

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Объединенный институт высоких температур

Российской академии наук (ОИВТ РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор, академик РАН

 О.Ф. Петров

« 20 » марта 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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 фундаментальной проблеме современной химической физики – установлению детальных механизмов и кинетических закономерностей газофазного горения широкого класса топливных систем.

Актуальность темы исследования

Актуальность темы диссертации определяется не только острой научной потребностью в расширении знаний о химии горения, но и прямым выходом на решение прикладных задач, связанных с энергетической устойчивостью и экологической безопасностью. В настоящее время около 85% мировой энергии производится за счет сжигания ископаемых топлив. Продукты сгорания углеводородных топлив в транспортном и энергетическом секторах вносят определяющий вклад в глобальные выбросы парниковых газов, сажи, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и оксидов азота. Разработка высокоэффективных и низкоэмиссионных двигателей, а также обоснованный переход к альтернативным топливам (включая кислородсодержащие соединения) невозможны без глубокого понимания химии процессов на уровне элементарных реакций.

Особую актуальность работе придает системный подход соискателя к решению проблемы. В отличие от большинства исследований, которые либо фокусируются на узком классе топлив, либо ограничиваются измерениями интегральных характеристик (скорость пламени, задержки воспламенения), диссертация Князькова Д.А. представляет

собой комплексное исследование, охватывающее широкий спектр объектов – от водорода и синтез-газа до сложных метиловых и этиловых эфиров, являющихся моделями биотоплив, при этом исследуются детальные параметры процесса горения, включающие измерения концентраций целого ряда активных радикалов, определяющих кинетику происходящих реакций

Разработка и верификация детальных химико-кинетических механизмов, способных предсказывать поведение многокомпонентных систем в широком диапазоне давлений (1–5 атм), до настоящего времени сдерживалась отсутствием надежных экспериментальных данных, особенно по структуре ламинарных пламен при повышенных давлениях. Важным является то, что экспериментальные данные для многих топлив в работе получены в широком диапазоне давлений (1–5 атм), что приближает лабораторные условия к реальным условиям работы камер сгорания. Таким образом, работа Князькова Д.А. закладывает прочный экспериментальный фундамент для создания и валидации химико-кинетических моделей нового поколения, способных предсказывать поведение сложных топливных композиций.

Научная новизна исследования

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений и характеризуется как широтой охвата объектов, так и глубиной их изучения. Во-первых, впервые методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МППМС) детально исследована структура ламинарных пламен водорода, синтез-газа, ряда низших углеводородов (метан, этилен, пропилен) и их смесей при давлениях до 5 атм. Получены профили концентраций не только стабильных компонентов, но и ключевых радикалов (H, O, OH, CH₃, HO₂, HCO), что позволило экспериментально охарактеризовать влияние давления на кинетику реакций. Во-вторых, на основе полученных экспериментальных данных разработаны и верифицированы усовершенствованные детальные химико-кинетические механизмы горения этилена и пропилена. Показано, что корректировка констант скоростей ключевых реакций, в частности C₂H₄ + O, критически важна для адекватного описания структуры пламени и скорости его распространения при повышенных давлениях. В-третьих, впервые методом МППМС получены данные по структуре пламен широкого круга кислородсодержащих соединений: диметилового эфира, пропиленоксида, диацетила, а также ряда метиловых и этиловых сложных эфиров (метилпентаноат, этилацетат, этилпентаноат, метилметакрилат). На основе этих данных разработаны и оптимизированы новые детальные и редуцированные кинетические модели, описывающие особенности высокотемпературного окисления соединений с эфирной и сложноэфирной группами. Кроме того, впервые систематически изучено влияние добавок оксигенатов (этанол, метилпентаноат, пропиленоксид) на структуру богатых углеводородных пламен (этилен, n-гептан/толуол). Установлены механизмы, по которым кислородсодержащие добавки перераспределяют углеродный поток в сторону образования кислородсодержащих интермедиатов, что приводит к снижению концентраций предшественников полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажи.

Научная и практическая значимость

Полученные экспериментальные данные о структуре пламен представляют собой уникальную базу для валидации и развития детальных химико-кинетических механизмов. Количественные профили радикалов Н, О, ОН, НО₂, СН₃, полученные в широком диапазоне условий, позволяют проверять не только общую предсказательную способность моделей, но и корректность описания отдельных элементарных стадий. Разработанные усовершенствованные механизмы для этилена, пропилена, этилшентаноата, метилметакрилата и диацетила расширяют фундаментальные знания о влиянии молекулярной структуры (наличие двойной связи, сложноэфирной группы, эпоксидного цикла) на пути высокотемпературного окисления. Важным выводом работы является невысокая значимость перекрестных реакций, что открывает дополнительные возможности как в экспериментальных исследованиях, так и при разработке и совершенствовании моделей горения, сосредоточиться на анализе кинетики превращения каждого компонента в отдельности.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов и разработанных моделей в прикладных задачах. Сокращенные и детальные механизмы могут быть интегрированы в масштабные модели вычислительной гидродинамики для проектирования камер сгорания газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания. Установленные закономерности влияния оксигенатов на образование сажевых предшественников позволяют обоснованно подходить к выбору и проектированию экологически чистых топливных композиций.

Структура и содержание диссертации

Диссертация хорошо оформлена, изложена на 326 страницах и 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 оксигенатам и сложным многокомпонентным смесям.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи, представлены научная новизна и практическая значимость работы. Четко 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 как ключевому инструменту исследования структуры пламени. Автором выделены нерешенные вопросы, что позволило четко определить направления собственных исследований.

Вторая глава носит методический характер. В ней представлен полный перечень исследованных топлив, описаны конструкции горелок, детально изложены принципы

работы двух масс-спектрометрических установок, которые использовались в работе. Ключевым результатом главы является обоснование применимости МПМС 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 в 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.

Четвертая глава содержит результаты исследования пламен метана, этилена, пропилена и их смесей. На основе новых экспериментальных данных, полученных при давлениях до 5 атм, разработаны усовершенствованные механизмы горения этилена и пропилена. Показано, что уточнение констант скоростей ключевых реакций, в частности $C_2H_4 + O$, позволяет существенно улучшить согласие с экспериментом.

Пятая глава посвящена исследованию оксигенатов: диметилового эфира, пропиленоксида и диацетила. Для ДМЭ разработан сокращенный механизм (41 компонент, 110 реакций), не уступающий по точности детальным. При исследовании ПО выявлены систематические расхождения существующих моделей с экспериментом для кетена и ацетальдегида, что указывает на необходимость уточнения первичных каналов распада. Для диацетила проведена оптимизация механизма, позволившая существенно улучшить описание профилей кетена и сузить интервалы неопределенности кинетических параметров.

Шестая глава содержит результаты исследования сложных метиловых и этиловых эфиров. Установлена взаимосвязь между длиной алкильной цепи, вкладом мономолекулярного распада и образованием соответствующих карбоновых кислот. Разработаны и верифицированы усовершенствованные механизмы для этилпентаноата и метилметакрилата.

Седьмая глава посвящена исследованию влияния оксигенатных добавок с различными функциональными группами на образование предшественников сажи в богатых углеводородных пламенах. Показано, что замещение части углеводородов оксигенатами приводит к перераспределению углеродного потока в сторону образования кислородсодержащих интермедиатов и снижению концентраций ПАУ. Важным выводом является то, что механизмы окисления отдельных компонентов могут быть объединены без учета перекрестных реакций, а ключевую связующую роль играют радикалы H , O , OH , HO_2 и CH_3 . В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

Достоверность и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методов, тщательным анализом погрешностей, сопоставлением экспериментальных данных с расчетами по независимым кинетическим механизмам. Основным инструментом исследования является молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МПМС) с мягкой ионизацией. Этот метод является «золотым стандартом» для детектирования короткоживущих интермедиатов в пламени, поскольку обеспечивает минимальные искажениями состава пробы за счет быстрого расширения газа в вакуум и «замораживания» химических реакций. Использование одномерных ламинарных пламен, стабилизированных на плоских горелках, позволило свести к минимуму влияние неконтролируемых газодинамических эффектов и обеспечить хорошую воспроизводимость экспериментальных условий. Основные результаты диссертации опубликованы в 24 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (Combustion and Flame, Proceedings of the Combustion Institute, Fuel, Energy & Fuels и др.), а также в главе коллективной монографии. Результаты неоднократно докладывались на престижных международных конференциях, включая Международные симпозиумы по горению. Столь широкое обсуждение работы в научном сообществе подтверждает обоснованность и достоверность полученных результатов.

Замечания по диссертационной работе

1. В главе 2 указано, что для радикалов (H, OH, CH₃, C₂H₃ и др.) погрешность определения мольных долей достигает $\pm 50\%$ из-за использования метода отношения сечений ионизации. Однако не ясно, как именно эта погрешность влияет на последующие выводы, особенно в Главах 4, 5 и 7, где сравниваются экспериментальные и расчетные профили радикалов. Для ряда ключевых радикалов (например, CH₃ в пламенах метана и пропилена) расчетные и экспериментальные значения отличаются в пределах этой погрешности, однако автор делает выводы о «хорошем согласии» или о «необходимости уточнения констант». Более строгий подход с использованием доверительных интервалов позволил бы более объективно оценить, какие расхождения действительно требуют модификации модели, а какие лежат в пределах экспериментальной погрешности.
2. В Главе 7, при изучении смесей n-гептан/толуол с добавками оксигенатов, автор делает вывод о незначительности перекрёстных реакций между первичными продуктами деструкции компонентов и приводит в таблице 20 список предполагаемых кросс-реакций. Следовало бы привести сравнение коэффициентов чувствительности или скоростей образования/расходования соответствующих соединений, чтобы продемонстрировать, что эти реакции, несмотря на их введение в механизм, не оказывают существенного влияния на конечный результат.
3. В работе при разработке кинетических механизмов основное внимание уделено константам скоростей реакций, однако термодинамические свойства компонентов и

транспортные характеристики (коэффициенты переноса) во многом заимствованы из исходных механизмов без критического анализа. Для ряда кислородсодержащих соединений, особенно для сложных эфиров и пропиленоксида, неопределенности термодинамических данных могут быть сопоставимы с неопределенностями кинетических параметров. Было бы полезно оценить, как вариации этих свойств в пределах известных погрешностей влияют на расчетные профили концентраций.

4. На основании измерений концентрационных профилей целого ряда активных радикалов в исследованных пламенах в работе разработаны и верифицированы усовершенствованные химико-кинетические механизмы горения различных топлив. В настоящее время имеются весьма информативные данные о поведении профилей различных радикалов в процессах воспламенения за ударными волнами, измеренные лазерно-абсорбционными методами с использованием квантово-каскадных лазеров (в частности, полученные в группе проф. Р. Хэнсона из Стэнфорда). Поэтому было бы крайне интересно, насколько хорошо разработанные модели описывают результаты этих измерений.
5. В работе обсуждаются хорошо известные в литературе проблемы в описании кинетики горения ацетилена и предлагается модификация констант скоростей ключевых реакций, несколько снижающая расхождение экспериментальных данных с моделированием. Следует отметить, что среди возможных причин таких расхождений в литературе упоминается наличие небольшой, трудно устранимой примеси ацетона в используемом ацетилене и даже существуют попытки учесть влияние этой примеси на наблюдаемые параметры горения ацетилена. Автору стоило бы проанализировать возможность проявления этих эффектов в условиях проведенных экспериментов.

Указанные замечания не затрагивают основных научных результатов и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Князькова Дениса Анатольевича «Кинетика и механизмы газофазного горения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в ламинарном пламени» является завершенной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в изучаемую проблему. Работа представляет собой целостное, логически завершенное исследование, охватывающее широкий спектр объектов – от простейших топлив (H_2 , H_2/CO) до сложных соединений, представляющих практический интерес (биотоплива, их суррогаты). Новые экспериментальные данные, полученные автором, и разработанные на их основе усовершенствованные химико-кинетические механизмы вносят фундаментальный вклад в понимание процессов, протекающих при горении, и создают основу для разработки экологически чистых и энергоэффективных технологий. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

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.

Настоящий отзыв рассмотрен и одобрен после доклада соискателя и обсуждения диссертационной работы и автореферата на семинаре ОИВТ РАН под руководством академика О.Ф. Петрова. На заседании присутствовало 39 чел. Результаты голосования: «за» - 39 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 3 от 25 февраля 2026 года.

Отзыв подготовил:

Заведующий лабораторией неравновесных процессов (№ 19) ОИВТ РАН,
доктор физико-математических наук
(специальность 01.04.08 - физика плазмы), профессор

Телефон: +7 (495) 483-23-14

Email: eremin@ihed.ras.ru

Ерёмин Александр Викторович

20 марта 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Адрес: РФ, 125412, Москва, улица Ижорская, д. 13, стр. 2.

Телефон: +7(495)4842300, E-mail: ofpetrov@ihed.ras.ru.

Сайт: <https://www.jiht.ru>

Подпись Еремина А.В. заверяю

Ученый секретарь ОИВТ РАН,

д.ф.-м.н.

Киверин Алексей Дмитриевич

20 марта 2026 г.

