

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ЕГО СМЕСИ С МЕТАНОМ

С. В. Шурупов, П. А. Теснер

ВНИИ природных газов и газовых технологий, 142717 Московская обл., п/о Развилка

В условиях, близких к изотермическим, исследовано образование сажи при пиролизе четыреххлористого углерода в интервале температур $1423 \div 1623$ К, а также его смесей с метаном при 1573 К. Измерены периоды индукции образования сажи из CCl_4 . Получены уравнения для расчета индукционного периода сажеобразования, концентрации частиц сажи и ее удельной поверхности в зависимости от температуры и концентрации CCl_4 . При изотермическом пиролизе смеси $\text{CCl}_4 - \text{CH}_4$ наблюдалось ингибирование образования частиц сажи. Обнаружено, что зародыши частиц образуются только из CCl_4 , а молекулы CH_4 расходуются исключительно на гетерогенный рост образовавшихся частиц.

ВВЕДЕНИЕ

С использованием разработанной во ВНИИГАЗе методики исследования сажеобразования при пиролизе углеводородов в условиях, близких к изотермическим, было показано, что концентрация частиц в образующемся сажевом аэрозоле зависит линейно от концентрации углеводорода и экспоненциально от температуры [1–3]. Это позволило получить для различных углеводородов соотношения для расчета концентрации частиц сажи и ее удельной поверхности, а также количественно оценить тенденцию различных углеводородов к сажеобразованию [1–3].

При изотермическом пиролизе смесей углеводородов обнаружено ингибирование образования зародышей частиц сажи из одних углеводородов другими компонентами смеси [2, 4, 5]. При этом зародыши частиц образуются из углеводородов, обладающих меньшим индукционным периодом сажеобразования, в то время как другие компоненты смеси расходуются, главным образом, на гетерогенный рост частиц.

В настоящей работе исследуется образование сажи при изотермическом пиролизе четыреххлористого углерода и смеси метан — четыреххлористый углерод. Интерес к хлорпроизводным компонентам не случаен, так как известна их способность образовывать радикалы, инициирующие процесс разложения молекул. Так, в [6] показано, что при пиролизе смеси $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ дисперсный углерод начинает образовываться уже при температуре $T = 873$ К, т.е. более низкой, чем температура, при ко-

торой образуется сажа при пиролизе отдельно CH_4 и CCl_4 . Это явление авторы объяснили эффектом диспропорционирования молекул CH_4 и CCl_4 , происходящего с участием радикалов CH_3^{\bullet} и CCl_3^{\bullet} . Закономерности образования сажи при пиролизе смесей $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ при $T = 973 \div 1273$ К подробно изучены в работе [7], а при $T = 1473 \div 1673$ К — в [8]. Сажеобразование при пиролизе смесей $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{He}$ в проточном реакторе при $T = 1673$ К исследовали в [9]. К сожалению, вследствие неизотермичности условий в проточном реакторе надежные количественные данные, характеризующие процесс сажеобразования при пиролизе смесей $\text{CCl}_4 - \text{CH}_4 - \text{He}$ и $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{He}$, в данных работах не получены.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пиролиз CCl_4 в смеси с He и CH_4 в условиях, близких к изотермическим, осуществляли в струйном реакторе (кварцевая трубка диаметром 20 мм), нагреваемом в электропечи (рис. 1). Жидкий CCl_4 через капиллярную трубку с внутренним диаметром 0,5 мм подавался в реактор из емкости за счет давления гелия, которое поддерживали на $5 \div 10$ кПа выше, чем давление в камере. При $T = 423 \div 473$ К CCl_4 испарялся и смешивался с потоком He (или He и CH_4), также подаваемым в камеру. Образующаяся смесь газов через двухканальную трубку из Al_2O_3 с внутренним диаметром каналов 1 мм с линейной скоростью ≈ 100 м/с поступала в зону постоянной температуры реактора, где происходил пиролиз углеводородов. Длина этой зоны (60 ± 5) мм.

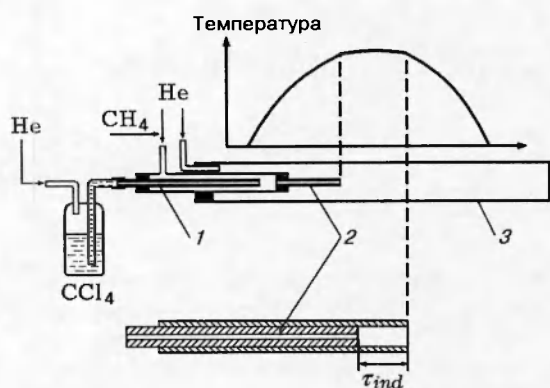


Рис. 1. Схема установки для проведения пиролиза углеводородов в изотермических условиях и метод определения индукционного периода сажеобразования (τ_{ind}):

1 — одноканальная алундовая трубка, 2 — двухканальная алундовая трубка, 3 — кварцевый реактор

Предварительно проведенные эксперименты по пиролизу смеси CCl_4 — He (концентрация CCl_4 — 16 %) при $T = 1573$ К и времени нагрева смеси газов до температуры в реакторе, равном 0,7 мс, показали, что степень разложения CCl_4 не превышает 3 %. Это согласуется с данными [10], где изучали кинетику разложения CCl_4 при относительно невысокой температуре.

Измерением температуры газового потока на выходе из двухканального капилляра с помощью Pt-Pt/Rh-термопары диаметром 0,2 мм установлено, что отличие температуры потока от температуры реакционного пространства не превышает 10 К.

При пиролизе углеводородов в струйном реакторе наблюдалось одновременное образование различных форм углерода, а именно дисперсного углерода (сажи) в газовой фазе и пироуглерода на стенках реакционной трубки. Основная часть сажи, образующейся в реакционном объеме, выносилась из реактора потоком газа и улавливалась мешочным фильтром. Оставшаяся часть оседала на стенках реактора при $T < 773$ К и не отличалась по удельной поверхности от сажи, улавливаемой фильтром. Поэтому ее извлекали и исследовали вместе с сажой из фильтра. В горячей зоне реактора сажа не оседала, как это было при пиролизе других углеводородов, в частности ацетилена и метана [1, 2].

Суммарный расход газообразной смеси во всех проведенных экспериментах поддерживали постоянным — (2000 ± 100) см³/мин, из них

400 см³/мин — это поток гелия, подаваемый с целью отдува сажегазового потока.

Выход сажи, под которым понимали долю углерода углеводорода, превращенного в дисперсный углерод, определяли гравиметрически с точностью ± 5 %. Выход пироуглерода, осевшего на стенках реактора, определяли сжиганием его в воздухе с последующим улавливанием образующегося CO_2 щелочью. Отметим, что выход пироуглерода во всем температурном интервале составлял (15 ± 3) % массы углерода углеводорода. Концентрацию Cl_2 и HCl в газообразных продуктах реакции измеряли поглощением газов раствором йодистого калия с последующим титрованием пробы гипосульфитом и щелочью.

Индукционный период сажеобразования определяли по моменту появления облака сажи в объеме реактора и появлению ее следов на стенках реакционной трубки. Для этих измерений двухканальную алундовую трубку помещали в кварцевую трубку с внутренним диаметром 8 мм. Обе трубки устанавливали так, что их торцы достигали конца зоны постоянной температуры (см. рис. 1). Для изменения времени пребывания газа в этой зоне (τ) алундовую трубку перемещали навстречу потоку газа внутри кварцевой трубки. Точность такого определения времени невысока, так как оценивался интервал между моментом, когда сажи не было и когда она появлялась. Тем не менее данная методика позволяла варьировать величину τ от 1 мс и выше с шагом 0,5 мс.

Удельную поверхность сажи измеряли методом тепловой десорбции азота с точностью ± 5 %. Морфологию частиц сажи (размер и форму) исследовали методом электронной микроскопии с использованием просвечивающего электронного микроскопа УЭМБ-100 с разрешающей способностью 15 Å. Образцы сажи для анализа изготавливали по общеизвестным методикам препарирования порошкообразных объектов [11]. Подготовка образцов заключалась в обработке сажи, суспензированной в этиловом спирте, колебаниями ультразвуковой частоты 16 ÷ 20 кГц с целью разрушения вторичных агрегатов. Одну каплю суспензии наносили на специально приготовленную пленку коллодия (формвар), расположенную на сетке, которую затем помещали в объектодержатель микроскопа. Основная задача препарирования образцов сажи заключалась в получении таких объектов, которые позволяли бы наблю-

дать в поле зрения микроскопа возможно большее число частиц, размеры которых можно измерить.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБРАБОТКА

Были проведены следующие серии экспериментов.

1. Пиролиз смесей CCl_4 -He при $T = 1573$ К и различных концентрациях CCl_4 в смеси.

2. Пиролиз смесей CCl_4 -He при постоянной концентрации $C_{\text{CCl}_4} = (16 \pm 0,2) \%$ в интервале температур $T = 1423 \div 1623$ К.

3. Измерение индукционных периодов образования сажи из CCl_4 в смеси с гелием при $C_{\text{CCl}_4} = 2 \div 25 \%$ и $T = 1573$ К, а также при $C_{\text{CCl}_4} = (16 \pm 0,2) \%$ и $T = 1423 \div 1623$ К.

4. Пиролиз смесей CCl_4 - CH_4 -He при $T = 1573$ К и $C_{\text{He}} = 20 \%$.

На рис. 2 результаты первой серии экспериментов представлены в виде зависимостей удельной поверхности образующейся сажи A (кривая 1) и ее массового выхода α (кривая 2) от концентрации CCl_4 в смеси CCl_4 -He. Выбор температуры пиролиза (1573 К) объясняется тем, что при этой температуре образующаяся сажа содержит $\leq 5 \%$ летучих компонентов. Поэтому структура сажи может быть

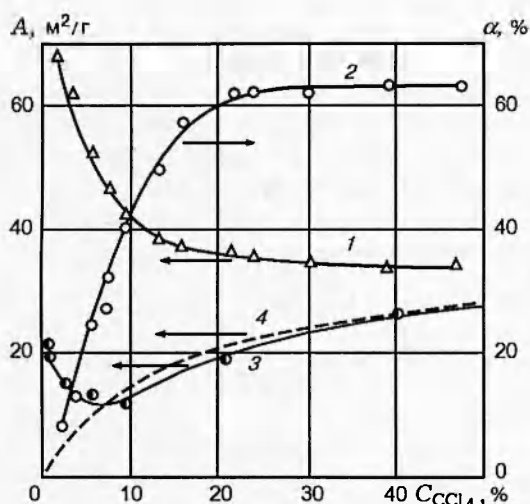


Рис. 2. Удельная поверхность (A) и массовый выход сажи (α) в зависимости от концентрации CCl_4 :

$T = 1573$ К; смеси: 1, 2 — CCl_4 -He, 3, 4 — CCl_4 - CH_4 -He; 1-3 — эксперимент, 4 — расчет удельной поверхности сажи по уравнению (9) данной работы

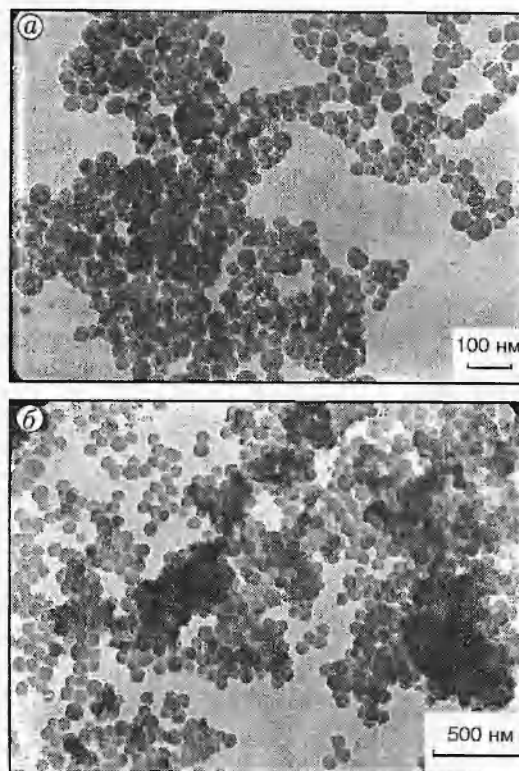


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок сажи, образующейся при пиролизе смеси CCl_4 -He: $T = 1573$ К; а — $C_{\text{CCl}_4} = 3,8 \%$, б — $C_{\text{CCl}_4} = 40 \%$

исследована без предварительной экстракционной обработки. Из рис. 2 видно, что с ростом концентрации CCl_4 в смеси с гелием удельная поверхность сажи снижается, что подтверждается также результатами электронной микроскопии (рис. 3), а массовый выход сажи увеличивается. Начиная с $C_{\text{CCl}_4} \sim 15 \%$ удельная поверхность сажи и ее массовый выход не зависят от концентрации CCl_4 . Отметим, что аналогичная закономерность наблюдалась при изотермическом пиролизе других углеводородов [1, 3].

На рис. 2 представлена также зависимость удельной поверхности сажи, образующейся при пиролизе смеси CCl_4 - CH_4 -He, от концентрации CCl_4 в смеси (кривая 3). В этом случае удельная поверхность сажи меньше, чем при пиролизе только CCl_4 в его смесях с гелием при тех же концентрациях углеводорода (кривая 1). Отметим, что при пиролизе смеси CCl_4 - CH_4 -He, содержащей $\approx 10 \%$ CCl_4 , образуется сажа с удельной поверхностью $12 \div 13 \text{ м}^2/\text{г}$, что значительно меньше, чем при пиролизе смесей CH_4 -He ($22,9 \text{ м}^2/\text{г}$) и CCl_4 -He

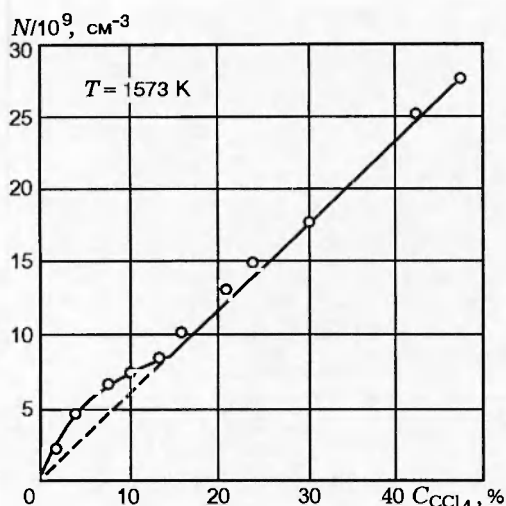


Рис. 4. Концентрация частиц сажи в зависимости от концентрации CCl_4

(кривая 1 на рис. 2) при тех же концентрациях углеводорода, или меньше величины, рассчитанной по закону аддитивности.

Экспериментальные результаты обрабатывали следующим образом. Для каждого эксперимента по найденным значениям выхода сажи и ее удельной поверхности определяли концентрацию частиц сажи ($N, \text{см}^{-3}$), рассматривая частицу как сферу. Электронно-микроскопические снимки сажи, образующейся из чистого CCl_4 (см. рис. 3), показывают, что она не имеет структурности, а частицы не срослись в цепочки и большая их часть имеет правильную сферическую форму.

Число частиц в 1 г сажи, извлеченной из фильтра и осевшей в холодной зоне реактора, рассчитывали по уравнению

$$N_0 = 1/G = 6/\pi d^3 \rho = 6A^3 \rho^3 / 6^3 \pi \rho = A^3 \rho^2 / 36\pi \quad [\text{г}^{-1}], \quad (1)$$

где d — диаметр частицы сажи, см; ρ — ее истинная плотность, $\rho = 2 \text{ г/см}^3$. Если A выражена в $\text{м}^2/\text{г}$, то

$$N_0 = 10^{12} A^3 \rho^2 / 36\pi. \quad (2)$$

Поток частиц сажи определяли по уравнению

$$Q = N_0 \alpha q \quad [\text{мин}^{-1}], \quad (3)$$

где q — расход вводимого углерода углеводорода, г/мин. Концентрацию частиц сажи рассчитывали в предположении, что столкновение между частицами не приводит к изменению удельной поверхности сажи:

$$N = QT_0 / PTD. \quad (4)$$

Технические параметры сажи, полученные при пиролизе четыреххлористого углерода (молярная концентрация $C_{\text{CCl}_4} = 0,160 \pm 0,002$)

T, K	$A, \text{м}^2/\text{г}$	$\alpha, \%$	$N, \text{см}^{-3}$	$A_r, \text{м}^2/\text{г}$
1423	17,0	11,0	$2,25 \cdot 10^8$	9,7
1473	22,5	29,5	$1,35 \cdot 10^9$	17,8
1523	27,5	46,0	$3,72 \cdot 10^9$	25,2
1573	34,0	63,0	$9,33 \cdot 10^9$	34,6
1623	40,0	75,0	$1,75 \cdot 10^{10}$	43,1

Здесь P — скорость газового потока, приведенная к нормальным условиям, $\text{см}^3/\text{мин}$; Q — поток частиц сажи, с^{-1} ; T — температура в зоне реактора, К; T_0 — стандартная температура, К; D — коэффициент, учитывающий увеличение объема смеси газов при пиролизе углеводородов.

Результаты расчета, представленные на рис. 4, показывают, что в смеси CCl_4 –He при $C_{\text{CCl}_4} > 15 \%$ концентрация образующихся частиц сажи линейно зависит от концентрации CCl_4 .

Результаты, полученные при пиролизе смесей CCl_4 –He при молярной концентрации CCl_4 в смеси $0,160 \pm 0,002$ и $T = 1423 \div 1623 \text{ K}$, представлены в таблице и на рис. 5 (в координатах уравнения Аррениуса). Следует отметить, что приведенные в таблице значения удельной поверхности сажи, образующейся в результате пиролиза CCl_4 при различных температурах, относятся к разным значениям выхода сажи α . Чтобы оценить влияние температуры на удельную поверхность сажи, значения последней были приведены к одинаковому значению α (60 %) при помощи соотношения

$$A_r = A(\alpha/60)^{1/3} \quad [\text{м}^2/\text{г}]. \quad (5)$$

Выход сажи $\approx 60 \%$ типичен для промышленных процессов получения печного технического углерода.

Учитывая, что концентрация частиц сажи линейно зависит от концентрации CCl_4 и экспоненциально от температуры, получили уравнение для расчета концентрации частиц сажи, образующихся при пиролизе CCl_4 при $C_{\text{CCl}_4} \geq 15 \%$ и $T = 1423 \div 1623 \text{ K}$:

$$N = (5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{23} C_{\text{CCl}_4} \exp(-47000/T), \quad (6)$$

и уравнение для расчета удельной поверхности

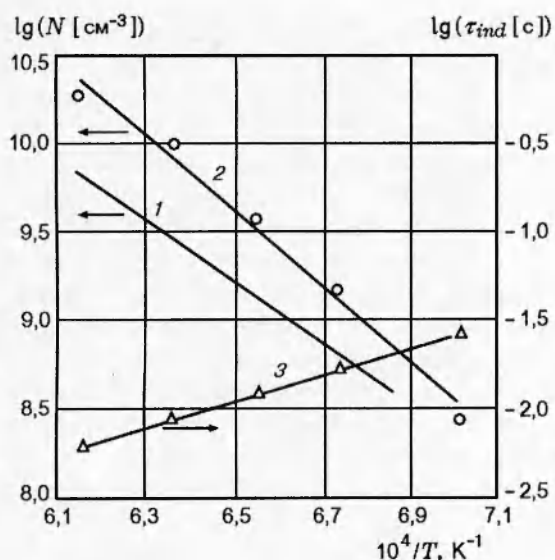


Рис. 5. Концентрация частиц сажи и индукционный период сажеобразования в координатах Аррениуса:

смеси: 1 — CH_4 — He [1, 2]; 2, 3 — CCl_4 — He

сажи при $\alpha = 60\%$:

$$A_r = (7,0 \pm 0,5) \cdot 10^5 \exp(-15700/T), \quad (7)$$

где C_{CCl_4} измеряется в мольных долях, а T — в К.

Результаты измерения индукционных периодов сажеобразования приведены в координатах Аррениуса на рис. 5, а в зависимости от концентрации CCl_4 в смеси его с гелием — на рис. 6. По полученным данным рассчитана «энергия активации» периода индукции ($E_a = 155$ кДж/моль) и выведено уравнение периода индукции образования сажи из CCl_4 в зависимости от концентрации CCl_4 и температуры:

$$\tau_{ind} = (4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} (C_{\text{CCl}_4})^{-0,9} \exp \frac{18700}{T}. \quad (8)$$

Обработка результатов, полученных при пиролизе смеси CCl_4 — CH_4 — He, заключалась в сравнении экспериментальных значений удельной поверхности сажи с рассчитанными по уравнению (5) работы [4]; при этом предполагалось, что зародыши частиц образуются только из одного компонента смеси, в частности CCl_4 , а молекулы другого компонента смеси (например, CH_4) расходуются исключительно на гетерогенный рост частиц сажи:

$$A_m = A_C \frac{1}{(1+k)^{1/3}}, \quad k = fyn, \quad (9)$$

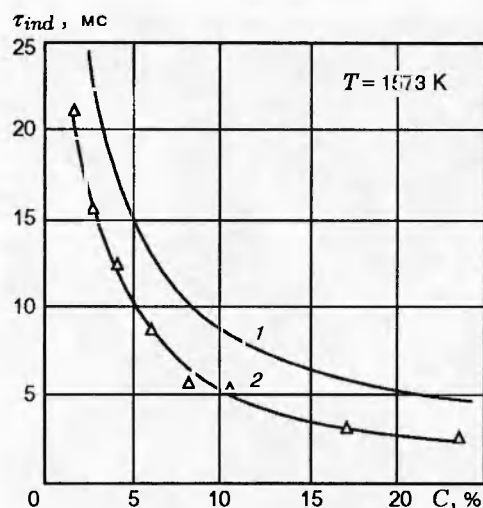


Рис. 6. Индукционный период сажеобразования: смеси: 1 — CH_4 — He [15]; 2 — CCl_4 — He

где A_m — удельная поверхность сажи, образующейся при пиролизе смеси CCl_4 — CH_4 — He; A_C — удельная поверхность сажи, образующейся при пиролизе смеси CCl_4 — He; k — увеличение массы частицы сажи, образовавшейся из CCl_4 , вследствие гетерогенного разложения на ней молекул CH_4 ; f — отношение масс углерода в молекулах CH_4 и CCl_4 , $f = 1$; y — отношение выходов (по массе) сажи, образующейся при пиролизе CH_4 — He [1] и CCl_4 — He; n — отношение концентраций CH_4 и CCl_4 в смеси CCl_4 — CH_4 — He.

Результаты расчета удельной поверхности сажи по уравнению (9), представленные на рис. 2 (кривая 4), удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями удельной поверхности сажи, полученной при пиролизе смеси CCl_4 — CH_4 — He с $C_{\text{CCl}_4} > 10\%$. Следовательно, при $C_{\text{CCl}_4} \geq 10\%$ именно CCl_4 образует зародыши частиц сажи, а CH_4 идет только на гетерогенный рост этих частиц.

Электронно-микроскопические снимки образцов сажи (рис. 7) позволили измерить диаметры частиц и рассчитать их среднеповерхностный диаметр и геометрическую удельную поверхность сажи [12]. Полученные результаты хорошо согласуются с измерениями удельной поверхности сажи методом тепловой десорбции азота. При $C_{\text{CCl}_4} \approx 10\%$ в смеси CCl_4 — CH_4 наблюдается минимум удельной поверхности сажи.

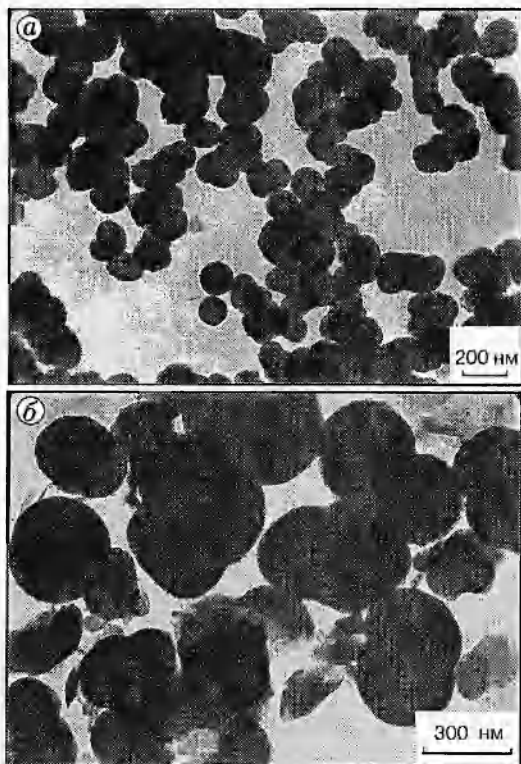


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки сажи, образующейся при пиролизе смеси $\text{CCl}_4 - \text{CH}_4 - \text{He}$:

$T = 1573 \text{ K}$; а — $C_{\text{CCl}_4} = 19,8 \%$, $C_{\text{CH}_4} = 60 \%$;
б — $C_{\text{CCl}_4} = 10,1 \%$, $C_{\text{CH}_4} = 70 \%$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При пиролизе смесей $\text{CCl}_4 - \text{He}$ с $C_{\text{CCl}_4} \leq 15 \%$ наблюдаемое отклонение от линейной зависимости $N(C_{\text{CCl}_4})$, по-видимому, объясняется влиянием быстрой коагуляции образовавшихся частиц сажи на стадии роста и определенной зависимостью скорости коагуляции от концентрации CCl_4 . Отметим, что рассчитываемая здесь концентрация частиц сажи включает частицы, которые уже покинули зону образования и имеют определенный физический смысл, так как именно эти частицы характеризуют дисперсные свойства сажи.

Экспоненту в уравнении (6) концентрации частиц сажи формально можно рассматривать как кажущуюся энергию активации процесса образования сажевого аэрозоля при пиролизе углеводорода. Для CCl_4 эта величина составляет 390 кДж/моль , что выше, чем у любого из углеводородов, исследованных при изотермическом пиролизе: метан — $328 [1]$, ацетилен —

$340 [1]$, бензол — $313 [1]$, нафталин — $168 [3]$, антрацен — $156 [3]$, пирен — $135 \text{ кДж/моль} [3]$. Обращают на себя внимание высокие значения кажущихся энергий активации для четыреххлористого углерода, метана, ацетилена и бензола, что указывает на радикальный механизм образования зародышей частиц сажи. Конечно, энергия активации, определяемая по уравнению Аррениуса, не является истинной энергией активации элементарной реакции. Это интегральная энергия активации отдельных стадий, из которых складывается процесс образования зародышей частиц сажи. Однако, эта величина не меняется в диапазоне $T = 1423 \div 1623 \text{ K}$ и безусловно является важной характеристикой процесса.

В работе [3] сравниваются тенденции различных углеводородов к сажеобразованию. Метод оценки основан на расчете и сравнении числа частиц в 1 г сажи, образующейся при пиролизе различных углеводородов при $T = 1623 \text{ K}$ и $\alpha = 60 \%$. Как показано в [3], из всех исследованных углеводородов нафталин обладает наибольшей тенденцией к сажеобразованию, а метан — наименьшей. Подставляя в уравнение (2) значения удельной поверхности сажи, образующейся при пиролизе CCl_4 и CH_4 (см. рис. 2), находим $N_0 = 3,0 \cdot 10^{15}$ и $4,2 \cdot 10^{14} \text{ г}^{-1}$ соответственно. Таким образом, значение N_0 для CCl_4 в семь раз выше, чем для CH_4 .

Наблюдаемый при пиролизе смесей $\text{CCl}_4 - \text{CH}_4 - \text{He}$ эффект ингибирования образования частиц сажи можно объяснить различием периодов индукции сажеобразования из CH_4 и CCl_4 . Если углеводороды в смеси имеют разные периоды индукции, то углеводород с меньшим значением τ_{ind} (в данном случае CCl_4) образует зародыши частиц сажи раньше, чем углеводород с большим периодом индукции, например CH_4 . Поэтому CH_4 не может образовывать свои частицы сажи, так как зародыши гибнут на поверхности растущих частиц, образовавшихся из CCl_4 [13]. Как видно из рис. 6, при уменьшении концентрации CCl_4 в смеси с гелием с 10 до 2,5 % период индукции образования сажи из CCl_4 возрастает соответственно с 5 до 20 мс. Это наблюдение подтверждает вывод, сделанный в работе [14]: период индукции сажеобразования возрастает с уменьшением концентрации углеводорода.

В [15] получено выражение периода индукции сажеобразования при пиролизе метана:

$$\tau_{ind} = 1,0 \cdot 10^{-9} (C_{\text{CH}_4})^{-0,9} \exp(21600/T). \quad (10)$$

Расчет по этому уравнению показывает, что $\tau_{ind} = 7,5$ мс при пиролизе смеси $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{He}$ при $C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10\%$ и $T = 1573$ К. При пиролизе смеси $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{He}$, содержащей равные концентрации углеводородов (10%), $\tau_{ind} \leq 1$ мс, что меньше, чем период индукции для отдельных компонентов смеси. Однако общая схема процесса ингибирования образования зародышей частиц сажи при пиролизе смесей углеводородов при этом не меняется [4].

ВЫВОДЫ

1. В условиях, близких к изотермическим, при $T = 1573$ К определена функциональная зависимость концентрации сажегазового аэрозоля, образующегося при пиролизе CCl_4 , от концентрации CCl_4 .

2. Получены зависимости периода индукции сажеобразования, концентрации частиц сажи и ее удельной поверхности от температуры и концентрации CCl_4 .

3. Показано, что в условиях пиролиза CCl_4 при $T = 1623$ К и $\alpha = 60\%$ количество частиц в 1 г сажи в семь раз выше, чем в случае пиролиза C_2H_4 .

4. При изотермическом пиролизе смеси $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_4$ наблюдалось ингибирование образования частиц сажи. Обнаружено, что зародыши частиц образуются только из CCl_4 , а молекулы C_2H_4 расходуются исключительно на гетерогенный рост образовавшихся частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tesner P. A. and Shurupov S. V. Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of hydrocarbons // *Combust. Sci. Technol.* 1995. V. 105. P. 147.
2. Tesner P. A. and Shurupov S. V. Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of methane and methane-acetylene and methane-benzene mixtures // *Twenty-Fifth Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 653.
3. Tesner P. A. and Shurupov S. V. Soot formation during pyrolysis of naphthalene, anthracene and pyrene // *Combust. Sci. Technol.* 1997. V. 126. P. 139.
4. Теснер П. А., Шурупов С. В. Образование сажи из смеси ацетилена и бензола // *Кинетика и катализ.* 1995. Т. 36, № 4. С. 485.
5. Tesner P. A. and Shurupov S. V. Soot formation during pyrolysis of benzene-xylene mixtures // *Combust. Sci. Technol.* 1995. V. 109. P. 401.
6. Некрашевич Ю. Б., Смирнов Е. П., Кольцов С. Н., Алесковский В. Б. Низкотемпературный синтез дисперсного углерода // *Журн. прикл. химии.* 1978. Т. 5, № 2. С. 461.
7. Смирнов Е. П., Некрашевич Ю. Б. Направленный синтез твердых веществ / Под ред. В. Б. Алесковского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. Вып. 1. С. 127.
8. Теснер П. А., Рафалькес И. С., Шурупов С. В. Образование сажи при термическом разложении смеси метан-четырёххлористый углерод // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29, № 3. С. 728.
9. Теснер П. А., Шурупов С. В. Образование сажи при термическом разложении смеси бензол-четырёххлористый углерод // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31, № 1. С. 202.
10. Шилов А. Е., Сабирова П. Д. Механизм первичного акта термического распада хлорпроизводных метана. I. Распад четыреххлористого углерода и хлористого метила // *Журн. физ. химии.* 1959. Т. 33. С. 1365.
11. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия физико-химических исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
12. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968.
13. Tesner P. A. Why does soot inception stop? // *Combust. Flame.* 1991. V. 86. P. 187.
14. Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M. B. and Matula R. A. Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene, and 1,3-butadiene // *Combust. Flame.* 1983. V. 54. P. 81.
15. Tesner P. A., Shurupov S. V. Kinetics of soot formation in pyrolysis of hydrocarbons and their mixtures // *Proc. of the Zel'dovich Memorial / S. M. Frolov (Ed.)*. Moscow: Semenov Inst. of Chemical Physics, 1994. V. 2. P. 80.

Поступила в редакцию 10/XII 1997 г.,
в окончательном варианте — 7/XII 1998 г.