

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 Д.А. Князькова посвящена решению одной из фундаментальных проблем химической физики – установлению детальных механизмов и кинетических закономерностей окисления углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в условиях ламинарного пламени. Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений и обусловлена следующими факторами. Во-первых, переход к низкоуглеродной энергетике и использование альтернативных топлив (биотоплив, оксигенатных добавок) требует разработки эффективных и экологически безопасных технологий сжигания, что может быть достигнуто только при наличии глубокого понимания протекающих при сгорании химических процессов. Во-вторых, создание надежных химико-кинетических механизмов невозможно без качественных экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне условий (давление, состав смеси). Однако до настоящего времени информация о структуре пламен при повышенных давлениях (≥ 1 атм) остается крайне ограниченной. Особенно остро этот дефицит ощущается для данных по короткоживущим радикалам. В-третьих, проблема образования токсичных продуктов и сажи при сжигании углеводородных топлив сохраняет высокую экологическую значимость. Поиск путей подавления этих выбросов требует детального знания механизмов действия оксигенатных добавок, что невозможно без систематических исследований структуры пламен смесевых топлив. Таким образом, тема диссертации полностью соответствует приоритетным направлениям развития энергетике и химической физики, а полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение.

Диссертация изложена на 326 страницах, состоит из введения, семи глав, заключения, списка публикаций автора, приложения и списка цитируемой литературы из 562 наименований. Структура работы логична и отражает последовательное решение поставленных задач – от исследования простых систем (водород, синтез-газ) к сложным многокомпонентным смесям и оксигенатам.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи, представлены научная новизна и практическая значимость работы, а также обозначены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обстоятельный аналитический обзор литературы, в котором систематизированы современные представления о химии горения, методологии построения химико-кинетических механизмов и экспериментальных методах их валидации. Особое внимание уделено молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПС) как ключевому инструменту исследования структуры пламени. Автором выделены нерешенные вопросы, что позволило четко определить направления собственных исследований.

Вторая глава диссертации носит методический характер. В ней представлен полный перечень исследованных топлив (от водорода до сложных эфиров и их смесей), описаны конструкции плоскопламенных горелок для разных диапазонов давлений (20 Торр – 5 атм) и системы подачи жидких компонентов. Детально изложены принципы работы двух масс-спектрометрических установок – с электронной ионизацией и с фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом. Описаны процедуры калибровки, методы определения мольных долей (прямая калибровка, материальный баланс, метод отношений сечений ионизации) и оценки погрешностей. Изложены методики измерения температуры (микротермопарная и метод «пневматического» зонда) и подходы к численному моделированию с использованием различных программных пакетов. Ключевым результатом главы является обоснование применимости МПС при давлениях до 5 атм на основе двумерного моделирования зондовых возмущений, подтвердившего корректность традиционной методики учета влияния пробоотборника.

Третья глава посвящена исследованию структуры пламен водорода и смесей H_2/CO при давлениях 1–5 атм. Описаны впервые полученные пространственные профили мольной доли всех ключевых компонентов пламенах, включая радикалы H , O , OH , HO_2 и H_2O_2 . Проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами по нескольким современным кинетическим механизмам. Выполнен анализ путей реакций, позволивший установить стадии, ответственные за снижение мольных долей H , O и OH и возрастание концентраций HO_2 и H_2O_2 с увеличением давления. Показана определяющая роль зависимости от давления константы скорости реакции $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$ в объяснении наблюдаемых эффектов влияния давления на мольные доли радикалов.

Четвертая глава содержит результаты исследования структуры пламен метана, этилена, пропилена и водородосодержащей смеси. На основе новых экспериментальных данных разработаны усовершенствованные механизмы горения этилена и пропилена. Показано, что уточнение констант скоростей ключевых реакций (в частности, C_2H_4+O , $C_2H_3+HO_2$) позволяет существенно улучшить согласие с экспериментом. Особый интерес представляет анализ влияния давления на образование ацетилена и этилена, где выявлены расхождения между предсказаниями существующих моделей и экспериментом.

Пятая глава посвящена исследованию горения оксигенатов – диметилового эфира (ДМЭ), пропиленоксида (ПО) и диацетила. Для ДМЭ разработан сокращенный механизм (41 компонент, 110 реакций), не уступающий по точности детальным. При исследовании горения ПО выявлены систематические расхождения существующих моделей с экспериментом для кетена и ацетальдегида, что указывает на необходимость уточнения первичных каналов распада. Для диацетила с использованием методов машинного обучения проведена оптимизация механизма, позволившая существенно улучшить описание профилей мольной доли кетена в пламенах.

Шестая глава диссертации содержит результаты исследования сложных метиловых и этиловых эфиров. Представлен сравнительный анализ пламен структурных изомеров – этилбутаноата и метилпентаноата, который позволил продемонстрировать существенные различия в реакционных путях этиловых и метиловых эфиров. Исследования пламен этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата позволили установить взаимосвязь между длиной алкильной цепи, вкладом реакции мономолекулярного распада и образованием соответствующих карбоновых кислот. Разработаны и верифицированы усовершенствованные механизмы горения этилпентаноата и метилметакрилата (ММА). Отметим, что ММА является мономером, образующим широко используемый полиметилметакрилат (ПММА), поэтому изучение горения ММА представляет значительный интерес, в том числе с точки зрения пожароопасности.

Наконец, **седьмая глава** посвящена исследованию влияния оксигенатных добавок с различными функциональными группами – гидроксильной (этанол), эфирной (пропиленоксид) и сложноэфирной (метилпентаноат) – на образование предшественников сажи в богатых углеводородных пламенах. Экспериментально подтвержден механизм подавления сажеобразования, заключающийся в перераспределении углеродного потока в сторону образования кислородсодержащих интермедиатов. Важным методологическим выводом является то, что механизмы

окисления отдельных компонентов могут быть объединены без учета перекрестных реакций.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

В целом диссертационная работа производит впечатление обстоятельного труда, суммирующего достижения автора, ее неоспоримым достоинством является сочетание экспериментальных и теоретических результатов, которые автор получил непосредственно в своих исследованиях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методов, тщательным анализом погрешностей измерений, сопоставлением экспериментальных данных с расчетами по кинетическим механизмам, разработанным независимо другими группами (AramcoMech, USC Mech, GRI-Mech, CRECK и др.), верификацией разработанных моделей на экспериментальных данных (в том числе по скорости распространения пламени), проведенным двумерным моделированием зондовых возмущений, подтвердившим корректность традиционной методики учета влияния пробоотборника при давлениях до 5 атм.

Основные результаты диссертации опубликованы в 24 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, имеющих высшие уровни в «Белом списке» и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, включая такие высокорейтинговые издания как Combustion and Flame, Proceedings of the Combustion Institute, Fuel, Energy & Fuels. Результаты неоднократно докладывались на престижных международных конференциях (33rd, 34th, 36th, 37th, 38th International Symposium on Combustion, European Combustion Meeting и др.). Получены два свидетельства о государственной регистрации баз данных (кинетические механизмы горения синтез-газа и метилпентаноата).

Теоретическая значимость работы стоит в том, что автором достигнут более глубокий уровень понимания механизмов и кинетики химических реакций, протекающих при горении углеводородов и оксигенатов. Полученные экспериментальные данные о структуре пламен при повышенных давлениях создают фундаментальную базу для верификации и совершенствования детальных химико-кинетических механизмов. Эти данные будут несомненно востребованы как в кинетических расчетах, так и в гидродинамическом моделировании пламен. Установленные закономерности образования ключевых интермедиатов и предшественников сажи расширяют представления о процессах окисления сложных топливных систем.

Практическая значимость диссертации определяется возможностью применения полученных результатов при разработке экологически безопасных и энергоэффективных технологий сжигания. Разработанные химико-кинетические механизмы могут быть интегрированы в системы компьютерного проектирования камер сгорания, что приблизит создание новых двигателей с улучшенными экологическими характеристиками. Полученные данные о механизмах действия оксигенатных добавок дают возможность оптимизировать состав альтернативных топлив для снижения вредных выбросов.

При общей высокой оценке диссертационной работы необходимо высказать следующие **замечания**:

1. Общий подход, принятый автором, состоит в представлении полученных им экспериментальных данных и сравнении структуры пламени с результатами численных расчетов. Было бы интересно, однако, продемонстрировать прямое сопоставление экспериментальных данных с экспериментами других авторов (при наличии, конечно, данных для сравнимых параметров эксперимента). Такое сравнение более детально показало бы возможности, точность и ограничения используемой экспериментальной методики.
2. При исследовании пламен пропиленоксида (раздел 5.2) автором выявлены существенные расхождения между экспериментом и существующими моделями для кетена и ацетальдегида. Однако из текста диссертации не вполне ясно, были ли предприняты попытки скорректировать механизм для этой системы (аналогично тому, как это сделано, например, для диацетила).
3. В главе 6 при анализе путей окисления этиловых эфиров автор убедительно показывает роль мономолекулярного распада с образованием карбоновых кислот. Однако количественная оценка вклада этого канала приводится для разных эфиров, но не всегда сопровождается анализом чувствительности к точности используемых констант скорости, заимствованных из литературных источников по структурной аналогии. Такой анализ был бы весьма полезен, например, для этилпентаноата.
4. В разделе 7.3.4, посвященном уточнению кинетики ацетилена, произведена модификация механизма C3Mech, позволившая улучшить согласие с экспериментом. Однако из текста не вполне ясно, были ли эти модификации проверены на других экспериментальных данных (например, на скоростях распространения пламени или на данных других авторов), чтобы исключить возможность переоптимизации под конкретный набор данных.

Высказанные замечания не затрагивают основные защищаемые положения и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

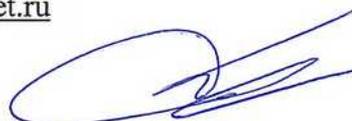
Диссертация Князькова Дениса Анатольевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена крупная научная проблема – установлены детальные механизмы и кинетические закономерности горения широкого круга углеводородов и оксигенатов в ламинарном пламени при повышенных давлениях. 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:

Якуш Сергей Евгеньевич
Доктор физико-математических наук
Специальность 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы
Член-корреспондент РАН
Директор, главный научный сотрудник лаборатории термогазодинамики и горения

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук (ИПМех РАН)
119526, Москва, пр-т Вернадского, д. 101, корп. 1
Телефон: +7(495) 434-34-83
Адрес электронной почты: yakush@ipmnet.ru
19 марта 2026 г.

 С.Е. Якуш

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

Подпись д.ф.-м.н., члена-корреспондента РАН С.Е. Якуша заверяю

Ученый секретарь ИПМех РАН
к.ф.м.н.
19 марта 2026 г.





М.А. Котов