

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Гильдиной Анны Руслановны

«КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНА И ИНДЕНИЛА ДЛЯ УСЛОВИЙ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ»,

представленную на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Повышение эффективности работы энергетических установок, создание современных экономичных и при этом наносящих минимальный вред окружающей среде двигателей внутреннего сгорания, создание технологий «чистого» горения невозможно без знания кинетики химических превращений, имеющих место в камерах сгорания. Создание детальных механизмов реакций, надежно описывающих химию горения реальных топлив – это одна из первостепенных задач науки о горении. В последнее время особое внимание уделяется химии образования таких канцерогенных продуктов горения, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые в свою очередь являются предшественниками частиц сажи, оказывающих не менее вредное влияние на здоровье людей.

Для правильного описания процессов образования ПАУ кинетические механизмы горения топлив, строящиеся обычно по иерархическому принципу, должны включать все стадии роста/окисления ПАУ, начиная от первого ароматического кольца и 5-членных циклов. Одной из серьезных проблем, сдерживающих разработку механизма образования ПАУ, является исключительная трудность детектирования и идентификации этих соединений в пламени. Таким образом, теоретические методы исследования элементарных процессов, имеющих место при формировании ПАУ, определяют на данный момент прогресс в этой области. Отсутствие в литературе обоснованных констант скорости для многих реакций с участием ПАУ, отсутствие надежных термодимических данных для этих соединений затрудняет построение надежных кинетических схем для описания процессов горения и образования соединений, представляющих экологическую угрозу. В связи с этим, диссертация А.Р. Гильдиной, посвященная нахождению реакционных путей и их констант скорости,

зависящих от температуры и давления, для реакций 5-членных соединений (циклопентадиенона C_5H_4O и циклопентаденила C_5H_5), а также двуциклических ПАУ (1-Н-инден-1-она C_9H_6O и инденила C_9H_7) на основе квантово-механических *ab initio* методов и методов статистической физики, представляет собой актуальное научное исследование.

Диссертация изложена на 114 страницах понятным языком, аккуратно оформлена. Она состоит из введения и трех глав. Каждая глава посвящена исследованию конкретных реакций и имеет одинаковую структуру, а именно, в каждой главе сначала приводится литературный обзор прежних исследований, касательно рассматриваемых реакций, после чего описываются используемые теоретические методы, затем приводятся результаты и, в конце главы, выводы.

Первая глава посвящена исследованию трех процессов: мономолекулярного распада 2,4-циклопентадиенона, его реакции с атомарным водородом, а также реакции циклопентаденила с атомом кислорода. Последняя реакция рассматривается здесь в связи с тем, что циклопентадиенон является одним из ее возможных продуктов. Автором впервые найдены каналы мономолекулярного разложения циклопентадиенона, а также получены константы скорости и коэффициенты ветвления для всех путей реакции. Показано, что основным каналом его распада является образование циклобутадиена и CO, при этом циклобутадиен в условиях горения диссоциирует на две молекулы ацетилена. Установлены основные каналы продуктов для реакций C_5H_4O+H и C_5H_5+O и найдены результирующие константы скоростей и коэффициенты ветвления для каждого реакционного канала. Вторая глава сосредоточена на реакции инденила с молекулярным кислородом. Установлены все вероятные каналы этой реакции, получены их константы скорости и коэффициенты ветвления. Показано, что при температурах горения среди всех продуктов реакции преобладающим является 1-Н-инден-1-он. В третьей главе рассматриваются реакции 1-Н-инден-1-она с атомарным водородом и инденила с атомарным кислородом, впервые определены реакционные пути, ведущие к распаду пятичленного кольца. Достоверность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений, поскольку автор использует один из наиболее точных современных методов расчета констант скорости реакций (РРКМ-ОУ) и современные комбинированные методы вычисления энергии соединений.

Полученные в диссертации результаты имеют не только большую научную значимость, но и ценны с практической точки зрения. Они пополняют мировую базу данных констант скорости реакций, описывающих процессы горения, и, таким образом, в составе детальных химико-кинетических механизмов будут использоваться для численного моделирования камер сгорания двигателей, газотурбинных установок и других устройств, работающих на углеводородных топливах.

Замечания:

(1) При обзоре литературы ни в одной из глав автор не упоминает многие известные во всем мире работы, в которых были предложены детальные кинетические механизмы образования ПАУ, используемые в составе совокупных моделей горения углеводородных топлив. К таким можно отнести работы групп из Германии, России, Италии, например, [Chernov et al., *Combust. Flame* 161(2)(2014) 592], [Vlasov, Warnatz, *Proc. Combust.Inst.* 29(2002)2335] и другие. Включение в диссертацию обсуждения этих работ позволило бы автору более наглядно продемонстрировать актуальность поставленной в работе задачи.

(2) К недостаткам этой чисто теоретической работы следует также отнести отсутствие сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными. Очевидно, что это связано с отсутствием последних для значений констант скорости рассматриваемых в работе элементарных процессов. Однако известно, что изучение кинетики отдельных реакций в условиях, близких к тем, что имеют место при горении, крайне трудновыполнимая задача. Тем не менее, есть общепринятый подход тестирования кинетики элементарных реакций горения, основанный на построении полной кинетической модели, описывающей всю совокупность реакций, включая образование ПАУ и других вредных веществ, и описании с ее помощью измеренных параметров горения. Так, например, усовершенствование имеющейся литературе модели образования ПАУ при горении углеводородов предложенными в рамках диссертации константами скорости и тестирование обновленной таким образом модели на экспериментальных данных о концентрациях ПАУ позволило бы сделать вывод о состоятельности предложенных значений констант скорости.

(3) Насколько корректно использовать столкновительные параметры, рассчитанные в работе [67] для реакции метилциклопентадиенил + криптон, применительно к

реакциям, рассматриваемым в диссертации? Какова чувствительность получаемых значений констант скорости к параметрам потенциала Леннарда-Джонса?

Мелкие замечания:

- 1) Что автор хотел донести до читателя, используя термин «катализ» по отношению к реакции циклопентадиенона с Н в названии первой главы?
- 2) Часто в тексте диссертации можно встретить неверное употребление слов, когда речь идет о каком-либо радикале, например, на стр. 6 говорится «радикал инденила», на стр. 5 - «фенил радикал» и т.п. Следует говорить: инденил или инденильный радикал.
- 3) Очень часто в тексте встречаются необособленные причастные обороты.
- 4) Термин «разрушение» в отношении молекул обычно не употребляется, хотя в диссертации они «разрушаются», начиная с введения и заканчивая заключением.
- 5) Несколько раз неверно записана фамилия Рамспергера.
- 6) «Вакуумную УФ-фотоионизацию» лучше назвать ионизацией вакуумным ультрафиолетом.
- 7) На стр. 51 употребляется неопределенный термин «коэффициент скорости». Сложилось впечатление, что это калька с английского языка: rate coefficient - константа скорости.
- 8) Рис. 1.4 слишком перегружен.

Все изложенные замечания – дружелюбные и направлены на пользу автора. Они относятся в основном к оформлению работы, при этом не умаляют достоинств диссертации и не влияют на положительное заключение о ее научной ценности. Результаты исследований А.Р. Гильдиной опубликованы в авторитетных научных журналах и обсуждались на ряде международных конференций. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой в области химической физики, в которой с применением достоверных теоретических методов определены кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для условий горения. Диссертационная работа «Кинетические константы процессов окисления циклопентадиенона и инденила для

условий горения углеводородных топлив» по актуальности, научной значимости, практической ценности и другим показателям соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор, Гильдина Анна Руслановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Официальный оппонент

Князьков Денис Анатольевич

кандидат физико-математических наук

специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

старший научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения

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

Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д.3

Тел. +7 (383) 333-33-46

Электронная почта: knyazkov@kinetics.nsc.ru

15 ноября 2019 г.

Подпись и контактные данные Князькова Д.А. удостоверяю.

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

д.ф.-м.н.



Н.А. Какуткина