных целях студентов и аспирантов, например на кафедре химической кинетики МГУ имени М. В. Ломоносова, кафедре физической химии в МХТИ им. Д.И. Менделеева, а также могут быть полезны в использовании компаниями, которые занимаются разработкой и внедрением биотоплив в энергетическую инфраструктуру РФ, например такие нефтегазовые компании как ПАО «Лукойл» или ПАО «Роснефть», которые активно инвестируют в разработку, производство и использование биотоплив на протяжении более чем десяти лет; в частности, реализация выработки электричества посредством сжигания биотоплива, данными проектами уже занимаются ГК "Корпорация «ГазЭнергоСтрой» и Корпорация «БиоГазЭнергоСтрой».

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты исследований имеют достаточно хороший уровень верификации и апробации. Материалы диссертации представлены на 18 ведущих международных и отечественных научных конференциях профильных и смежных научных тематик. Автореферат включает все необходимые сведения о диссертации Быстрова Н.С. и соответствует ее содержанию. 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 определяющим. 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 **заключение** 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.

Отзыв составил заведующий лабораторией кинетики процессов и горения ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, д.х.н., Шмаков Андрей Геннадьевич.
630090, г. Новосибирск, Институтская улица, д. 3, 8(383)3333346, shmakov@kinetics.nsc.ru

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией кинетики процессов горения

ФГБУН ИХКГ СО РАН,

д.х.н.

630090, г. Новосибирск, Институтская улица, д. 3,

8(383) 3333346, shmakov@kinetics.nsc.ru

Шмаков

А.Г. Шмаков

18.09.2023

Подпись заверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

кандидат физико-математических наук



А. П. Пыряева

18.09.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3

(383) 330-91-50; admin@kinetics.nsc.ru

www.kinetics.nsc.ru