

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.93.01(Д 002.110.02),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.10.2023г. № 10

О присуждении Быстрову Никите Сергеевичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование кинетики окисления перспективных биотоплив» по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника принята к защите 07.08.2023г., (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, (495) 485-8345, jiht.ru), утвержденного Приказом Министерства образования и науки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012г.

Соискатель Быстров Никита Сергеевич 1995 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

Работает в должности научного сотрудника лаборатории № 19 – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

В 2023 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института

высоких температур Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории № 19 – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией № 19 – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук Еремин Александр Викторович.

Официальные оппоненты:

- доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела специальных материалов и технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук Смирнов Владимир Николаевич;

- доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики процессов горения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук Шмаков Андрей Геннадьевич

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук в своем положительном заключении, составленном PhD, старшим научным сотрудником Антоновым И. О. (утвержденном 23.08.2023г. директором СФ ФИАН, д.ф.-м.н. Аязовым В. Н., 08.09.2023 директором ФИАН, член-корреспондентом Колачевским Н. Н.) указала, что научная значимость работы определяется в первую очередь новизной полученных результатов. Например, впервые получены 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. Интересны также результаты измерений константы скорости реакции мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода $O_2 + Ar = 2O + Ar$ 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.

Результаты работы могут быть использованы в научных и научно-образовательных центрах, например кафедрах химической кинетики МГУ М.В. Ломоносова, теплофизики МГТУ им. Н.Э. Баумана, химической физики МИФИ, физической химии МХТИ Д.И. Менделеева, а также в организациях, разрабатывающих системы внедрения биотоплив в энергетическую структуру РФ, например такие нефтегазовые компании как ПАО «Лукойл», ПАО «Роснефть», которые активно инвестируют в разработку, производство и использование биотоплив; в частности, результаты исследований могут быть полезны организациям, реализующим системы выработки электричества посредством сжигания биотоплива, например ГК Корпорация «ГазЭнергоСтрой» и Корпорация «БиоГазЭнергоСтрой».

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 6 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ, а также 17 тезисов в сборниках трудов конференций:

1. *Bystrov N.S., Alekseev V.A, Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A.* High-temperature oxidation of acetylene by N_2O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed $C_2H_2 + O_2 + N_2$ flames // *Comb. Flame* 2022, V. 238, 111924.
2. *Bystrov N.S., Capriolo G., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A.* High-temperature oxidation of propanol isomers in the mixtures with N_2O at

high Ar dilution conditions // Fuel 2021, V. 287, 119499.

3. *Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Yatsenko P.I.* Experimental study of high temperature oxidation of dimethyl ether, n-butanol and methane // Comb. Flame 2020, V. 218, P. 121–133.

4. *Быстров Н.С., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И.* Экспериментальное исследование реакции н-бутанола с кислородом за ударными волнами АРАС методом // Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2019, Т. 20, вып. 1.

5. *Быстров Н.С., Емельянов А.В., Еремин А.В. Яценко П.И.* Исследование кинетики окисления тетрагидрофурана за ударными волнами методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии // Горение и взрыв 2021, т. 14, №4, с. 30–45.

6. *Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I.* Refined data on O₂ dissociation rate measured by O-ARAS behind shock waves // Combustion and Explosion 2023, V. 16, №1, P. 3–10.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»** (зав. кафедрой теплофизики и ядерной энергетики д.ф.-м.н., доцент Чирков А.Ю.) – отзыв положительный, с замечаниями:

- в целях и задачах обозначены в том числе и теоретические исследования (п. 4), однако, что именно автор относит к теоретическим исследованиям, и каковы их результаты из текста автореферата, включая выводы, не вполне ясно.

- в результате тестирования существующих кинетических моделей были ли выработаны какие-либо рекомендации по их применению?

2. **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный**

университет имени М. В. Ломоносова» (профессор физического факультета по кафедре молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества, д.ф.-м.н. Уваров А.В.) – отзыв положительный, с замечанием:

- хотелось бы отметить, что вывод о различных по эффективности режимов сгорания желательнее было более четко продемонстрировать в автореферате с примерами, «положительными и отрицательными», полученными из экспериментов и расчетов, подчеркивающими именно кинетическую сторону процесса на основе анализа режимов сгорания с учетом оксидов углерода и серы, и, конечно, NOx химии, особенно важной с точки зрения трудностей борьбы с оксидами азота.

3. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (зав. кафедрой химической физики, д.ф.-м.н., профессор Губин С.А.) – отзыв положительный, с замечанием:

- из текста автореферата понятно, что в качестве окислителя использовались либо молекулярный кислород, либо закись азота, однако не совсем ясно из каких побуждений выбирался тот или иной окислитель для конкретного вида биотоплива, поскольку н-пентанол, например исследовался с обоими окислителями, в то время как остальные спирты только с N₂O, а фурановые соединения только с O₂. Автору следовало бы охарактеризовать такую специфику составления смесей в автореферате. Также текст автореферата содержит небольшое количество незначительных опечаток.

4. Государственный научный центр Российской Федерации, Федеральное автономное учреждение «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова» (начальник отдела специальных авиационных двигателей и химмотологии, д.т.н., профессор Яновский Л.С.) – отзыв положительный, с замечанием:

- называть рассмотренные в работе спирты – биотопливом или перспективным биотопливом некорректно, поскольку в чистом виде

применяться в технике они не могут, топлива всегда включают ряд компонентов, в т. ч. присадки, улучшающие его эксплуатационные свойства.

- в качестве объектов исследования в работе не рассмотрен этанол, между тем в странах Латинской Америки этанол находит широкое применение в технике и считается перспективным компонентом топлива.

- помимо базовых компонентов биотоплив большое значение на ход процесса окисления оказывают входящие в состав присадки, что следует учитывать при выполнении работ по исследованию кинетики окисления топлив.

5. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (доцент кафедры физической и вычислительной механики механико-математического факультета, к.ф.-м.н. Касымов Д.П.) – отзыв положительный, с замечанием:

- следует отметить незначительное количество пунктуационных и орфографических опечаток. Также соискателю следовало бы придерживаться единого формата в оформлении рисунков: легенды, в зависимости от рисунка, выполнены либо на русском, либо на английском языке.

6. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН) (главный научный сотрудник лаборатории газовой детонации д.ф.-м.н., профессор Васильев А.А.) – отзыв положительный с замечанием:

- «микроскопический» шрифт на рисунках; как изменятся кинетические константы скорости диссоциации кислорода $O_2 + Ar = 2O + Ar$ при замене аргона на иной инертный газ, например Не или азот N_2 ?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

- д.ф.-м.н. Смирнов В.Н. является ведущим ученым в области экспериментальных исследований процессов горения и воспламенения различных углеводородов, а также известным специалистом по кинетике

пиролиза различных топлив, в том числе в тестировании предсказательных возможностей кинетических моделей окисления углеводородов.

1. P.A. Vlasov, A.R. Akhunyanyan, V.N. Smirnov, Experimental Studies and Simulation of Methane Pyrolysis and Oxidation in Reflected Shock Waves Accompanied by Soot Formation // *Kinet. Catal.*, 64, 135–153 (2023);

2. A.M. Tereza, S.P. Medvedev, V.N. Smirnov, Self-ignition and pyrolysis of acetone behind reflected shock waves // *Acta Astronautica*, 2020, V. 176, P. 653-661;

3. Власов П.А., Смирнов В.Н., Малышев Н.С., Рябиков О.Б., Агафонов Г.Л., Ахуньянов А.Р. Предсказательные возможности кинетических моделей окисления углеводородов на примере низко- и высокотемпературного окисления н-гептана // *Горение и взрыв.* – 2019. – Т. 12, № 2. – С. 14-24.

- д.х.н. Шмаков Андрей Геннадьевич является признанным специалистом в области кинетики горения углеводородов и биотоплив, автор и соавтор более 120 публикаций по данной тематике, на основе обширных экспериментальных и теоретических исследований разработал и усовершенствовал несколько кинетических схем и механизмов горения и окисления широкого класса углеводородов и оксигенатов.

1. Shmakov, A.G.; Korobeinichev, O.P.; Mebel, A.M.; Porfiriev, D.P.; Ghildina, A.R.; Osipova, K.N.; Knyazkov, D.A.; Gerasimov, I.E.; Liu, Z.; Yang, B. High-temperature thermal decomposition of triphenyl phosphate vapor in an inert medium: Flow reactor pyrolysis, quantum chemical calculations, and kinetic modeling // *Combustion and Flame*, 2023, V. 249, 112614;

2. Yakush, S.E.; Korobeinichev, O.P.; Shmakov, A.G.; Bolshova, T.A.; Trubachev, S.A. A reduced kinetic scheme for methyl methacrylate gas-phase combustion // *Combustion Theory and Modelling*, 2023, V. 27 (2), P. 139-152;

3. Osipova, K.N.; Zhang, X.; Sarathy, S.M.; Korobeinichev, O.P.; Shmakov, A.G. Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study // *Fuel*, 2022, V. 310 (A), 122202.

- Самарский филиал Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук является профильной организацией, специализирующейся на исследовании физико-химических процессов в газовых средах, энергообменных и химических процессов в углеводородных пламенах и электрических разрядах. В лаборатории физики-химической кинетики ведутся интенсивные работы по измерению кинетических констант быстропротекающих процессов с возбужденными частицами, характеризующих скорости протекания химических и энергообменных реакций, а также измерению и расчету кинетических констант реакций инициирования и поддержания горения, образования и распада вредных веществ и активных частиц (радикалы, промежуточные комплексы, возбужденные атомы и молекулы, ионы и др.)

1. A. R. Ghildina, D. P. Porfiriev, V. N. Azyazovab and A. M. Mebel, The mechanism and rate constants for oxidation of indenyl radical C_9H_7 with molecular oxygen O_2 : a theoretical study // J. Phys. Chem. A 2022, 126, 11, 1889–1898;
2. G.R. Galimova, V.N. Azyazov, D.P. Porfiriev, A.M. Mebel, Reaction mechanism, rate constants, and product yields for the oxidation of embedded five-member ring radicals with atomic oxygen // Chemical Physics, 2019, V. 519, P. 101-1093.
3. A. N. Morozov, I. A. Medvedkov, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel, Theoretical Study of the Phenoxy Radical Recombination with the $O(3P)$ Atom, Phenyl plus Molecular Oxygen Revisited // J. Phys. Chem. A 2021, 125, 18, 3965–3977.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– Представлены новые экспериментальные данные по окислению *n*-/*i*-пропанола, *n*-бутанола, *n*-/*i*-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; *n*-/*i*-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.

– Представлены новые кинетические экспериментальные данные по специфике окисления н-/и пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола и диметилового эфира в присутствии азотной NO_x химии;

– Расширен диапазон термодинамических и химических условий экспериментального исследования окисления ацетилена и биометана атомарным кислородом в присутствии NO_x химии;

– Определены общие закономерности и специфика окисления высших спиртов, фурановых соединений и диметилового эфира в исследуемых термодинамических и химических условиях;

– Протестированы современные химические кинетические модели на новых данных; в соответствии с полученными результатами, были предложены и, в случае модели Коннова, реализованы оригинальные 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 мономолекулярной диссоциации кислорода $\text{O}_2 + \text{Ar} = 2\text{O} + \text{Ar}$ 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.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные детальные данные по кинетике окисления различных классов перспективных биотоплив в широком диапазоне термодинамических условий важны для развития и понимания общих принципов горения оксигенатов и углеводородов. Так, например, было установлено, что определяющую роль в кинетике окисления исследуемых биотоплив занимают реакционные пути окисления ацетилена, метильного, этинильного и CN радикалов.

Значение полученных соискателем результатов **исследования для**

практики подтверждается тем, что 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.

Результаты работы могут быть использованы в научных и научно-образовательных центрах, например кафедрах химической кинетики МГУ М.В. Ломоносова, теплофизики МГТУ им. Н.Э. Баумана, химической физики МИФИ, физической химии МХТИ Д.И. Менделеева, а также в организациях, разрабатывающих системы внедрения биотоплив в энергетическую структуру РФ, например такие нефтегазовые компании как ПАО «Лукойл», ПАО «Роснефть», которые активно инвестируют в разработку, производство и использование биотоплив; в частности, результаты исследований могут быть полезны организациям, реализующим системы выработки электричества посредством сжигания биотоплива, например ГК Корпорация «ГазЭнергоСтрой» и Корпорация «БиоГазЭнергоСтрой».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что полученные результаты обеспечиваются сочетанием глубоковакуумной ударной трубы, оригинальной системы смешения и прецизионной АРАС-диагностики; такая диагностика именуется «золотым стандартом» химической кинетики. Дополняется использованием исключительно сверхчистых веществ с детальным анализом, учетом и/или оценкой источников экспериментальных неопределенностей. В том числе, соответствием полученных экспериментальных данных с численными результатами, также полученных с использованием современных методов и программных комплексов, согласуясь с актуальными теоретическими

представлениями о кинетике горения углеводородов и их кислородсодержащих производных. Значимость обсуждений и выводов настоящей работы подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых международных и отечественных журналах, а также высокими оценками на международных и отечественных конференциях профильных и смежных тематик.

Личный вклад соискателя состоит в развитии конкретных направлений в рамках обозначенной тематики работы, постановке экспериментов. Разработка экспериментальных установок и их реализация, подбор соответствующего экспериментального оборудования проходили при определяющем участии автора. Автор принимал активное участие в проведении основных экспериментальных исследований, а также анализе и интерпретации полученных результатов.

Апробация результатов исследования проводилась на 18 российских и международных конференциях и симпозиумах. Основные публикации по выполненной работе также подготовлены при определяющем участии автора.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Быстров Никита Сергеевич ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, привел собственную аргументацию и согласился с высказанными замечаниями.

На заседании от 18.10.2023г. диссертационный совет постановил за решение научной задачи, имеющей значение для развития отрасли знаний о горении в области детальной кинетики окисления перспективных в качестве биотоплив: углеводородов и их кислородсодержащих производных – присудить Быстрову Никите Сергеевичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности теплофизика и теоретическая теплотехника.

При проведении тайного голосования Диссертационный совет в количестве 23 человека, из них очно: 5 докторов наук по специальности 1.3.9

– физика плазмы и 6 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, дистанционно: 5 доктора наук по специальности 1.3.9 – физика плазмы и 6 докторов наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника, участвовавших в заседании, из 31 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 23, против 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)

д.ф.-м.н., профессор

Андреев Н.Е.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)

к.ф.-м.н.

Тимофеев А.В.

18.10.2023г.

