

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Дмитриева Артёма Михайловича
“КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ БИОТОПЛИВ НА ОСНОВЕ
СЛОЖНЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ”,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа А.М. Дмитриева посвящена экспериментальному и численному исследованию структуры стабилизированного на плоской горелке пламени при горении лёгких этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК): этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата, а также разработке детального кинетического механизма горения исследуемых эфиров с использованием современных данных по кинетике окисления этих веществ.

Актуальность темы определяется современными мировыми тенденциями по замене традиционных углеводородных топлив (бензин, керосин, дизельное топливо), вырабатываемых из ископаемого сырья, альтернативными биотопливами, получаемыми из растительного сырья и имеющими нейтральный баланс по выбросам CO_2 в атмосферу, так как при сжигании биотоплив, произведенных из растений, в атмосферу выделяется такое же количество CO_2 , которое было потреблено растениями из атмосферы в процессе фотосинтеза. Важным преимуществом биотоплив является также отсутствие в их составе серы и ароматических соединений, что также снижает негативные экологические последствия при сжигании биотоплив.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3-х статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях.

Во *введении* автор аргументирует актуальность работы, определяет цели и задачи исследования, характеризует новизну и значимость работы.

В *первой главе* описан метод получения сложных эфиров жирных кислот, представлены преимущества и недостатки этиловых эфиров над метиловыми эфирами, приведен обзор сырья, которое может использоваться для производства биодизельного топлива, выделены общие преимущества и недостатки биодизельного топлива над традиционным дизельным топливом, вырабатываемым из ископаемого сырья. Также дан обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию горения и кинетики окисления этиловых эфиров, описаны особенности механизма окисления этих соединений. На основе обзора литературы обоснована необходимость получения дополнительных экспериментальных данных и развития детальных механизмов окисления ЭЭЖК.

Во *второй главе* представлены методики проведения экспериментальных и численных исследований. Подробно описаны экспериментальные установки; используемая измерительная аппаратура и принципы ее работы; методика измерения концентраций компонентов и температуры в пламени, стабилизированном на плоской горелке при низком и атмосферном давлениях; методы обработки результатов измерений; оценены погрешности измерений. Также детально описана методика моделирования процессов в пламени, перечислены используемые для расчетов кинетические механизмы и описаны методы анализа механизмов.

В *третьей главе* описан новый детальный кинетический механизм окисления лёгких ЭЭЖК вплоть до этилпентаноата, обоснован выбор констант скоростей реакций отрыва атома водорода различными радикалами. Здесь же представлены результаты измерений температуры и химической структуры плоских пламён при горении этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата при атмосферном и низком давлении. Результаты расчета по разным механизмам, в том числе и разработанном в данной работе, сравниваются с экспериментальными данными. На основе анализа начальных стадий развития цепного процесса окисления ЭЭЖК выделены реакционные каналы, кинетические параметры которых требуют уточнения. Показано, что разработанный детальный кинетический механизм с высокой точностью предсказывает скорость ламинарного пламени, измеренную другими исследователями.

В заключении приведены *основные результаты и выводы* работы.

Оценка научной новизны и ценности полученных результатов для науки и практики.

1. Автором получены новые экспериментальные данные по химической структуре пламён, стабилизированных на плоской горелке, при горении заранее перемешанных стехиометрических и богатых смесей этиловых эфиров (этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата) с кислородом и аргоном. Причем эксперименты выполнены как при атмосферном, так и низком давлениях. Эти данные могут быть использованы для тестирования кинетических механизмов окисления легких этиловых эфиров.
2. Разработан новый детальный реакционный механизм окисления лёгких этиловых эфиров вплоть до этилпентаноата, который хорошо воспроизводит концентрации измеренных в эксперименте компонентов, а также описывает скорость ламинарного пламени при горении этилпентаноата в воздухе. Разработанный детальный кинетический механизм может использоваться для предварительных расчетов горения легких ЭЭЖК в двигателях внутреннего сгорания и других устройствах. Этот детальный механизм может быть использован для создания редуцированного или скелетного механизма горения этилпентаноата для расчётов горения в реальных устройствах. Этот механизм также может быть основой для построения

кинетических механизмов окисления более тяжёлых этиловых эфиров, которые рассматриваются в качестве биодизельного топлива.

Степень обоснованности научных положений и достоверности выводов.

Используемые в работе экспериментальные установки прошли апробацию на большом количестве ранее проведенных исследований, а методики измерений химического состава пламени, основанные на методах газовой хроматографии и масс-спектрометрии с зондовым методом отбора пробы, общеприняты и широко применяются в мире. Разработанный кинетический механизм проверен на экспериментальных данных. Все это позволяет считать выводы обоснованными и достоверными.

Замечания по диссертационной работе.

1. Эфиры жирных кислот рассматриваются в качестве альтернативы традиционному дизельному топливу для применения в дизельных двигателях. Процесс горения в таких двигателях происходит при давлениях ~12-20 атмосфер и более. Исследования данной работы проведены при значительно более низких давлениях (50 торр и 1 атм). Анализируя результаты экспериментов и расчетов, автор в разделе 3.3.1.3 отмечает влияние давления на кинетику начальной стадии окисления этилпентаноата. С практической точки зрения было бы целесообразно провести измерения структуры пламени и моделирование именно при повышенных давлениях.
2. Разработанный кинетический механизм окисления легких этиловых эфиров тестировался только на собственных экспериментальных данных по изменению концентраций компонентов в плоском пламени лишь для стехиометрических и богатых горючих смесей, а также на данных по скорости ламинарного пламени в смеси этилпентаноат-воздух из работы [Dayma G. et al. Energy Fuels 2012, 26(8), 4735]. Для валидации кинетической модели следовало бы использовать более широкий набор экспериментов, обзор которых автор приводит в первой главе. В частности, следовало бы показать возможности разработанного механизма описывать структуру плоского пламени для *бедной* смеси ЭПе-О₂-Ar, а также сравнить результаты моделирования с экспериментом другой научной группы для стехиометрической и богатой смеси из работы [Katshiatshia H.M., et al. Combust. Sci. Technol. 2018, 190(4), 632]. Для валидации механизма можно было бы также использовать данные по изменению концентраций компонентов при окислении бедной, стехиометрической и богатой смесей этилбутаноат-О₂-He в проточном реакторе из работы [Bennadji H. et al. Fuel 2011, 90(11), 3237], по скорости пламени в смеси этилбутаноат-воздух из работы [Dayma G. et al. Energy Fuels. 2012, 26(11), 6669] и другие. Так как в дизельных двигателях процесс горения инициируется самовоспламенением смеси при сжатии, то разработанную кинетическую модель необходимо валидировать на экспериментальных данных по времени задержки воспламенения рассматриваемых топлив. В работе [Hakka M.H. et al. Int. J.

Chem. Kinet. 2010, 42(4), 226] такие данные получены для бедной, стехиометрической и богатой смеси этилбутаноат- O_2 -Ar при температуре 1250-2000 К и давлении 8 атм.

3. Автор не включил в кинетический механизм низкотемпературный канал окисления этиловых эфиров, так как в пламени основную роль в разложении исходного топлива играют атомы Н, О и радикалы ОН и CH_3 диффундирующие из горячей зоны пламени в холодную. Однако в дизельном двигателе, где процесс инициируется самовоспламенением горючей смеси, учет низкотемпературного канала окисления может существенно повлиять на момент воспламенения топлива, особенно этилпентаноата, имеющего достаточно длинную алкильную цепочку.
4. При моделировании горения *богатых* смесей этилацетата и этилбутаноата автором получено большое количество ацетилена в продуктах сгорания, в то время как в эксперименте наблюдается полное его расходование (рис. 3.3 и 3.7). Причина такого отличия в работе не выяснена. Из рисунков 3.3 и 3.7 видно, что рассчитанная мольная доля C_2H_2 за фронтом пламени (высота над горелкой более 3-4 мм) перестает изменяться, а, следовательно, соответствует равновесному состоянию данной кинетической модели. Поэтому было бы целесообразно провести равновесный расчет по разработанной модели при температуре продуктов сгорания и сравнить концентрацию C_2H_2 , полученную в равновесном расчете, с концентрацией ацетилена в продуктах сгорания при расчете пламени. Используемая модель не содержит ароматических соединений и сажи, которые могут образовываться при горении богатых смесей и для которых ацетилен является строительным материалом, а, следовательно, его концентрация должна уменьшаться. Возможно, что рассогласование модели с экспериментом по концентрации C_2H_2 в продуктах сгорания связано именно с учетом в модели процесса сажеобразования. Проведение равновесного расчета с учетом более широкого набора углеводородов, включающего ароматические соединения (кинетические параметры для такого расчета не требуются), позволит подтвердить или опровергнуть это предположение. Кроме того, интересно узнать, наблюдалось ли в эксперименте образование ароматических соединений или сажи при горении богатых смесей?

Перечисленные замечания не умаляют ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности и научной значимости и не влияют на высокую оценку работы А.М. Дмитриева в целом.

Заключение.

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой объединены экспериментальные и численные исследования горения легких этиловых эфиров, проанализированы механизмы их окисления, намечены пути дальнейшего улучшения кинетической модели. Работа выполнена на высоком научном уровне. Полученные результаты обладают новизной и представляют научный интерес. Автореферат полностью

соответствует содержанию диссертационной работы. Считаю, что диссертационная работа “Кинетика горения модельных биотоплив на основе сложных этиловых эфиров” отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Дмитриев Артём Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Титова Наталия Сергеевна

кандидат физико-математических наук

специальность 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

начальник отдела “Физика неравновесных процессов и физико-химическая кинетика” отделения 600

Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”,

111116, Россия, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2

Тел. 8-495-362-90-70

Электронная почта: nstitova@ciam.ru

30 декабря 2020 г.

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Титовой Н.С. заверяю:

Заместитель генерального директора ФГУП “ЦИАМ им. П.И. Баранова” по науке



Ланшин Александр Игоревич