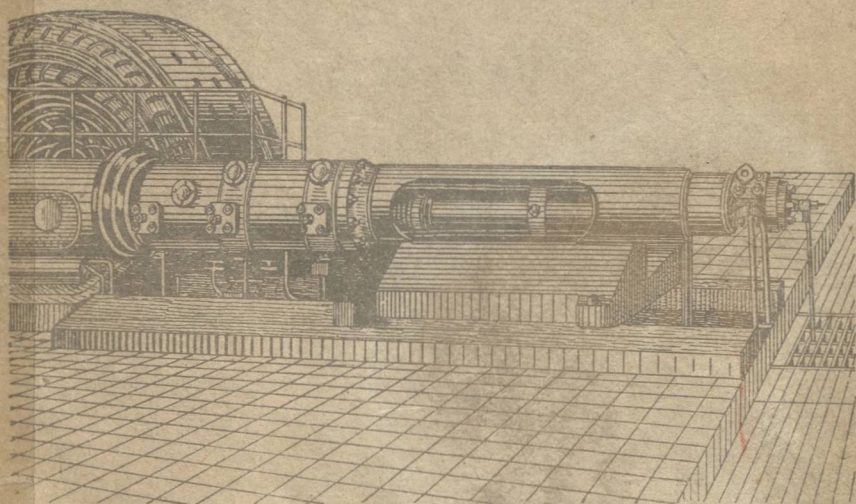


АКАДЕМИЯ НАУК — СТАХАНОВЦАМ

541
15-73

И. Ф. БОГДАНОВ

ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ В ХИМИИ

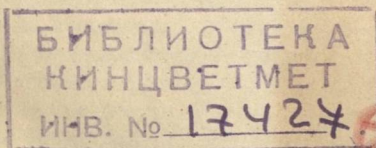


ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ
АКАДЕМИЯ НАУК—СТАХАНОВЦАМ
ПОД ОБЩЕЙ РЕД. ПРЕЗИДЕНТА АН СССР АКАД. В. Л. КОМАРОВА

И. Ф. БОГДАНОВ

ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ
В ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1938 ЛЕНИНГРАД

ОТ АВТОРА

Применение высоких давлений в химии — вот основная тема книги. Для разъяснения этого дано краткое описание главных вопросов, которыми занимается химия, указаны причины, заставившие химиков воспользоваться в своей работе высокими давлениями. Далее перечислены случаи, когда высокие давления являются полезными в химической практике. Весь этот материал изложен в первой вводной главе.

Вторая глава, описывающая практическое значение высоких давлений, посвящена важнейшему производству — искусственному получению аммиака из газов азота и водорода. Это производство важно в том отношении, что оно явилось первым опытом применения высоких давлений в химической промышленности. Далее оно дает возможность готовить искусственные азотные удобрения. Приготовление таких удобрений позволило во много раз увеличить урожайность полей. Наконец, производство аммиака имеет и оборонное значение.

В следующих главах описываются примеры других химических превращений под давлением, также уже нашедших применение в промышленности.

Последняя глава затрагивает вопрос о применении высоких давлений при переработке топлива. В ней описано получение жидкого топлива из угля, а также способы повышения выработки бензина из остатков от переработки нефти. Хотя эти способы еще не получили широкого применения в промышленности, однако они до сих пор находятся в центре внимания химиков и технологов, так как увеличение выработки жидкого топлива имеет не только народнохозяйственное, но и военное значение. По отрывочным сведениям, поступающим в печать, особенная активность в этом направлении проявляется как раз в наиболее агрессивных фашистских странах — Германии и Японии.

При составлении этой книги¹ автор стремился дать возможность ознакомиться с применением высоких давлений в химии читателю, даже мало знакомому с этой наукой. Прочитав книгу, читатель увидит ценные результаты, уже достигнутые в этой области, и блестящие перспективы, имеющиеся впереди.

¹ Настоящая книга является переработанным изданием моей книги «Высокие давления и химическая промышленность» (ГНТИ, 1931 г.).

СОДЕРЖАНИЕ

От автора	3
Глава I. Значение высоких давлений в химии	5
Сперва о химии	5
Как работает химик	7
Как вызвать химическую реакцию	7
Что такое давление	9
В каких случаях высокие давления применяются в химии	10
Зависимость между объемом газа и давлением	11
Перегрев жидкости	12
Сжижение газов	14
Влияние давления на химические превращения	16
Задержка распада веществ	19
Некоторые дополнительные сведения	20
Аппараты для работы под давлением	24
Глава II. Синтез аммиака	26
Роль азота в питании растений и человека	26
Искусственные азотные удобрения	28
Первые попытки связывания атмосферного азота	30
Техническое осуществление синтеза Габером и Бошем	34
Получение азота и водорода	35
Как производится синтез	38
Для чего употребляется аммиак	39
Синтез мочевины из аммиака и углекислого газа	40
Глава III. Синтезы из водяного газа	42
Синтез метилового спирта	42
Необходимые условия для синтеза метанола	43
Другой способ синтеза метанола	46
Другие синтезы из водяного газа	47
Глава IV. Применение высоких давлений при переработке топлива	48
Нефть и ее переработка	48
Перегонка нефти с разложением	50
Крекинг под давлением водорода	51
Переработка каменного угля	53
Получение жидкого топлива из угля	55
Заключение	57
Приложение. Химические знаки важнейших элементов	58

ГЛАВА I

ЗНАЧЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

Сперва о химии

Значение и применение высоких давлений в химии — вот вопрос, которому посвящена эта книга. Но прежде, чем перейти к нему, необходимо кратко выяснить более общие вопросы: что такое химия, какие задачи стоят перед этой наукой и какими путями она их разрешает. Только в такой связи и будет понятна роль высоких давлений. Поэтому сперва поговорим о химии.

Химия — это наука о составе, свойствах, превращениях, получении и применении различных веществ, с которыми человеку приходится сталкиваться в своей практической деятельности. Уже такое краткое определение показывает всю обширность и сложность задач, стоящих перед химией. Действительно, окинув взором окружающую нас природу, мы сразу можем перечислить громадное количество самых разнообразных веществ, имеющих в ней. Почва содержит глину, песок, разные соли и другие вещества. Реки и моря наполнены водой. Наши легкие дышат воздухом, поглощая при этом кислород и выдыхая углекислый газ. Растения дают нам смолы, масла, сахар и пр., животные — жиры, шерсть, молоко и пр. Из недр земли мы добываем уголь, нефть, руды, поваренную соль, апатиты, калийные соли и пр. А сколько самых разнообразных веществ дает промышленность!

Изучение состава громадного количества имеющихся в природе веществ является одной из важнейших и трудных задач химии. В результате многовековой работы в этом направлении теперь нам известно, что все природные вещества и продукты промышленного производства можно разделить на два класса — на простые вещества и на сложные. Простых веществ известно лишь небольшое количество, в то время как число сложных чрезвычайно велико.

Два или несколько простых веществ, химически соединяясь друг с другом, делают составными частями, или элементами сложного вещества. Применяя те или иные способы, сложные вещества можно разложить обратно на составляющие их химические элементы, которые в свободном состоянии образуют простые вещества. Простые же вещества уже никаким способом

разложить нельзя. Так, например, из железной руды путем соответствующей обработки получают чугун, а затем и чистое железо. Однако сколько бы мы ни старались получить из железа какой-либо другой металл, скажем, медь, наши попытки останутся безуспешными. Таким образом, можно убедиться на опыте, что железо представляет собой простое вещество и ни на какие другие простые вещества разложено быть не может.

Возьмем другой пример. В жизни природы большую роль играет вода. Представляет ли она с точки зрения химика простое вещество или сложное? Оказывается, что если через воду пропустить электрический ток, то она разлагается с образованием двух газообразных веществ — водорода и кислорода. Следовательно, воду нельзя отнести к простым веществам: это сложное вещество, образованное соединением двух элементов — водорода и кислорода. Газы водород и кислород, металлы железо, медь и др., а также такие вещества, как сера, фосфор, иод, могут служить примерами простых веществ, а углекислый газ, вода, мел, сахар, спирт, руды металлов и т. п. — все это сложные вещества.

Изучение состава отдельных веществ производится, конечно, не ради простого любопытства. Когда известно, что представляет собою данное вещество, из чего оно состоит, то можно уже гораздо лучше использовать его для нужд человека. Например, поваренная соль многие тысячелетия применялась почти исключительно как пищевой продукт, а сейчас из нее, кроме того, получают соляную кислоту, едкую щелочь, хлор, соду и пр. Открытые недавно на Кольском полуострове залежи апатитов могли найти применение в качестве фосфорных удобрений лишь после того, как был определен их состав. Весьма возможно, что местные жители давно знали о наличии этих залежей, но им и в голову не приходило, что это ценные удобрения.

Часто изучения состава вещества еще недостаточно для его характеристики. Бывают случаи, когда сильно различающиеся между собою вещества имеют один и тот же качественный и количественный состав. Следовательно, различие между ними могло возникнуть только в результате разницы во внутреннем строении. Частицы одних и тех же химических элементов при образовании частиц сложных веществ могут связываться между собою не одинаковым способом. Как из одних и тех же кирпичей можно построить самые разнообразные здания, так из одних и тех же химических элементов могут получиться различные сложные вещества. Таким образом, наряду с изучением состава сложных веществ необходимо изучение и их свойств. Если окажется, что качественный и количественный состав двух веществ одинаков, но свойства их различны, то тогда возникает необходимость в определении строения этих веществ.

Этим не ограничиваются задачи химии. Изучив состав и свойства природных веществ, химики смогли создать громадное количество новых веществ, которых в природе не существует вовсе. Искусственные удобрения, разнообразные красители, лекарствен-

ные вещества, взрывчатые и отравляющие вещества и т. д. — все это продукты, созданные химической промышленностью. Трудно даже представить себе, как ограничена была бы жизнь человека, если бы он пользовался исключительно природными продуктами.

Как работает химик

Выясним теперь, какими путями достигают химики тех или иных результатов в своей работе.

Основной способ изучения вещества — это проведение с ним различных химических превращений, или, как говорят химики, *реакций*. Пусть, например, дано какое-либо сложное вещество и требуется определить его состав. Ясно, что прежде всего нужно попытаться разложить данное вещество на более простые или, иначе говоря, подвергнуть химической реакции *разложения*. Например, вода разлагается действием на нее постоянного электрического тока, т. е. путем электролиза.

Полученные простые вещества или промежуточные продукты разложения подвергаются дополнительному исследованию. Определяются их различные свойства, способность вступать в те или иные реакции.

Наконец, для проверки результатов необходимо попытаться вновь соединить между собою получившиеся простые вещества, т. е. провести с ними реакцию *соединения* и выяснить, получается ли при их взаимодействии исходное сложное вещество или нет. Так, образующиеся при разложении воды газы водород и кислород сами дальше уже не разлагаются, т. е. являются простыми веществами. При их химическом взаимодействии получается снова вода. В результате мы можем твердо сказать, что вода является сложным веществом и представляет собой соединение двух химических элементов — водорода и кислорода.

Следовательно, химические реакции разложения и соединения являются очень важным способом изучения состава и свойств вещества. По этому же пути идет химик и при создании новых веществ. Получение сложного вещества из более простых часто называют *синтезом*.

Как вызвать химическую реакцию

Таким образом, практическая деятельность химика, на основании которой можно делать те или иные выводы, заключается в проведении различных *реакций*, т. е. в изучении химического взаимодействия между различными веществами. Поскольку химические реакции являются таким ценным орудием в руках химика, то весьма важно выяснить, как они возникают, в каких условиях протекают, наконец, идут ли они в природе без участия человека.

Действительно, многие реакции в природе происходят сами по себе, но обычно крайне медленно. Часто нужен очень большой

промежуток времени, чтобы можно было наблюдать ощутимый результат многих превращений, имеющих место в природе. Лишь немногие реакции, как, например, реакции медленного окисления (т. е. соединения с кислородом) различных продуктов растительного и животного происхождения, протекают с заметной скоростью; примером таких реакций могут служить самовозгорание угля, разогревание сырого сена при хранении, гниение различных веществ.

Однако даже и такие скорости химических реакций являются слишком малыми и не имеют практического значения для промышленного использования. Для химических исследований в лаборатории, а особенно для промышленности, необходимо, чтобы реакция протекала быстро. Больше того, самопроизвольно реакции происходят лишь в редких случаях, в большинстве же случаев вещества относятся друг к другу вполне безразлично, или индифферентно и, будучи смешаны между собою, не вступают во взаимодействие. Например, водород и кислород, получаемые при разложении воды, в смеси друг с другом могут стоять при обычных температурах сотни лет без всякого видимого изменения. Реакция соединения между ними практически происходить не будет. В то же время при внесении в эту смесь зажженной лучинки или при пропускании электрической искры реакция соединения проходит весьма энергично, даже со взрывом.

Следовательно, перед химиками стоит задача ускорить медленные реакции и вызвать реакцию между веществами, которые при обыкновенных условиях относятся друг к другу инертно, т. е. не вступают во взаимодействие.

Способы проведения отдельных реакций весьма разнообразны, и мы не можем их все разобрать в нашей книжке. Здесь будут указаны лишь главнейшие приемы, общие для большинства реакций.

На скорость химической реакции наибольшее влияние оказывает **нагревание** реагирующих веществ. Приблизительно считается, что повышение температуры на каждые 10° увеличивает скорость реакции вдвое. Нагревание позволяет вызвать реакции между веществами, которые при низких температурах не реагируют. Многие вещества при нагревании начинают разлагаться. Так, например, сахар, жиры распадаются при нагревании до $200-300^{\circ}$. Даже такой прочный материал, как известняк, разлагается при 800° с образованием углекислого газа и негашеной извести.

Влияние нагревания на химические реакции было известно химикам с очень давнего времени, и обычно оно широко применяется в химической практике. Однако нагревание не является универсальным средством, позволяющим осуществить любое химическое превращение. Есть случаи, которые будут описаны в дальнейшем, когда повышение температуры до любого предела не дает возможности провести нужную реакцию. Вот в таких случаях и возникла необходимость применения высоких давлений.

Что такое давление

Прежде чем перейти к изложению вопроса о применении вы-соких давлений в химии, разберем, что следует понимать под сло-вом «давление» и о каких давлениях здесь идет речь.

Представим себе, что на какую-либо поверхность положен тя-желый груз, который будет давить на нее. Зная вес груза и ве-личину поверхности, мы можем рассчитать, какое давление ока-зывает груз на единицу поверхности, например, на 1 кв. см.

Возьмем другой пример. Пусть какое-либо тело помещено под гидравлический пресс и подвергнуто сжатию. Давление, оказы-ваемое на тело, может быть в этом случае очень большим. Обычно такое гидравлическое давление выражается в килограммах на квадратный сантиметр поверхности. Если говорят о давлении в 100 кг на 1 кв. см, то это означает, что на каждый квадратный сантиметр поверхности производится давление в 100 кг.

Наконец, вспомним описываемый в учебниках по физике рас-сказ о так называемых «магдебургских полушариях». Еще в XVII столетии в одном немецком городе был публично показан такой опыт. Был взят полый медный шар, состоящий из двух гладко пришлифованных половин. Эти половины легко отнимались одна от другой. Затем из шара был выкачан воздух, и после этого никто из жителей не мог оторвать одну половину шара от другой. Только шестнадцать лошадей смогли разнять полушария.

Спрашивается, почему с таким трудом удалось разъединить полушария? Ответ на этот вопрос, конечно, очень прост. Воздух, представляющий в основном смесь двух газов — кислорода и азота, состоит из мельчайших частиц, или иначе, молекул этих газов, очень быстро движущихся в различных направлениях. Из мельчайших частиц-молекул состоит каждое вещество, неза-висимо от того, твердое оно, жидкое или газообразное. Только в твердых телах и жидкостях между молекулами существуют силы сцепления, ограничивающие движение частиц. В газо-образных же телах силы сцепления между молекулами отсут-ствуют, а потому молекулы газа могут двигаться по какому угодно направлению. Ясно, что молекулы газов, входящие в состав воз-духа, также движутся по всем направлениям.

Теперь представим себе, что на пути движения этих молекул находится какая-либо поверхность, например, поверхность мед-ного шара. Движущиеся молекулы будут сталкиваться с по-верхностью, ударять в нее, причем, поскольку молекул очень много, эта поверхность будет испытывать в каждый момент вре-мени очень большое число ударов. Насколько велико число мо-лекул и, следовательно, велик «град ударов», видно из следующих цифр. Пусть мы имеем сосуд емкостью в 1 л, наполненный кисло-родом, и допустим, что из этого сосуда вылетает каждую секунду 1 миллион молекул кислорода. Оказывается; нужно около 10 мил-лионов лет, чтобы из сосуда вылетели все молекулы. Так велико, следовательно, количество молекул кислорода в 1 л этого газа!

Хотя величина молекул ничтожна, но благодаря большому числу их всякая поверхность, соприкасающаяся с газом, например с воздухом, испытывает некоторое давление, вызываемое ударами молекул. Обычно мы этого давления не замечаем. Больше того, когда в описанном опыте из шара не был выкачан воздух, то стенки шара вообще не испытывали никакого одностороннего давления, так как удары молекул газа снаружи уравновешивались ударами молекул изнутри шара. Однако, когда из шара был выкачан воздух, то свидетели опыта могли воочию наблюдать величину давления атмосферного воздуха.

Таким образом, мы познакомились еще с одним видом давления — с газовым давлением. Оно обычно измеряется в так называемых атмосферах на 1 кв. см. Давление в 1 ат на 1 кв. см лишь немногим отличается от давления 1 кг на 1 кв. см, а именно 1 ат равна давлению в 1033 г на 1 кв. см. Соответственно, давление в 100 ат равно 103,3 кг на 1 кв. см. Давление атмосферного воздуха на земную поверхность обычно равно приблизительно 1 ат, однако понятно, что мы можем иметь воздух, а также и любой газ и под высоким давлением, т. е. в сильно сжатом состоянии. Мы будем подразумевать под высоким давлением всякое давление выше атмосферного. В практике высокими давлениями считаются давления выше 50—100 ат.

В каких случаях высокие давления применяются в химии

Пользуясь специальными приборами, мы можем подвергнуть сдавливанию всякое твердое или жидкое тело, а также получить газ в сильно сжатом состоянии, т. е. под высоким давлением. Спрашивается, какое значение имеет для химика эта возможность применения давления?

Ясно, что высокое давление представляет для химика интерес лишь как вспомогательное средство при проведении химических реакций. Если, например, сильное сдавливание раствора двух реагирующих веществ благоприятствует их химическому взаимодействию, то оно является ценным для химика. Если реакция между сжатыми газами протекает лучше, чем с газами при атмосферном давлении, то химик не может пройти мимо этого способа ускорения химической реакции. Если же, наконец, высокие давления не влияют на химическую реакцию, то они мало интересны для химика.

Опыты большого числа исследователей показали, что сильное сдавливание твердых тел и жидкостей (или растворов) мало влияет на химические реакции, протекающие между различными жидкостями или растворами твердых веществ. В опытах применялись и очень высокие давления (до 10 000 кг на 1 кв. см), однако полезное влияние на химическое взаимодействие было все-таки небольшим и едва ли могло окупить расходы на сжатие.

Научная разработка вопроса о влиянии давления на химические реакции привела к выводам, вполне подтверждающим