

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Князькова Дениса Анатольевича “Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени”, представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Князькова Дениса Анатольевича посвящена исследованию кинетики и механизмов газофазного горения различных низших углеводородов ( $C_0$ - $C_7$ ), ряда кислородсодержащих органических соединений (диметиловый эфир, окись пропилена, диацетил, метиловые и этиловые эфиры), и их смесей в условиях ламинарного пламени. Были использованы современные методы инвазивной масс-спектрометрической диагностики пламени и численного моделирования с применением детальных химико-кинетических механизмов, актуальных на момент проведения исследований, что позволило выявить основные элементарные стадии окисления и проанализировать закономерности образования ключевых промежуточных соединений в процессе горения.

Основное внимание в работе уделено экспериментальным масс-спектрометрическим измерениям исходных, промежуточных и конечных компонентов в ламинарных плоских пламенах самых разных топлив начиная от водорода и простейших углеводородов до различных кислородсодержащих соединений и различных смесей, включающих как сам углеводород, так и различные кислородсодержащие добавки. Результаты всех экспериментальных измерений сравнивались с результатами расчетов по различным детальным кинетическим механизмам, имеющимся в литературе. Основной акцент как экспериментальной, так и расчетно-теоретической частей работы был сделан на выяснение закономерностей образования зародышей частиц сажи и других вредных образований, таких как различные полиароматические соединения. Именно фундаментальный характер постановки задачи определяет актуальность диссертационной работы Д. А. Князькова.

Использованный метод является одним из наиболее технически сложных для области исследования ламинарных пламен углеводородов, сложных эфиров и различных кислородсодержащих соединений, особенно при повышенных давлениях. Экспериментальная часть работы была выполнена на молекулярно-пучковых масс-спектрометрах с электронной ионизацией и фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом, которые позволяли получать пространственные распределения как стабильных, так и реакционноспособных промежуточных продуктов в различных зонах пламени. Проведение экспериментов в плоских одномерных ламинарных пламенах обеспечивало воспроизводимые и контролируемые условия для изучения кинетики химических превращений.

Численное моделирование осуществлялось с использованием специализированного программного обеспечения (PREMIX, CHEMKIN, Cantera, FlameMaster, Chemical WorkBench) для решения систем уравнений, описывающих химические превращения и процессы переноса в пламенах. Особое внимание уделялось анализу чувствительности и анализу скоростей реакции, что позволяло выявлять ключевые элементарные стадии, определяющие общую кинетику процесса. Статистический анализ экспериментальных данных использовался для оценки погрешностей и достоверности получаемых результатов.

Методологический подход заключался в последовательном изучении систем возрастающей сложности – от «простых» пламен водорода и синтез газа  $H_2/CO$  к пламёнам многокомпонентных топливных смесей. Для каждого типа пламен проводилось тщательное сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования, что позволяло поэтапно анализировать и при необходимости совершенствовать кинетические механизмы. Возможность целенаправленного рационального совершенствования используемых сегодня экспериментальных методов и детальных кинетических механизмов химических процессов, протекающих в ламинарных пламенах, составляет основу практической значимости работы.

Диссертационная работа Д. А. Князькова построена традиционным образом. Она состоит из введения, семи глав, раздела с основными результатами и выводами, заключения и списка литературы (562 ссылки).

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, рассмотрена степень разработанности проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором систематизированы современные представления о химии горения, изложены методологические подходы к разработке детальных кинетических механизмов реакций, рассмотрены основные экспериментальные методы их валидации, а также проанализировано состояние исследований в ключевых для диссертации направлениях. Особое внимание уделено молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) как ключевому инструменту исследования структуры пламени. Подчеркнуто, что несмотря на возмущения, вносимые зондом, метод МПМС остаётся незаменимым для количественного анализа промежуточных продуктов – интермедиатов, образующихся в пламени. Приведён аналитический обзор состояния исследований для конкретных пламен. Особое внимание уделено оксигенатам. Рассмотрены представители основных классов соединений, имеющих значение как альтернативные топлива или как функциональные добавки. Проведен анализ исследований горения сложных метиловых и этиловых эфиров, которые представляют интерес как модельные соединения для изучения механизмов окисления биодизельных топлив. Систематизированы результаты исследований влияния добавок оксигенатов на горение углеводородов. Сформулированы ключевые нерешенные вопросы: 1) дефицит количественных данных по структуре ламинарных пламен при давлениях  $\geq 1$  атм для широкого круга топлив и топливных смесей; 2) необходимость верификации и уточнения современных кинетических механизмов на основе таких данных; 3) потребность в изучении механизмов влияния добавок оксигенатов на процессы образования предшественников сажи.

**Вторая глава** является методической. В ней представлены объекты исследования – пламёна предварительно перемешанных смесей топливо/кислород/аргон, подробно описаны экспериментальные установки и методы исследования, а также обоснована применимость молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения структуры пламени в диапазоне давлений  $p = 1-5$  атм.

Описаны основные характеристики установок, процедуры измерения масс-спектров и идентификации соединений. Количественный анализ МПМС-данных основывался на связи между интенсивностью сигнала и мольной долей компонента через калибровочный коэффициент. Подробно описаны методы определения калибровочных коэффициентов.

Описана методология численного моделирования. Даны характеристики используемых программных пакетов (PREMIX, Cantera, FlameMaster, Chemical WorkBench), изложена математическая постановка задачи для одномерного ламинарного пламени, описаны методы анализа кинетических механизмов: анализ чувствительности и интегральный анализ скоростей образования/расходования компонентов.

Приведено обоснование корректности применения молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) для исследований пламени при давлениях от 1 атм и выше. Показана состоятельность «традиционной» методики учёта зондовых возмущений при исследовании пламен при 1 атм, которая заключалась в использовании измеренного температурного профиля для расчета структуры одномерного пламени и сдвиге экспериментальных концентрационных профилей вверх по потоку.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию химической структуры ламинарных пламен водорода и его смесей с монооксидом углерода в диапазоне  $p = 1-5$  атм и анализу влияния давления на кинетику образования ключевых интермедиатов.

**В разделе 3.1** представлены первые количественные данные по структуре пламен водорода (стехиометрическая смесь  $H_2/O_2/Ar = 0.13/0.067/0.8$ ) при давлениях 1, 3 и 5 атм, полученные методом ЭИ-МПМС. Измерены пространственные профили мольных долей всех компонентов: реагентов ( $H_2$ ,  $O_2$ ),  $H_2O$ , а также  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  и перекиси водорода  $H_2O_2$ . Показано значительное сужение реакционной зоны с ростом давления (от 1.2 мм до 0.4 мм при изменении давления от 1 до 5 атм). Экспериментальные данные сопоставлены с расчётами по двум механизмам – Коннова и Бёрка с соавт. Установлено, что оба механизма удовлетворительно описывают профили стабильных компонентов и радикалов  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ .

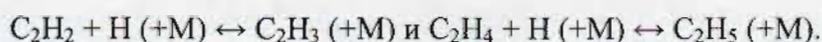
**В разделе 3.2**, Показано, что с ростом давления от 1 до 5 атм максимальные мольные доли  $H$ ,  $O$  и  $OH$  снижаются, а  $HO_2$  и  $H_2O_2$  – возрастают. Снижение отношения  $H/OH$  связано с ростом вклада реакции рекомбинации  $H + O_2 (+M) \leftrightarrow HO_2 (+M)$ , скорость которой увеличивается с давлением. Интегральный ROP-анализ подтвердил, что с ростом давления расходование атомарного кислорода всё больше происходит в реакциях  $O + HO_2$  и  $O + H_2O$ , а вклад реакции разветвления  $O + H_2 \leftrightarrow H + OH$  снижается. Рост концентраций  $HO_2$  и  $H_2O_2$  объясняется смещением баланса между реакциями их образования и расходования при повышении давления. Таким образом, экспериментально подтверждена возрастающая роль реакций перекисных соединений в горении водорода при повышенных давлениях.

**Разделы 3.3 и 3.4** посвящены результатам экспериментальных и численных исследований структуры пламен стехиометрических (коэффициент избытка горючего,  $\phi=1,0$ ) и богатых ( $\phi=2,0$ ) смесей  $H_2/CO/O_2/Ar$  при 1 и 5 атм. Впервые при давлении выше атмосферного измерены профили не только стабильных компонентов, но и всех интермедиатов –  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$  и  $HCO$ . Особое внимание уделено формильному радикалу  $HCO$ : его максимальная концентрация существенно возрастает с давлением. Согласно ROP-анализу, это обусловлено увеличением скорости образования  $HCO$  по тримолекулярной реакции  $H + CO + M \leftrightarrow HCO + M$  при одновременном снижении скорости его расходования по каналу  $HCO + H$  вследствие уменьшения мольной доли атомарного водорода.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен низших углеводородов (метана, этилена, пропилена), и смеси трех топлив водород/метан/пропан в диапазоне  $p = 1-5$  атм. Здесь также представлены и верифицированы на полученных данных усовершенствованные детальные кинетические механизмы горения этилена и пропилена.

**В разделе 4.1** описываются результаты исследования структуры пламен стехиометрической, бедной ( $\phi=0.8$ ) и богатой ( $\phi=1.2$ ) смесей  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $p = 1, 3$  и  $5$  атм, полученные методом ЭИ-МПС. Впервые для условий повышенного давления измерены профили мольных долей не только реагентов и основных продуктов, но и ключевых интермедиатов:  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Показано, что механизмы GRI-Mech 3.0, USC-II, AramcoMech 1.3 хорошо описывают профили мольной доли основных компонентов,  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  в исследованном интервале  $p$  и  $\phi$ .

Анализ профилей мольной доли углеродсодержащих интермедиатов показал, что указанные механизмы демонстрируют расхождения в предсказании влияния давления на максимальные мольные доли  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  что обусловлено неточностями в описании зависящих от давления констант скоростей реакций их образования и расходования:



**Раздел 4.2** демонстрирует изменения в кинетическом механизме горения метана, предложенным ранее в литературе, касающихся кинетики ключевых первичных стадий окисления этилена. На основе современных теоретических расчётов были обновлены константы скоростей реакций  $\text{C}_2\text{H}_4$  с  $\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  с  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$  с  $\text{HO}_2$  и ряда других важных элементарных стадий. Усовершенствованная модель проверена на новых экспериментальных данных по структуре богатого ( $\phi=1.4$ ) пламени  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $3$  и  $5$  атм.

**В Разделе 4.3** представлена разработанная обновлённая ХКМ горения пропилена (141 компонент, 1275 реакций), включающая уточнённые константы скоростей ключевых реакций с участием  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Модель верифицирована на новых экспериментальных данных по структуре богатого ( $\phi=1.5$ ) пламени  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $p= 2-5$  атм. Показано, что она лучше других (AramcoMech 2.0, NUIGMech 1.1, USC-II, CRECK, PolyMech описывает экспериментальные профили мольной доли  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  (аллен+пропин), формальдегида и  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

Экспериментально выявлено, что с ростом давления снижаются максимальные мольные доли  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , а мольная доля  $\text{CH}_4$  возрастает.

**В Разделе 4.4** представлены результаты исследования структуры стехиометрического пламени тройной смеси  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$  при  $1, 3$  и  $5$  атм. Установлено, что ширины зон расходования топлива существенно различаются: наиболее протяжённая зона характерна для  $\text{H}_2$ , наиболее узкая – для  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Показано, что это связано с вторичным образованием  $\text{H}_2$  в реакциях с углеводородами ( $\text{CH}_2\text{O}+\text{H}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2$ ) и метана – в реакции  $\text{CH}_3+\text{H} (+\text{M})\leftrightarrow\text{CH}_4 (+\text{M})$  Эти реакции, по сути, определяют взаимное влияние топливных компонентов.

Все проверенные механизмы (AramcoMech 1.3 и др.) удовлетворительно описывают профили основных компонентов и радикалов  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ , однако не воспроизводят наблюдаемое снижение максимальных мольных долей  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  с ростом давления, предсказывая их увеличение. Анализ путей реакций и чувствительности показал, что это может быть связано с неточностями в описании зависимости от давления констант скоростей реакций  $\text{C}_2\text{H}_2+\text{H} (+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$  и  $\text{C}_2\text{H}_4+\text{H} (+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$ .

**Пятая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен при  $1$  атм трёх оксигенатов – диметилового эфира (ДМЭ), 1,2-пропиленоксида (ПО) и диацетила. Первые два соединения представляют сами по себе

практический интерес: ДМЭ – как самостоятельное топливо или добавка, а ПО – как добавка для подавления процессов сажеобразования.

**В разделе 5.1** описан сокращённый ХКМ горения ДМЭ (41 компонент, 110 реакций), разработанный на основе детальной модели Лаббе и соавт. с использованием методов, реализованных в программном обеспечении Mechanism Workbench. Механизм верифицирован на новых экспериментальных данных по структуре пламени стехиометрической ( $\phi=1.0$ ) и богатой ( $\phi=2.2$ ) смеси ДМЭ/ $O_2$ /Ar при 1 атм, полученных методом ЭИ-МПМС.

Экспериментально подтверждено, что ключевым промежуточным продуктом окисления ДМЭ является формальдегид, образующийся преимущественно через распад радикала  $CH_3OCH_2$ . Установлено, что с ростом коэффициента избытка горючего усиливается роль реакций с участием метильных радикалов, приводящих к росту концентрации  $CH_4$  и других углеводородов.

**В разделе 5.2** представлены первые экспериментальные результаты по структуре пламени пропиленоксида для смесей различного состава ( $\phi = 1.0, 1.3, 1.6$ ). Помимо основных компонентов смеси и продуктов измерены профили мольной доли 11 интермедиатов, включая некоторые радикалы

Выявлены систематические расхождения между результатами эксперимента и моделирования для двух интермедиатов: все модели завывают примерно на порядок максимальную концентрацию кетена ( $CH_2CO$ ) и занижают концентрацию ацетальдегида ( $CH_3CHO$ ) в 3–4 раза

**В разделе 5.3** представлены экспериментальные результаты по структуре пламени диацетила  $(CH_3CO)_2$  при 1 атм в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего ( $\phi = 0.5, 1.0, 1.9$ ), получены профили мольной доли 17 компонентов, в том числе таких интермедиатов, как кетен, ацетальдегид, уксусная кислота. Данные сопоставлены с расчетами по трём ХКМ из литературы.

**Глава 6** посвящена экспериментальному и численному исследованию химической структуры ламинарных пламен сложных метиловых и этиловых эфиров. Целью являлось установление взаимосвязи между молекулярной структурой эфира и путями его высокотемпературного окисления, а также разработка и верификация уточненных ХКМ для ряда представителей этого класса.

**В разделе 6.1** проведён сравнительный анализ структуры пламени этилбутаноата (ЭБ) и его изомера – метилпентаноата (МП) при 1 атм в стехиометрических ( $\phi=1.0$ ) и богатых ( $\phi=1.5$ ) смесях, которые были исследованы с применением ЭИ-МПМС и численного моделирования. Выявлены существенные различия в реакционной способности этих эфиров и путях их расщепления.

Исследования структуры пламени этилацетата (ЭА) и этилпентаноата (ЭП) при 1 атм, результаты которых представлены соответственно в **разделах 6.2 и 6.3**, показали, что с увеличением длины алкильной цепи, а также с уменьшением коэффициента избытка горючего в смеси вклад этой реакции снижается, а роль радикальных путей деструкции возрастает.

**В разделе 6.4** приведены основные выводы, полученные по результатам, приведенным в **разделах 6.1–6.3**.

**Раздел 6.5** посвящён исследованию кинетики и механизма горения метилметакрилата (ММА). Кинетика газофазных реакций, протекающих при горении ММА, имеет ключевое значение для построения моделей горения полиметилметакрилата – важного конструкционного материала. Кроме того, изучение горения ММА позволяет выявить влияние наличия двойной связи в алкильной цепи метиловых эфиров на их реакционную способность.

Анализ путей реакций показал, что для ММА, в отличие от эфиров с насыщенной алкильной цепью, наряду с реакциями отрыва Н (~58%) существенную роль (~40%) играют реакции присоединения радикалов О и ОН по двойной связи С=C.

**Седьмая глава** посвящена экспериментальному и численному исследованию влияния кислородсодержащих добавок (этанола, метилпентаноата, пропиленоксида) на химическую структуру богатых пламен углеводородных топлив и образование в них интермедиатов – предшественников ПАУ и сажи. Исследования проведены с использованием единой методологии: методом ЭИ-МПМС сравнивалась структура пламени чистого углеводородного топлива и его смеси с оксигенатом при сохранении коэффициента избытка горючего. Расчёты проводились, используя ХКМ из литературы, описывающие горение углеводородов, которые были расширены включением дополнительного блока реакций окисления соответствующего оксигената.

**В разделе 7.1** исследовано влияние этанола на структуру пламени богатой смеси ( $\phi=1.7$ ) этилен/ $O_2$ /Ar при 1 атм. Показано, что частичная замена этилена этанолом (50% по числу молей в топливной смеси) приводит к значительному количественному изменению состава промежуточных продуктов.

**В разделе 7.2** представлены результаты исследования влияния метилпентаноата (МП) на структуру богатого ( $\phi=1.75$ ) пламени смеси н-гептан/толуол (7:3 по объёму жидких компонентов) при давлении 1 атм, широко используемой в качестве суррогата бензиновых и дизельных топлив при разработке моделей образования ПАУ, поскольку она адекватно воспроизводит ключевые свойства реальных топлив, в частности учитывает присутствие ароматических компонентов в их составе.

Учёт возможных кросс-реакций между первичными продуктами разложения компонентов смеси н-гептан/толуол не показал их заметного влияния на расходование топливных компонентов, которое в основном определяется реакциями отщепления атомов водорода при атаке радикалами Н, ОН и  $CH_3$ , а также мономолекулярным распадом.

**В разделе 7.3** приведены результаты исследования влияния пропиленоксида (ПО) на структуру богатых ( $\phi=1.6$ ) пламен смеси н-гептан/толуол при 1 атм.

Модели во всех исследованных пламенах удовлетворительно описывают профили мольных долей как радикалов (Н, ОН,  $CH_3$ ), так и ряда  $C_2$ – $C_4$  углеводородов. В то же время для всех рассмотренных механизмов характерно систематическое завышение концентраций метана и ацетилена и некорректное воспроизведение их полного расходования в зоне продуктов горения. Отмеченная особенность носит общий характер и проявляется при моделировании богатых пламен практически всех топлив, исследованных в рамках данной работы.

Анализ чувствительности концентрации  $C_2H_2$  показал её высокую зависимость от реакций с участием атомов О и Н, а также реакций разветвления, определяющих концентрации Н, О и ОН.

Модификация констант скоростей ключевых реакций (включая  $H+C_2H_2(+M)\leftrightarrow C_2H_3(+M)$ ) в механизме S3Mech в соответствии с недавними исследованиями позволила улучшить согласие с экспериментом для профиля мольной доли  $C_2H_2$  и привела к существенному (до ~75%) снижению предсказанных концентраций тяжелых ПАУ, что подчёркивает критическую важность точного описания кинетики превращения ацетилена в пламени.

**В конце седьмой главы** делается общее заключение, что механизмы окисления отдельных компонентов топливных смесей (углеводородов и кислородсодержащих добавок) могут быть объединены без учета перекрёстных реакций. Это означает, что основное внимание при совершенствовании моделей следует уделять уточнению описания кинетики превращения отдельного компонента смеси. Особенно важным является точное предсказание взаимодействия радикалов (H, O, OH,  $HO_2$ ,  $CH_3$ ) с молекулами топлива и продуктами их распада. Эти радикалы играют связующую роль между различными подсистемами механизма. В частности, они определяют перераспределение реакционных потоков при замещении части углеводородов оксигенатами в сторону образования кислородсодержащих продуктов, снижая тем самым скорости образования предшественников ПАУ.

Применение этого подхода создает возможность прогнозирования процесса горения еще более сложных смесей, что позволяет сосредоточиться не на феноменологическом описании влияния тех или иных добавок, а на глубоком кинетическом анализе, позволяющем предсказать ожидаемые эффекты. Таким образом, указанный подход может служить инструментом рационального проектирования новых топливных составов.

**В заключении** соискатель кратко формулирует наиболее важные результаты, полученные в работе и на их основе формулирует основные выводы.

Диссертация написана хорошим научно-литературным языком. Полностью выдержан стиль и логика изложения материала. Грамотно подобран иллюстративный материал. Последовательно используется научная терминология, относительно мало опечаток, синтаксических и пунктуационных ошибок. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы приведенными экспериментальными данными. Сомнений в их корректности нет.

Несмотря на общий очень высокий уровень работы, к ней имеется ряд замечаний.

1. Уже в первом абзаце диссертации в разделе **Актуальность темы исследований** соискатель отмечает, что двигатели внутреннего сгорания вносят значительный вклад в глобальные выбросы парниковых газов ( $CO_2$ ) и других вредных веществ, включая **сажу**, **полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)**, оксиды азота ( $NO_x$ ), CO, и летучие углеводороды – продукты неполного сгорания дизельного топлива и бензина. Помимо серьёзного воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды, выбросы **ПАУ** и **сажи** служат индикатором неэффективности процессов сгорания. Отсюда следует, что соискатель будет особое внимание обращать на ПАУ и сажу. Однако несмотря на то, что в тексте работы они упоминаются часто, фактически на приведенных в диссертации рисунках экспериментальные точки для ПАУ встречаются крайне редко, только в последней 7ой главе рис. 132, 135, 136, 142 и 148. Если декларировать основной целью работы кинетику образования предшественников сажи и самих частиц сажи в кислородсодержащих системах, то надо как-то сформулировать что такое предшественники сажи, зародыши сажи и как они переходят в частицы сажи.

2. На стр. 265, Рис. 136, соискатель отмечает, что “Не удалось, к сожалению, экспериментально измерить концентрации ПАУ в пламенах, и, соответственно, проверить, насколько механизм адекватен в их предсказании. Тем не менее, в силу того что он вполне резонно описывает мольные доли большинства более легких интермедиатов-предшественников ПАУ, мы провели анализ основных путей образования одного из простейших представителей ПАУ – нафталина. Он имеет два ароматических кольца и может рассматриваться как простая удобная модель для более детального изучения механизма влияния добавки оксигената на концентрацию ПАУ”.

Возникает вопрос, почему не удалось экспериментально измерить концентрации ПАУ в пламенах. Речь в данном случае идет обо всех исследованных пламенах или только о каких-то конкретных пламенах.

3. Тот факт, что молекулы полиароматических соединений экспериментально обнаруживаются в различных реагирующих системах, содержащих углерод, которые образуют и частицы сажи известен очень хорошо и, главное, очень давно. В последние годы экспериментально измерено пространственное строение ПАУ в различных реагирующих системах от самых простых до очень сложных, содержащих много атомов углерода. Связать образование ПАУ и образование частиц сажи кажется совершенно очевидным. Однако до сих пор количественной модели перехода молекул ПАУ в частицы сажи так и не создано. В чем причина на ваш взгляд?

4. Еще одной гипотезой образования зародышей частиц сажи является гипотеза участия молекул высших полиинов (линейных молекул с двумя атомами водорода на концах углеродной цепочки с чередующимися одинарными и тройными связями) в процессе образования зародышей. В диссертации отмечается не очень хорошее кинетическое описание именно молекул ацетилена и этилена. В этой связи возникает вопрос, присутствуют ли в используемом кинетическом механизме реакции образования и гибели высших полиинов?

5. В диссертации отмечается, что основные эксперименты были проведены в Новосибирске, но часть экспериментов проводилась в США, в Беркли на уникальной установке – времяпролетном масс-спектрометре с однофотонной ионизацией синхротронным излучением вакуумно-ультрафиолетового диапазона. В 2018 году именно в Беркли, возможно даже в этой же лаборатории (я уверен, что в Беркли, но не уверен, что в той же лаборатории) была выполнена работа, в которой как утверждают авторы удалось, наконец, решить проблему как образуются стабильные зародыши частиц сажи. На эту работу в диссертации дается ссылка [421] Johansson, K.O. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth / K.O. Johansson, M.P. Head-Gordon, P.E. Schrader, K.R. Wilson, H.A. Michelsen // Science – 2018. – Vol. 361. – № 6406. – P. 997–1000. Однако никаких комментариев по этому поводу в диссертации нет. Между тем было бы крайне важным для развития реалистичной модели сажеобразования знать реальную ситуацию с этой моделью и почему до сих пор так и не появился детальный кинетический механизм, основанный на их экспериментальных результатах.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Д. А. Князькова. Выполнена очень большая по объёму работа, получены новые, оригинальные и достоверные экспериментальные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой систематически сопоставлены результаты экспериментальных масс-спектрометрических измерений и результаты кинетических расчетов по современным детальным кинетическим механизмам, а также идентифицированы ключевые реакции горения и окисления исследованных углеводородов и кислородсодержащих соединений. Определены ключевые стадии и условия их инициирования и протекания. Полученные соискателем результаты вносят существенный вклад в научное понимание детальным кинетических механизмов горения простейших углеводородов, кислородсодержащих соединений и их смесей и тем самым развивают научные основы создания новых усовершенствованных механизмов окисления углеводородов. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертация *“Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени”* соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 *“Положения о присуждении ученых степеней”*, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Князьков Денис Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Власов Павел Александрович

доктор физико-математических наук,

специальность 01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва,

главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)**

119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Телефон: +7(495)939 73 96,

Электронная почта: iz@chph.ras.ru

20 марта 2026 г.

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

Подпись Власова П.А. заверяю

Ученый секретарь **ФИЦ ХФ РАН**

20 марта 2026 г.



М.Г. Михалева