

541
Б-73

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

И.Ф. БОГДАНОВ

ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА-ЛЕНИНГРАД

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Глава I. Влияние давления на состояние вещества	7
Законы идеальных газов. Отклонения от закона Бойля-Мариотта. Отклонения от закона Гей-Люссака. Уравнения состояния реального газа. Сжижение газов. Машина Линде. Сжимаемость газов при весьма высоких давлениях. Влияние давления на теплоемкость газов. Сжимаемость и внутреннее давление жидкостей. Давление пара жидкости. Влияние давления на упругость пара жидкости. Растворимость газов в жидкостях при высоком давлении. Адсорбция газов твердыми телами.	
Глава II. Влияние давления на химические превращения	57
Закон действующих масс. Зависимость константы равновесия от температуры. Зависимость константы равновесия от давления. Влияние давления на химическое сродство. Влияние давления на термическую диссоциацию. Роль давления при гетерогенных реакциях. Влияние давления на скорость реакции. Каталитические реакции. Влияние давления на химические процессы в растворе. Влияние давления на электродвижущую силу.	
Глава III. Синтезы из газов	91
Синтез аммиака. Синтез метанола. Синтез высших спиртов и углеводородов из водяного газа. Превращение окиси углерода в формальдегид. Синтез метанола из CO_2 . Восстановление CO_2 в метан. Синтез мочевины. Восстановление CO_2 в муравьиную кислоту. Синтез бензальдегида из бензола и окиси углерода.	
Глава IV. Реакции гидрогенизации, полимеризации и термического распада органических веществ	123
Реакции гидрогенизации. Гидрогенизация алифатических соединений. Гидрогенизация ароматических соединений. Гидрогенизация фенола. Гидрирование под давлением смесей ароматических соединений. Реакции термического распада в присутствии водорода под давлением. Бергинизация. Растворение углей под давлением. Крэкинг-гидрирование нефтяных фракций. Термический распад металлоорганических соединений. Реакции полимеризации и конденсации.	

	Стр.
Глава V. Реакции гидратации, гидролиза и замещения галоида	154
Гидратация этилена в этиловый спирт. Гидратация ацетиленов в уксусный альдегид. Гидратация окиси углерода в муравьиную кислоту. Гидролиз сложных эфиров и других соединений. Гидролиз диэтилового эфира. Замещение галоида на гидроксил. Получение анилина из хлорбензола.	
Глава VI. Реакции окисления	171
Окисление органических соединений. Окисление SO_2 в SO_3 под давлением. Окисление окиси хрома кислородом воздуха под давлением. Окисление фосфора водой. Влияние давления на границы воспламенения горючих смесей.	
Глава VII. Лабораторная аппаратура высокого давления	185
Аппарат высокого давления системы Ипатьева. Нагревательные и измерительные приборы. Приспособления для размешивания.	

Предисловие

Метод высокого давления имеет сравнительно небольшую давность применения в химии и технике. Но, несмотря на короткий срок, на основе этого метода возникли крупнейшие отрасли промышленности, без которых немислимо существование современного народного хозяйства. Эффект от применения нового метода сказался не только в осуществлении ценных синтезов, но еще и в том, что совершенно по-новому поставлен вопрос о сырье. Различные газы, имеющиеся во многих случаях в громадных количествах, представляющие часто отбросный продукт других производств, газы, которые долгое время не удавалось использовать, сейчас, благодаря методу высокого давления, включены в круг химических производств. Далее, такие весьма дешевые, но вместе с тем инертные в отношении реакционной способности, жидкости и твердые вещества, как вода, уголь, известь и пр., благодаря возможности проведения процесса под давлением при значительно более высокой температуре, „активированы“ и также стали ценным сырьем для тонкой химической промышленности. Ценность получаемых при этом продуктов и, следовательно, экономические выгоды, как-раз и способствовали быстрому развитию промышленных установок высокого давления. С другой стороны, оригинальное разрешение поставленных задач, осуществление синтезов, считавшихся невозможными, содействовали популярности метода высокого давления не только среди специалистов, но и в широких кругах населения. Синтезы аммиака и метанола, гидрирование угля — известны сейчас почти каждому школьнику, несмотря на то, что со времени их осуществления прошло лишь 10—20 лет.

Этими синтезами, однако, не ограничивается значение метода высоких давлений. Проводящиеся во всех странах научные

исследования по применению этого метода в разных областях химии, с каждым днем увеличивают число химических превращений, так или иначе связанных с фактором высокого давления. „Химия высоких давлений таит в себе прекрасные надежды“, — сказал несколько лет тому назад проф. Траверс, а сейчас мы видим, что практика все больше и больше подтверждает эти слова.

К перечисленным примерам синтезов можно добавить уже ряд новых, как синтез метанола из углекислого газа, синтез мочевины, а также и ряд лабораторных синтезов, еще не осуществленных в промышленности.

В России пионером применения высоких давлений при проведении химических реакций был академик В. Н. Ипатьев. Им сконструирован простой и удобный в обращении аппарат для изучения процессов под давлением, а также на большом количестве примеров было показано преимущество нового метода. Однако эти работы не получили широкого распространения, тем более промышленного применения. Лишь только размах промышленного строительства в Советской России способствовал значительному расширению числа изучаемых вопросов и соответственно значительно возрос круг исследователей в области высоких давлений. Помимо специального Института высоких давлений в Ленинграде мы имеем сейчас установки высокого давления во многих других исследовательских институтах и даже в заводских лабораториях.

Однако, несмотря на значительное увеличение числа работников, занимающихся опытным изучением реакций под давлением, и строительство заводов по синтезам под давлением, на русском языке почти совершенно не имеется литературы, специально посвященной особенностям химических превращений в условиях высокого давления и методике работ. Между тем методика работ в этом случае имеет большое значение, так как неумелое обращение с аппаратурой или несоблюдение условий проведения процесса может не только не дать желательных результатов, но и привести к взрыву аппаратуры. Изучение реакций под давлением предполагает также знание свойств вещества в данных условиях. Тем более, что на основании известных физико-химических законов, не всегда можно с достаточной вероятностью предугадать изменение свойств вещества с давлением, поскольку в большинстве слу-

чаев мы сталкиваемся с значительными отклонениями от законов, характеризующих вещество при атмосферном давлении.

Эти причины и побудили автора собрать имеющийся в специальной литературе материал о химических превращениях в условиях высокого давления и частично поделить свой опыт по методике работы с применением давления.

В своей работе автор ориентировался, главным образом, на начинающих работников и поэтому старался по возможности придерживаться популярного характера книги. Однако, благодаря наличию справочного материала и ссылок на литературу по разнообразным вопросам, связанным с методом высоких давлений, книга может быть интересна и для специалистов.

В соответствии с поставленной задачей при описании условий проведения реакций главное внимание обращалось на роль фактора высокого давления, поскольку сведения о влиянии других факторов можно легко найти как в общих сочинениях, так и в специальной литературе. Для сглаживания возникающей вследствие этого односторонности, автор считал все-таки необходимым давать кратко общую характеристику процесса и роль других факторов. Материал книги изложен таким образом, что вначале даны общие положения, характеризующие давление как фактор химических превращений, а затем общие положения иллюстрированы различными примерами реакций, проведенных в лабораториях и в заводских условиях. При этом следует оговориться, что автор не ставил своей задачей изложить все реакции, осуществленные благодаря применению высокого давления или проведенные под давлением. Для иллюстрации взяты только наиболее интересные примеры, а также указаны ссылки только на важнейшие работы.

Другим ограничением материала, приведенного в книге, послужило то, что главное внимание сосредоточено на тех превращениях, где, по крайней мере, одним из компонентов является газ, т.е. из реакций под давлением взяты только те, которые протекают под давлением газа. Химические превращения в сильно сжатых жидкостях или твердых телах почти не затронуты в книге. Это сделано потому, что химические процессы в условиях механического сдавливания имеют меньшее практическое значение и даже меньший теоретический интерес, поскольку малая сжимаемость жидких и твердых тел ограничивает влияние фактора давления. Кроме того, по этому вопросу имеются специальные монографии.

Глава I

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В основе наших представлений о веществе лежит молекулярно-кинетическая теория, предполагающая, что вещество имеет прерывное строение и состоит из молекул или атомов, находящихся в состоянии движения, величина которого зависит от температуры. Между молекулами или атомами, или иначе между частицами вещества, существуют определенные силы сцепления, а также и отталкивания, причем величина сил сцепления, а также характер движения частиц обуславливает физическое состояние вещества.

В твердом веществе молекулы находятся на близком расстоянии друг от друга. Силы сцепления между ними имеют максимальное значение, так что удерживают молекулы около среднего положения равновесия. Свободного движения молекулы твердого тела не имеют, а лишь колеблются подобно маятнику относительно положения равновесия.

В жидкости силы сцепления уже ослаблены, поэтому частицы не закреплены около среднего положения равновесия, а обладают свободным беспорядочным движением. Однако силы сцепления еще достаточны, чтобы удерживать молекулы в сфере своего действия. Благодаря этому жидкость, не сохраняя собственной формы, принимает форму сосуда, в который налита. Вследствие движения молекул и столкновения их друг с другом лишь немногие молекулы на поверхности жидкости выходят из сферы действия сил сцепления, что выражается в медленном испарении жидкостей при стоянии в открытом сосуде.

Газообразное состояние вещества характеризуется тем, что силы сцепления между молекулами весьма незначительны и не удерживают частицы в сфере своего действия. Поэтому частицы обладают свободным движением, причем благодаря столкно-

вениям друг с другом направление движения все время меняется, в результате чего молекулы (или атомы) двигаются по разным направлениям. Следовательно, газ не имеет ни определенной формы, ни объема; если же газ поместить в закрытый сосуд, то частицы вследствие беспорядочного движения по всем направлениям распределятся равномерно по всему объему сосуда, образуя вполне гомогенную систему. Неограниченное увеличение объема сосуда вызовет неограниченное расширение газа в пределах этого объема, причем газ будет опять распределен равномерно по всему объему. При смешении два газа легко диффундируют друг в друга, образуя также вполне однородную систему.

Если внешние условия, при которых находится газ в закрытом сосуде, остаются постоянными, то свойства газа не меняются со временем. Этот факт дает основание предположить, что молекулы газа не теряют энергии от столкновения друг с другом, т. е. ведут себя как упругие шары, отскакивающие при ударе без какого-либо рассеяния энергии в виде тепла.

Различные физические состояния относятся не только к различным веществам, но могут быть легко наблюдаемы на одном веществе. Так, напр.: вода при температуре ниже 0°C находится в твердом состоянии, в пределах $0\text{—}100^{\circ}\text{C}$ представляет жидкость, а выше 100°C переходит уже в газообразное состояние. Различное физическое состояние воды в этом примере обусловлено различной температурой. Однако в действительности состояние вещества зависит не только от температуры, а на то или иное состояние вещества оказывает значительное влияние и давление. При этом ясно, что роль давления больше всего будет сказываться на газообразном состоянии. Поэтому при определении влияния на физическое состояние вещества следует остановиться прежде всего на характеристике газообразного состояния.

ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Если некоторое количество газа помещено в закрытый сосуд, то частицы газа, благодаря беспорядочному движению, постоянно сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда. Поскольку в единице объема, напр. в литре, находится весьма большое число молекул или атомов в случае одноатомного

газа, то стенки сосуда испытывают большое число ударов частиц или, иначе говоря, газ оказывает на стенки сосуда определенное давление. Давление, производимое газом, обычно измеряется в атмосферах, причем за 1 ат принимается давление воздуха, уравнивающее давление ртутного столба высотой 76 см при 0° С. Очень часто давление выражается также в килограммах на кв. см. Эти единицы близки между собою, а именно 1 ат равна 1.033 кг/см².

Зависимость между давлением газа и его объемом определяется законом Бойля-Мариотта, который может быть выражен в следующей форме:

При постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению.

Если, следовательно, имеется какой-либо объем газа v при давлении p , то при увеличении объема в два раза давление делается равным половине первоначального, так как в увеличившемся объеме число частиц газа остается то же самое, а число ударов на единицу поверхности стенок сосуда соответственно уменьшится. Наоборот, увеличение давления в два раза соответственно предполагает уменьшение объема наполовину.

Алгебраически закон Бойля-Мариотта выражается следующим уравнением:

$$(pv)_t = \text{const},$$

т. е. произведение числового значения давления на числовое значение объема для данной массы газа является постоянной величиной. Значок t у скобок означает, что это соотношение имеет место только при постоянной температуре.

Из закона Бойля-Мариотта легко вывести в качестве следствия зависимость концентрации газа c и плотности его d от давления. Пусть имеется некоторая масса газа m с объемом v_1 и давлением p_1 ; сожмем газ до объема v_2 , тогда давление будет p_2 . Из закона Бойля-Мариотта следует, что $p_1 v_1 = k$ и $p_2 v_2 = k$ или $p_1 v_1 = p_2 v_2$ или $\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$. Поскольку масса газа остается все время неизменной, то $v_1 d_1 = m$ и $v_2 d_2 = m$ или $v_1 d_1 = v_2 d_2$, а также $v_1 c_1 = v_2 c_2$, откуда получаются соотношения:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)_t = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)_t \quad \text{и} \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right)_t = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_t,$$