

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,

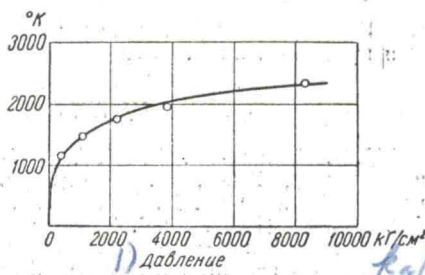


Рис. 1. Зависимость температуры метана от давления сжатия

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.

Таблица 1
Результаты опытов

1) Давление, кг/см ²	2) Т-ра, °К	СО ₂ , %	СО, %	3) Качеств. определение СН ₂ О
400	1170	0	0	4) Нет Слаб. окраш. Окрашива- ние
1100	1480	0	0,5	
2200	1730	0	1,0	
3800	1970	0	—	Интенс. окраш.
8300	2350	0	1,4	

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

- ¹ М. В. Поляков, ЖФХ, 5, 954 (1934). ² А. А. Ковальский, М. Л. Богоявленская, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ³ М. С. Фурман, Журн. хим. пром., № 1—2 (1946). ⁴ Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952). ⁵ Д. С. Циклис, ДАН, 91, № 2 (1953). ⁶ Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944). ⁷ И. М. Коренман, Органические вещества в воздухе промышленных предприятий, 1035. ⁸ Д. Н. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936.

Действ ГЛЮКОЗ АССИ

В последние
риал по механ
ных. Было вы
строится на пе
Имеется и неко

В настоящем
начинается с пр
рольных ядер,
вполне определ
исходным матер
низме являются
зять (3), что си
ния соединений
влекемой в ци
что этот механи

Для хлорофл
формирования
также весьма в
риментально он
тверждение тол
ориентировочно

Чрезвычайно
ставляет вопро
уксусной кисло
дающих затем
ному ядру.

Еще в 90-го
летия В. И. П
позднее и рядо
вателей (5-7) б
гоприятное влия
процесс зеленени
листьев. В на
также наблюда
действие глюкоз
хлорофилла при
в этилированной
природа такого
сих пор оставал
Можно было до
ра являются ис
лом для биосин
Однако вполне
же объяснить на
на физиологичес

Приводимые
ником углерода