

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. ФУРМАН и Д. С. ЦИКЛИС

**ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО  
СЖАТИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 IV 1953)

Исследованиями М. В. Полякова (1), А. А. Ковальского (2) и др., проведенными при давлениях, не превышающих атмосферного, было установлено, что ряд цепных процессов протекает по гетерогенно-гомогенному механизму.

В литературе широко распространено мнение, что при высоких давлениях влияние стенки на цепную реакцию незначительно. Проводя процесс в условиях адиабатического сжатия, когда температура газовой смеси резко отличается от температуры стенок установки, можно установить влияние «холодной» стенки на протекание цепной реакции.

Выбрав в качестве объекта исследования метано-кислородную смесь (для которой ранее одним из нас было установлено (3), что при давлениях 200—300 ат и температуре стенки 400° уже имеет место реакция окисления, протекающая при 500—600° мгновенно), мы исследовали ее на установке адиабатического сжатия конструкции Ю. Н. Рябинина (4, 5). При заполнении ствола установки ствол и все линии наполнения тщательно откачивались вакуум-насосом и заполнялись метано-кислородной смесью под давлением выше атмосферного. Такая процедура повторялась два раза перед каждым опытом, после чего мы считали, что установка была заполнена исследуемой метано-кислородной смесью (с содержанием 4% кислорода) без каких-либо примесей.

Затем производили выстрел, после чего содержимое ствола вытесняли поршнем в эвакуированный сосуд и производили анализ газовой смеси и поглощенных из нее дистиллированной водой продуктов.

Давление в установке измеряли крешерным прибором (4), а температуру сжатой газовой смеси рассчитывали, исходя из предположения, что в условиях эксперимента метано-кислородная смесь ведет себя как идеальный газ, температура которого связана с давлением по закону изэнтропы.

Зная отношение  $C_p/C_v$  для метана при условиях, соответствующих состоянию идеального газа (6), мы вычислили зависимость температуры сжатого газа от давления (рис. 1).

Проведенные опыты (табл. 1) показали, что в условиях адиабатического сжатия реакция начинается только при температурах выше 1200° К,

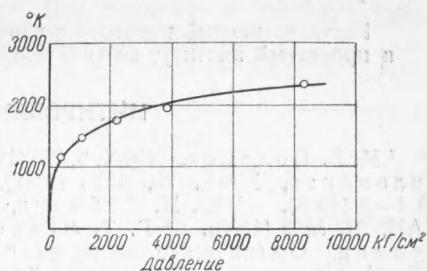


Рис. 1. Зависимость температуры метана от давления сжатия

что было установлено по образованию в газовой фазе окиси углерода, а также по наличию формальдегида, качественно определенного реактивом Шиффа (7).

Полученные экспериментальные данные дают основание предполагать, что в случае медленного окисления метана существенное значение имеет температура стенки реактора, так как в отсутствие нагретой стенки реакция начинается только при температуре выше 1200° К.

Кроме того, проведенные опыты показывают, что в этих условиях единственным образующимся окислом является окись углерода, так как данные по анализу смесей показывают полное отсутствие двуокиси углерода.

Из данных о константе равновесия реакции (8)  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  видно, что даже при атмосферном давлении и температурах опыта не может протекать реакция разложе-

ния двуокиси углерода. Это означает, что обнаруженная нами окись углерода не могла образоваться за счет распада двуокиси углерода.

Ни в одном из опытов не было обнаружено образование элементарного углерода.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности

Поступило  
26 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Поляков, ЖФХ, 5, 954 (1934). <sup>2</sup> А. А. Ковальский, М. Л. Бого-  
явленская, ЖФХ, 20, 1325 (1946). <sup>3</sup> М. С. Фурман, Журн. хим. пром.,  
№ 1—2 (1946). <sup>4</sup> Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952). <sup>5</sup> Д. С. Циклис,  
ДАН, 91, № 2 (1953). <sup>6</sup> Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944). <sup>7</sup> И. М. Ко-  
ренман, Органические вещества в воздухе промышленных предприятий, 1935.  
<sup>8</sup> Д. Н. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936.