

6

# 氮固定工業及肥料工業

Hd  
55/c  
v.6



事務印書館

## 增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成爲國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱爲最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，爲配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱爲“增訂化學工業大全”；並爲便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名爲書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

## 增訂化學工業大全分冊總目

1. 化學工業概論（附工廠測定及操作自動化）
2. 化學工程學
3. 無機酸工業
4. 食鹽及鹼工業
5. 化學工業原料
6. 氮固定工業及肥料工業
7. 氣體工業及冷凍冷藏工業
8. 電池及電化學工業
9. 煤及煤氣工業（附燃料概論、煤之低溫乾餾工業、煤塔工業）
10. 石油及頁岩油工業（附土瀝青工業）
11. 人造液體燃料工業（附木材乾餾工業、酸性白土及活性炭）
12. 金屬冶煉及合金工業
13. 陶瓷及耐火物料工業
14. 玻璃及搪瓷工業
15. 水泥工業
16. 炸藥工業
17. 染料及染色工業
18. 油脂工業（附硬化油工業）
19. 肥皂及甘油工業（附脂肪酸及蠟燭工業）
20. 顏料及塗料工業（附樹脂及漆、油氈及油布）
21. 糖及澱粉工業
22. 釀造工業（附清涼飲料工業）
23. 食物滋養品及調味品工業
24. 橡膠工業
25. 皮革工業
26. 天然纖維及人造纖維工業
27. 塑料工業（附照相材料工業）
28. 造紙工業（附墨水工業）
29. 香料及香粧品工業
30. 藥物工業
31. 化學熱力學
32. 應用膠體化學
33. 分光化學及應用X射線化學
34. 接觸反應

# 目次

緒論	1
第一篇 氨之合成法	3
第一章 歷史的考察	3
第二章 基礎理論	11
1. 氨合成反應之平衡	11
2. 反應速度與觸媒	13
3. 觸媒之製法及性質	16
第三章 技術的考察	21
1. 原料氣體在高壓下之諸性質	21
2. 氨在高壓時之性質	23
3. 壓縮及循環所需之動力	24
4. 耐壓壁厚之計算法	29
第四章 原料氣體	30
1. B. A. S. F. 法 (I. G. 法)	31
2. 林德布隆(Linde-Bronn)法	35
3. 磷-水蒸氣法	38
4. 空氣燃燒法	36
5. 其他之資源	26
第五章 合成法各論	38
1. B. A. S. F. 法	38
2. 克勞德法	40

3. 福塞 (Fauser) 法	43
4. 卡乍雷 (Casale) 法	45
5. 塞尼山 (Mont Cenis) 法	47
6. 美國法及 N. E. C. 法	48
7. 其他方法	48

## 第二篇 氨之氧化法 51

第一章 歷史的敘述	51
-----------	----

第二章 基礎理論	55
----------	----

1. 反應式	55
2. 平衡	56
3. 觸媒	57
4. 反應溫度及流速對於氧化率之影響	59
5. 混合氣體之組成對於氧化率之影響	63
6. 壓力對於氧化率之影響	64
7. NO 之氧化及 NO <sub>2</sub> 之爲水所吸收	65

第三章 各論	69
--------	----

1. 常壓法 (Frank Caro 法及其他)	69
2. 高壓法	70
3. 高壓吸收法	73
4. 使用純氧法 (荷科 (Hoko) 法)	75
5. 賤金屬觸媒法 (I. G. 法)	77

第四章 經濟的觀點	80
-----------	----

# 氮固定工業

## 緒論

氮固定工業，以電弧法、氰氨化鈣法(calcium cyanamide process)及合成氨法爲主，此外亦有可供實施之方法，但若將企業經濟合而考察，則電弧法既成爲歷史的工業，而氰氨化鈣法亦只以資本業經救贖之工廠設備，及藉氰氨化鈣用途之開拓，以苟延殘喘耳。然則其他方法，在今日之工業，殆無敘述之價值矣。用電弧法固定 1 公噸之氮，所需電力，約爲合成氨法之四倍，其生成之硝酸鹽，無論其爲肥料，或爲製造他種含氮化合物之原料，其價值均劣於氮。即電力最廉之挪威，亦停止其電弧法，而與德國之 I. G. 公司提攜，改用合成氨法，斯且以爲正當者矣。德國之中央氮氣公司，日本之窒素肥料株式會社，向皆以氰氨化鈣之製造，極盛一時，現今均採用合成氨法。是即合成氨法之於氮固定工業，早晚必佔獨步位置，可以斷言。即就今日情勢而論，亦已遠駕氰氨化鈣法之上，故筆者對於氰氨化鈣法全不言及，而專述合成氨法，似較正當；且就此有限紙面，關於此種重要新化學工業之內容，無論在應用化學或化學工程方面，作較詳細之記述，想必爲讀者所能諒也。

由氮之氧化以製造硝酸，除肥料外，實爲合成氨最重要之轉化生成物之一。以前多視此種爲非常時之硝酸製造法，然因合成氨之發達及其普遍化而致原料價之低落，與夫工業上技術之改進，故現今其爲硝

---

酸之製法，經濟上已莫能與之並駕。筆者對於此方，亦欲費充分頁數詳述之。

# 第一篇 氮之合成法

## 第一章 歷史的考察

歷史的敘述，對於理解本工業之本質，有甚大助力，故簡述如次。自1774年普里斯特利 (Priestley) 首先製得氮氣 ( $\text{NH}_3$ ) 以後，此氣之組成，遂成爲一種問題。1784年柏德樓 (Berthollet) 確證此物爲氮與氫之化合物，但欲由此兩成分以合成之，則雖經許多學者之研究，而未見其成功。單以高溫度之使用，氮與氫決無氮之生成。1811年俾俄 (Biot) 及得拉羅什 (Delaroche) 曾加高壓於兩氣之混合物試之，亦不得  $\text{NH}_3$ 。1821年得柏來納 (Döbereiner) 發見所謂觸媒者，但依觸媒之作用，使由元素以合成  $\text{NH}_3$ ，仍爲不可能之事，僅於1838年庫爾曼 (Kühlmann) 確能於觸媒之存在，使硝酸被氫還原而爲  $\text{NH}_3$  耳。

自是初生態之氮，遂成問題，曾有一、二報告謂，藉初生態氮之作用，可由氮以製得微量之  $\text{NH}_3$ 。但及後思之，則不能不斷定其因反應系中已加入化合狀態之氮所致。例如欲得此初生態之氮時，則混合鐵、煤、水等而加熱，但鐵及煤普通均含有化合之氮故也。雖然，降及1860年前後，利用電弧之作用，由氮及氫可以製得微量之氮，已成一種事實，但因氮之生成量極微，欲其應用於工業上之製造，萬不可期。

氮之合成，可謂由於理論化學之發達，始有真正的進步。凡特荷夫 (Van't Hoff) 以熱力學應用於化學，使化學平衡之概念，漸告明瞭，決定  $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{H}_2$  系如何平衡之研究，亦因而開始。如前所述，氮之合成，極屬困難，故拉姆則 (Ramsay) 及楊 (Young) 氏於1884年由其分



解方面着手，在各種觸媒存在之下，曾實驗  $\text{NH}_3$  之分解平衡。其後此種分解之研究甚多；由實驗之結果，得知：不分解而殘存之  $\text{NH}_3$  之百分比，視觸媒之種類而大有差異。例如以鐵為觸媒較之以銅為觸媒，其分解進行之速率，多至 37 倍。但在常壓之平衡值，其平衡點何在，究未能決定也。由合成方面研究者，首推培曼（Perman）及阿特金松（Atkinson）兩氏。該兩氏於鐵之存在際，製得  $\text{NH}_3$ ，雖其量僅得以內斯勒氏試藥（Nessler's reagent）檢出之程度，但恰好同年哈柏及凡俄爾特（Van Oordt）兩人亦於  $1000^\circ\text{C}$ . 之溫度作此種合成之研究，而知常壓之下，混合氣體中有 0.01 容積百分比之  $\text{NH}_3$  存在，且其濃度既有一定，明示其為  $\text{NH}_3$  在此溫度之平衡濃度。

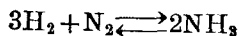
凡特荷夫之定容平衡式

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \frac{Q_p}{RT^2}$$

此處

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$$

[ ] 示其中氣體之濃度。哈柏氏於是得一結論，即以  $Q$  為 1,200 cal./mol.  $\text{NH}_3$  時，由前次  $1000^\circ\text{C}$ . 之  $K$  之值而知在常壓及  $327^\circ\text{C}$ ., 應可得 8.7% 之氮。彼曾尋求適用於如是低溫中之觸媒，然亦終歸失敗。蓋由



之式，可知此生成系之容積僅為原系容積之半。故若壓力增加，則生成系之濃度增大，平衡常數  $K_p$  將隨之而變。此事由理論化學觀察，極為明瞭。但在當初之實驗室，此種高溫高壓之實驗裝置，製作甚屬困難。

一方又因 1906 年納恩斯特（Nernst）氏確定其新熱定理之理論，各種氣體反應之平衡問題，正在研究中，彼之門下哲利內克（Jellinek）

及約斯特 (Jost) 兩氏選擇  $\text{NH}_3$  合成反應，開始在高壓之下作此種實驗。此時所用之最高壓為 75 atm.，溫度為  $680^\circ\text{C}$ . 及  $1040^\circ\text{C}$ .，所用之觸媒則為鉑、鐵及錳。彼等由合成及分解兩方面而研究，在 50 atm. 與  $680^\circ\text{C}$ .，得 0.896% (以 Mn 為觸媒)，約當 2 年前哈柏氏在  $1000^\circ\text{C}$ . 所得濃度之 90 倍。

因此，哈柏及羅星約爾 (Le Rossignol) 兩氏，遂再開始高壓之實驗。茲將當時兩研究團所得關於 1 atm. 之平衡值，列舉如次，以便對照。

$\text{NH}_3$  在 1 atm. 之平衡濃度 (容積%)

溫度	$700^\circ$	$800^\circ$	$930^\circ$	$1000^\circ$
Haber	0.022	0.01	0.008	0.005
Nernst	0.017	0.008	0.004	0.003

兩者之值，頗能一致。然何以哈柏之研究卒見其大成，而納恩斯特則僅止於學術之研究者，實因哈柏具卓越之工業見識有以致之，此為吾人不能忽視也。即令溫度降低至觸媒所能許可之限度，然在當時之高壓技術，所能產生之  $\text{NH}_3$ ，其濃度仍甚低微，不過數%而已，哈柏卻於 1908 年秋即申請最初之專利 (D. R. P. 235421, 1908)。其方法係使混合氣體在高壓之下循環，生成之  $\text{NH}_3$  則仍在高壓之中，用水或其他吸收劑除去之後，補給其已減少之氫及氮，令其與未反應之氣體反復通過觸媒。依此法，並由補給後之混合氣體而考察之，其能率正可謂 100%，且由後述之計算，可知循環所要之動力，較之壓縮所要之動力為極少。此專利係與當時之 B. A. S. F. (Badische Anilin-Soda Fabrik) 了解之下而申請者。翌年哈柏及 B. A. S. F. 又申請一種在工業上尤應特誌之專利 (D. R. P. 238450, 1909)。據此，其壓力達 250 atm. 之高壓，且混合氣體通過觸媒層之速度亦較大， $\text{NH}_3$  之濃度不待其達到平衡值，而合成裝置之合成能力，可因而增大。此兩專利，即混合氣體之循

環，及增加循環速度以增大合成能力之點，雖在今日，亦視為氨合成之基礎，在技術上誠有重要之意義也。

雖然，當時對於觸媒之探索，未見充分，其最良者，厥為鐵(Os)。此物在 175 atm. 及 550°C. 可有 8% 之  $\text{NH}_3$  之生成，但因產額關係，遂以鈾之碳化物作為其代用。1910 年 5 月 18 日哈柏在卡爾斯盧挨 (Karlsruhe) 之自然科學會 (Naturwissenschaftliche Verein) 演講及舉行實驗，並以“新工業之途，於茲開拓矣”之言辭，中止此種實驗之續行，其後彼則多從事於他種學術之研究。自是以後，此工業之發展，大半係藉 B. A. S. F. 之手，由於波士 (Carl Bosch) 氏之天才的指導，卒至樹立未曾有之大工業焉。此間之消息，得由哈柏 (Naturwiss. 10, 1048, 1922)、波士 (Naturwiss. 8, 876 1920)、密塔士 (Mittasch) (Naturwissenschaftliche Monatshefte 1925, 205) 等而知之。

最初之問題，即為觸媒；由工業的觀點，前記之鐵、鈾等，即知其殊不適用。是時如何發見低廉而且不易受毒之物質，雖為當務之急，但波士授與密塔士之指導方針，卻非未知觸媒之發見，而係如何混入他物於既知之廉價物中，期所以改善其性質。是以在 1909 至 1911 年間，密塔士及其共同研究者，由其研究之結果，發見工業上有望之觸媒甚多，而請得許多之專利。恰好彼時 B. A. S. F. 由他方面之研究結果，因知氰化物或氮化物等之由氮而合成時，倘加入鹼類物質，則其與氮之結合，遂極容易。故在  $\text{NH}_3$  合成之觸媒，如鐵等低廉而具相當接觸力之物質中，如加鹼及其他與氧之結合力甚大之物質，則其作用得大加改良之事實，遂告確定。此等添加物質，稱為添加劑或促進劑。至其作用之如何，當詳記於後述觸媒項中。

其次由於觸媒毒素之研究，得知 S、P、As、CO、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等，均呈毒性作用，而一般熔點較低之金屬，亦多不佳。故由觸媒及混合氣體

中除去此等物質之方法，遂深加研究焉。

一方面在本工業中視爲極重要之機械問題，亦在波士正確指導之下，陸續進行研究，最初大規模之機械，係模倣哈柏之樣式製成，裝入數 kg. 之觸媒，1910 年 7 月，始有用砲彈形鋼筒製取液化氮之舉。其次又製作更大之機械，由於換熱器等之改良，遂得不用外熱而能使反應繼續。自是而後，於 1911 年 7 月，每日製出  $\text{NH}_3$  100 kg.；1912 年，日產 1,000 kg.；1913 年 8 月，日產至 5 公噸。

在機械方面努力者爲拉普 (Fr. Lappe) 氏，彼之業績誠爲吾人所不能忽視。其前所夢想不到之高壓而又高溫之作業，由彼完成之，故其苦心，當可想見。

1913 年 9 月在路易港 (Ludwigshafen) 附近之俄庖 (Oppau)，建設年產 9,000 公噸之工廠，數月之後擴充 5 倍，因第一次世界大戰勃發之故，其產氮量竟達 75,000 公噸。

所用之原料氣體，其氮最初係用林得法由空氣中分離而得，氫則用林得佛郎克卡羅 (Linde-Frank-Caro) 法，由水煤氣製得之；但此法因不適於製造大量之氫，故 1915 年採用從未使用之接觸法。戰爭既逐漸擴大，氮之需要因而極巨，於是德國國會決定設立新工廠，1916 年 6 月遂於麥塞堡 (Merseburg) 附近之洛易那 (Leuna) 村，着手建設工廠，1917 年 4 月已有最初之  $\text{NH}_3$  產生，其初年產 30,000 公噸之氮，未幾即增加至 130,000 公噸，在停戰之當時，已有日產 250 公噸  $\text{NH}_3$  之生產力。此能力於停戰後仍再增大，1925 年俄庖及洛易那合共可產氮 350,000 公噸，其中洛易那產生 250,000 公噸。1926 年此兩工廠所產之總額，據稱達 450,000 公噸之氮云。

隨大戰之延長，協約國方面已漸了解哈柏波士法之重要，但戰爭中莫由知其詳細，故各國只能根據德國所發表之學術論文，開始其獨自之

研究。克勞德 (Georg Claude) 首先於 1917 年在法國發表超高壓法，但最初因各種困難，未能順意進行。大戰後，協約國獲得德國工業之管理，1919 至 1921 年，以法國為首要之協約國工程師，始得視察俄之工廠而細查哈柏波士法之技術部分。此後克勞德法之所以能急速發展者，雖因受實地視察俄之所賜，但是時克勞德法之工廠日可產  $\text{NH}_3$  100 公噸者，在 Montereau 已有設立。1920 年 L'Air Liquide 之姊妹公司 Société de Grande Paroisse，從事製作超壓縮機，開始日產 5 公噸之  $\text{NH}_3$ 。此法起初所用之氫，係由水煤氣分餾而得，其後即由焦煤爐製得之。至 1923 年，克勞德法在法國境內亦與卡乍雷 (Casale) 法成為競爭之勢。1927 年在 Toolouse 地方業經開工產氮 30,000 公噸之新工廠，其氫氮混合氣之製造，係依哈柏波士法，而合成則依據卡乍雷法。

英國於大戰中亦設立氮問題調查局，以調查氮之合成技術為主要目的，且在 Billingham 創設試驗工廠，其後因成績不良，讓與卜內門公司。1923 年有日產  $\text{NH}_3$  1 公噸之工廠開工，1926 年遂擴充而至日產  $\text{NH}_3$  50 公噸。其操作殆全依哈柏波士之方法。

在美國方面，於該次大戰後，由 Chemical Foundation 公司收買 B. A. S. F. 之專利。先是 General Chemical Co. 曾於 Alabama 省之 Sheffield 建設一 G. C. 法之工廠，用特殊之觸媒及 90~100 atm. 之壓力以合成氮，且標明第 1 號氮廠而開始操作，但終歸失敗。其後則與 N. E. C. 法同樣，亦殆全依哈柏波士之方法而工作；一方面則在華盛頓郊外設立氮研究所，以與英國同樣研究此種問題。

其次則為意大利。哈柏波士最有力之競爭者，係出自該國。吾人所知，意大利為產煤甚少而水力豐富之國，故該國研究者所用之氫，皆仰給於水之電解，且得免除他法所有精製之麻煩。1920 年卡乍雷 (Luigi Casale) 在羅馬附近之 Terni 地方，設立試驗工廠。翌年福塞

(Giacomo Fauser) 氏在 Milaro 附近之 Novara 創設工廠。兩方之操作，均用電解氫。1924 年在 Novara 之工廠，日可產  $\text{NH}_3$  1 公噸，在 Terni 之工廠，日可產 3 公噸。其後福塞氏以意大利之化學工業企業團 Montecatini 為背景，得發展至歐洲各地。

以上所述各節，由大體觀之，則哈柏波士以外諸法，無論在原料氣體之製法，壓力之大小，或機械之裝置如何，究不過為哈柏波士法之變相而已。但包含諸變更之全範圍，B. A. S. F. 已在 1908~1913 之間，為之檢討詳盡，此事於後述之本論中，亦可知之。總之，吾人當知其乃因國情之不同。不得不有多少之變更耳。至如僅為避免與專利抵觸而作之變更，例如克勞德在初期之避用循環操作，則其各所採用之方法，亦務期適合地方之情形，自不待論。

以上係就歷史的事實略為敘述，以示合成氨工業之大觀，其次當進而就本論述之。惟此處尚須將上述各法之現有（譯者按係據 1932 年前後之調查）工廠數及年產能力（氮，年公噸）表記於次，以為本章之終結。由表可知哈柏波士法，雖在今日，其工廠數仍屬甚少，僅為全世界生產能力之約半；而克勞德法之不振，實有出乎意外；卡乍雷及福塞之兩意大利法，則佔第 2、3 位。

方 法 名	發生地	壓力 atm.	實施工廠數	生產能力	
				氮，年公噸	%
1. Haber-Bosch	德	200	6	1,072,500	45.71
2. Claude	法	900~1100	17	198,350	16.72
3. Casale	意	500~700	28	392,300	11.34
4. Fauser	意	300	17	266,050	8.45
5. Mont Cenis-Uhde	德	100	6	151,000	4.63
6. N. E. C. (Nitrogen Engineering Corporation)	美	100或300	10	95,000	4.05
7. 其 他	美、日	—	6	171,250	7.80
			90	2,348,450	100.00

若將全世界全無機質化合氮之生產力列記之，有如次表。一時誇耀盛大之智利硝石，現今僅佔 12~13%。反之，由直接合成之氮，達總額之 65%，誠堪驚歎。至於氰化鈣法，電弧法，合成氰化物法等，則僅為甚少之%，且有漸次減少之傾向。

世界氮化物之生產力 單位=氮 1 t. (=1000 kg.)

	t.	1931/32年		1931 年初	
		%		t.	%
{ 智利硝石	500,000	12.57	} 12.59	500,000	13.17
	印度硝石	1,000		0.02	—
由焦煤及燃料 氣體工廠副產	472,000	11.87	11.87	459,400	12.10
{ 直接合成之氮	2,608,760	65.60	} 75.54	2,346,450	61.76
由 <u>氰化鈣</u> 所製 之氮(a)	10,000	0.25		—	
<u>氰化鈣</u> (a 除外)	381,700	9.09		491,700	12.91
電弧法製品	21,000	0.55		2,000	0.05
合成氰化物(用氮及 用 <u>氰化鈣</u> 者除外)	2,000	0.50		—	
固定氮合計	3,002,460			2,840,150	
總 計	3,976,460	100		3,799,550	74.73

## 第二章 基礎理論

### 1. 氮合成反應之平衡 最初測定氮合成反應



之平衡者為哈柏及凡俄爾特氏(Z. angew. Chem., **43**, 111, 1905), 此已在上章歷史的考察之項中述及之。其後精密之測定, 則為1914~1915年哈柏氏門人所作。此時所用之壓力, 大抵為30 atm., 溫度最低達到561°C.。最近最可靠之測定值, 係拉爾松(A. T. Larson)氏所作之實驗(Amer. Chem. Soc., **45**, 1928), 其壓力為10、30、50、100、300、600而至1,000 atm., 溫度且及400°C. 以下。由此值即可充分補插而及於其他之溫度及壓力。普通在一定壓力之下, 其反應定容式

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (2)$$

可以表平衡常數  $K_p$  之隨溫度而變化。此處之  $K_p$  為定壓之平衡常數, 在氮之合成中可以

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \times p_{\text{H}_2}^3} \quad (3)$$

之式示之。如欲將此微分式積分之, 應先知氮之生成熱  $Q_p$  如何隨溫度而變化。但此事由理論上追求, 實甚繁難, 不如在各溫度測定其平衡常數為宜。哈柏氏以在30 atm. 之測定值, 得下列由實驗得來之式, 而視為與(2)之積分式相當(但氣體之比熱, 0°C. 時氮之生成熱等, 均經改訂)。

$$\log K_p = \frac{9500}{4.5787 T} - \frac{4.96}{1.9885} \log T - \frac{0.000575}{4.5787} T + \frac{0.85 \times 10^{-6}}{4.5787} T^2 + I \quad (4)$$



式中  $I$  爲常數，視壓力而定。拉爾松氏依照同樣方法，在與此相似之式

$$\log K_p = -\frac{\alpha}{T} + \beta \log T + \gamma T + \delta T^2 + I \quad (5)$$

中，由實驗值求得  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  等之係數，茲錄之如次：

第 1 表

壓力(atm.)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta \times 10^7$	$I$
10	2074.8	-2.4943	0	1.856	1.993
30	,,	,,	$-3.4 \times 10^{-5}$	,,	2.021
50	,,	,,	$-1.256 \times 10^{-4}$	,,	2.090
100	,,	,,	,,	,,	2.113
300	,,	,,	,,	,,	2.206
600	,,	,,	$-1.0856 \times 10^{-3}$	,,	3.059
1,000	,,	,,	$-2.6893 \times 10^{-3}$	,,	4.473

在此等壓力之下，將諸係數代入於(5)式中，所得之式，即可求得與實測值極相符合之平衡常數。又在各壓力之下，各溫度之反應熱，亦可以此計算之。第2表即示此種之計算。即由(2)式而知

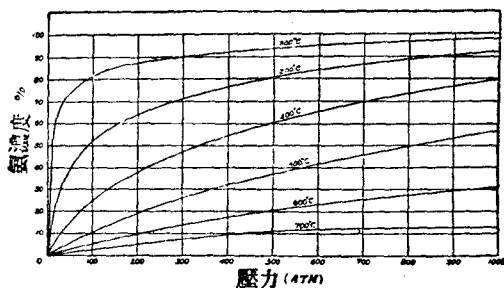
$$Q_p = 4.5707 \frac{\log K_{p_2} - \log K_{p_1}}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (6)$$

明甚。

第2表 氮之分子生成熱(kcal./17 kg.  $\text{NH}_3$ )

溫度範圍 °C.	Haber	Larson				
	30 atm.	50 atm.	100 atm.	300 atm.	600 atm.	1,000 atm.
325~350	12,425	—	—	—	—	—
350~375	12,505	12,924	—	—	—	—
375~400	12,590	12,386	13,373	—	—	—
400~425	12,672	12,468	12,311	—	—	—
425~450	12,751	12,099	12,376	—	—	—
450~475	12,825	12,785	13,339	11,705	15,830	19,073
475~500	12,896	12,801	12,888	13,812	14,616	—

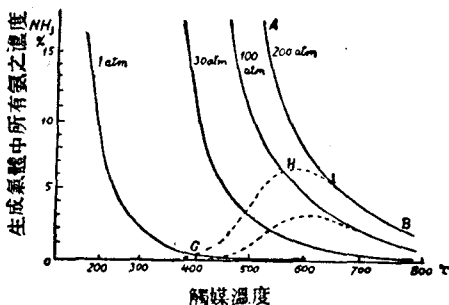
由此觀之， $\text{NH}_3$  之分子生成熱（即氫與氮化合而生 17 kg. 之  $\text{NH}_3$  時放出之熱），由實際測定，可知其不因溫度而生大差，但壓力在 300 atm. 以上，在 600 或 1,000 atm. 時，則急速增大。第 1 圖示在各種溫度及各種壓力之下， $\text{NH}_3$  在平衡時之濃度。此係根據拉爾松由測定值所作之近似式而求得者。



第 1 圖

2. 反應速度與觸媒 氨之合成，係由氫與氮在觸媒表面而起反應所致，故屬於所謂異相系氣體反應。由工業的立場觀之，平衡，即  $\text{NH}_3$  得生成至如何濃度之可能性，固屬重要，但達到平衡時所需之時間，易言之，即反應速度，更有重大意義。又如第一章所述，氨之合成，有如許多其他氣體之反應，倘無觸媒存在，縱令將此兩氣體加熱或加高壓，亦不能使其化合；且此時所要之觸媒，其種類極有制限，並非凡屬固體表面，便可滿足。其反應之速度等，亦視觸媒之種類，極有差異。觸媒越優秀，越可在低溫而使其化合，即其反應速度甚大也。因此，其反應速度，斷不能離開觸媒而言。

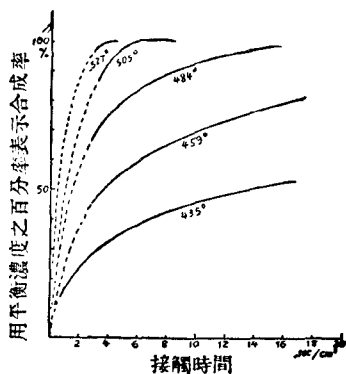
氨之依賴觸媒而生成之情形，可用第 2 圖表之。圖之 AB 即示其在 200 atm. 之平衡濃度。今如用某種觸媒，以某一定速度送入混合氣體，而漸次使溫度上昇，及至該觸媒特殊之溫度 G（在氨之合成中約為  $360^\circ\text{C}$ . 附近）始有氨生成。迨此溫度達到平衡時，氨之濃度甚高 如由第 1 圖求之，約與 46% 相當。但在此溫度，該觸媒尙未能給與充分之反應速度，故實際上生成之氨濃度極小。溫度逐漸高昇，則觸媒之作用急



第 2 圖

增，其濃度沿  $GH$  之路徑而漸進。一方因溫度之上昇，氨在平衡時之濃度，亦急而下降，故在某點  $H$ ，就該觸媒言之，在一定既知之流速，必有一生最高濃度之點。超過  $H$  點，則生成之氨，濃度又再減少，終而漸進與平衡值一致。故若用該種觸媒，則由  $660^{\circ}\text{C}$ . 附近，在此種速度，即可測定其平衡值。

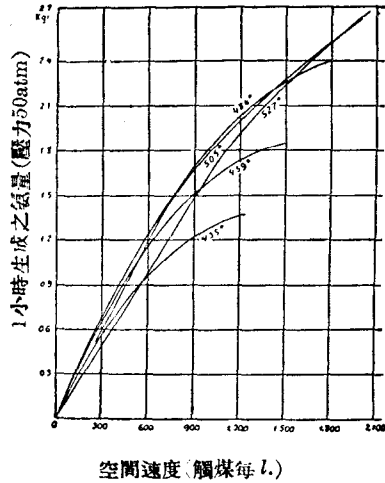
今若變更混合氣體之溫度及流速而考察之，則溫度愈高，流速愈慢，而達到平衡值愈為迅速。第 3 圖係使用某種觸媒時，以溫度及流速對於生成之  $\text{NH}_3$  濃度之影響，用平衡濃度之百分率表示者。此處應加注意者，即同為 50% 之合成能率，溫度較低者，其平衡濃度較高，故其絕對值不同，溫度越低，其值越大。由是觀之，則溫度影響之重大，自不難於理會。溫度減低，其平衡濃度縱令甚高，但在一定時間內，氨之生成總量，必較溫度高者為少。欲明此點，可觀第 4 圖。此圖係根據第 3 圖作成，速度以每小時通過每  $l$ . 觸媒之混合氣體在 50 atm. 時之  $l$ . 數表之，氨每小時生成的總量，則以  $\text{kg}$ . 在縱軸表示之。



第 3 圖

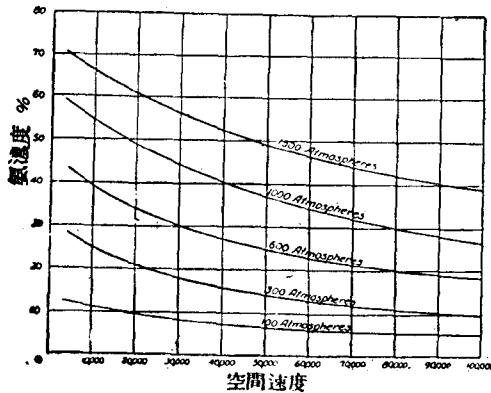
由此則溫度愈高，流速愈大，可得較大之生成量，亦甚明瞭。但此並

非漫無限制者。實際上生成之氨，非用適當方法分離之不可。此時生成之氨全部，欲盡行收回，自不可能，必餘留有一部分。此餘留濃度達到該溫度之平衡值，則混合氣體無論如何循環，實際上不能增加何等產量。循環速度不加限制而使其甚大，則循環所要之動力亦必甚大，對於氨之增量，得不償失，且如後述，溫度之保持，亦較困難。故在實際之工業氣體之流速，自有一定之範圍。關於此點，擬於次章技術的考察之部，詳加記述。



第 4 圖

第 4 圖猶應注意者，例如 505°C. 或 527°C. 之曲線，其最初有直線之部分，是即示平衡濃度實現之範圍。又表示流速對於產量之影響的數式，亦可由該圖作成之。由第 4 圖可知，每小時氨之生成量約與流速之



第 5 圖

0.72 乘方為比例，其詳細姑省略之。理論上此為 0.8 乘方附近，亦為一有趣之事實。

第 5 圖係在工業上所用之中間溫度 475°C. 及壓力 100 ~ 1500 atm. 時，用百分率示氨之生成濃度與各種流速相對

應者。此與第 4 圖不同，因其空間速度(space velocity)係算出而為常溫及常壓之氣體者也。此處所用之觸媒，即視為工業上之通用者，亦無不可。

3. 觸媒之製法及性質 茲就觸媒之事項，略加記述。觸媒之製造可大別為 3 方式：

(a) 沉澱法 此法即將可為觸媒之金屬，由水溶液或其他非水溶液單獨或為混合物沉澱而為氫氧化物、氧化物、鐵氰或亞鐵氰化物、鉬酸鹽等，經乾燥脫水後，在近於合成條件之狀態，用混合氣體還原者也。

(b) 蒸發法 此法即將硝酸鹽，草酸鹽等加熱，使為金屬之氧化物，其後之還原操作與前法同。

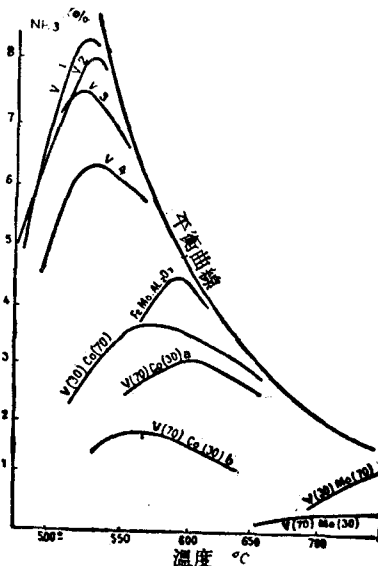
(c) 熔融法 此係用高溫度使金屬氧化物融解而製造者。混合促進劑於其中，用電爐使均一混合融解，普通且同時通入氧，使受充分氧化。此熔融體冷卻固化後，粉碎之，選別其適當之粗細。其還原與前法同。

將以上 3 法比較之，則第 1 之沉澱法有時可製得極優秀之觸媒(如 Mont Cenis 法之 Uhde 觸媒是)。但其缺點，據報告謂對於毒素甚為敏感，使用中易起甚大之容積變化，在工業上多有不便，且又易變成粉末。尤其容積之收縮，有出乎意外，其甚者且不及當初之半。因此其用於工業之合成者甚少。第 2 之蒸發法，因易成粉末，且難得優秀觸媒，不值吾人注意。最重要之觸媒製造法，當屬第 3 之熔融法。此法不僅可製優良之觸媒，且品質均一，對於毒素不敏感，容積之變化甚少，機械之強度較大，而又難成粉末，凡諸性質，均於工業有利，故今日工業上所用者，幾全屬此種而已。

其次即為可作觸媒使用之物質。如第一章所述，鈾、鐵等均可為優秀之觸媒，但不適於實際工業之用。今日實用之觸媒，咸以鐵為其主體，

固無可疑，但其詳細情形，因屬於各方之祕密，莫由知之。雖然，依照數篇之學術研究論文，其與實際接近之事項，已甚明瞭。此類報文中最堪注目者，其較古者為法人歧沙(Guichard)(Soc. encouragement ind. amt.,

132, 71, 1920)所發表之報告。彼曾在 30~100 atm. 之壓力下，試驗許多觸媒之能力。第 6 圖所示，即為其一部。據此，則在 100 atm. 時，鈾及其與鈷、鉬等之混合觸媒，與加氧化鉍於鐵鉬觸媒者，其能力之比較，自甚明瞭。但彼之結果，在今日視之，不充分之點頗多。關於此點，拉爾松、阿姆奎斯特(Almquist)等之報告，遠足置信 (Am. Chem. Soc., 1305. 1307. 1926)。今據該報文而示其有實用價值之鐵觸媒之一製法：最初為氧化鐵之製造，法取以純良見稱之 Armco 鐵之半吋棒，在氧



第 6 圖 壓力 100 大氣壓，空氣速度 4000 時鈾之接觸效力

之氣流中氧化熔解之。為此目的，可先行加熱，由鋼筒吹以氧，便易使其熔解。氧化鐵熔解後，即由鐵棒之先端滴落，故其下面置坩堝容納之。如是作成約 200 kg. 之塊。

由彼等作成之氧化鐵，分析而觀之，含鋁 0.003%，矽 0.002%，硫 0.005%，磷 0.002% 以下，可知其為非常純粹之物質。第一問題，即以何種氧化鐵，俾還原後，其力最強。此事按阿姆奎斯特等之證明，則以  $Fe_2O_4$  為最良。其次即純氧化鐵中添加促進劑後之物質。經打碎之氧化鐵，混加必要分量之促進劑後，將此混合物置於用水冷過之鐵電極間，

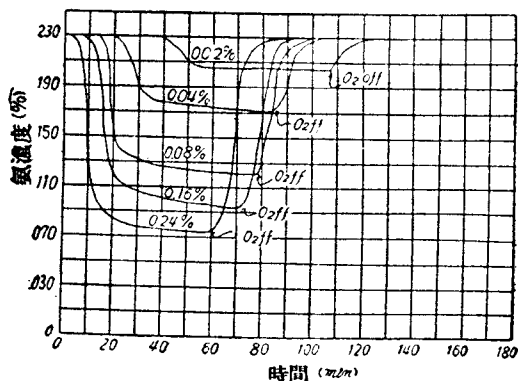
用電爐焙解之。依照此法，可避免雜質由他處之混入，而能達到目的。試驗時，用其經 10~14 網孔篩別者 5 cm.<sup>2</sup>，先在常壓以 3:1 之 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合氣還原之，溫度 350°C. 保持 5 小時，375°C. 7 小時，400° 及 450°C. 各保持 2 小時後。俟生成之 NH<sub>3</sub> 之濃度既為一定，在所期之高壓下，試驗其能力。茲由該氏等之結果中，示其一例，如第 3 表：

第 3 表 含促進劑鐵觸媒之活動力（空間速度 5,000）

觸媒號數	全鐵量	遊離鐵	亞鐵	亞鐵	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	30 atm.	100 atm.
				鐵				
	%	%	%		%	%	%	%
918	72.84	2.37	25.03	0.551	—	—	3.30	5.49
920	72.58	1.23	25.35	0.551	—	0.20	1.57	3.43
921	71.99	1.00	26.16	0.573	1.31	—	5.35	9.35
922	71.99	0.89	24.55	0.527	1.05	0.26	5.80	13.85

由此可知：低價鐵與高價鐵同量，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有顯著之作用，K<sub>2</sub>O 則於 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（或 SiO<sub>2</sub>）等難還原之促進劑存在時，呈明顯之促進作用。

其次即為中毒作用，但此又得分為二。硫、砷、磷等無論其存在於氣



第 7 圖 觸媒受氧所致之中毒現象

體中，或混在於觸媒，均有永久之中毒作用，一度受其毒害，則不能以純氣體之導入而得恢復；但他種之毒素，即如氧者，係為可逆，若由混合氣體中除去之，即能恢復原有能力。其恢復力

視觸媒之種類而有差異(鐵、鈾等恢復力甚少),自不待言,但今日工業上所用之許多觸媒,對於氧、水蒸氣(忌一氧化碳)等含氧之氣體,其中毒作用實不足慮;此事由第7圖所示前記921號觸媒之由氧所致之中毒作用,亦可以明之。

現今關於此種異相系觸媒(heterogeneous catalyst)之學術上研究,漸由Langmuir, Taylor, Hinshelwood, Kistiakowsky等氏而得闡明。本篇之目的,不能就其本質詳加記述,只關於合成氨之觸媒而誌其二三事項。第一即為鐵在觸媒中之形態。由於X射線上之研究,已確認其為 $\alpha$ 鐵。其中加入之促進劑,例如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,則分布於微細組織之鐵中,似乎成為尖晶石狀之 $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ 者。其雖經觸媒之還原,即



之反應,亦不變其形態而餘留 $\alpha$ 鐵中,能防止 $\alpha$ 鐵結晶之生長,阻止作用之減退。通常固體觸媒之具有活性者,並非均勻分布於表面,似是形成所謂活性中心(active center),接於相之界面而存在,故因結晶之生長以致界面之減少,究即為活性之減少也。第二即為觸媒表面之反應速度問題。此中擴散雖確有重大任務,但與流體在固體面之摩擦阻力,對流之熱傳遞等不同,蓋其中純化學反應之速度亦甚有關,故欲發見普遍定律,俾得有明確之數量的計算,在今日尚不可能;但由平衡值之 $\text{NH}_3$ 濃度至生成低濃度 $\text{NH}_3$ 之範圍內,混合氣體流速之影響,可視為與摩擦阻力或對流傳熱之情形相似,故溫度一定,氣體之組成一定時,一定量之觸媒在單位時間生成之 $\text{NH}_3$ 之量與流速之0.8乘方為比。今以 $a$ 為1l.之觸媒在一定溫度及壓力每小時生成 $\text{NH}_3$ 之kg.數,則大體可以

$$a = G^{0.8} \quad (7)$$

之式,示其關係。此處 $G$ 為混合氣體之重量速度,即其在觸媒層之流速



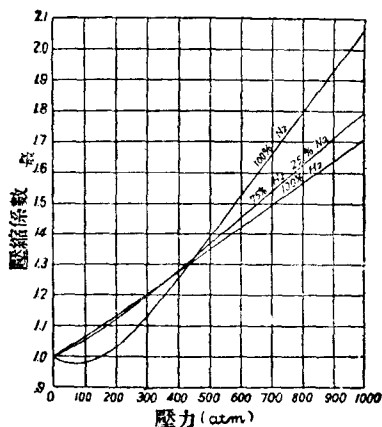
與氣體密度之乘積。此雖似乎未經任何研究者之證明，然前述由第 4 圖之結果計算，知其為 0.72 乘方，故此種推理應與實際無甚差異。

第三，觸媒表面之化學反應，可視為平面的反應，此與均一相系反應得視為立體性者相異。其反應與活性炭或矽氧凝膠 (silica gel) 時不同，因其隨伴大量能之變化，故與普通之吸附殊異其趣。且若單獨使氫活性化，或單獨使氮活性化，則兩者不起化合。氫須先在觸媒之表面，藉化學吸附而活性化，氮亦藉與  $\text{Fe}_2\text{N}$  相似之化學吸附而活性化；此兩者相反應而生各種之中間生成物，其既成爲  $\text{NH}_3$  者，則爲  $\text{NH}_3$ 。氣迅速由觸媒之表面蒸發而去。此等反應均介諸活性中心而發生者，自不待言。

### 第三章 技術的考察

1. 原料氣體在高壓下之諸性質 欲正確理解如氮合成之類之高壓工業，須先明悉合成所用之諸氣體，其在高壓下由技術的立場而觀之時，視為極重要之諸性質。

(a) 壓縮係數 第一可稱為重要之性質，即容積因壓力之變化，究為若何情形。此乃關於氮合成之一切問題中，均須加以考慮之性質，其詳細茲姑省略之。第 8 圖示壓力與壓縮係數之關係，即以 1 摩爾(mol.) 氣體，在標準溫度及壓力所具之壓力與容積之積，除其在既知壓力之容積積所得之數  $PV/P_0V_0$ ，與壓力之關係是也。在理想氣體，此值不關壓力之如何，如溫度一定，則必有一定之值。實在之氣體則不然，其變化



第 8 圖

有如圖所示，故理想氣體定律，在高壓工業，自不能一一不加改變而適用之。

由此圖面，氣體在任何壓力之比重、比容等，均容易計算之。至其方法等，可參照以下各項所行之計算。

(b) 黏度 導管中摩擦之計算，以及對流之傳熱計算等，黏度均甚重要，此在本大全「化學工程學」篇中，已有詳述。但氣體黏度在高壓下之測定，今日仍極不完全，尤其在高溫為然。惟此以實驗儀器之困難為主要原因，不久必有可靠之數值產出無疑。在理想氣體，黏度雖亦與

壓力無關，但實際則不然。又在常壓附近，溫度之上升能使黏度增加，但在高壓之下，氣體之性質與液體甚為接近，溫度上升，則黏度急速低下，其具有液體之性質，當可想見，惟關於此點，今日猶未得正確了解。實驗值雖不見其十分一致，但在全體之根本理論，已可認為正當。據 Boyd 氏之實測 (J. H. Boyd, Jr.; Phys. Review, 35, 1284, 1930)，並加適當之補正，則關於 3:1 之混合氣體，其值有如次表所示。

第 4 表 泊  $\times 10^{-6}$ 

溫度 °C.	壓 力 atm.							
	40	80	120	160	200	240	280	320
30	160	166	174	182	190	197	207	214
70	170	181	187	194	200	206	213	218

據此則溫度一定時，黏度隨壓力而增大，每 100 atm. 之差，約增 10%，但此增加率在高溫度時有減少之傾向明甚。又在同一壓力，其受溫度之影響，以低壓為甚。在 40 atm. 時，每 10°C. 為 2.3%；在 240 atm. 時，則不過 1.1% 而已。今稍以武斷之意見，以為此率可推進至任何程度，並假定黏度之對數與絕對溫度之對數有直接關係，則 280 atm. 及 500°C. 時之黏度約為  $256 \times 10^{-6}$  泊 (poise) [C. G. S. 之黏度單位，即 (g.)/(cm.) (sec.)]。此值決不能謂為正確，但在今日之情勢，不得不使然耳。

(c) 導熱係數 導熱係數在工程學上亦極重要，但其實測值，就筆者所知，尚付缺如。惟若由氣體之定容比熱與黏度而歸納之，未始不可。即氣體之導熱係數  $\lambda$ ，一般可以

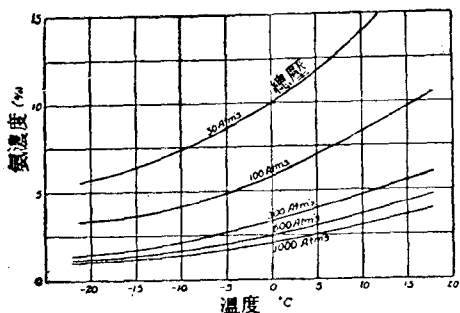
$$\lambda = \text{常數}(\mu)(C_v) \quad (8)$$

之式表之，故若知黏度  $\mu$  及比熱  $C_v$  因溫度及壓力而起之變化，則所期

望者，已略可推量。式中之常數可使其約為 1.9 附近。 $\mu$  之變化情形，已如 (b) 項所述，但定容比熱因壓力之變化，殆不成為問題。故在  $400^{\circ}\text{C}$ . 以上而認其為無變化者，亦無大差。然則影響  $\lambda$  者，僅為  $\mu$  而已。常數雖不能謂為不受壓力之影響，今假定其不變，則  $\lambda$  之值，在前述 280 atm. 及  $500^{\circ}\text{C}$ . 之時，較在常溫時之值，約有 256/207 之增加。在 3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  時，氣體在常溫常壓之  $\lambda$  約為 0.00021，故其在 280 atm. 及  $500^{\circ}\text{C}$ . 時，則其值為  $(0.00021)(256)/(207)$  即 0.00026，當無大誤。此種結論，一見或以為與實際不無矛盾。例如高壓合成管內之保溫劑等之保溫力，雖謂因高壓混合氣之侵入其空隙，而極為惡化，但若以此係高壓中導熱係數較大之氫，因其特有之擴散力，較氮早速擴散於空隙內所致，當較妥當。是即 3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  之混合氣，其在常溫常壓之  $\lambda$  為 0.00021，而  $\text{H}_2$  之  $\lambda$  則為 0.00041，由此事實比較，亦可推察之。職是之故，高壓管內之保溫，用密緻之保溫劑，俾氣體不便於擴散，當較得策；但材料自身之傳導度甚大時，反為不利。保溫力之低下，若係與普通在空氣中之值比較而云者，則 3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  混合氣中之惡化，自屬當然之事。保溫劑中小空隙用  $\lambda = 0.00006$  程度之空氣充滿時，及用  $\lambda = 0.00021$  之混合氣充滿時不同，察其對於保溫上有如何重大之影響，自易明白。高壓下之保溫力，毋寧使用混合氣體在常壓之實驗值，應不發生多大之差異。

2. 氨在高壓時之性質 高壓混合氣與氨之混合物，因冷卻液化而分離其中之氨時，欲知混合氣中氨之濃度得因冷卻溫度而凝縮至若何程度者，可由第 9 圖明之。此值當為平衡時之值，凝縮若繼續而達到此點，在經濟上未必有利，但其程度之為何，略可由此推知之。

此際應加注意者：即混合氣溶解於液化氨之量；如果亨利定律 (Henry's law) 此時能夠適用，則溶解度與該分壓為比，50 atm. 時應



第 9 圖 低溫時氨之飽和氣量

用於此種目的時，非用適當方法使其中溶解之氣體放出然後搬出之不可。又如氨之氧化，如有多量之氫混在，亦非相宜。關於上述高壓下之液化氨中混合氣體之溶解度，拉爾松亦曾加以研究。

3. 壓縮及循環所需之動力 茲將混合氣體壓縮至所期之壓力，及在此壓力以所期之空間速度，使其介諸導管而循環於觸媒室、換熱器、冷卻器等，計算其所要之動力如次：

今因 3:1 混合氣之平均分子量為

$$\frac{(3)(2) + (28)}{(4)} = 8.5$$

而其密度，即  $1 \text{ m.}^3$  在  $20^\circ\text{C}$ . 及  $1 \text{ atm.}$  之重量為

$$(8.5)(273) / (22.4)(293) = 0.354 \text{ g./m.}^3$$

故對於 1 公噸即 1,000 kg. 之氨為

$$(1,000) / (0.354) = 2,820 \text{ m.}^3$$

若將在壓縮、循環、氨之分離等時之漏洩及其他損失，估計為 10%，則

$$(2,800) / (0.9) = 3,130 \text{ m.}^3$$

其中  $\frac{3}{4}$  為氫，與  $2,347 \text{ m.}^3$  相當， $\frac{1}{4}$  為氮而與  $783 \text{ m.}^3$  相當。

通常以  $n$  段之壓縮機，由初壓  $p_1$  壓縮而至終壓  $p_2$  時，所要之功，

為常壓之 50 倍，但此法則在高壓卻不能成立。液化氨中溶存此等氣體，每因其用途而生多大之障礙，例如液化氨在冷凍工業有極大之應用，此時如其中溶存不凝性之氣體，大可減少氨之凝縮器、冷卻器之導熱係數，故其

大略可以

$$W = nP_1 V \frac{k}{k-1} \left[ \sqrt[k]{(p_2/p_1)^{(k-1)/k}} - 1 \right] \quad (9)$$

之式表之。式中  $k$  為該氣體之定壓比熱用定容比熱除得之數，其值隨壓力而變，但此時採用 1.4，當無大差。 $V$  為在 1 atm. 每秒所壓縮之氣體容積。故在現今每日生產  $\text{NH}_3$  20 公噸之大合成爐，則

$$V = (3,130)(20)/(24)(3,600) = 0.760 \text{ m.}^3/\text{sec.}$$

$P_1$  為 1 atm.，與 10,330 kg./m.<sup>2</sup> 相當，假定壓縮機為 300 atm.，分為 4 段作用，則

$$W = (4)(10,300)(0.760) \frac{(1.4)}{(0.4)} \left[ \sqrt[4]{(300)^{(0.4)/(1.4)}} - 1 \right] = 55,500 \text{ kg. m.}/\text{sec.}$$

今以 1 H. P. 為 75 kg. m./sec. 時，則

$$W = (55,500)/(75) = 740 \text{ H. P.}$$

設壓縮機之效率為 70%，電動機之效率為 92%，則實際所需電動機之馬力為

$$(740)/(0.70)(0.92) = 1,150 \text{ H. P.}$$

是即日產須 20 公噸，300 atm.，4 段之壓縮機，約需 1,200 馬力。

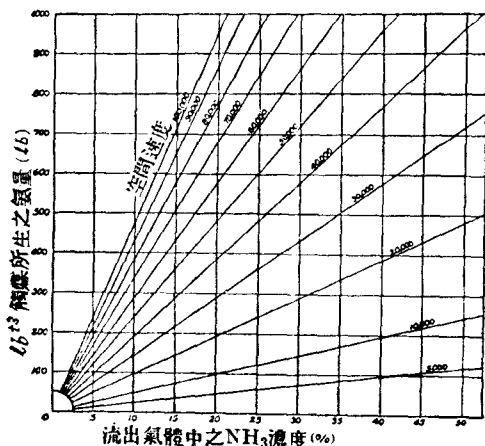
其次即循環所需之動力問題。現今在如斯高壓之配管中，其壓力差普通估計為 10 atm.，而不關空間速度及管徑之為何。筆者欲於此處作較合理的計算，評定此種假定之正否。因此須先作種種之假想。第一，循環系氣體之平均溫度設為 30°C。此時混合氣中，無論何時當然含有  $\text{NH}_3$ ，是乃離去合成管經冷卻（或其他方法）分離後之餘留者。今假定其為 -35°C。（即被蒸發中之液體氨所冷卻），然則當其平衡（300 atm.）時，由第 9 圖觀之，約餘留 1% 之氨。但實際上因接觸寒冷時間之不充分等，故若假定殘存者為 3%，則其在 30°C. 及 1 atm. 時可與密度

$$\frac{[(0.97)(8.5) + (0.03)(17)](273)}{(22.4)(303)} = 0.348 \text{ kg./m.}^3$$

之氣體相當。

設第 5 圖可以適用，並擇 20,000 為空間速度時，流出氣體中之  $\text{NH}_3$  濃度，在  $475^\circ\text{C}$ . 之溫度，約為 21%；倘折減估計其為 18%，其中因有 3% 不能收回，故所產生者為 15%。

此時之問題，即實際應以若何之空間速度最為適宜。根據埃恩斯特 (Ernst) 之報告（參閱後章參考書之項），謂現在工廠中所用者，多為 20,000 或在此數以下。空間速度之巨大如 150,000 者，有時亦得賞用，但此處應加考慮者，即保持反應溫度之問題是也。第 10 圖所示者，即在



第 10 圖 氮空間速度 1 小時之收量

5,000 至 100,000 之空間速度，流出氣體中之  $\text{NH}_3$  濃度與  $1 \text{ ft.}^3$  觸媒每小時所得生成之  $\text{NH}_3$  總量之關係。今若在 300 atm. 使用 10,000 及 100,000 空間速度之情狀，由第 5 圖與第 10 圖而考察其熱量收支問題時，流出氣體中之  $\text{NH}_3$  濃度，由第 5 圖求之：空間速度 10,000 時為

25%，100,000 時則為 10%；由第 10 圖而知每小時生成  $\text{NH}_3$  之總量，換算為法國式，前者觸媒室每  $1 \text{ m.}^3$  得 1,936 kg.，後者得 7,860 kg.。是即生成氣體之量，後者為前者之 10 倍，而發熱總量則約僅 4 倍。故若將生成氣體攜去之顯熱列入考慮，則使用較大空間速度時，溫度之保

持，自較困難。以下之計算，係以上記空間速度 20,000 為準。

空間速度 20,000，可收取之  $\text{NH}_3$  為 15% 時，由第 10 圖而知  $1 \text{ ft.}^3$  觸媒每小時生成之  $\text{NH}_3$  之量為 150 lb. 若將此換算為  $1 \text{ m.}^3$  觸媒，每小時之  $\text{NH}_3$  之 kg.，則

$$(150)(35.3)/(2.2) = 2,410 \text{ kg./m.}^3/\text{hr.}$$

故若日產 20 公噸之  $\text{NH}_3$ ，則每小時能生

$$\frac{(20)(1,000)}{(24)} = 833 \text{ kg.}$$

之  $\text{NH}_3$  已可，因此觸媒室之容積為  $(833)/(2,410) = 0.346 \text{ m.}^3$ ，即所要之觸媒應為 346 l.。

今空間速度 20,000 時，須有

$$(0.3462)(20,000) = 6,920 \text{ m.}^3$$

之標準溫壓之 3:1 混合氣體（含 18% 之  $\text{NH}_3$ ），但當其在  $\text{NH}_3$  凝縮器之出口，則為

$$(6,920)(1-0.15) = 5,880 \text{ m.}^3$$

而入循環唧筒。由第 8 圖而知在 300 atm. 之  $PV/P_0V_0$  壓縮率為 1.2，故在 300 atm. 佔有  $1 \text{ m.}^3$  之混合氣體，其在常溫常壓之容積  $V_0$  為  $(300)/(1.2) = 250 \text{ m.}^3$ 。故在唧筒吸入口每秒之容積為

$$(5,880)/(250)(3,600) = 0.00653 \text{ m.}^3/\text{sec.}$$

其次為導管之大小。今假定其內徑為 0.025 m.，即 2.5 cm.，其中之流速為  $u$ ，則

$$u = (0.00653)(4)/(0.025)^2(3.14) = 13.3 \text{ m./sec.}$$

其黏度，如前所記，為 0.00021 C. G. S. 單位，故計算其 Reynolds' 數，則

$$d\rho/\mu = \frac{(0.025)(13.3)(0.348)(250)}{(0.00021)} = 1,380,000$$



與此相當之摩擦係數  $f$ ，為安全計，約為 0.0052，故若以  $\text{kg./m.}^2$  表示壓力差，而以  $\Delta p$  標記之，則

$$\Delta p = \frac{2fL\rho v^2}{gd} = \frac{(2)(0.0052)(200)(87)(13.3)^2}{(9.8)(0.025)} = 131,000 \text{ kg./m.}^2$$

此處管長  $L$  為 200 m.，而此  $\Delta p$  若以  $\text{kg./cm.}^2$  示之，則為 13.1  $\text{kg./cm.}^2$ ，約 12.7 atm.。由是可知，在前述假定之下，通常謂之 10 atm. 者，誠無大誤，但此能隨管徑、管長及空間速度而變化，自不待言。

循環所需之動力，係以  $\Delta p$  乘每秒之流量，而以 75 除之者，是即理論馬力也。即

$$\text{理論馬力} = 0.00653(131,000)/(75) = 11.4 \text{ H. P.}$$

設唧筒及電動機之效率為 60%，則

$$\text{實際馬力} = (11.4)/(0.60) = 19 \approx 20 \text{ H. P.}$$

是即壓縮及循環之全馬力為  $1200 + 20 = 1220 \text{ H. P.}$ 。總之，循環所需之動力，較之壓縮所需之動力為極少，於此可以知之。又在上面之計算中，應給與氣體之動能約為  $0.1 \text{ kg./cm.}^2$ 。

福塞氏曾由極簡單之假定，算出在 100 atm.，200 atm.，及 1,000 atm. 之壓力下，每 1,000 kg.  $\text{NH}_3$  所需壓縮及循環之動力，茲列表表示之。

第 5 表 在各壓力下之壓縮及循環所需動力

壓 力	壓 縮 機	循 環 唧 筒	合 計
100	990 H.P.	113	1,103
200	1,140	26	1,166
300	1,150	19	1,169
1,000	1,580	3	1,583

4. 耐壓壁厚之計算法 厚壁之中空管受內壓時，倘其外半徑為  $r_0$ ，內半徑為  $r_i$ ，則有次式之成立：

$$r_0 \cong r_i \sqrt{\frac{k_t + (1 - 2/m) p_i}{k_t - (1 + 1/m) p_i}} \quad (10)_a$$

$k_t$  為容許張應力， $p_i$  為內壓，兩者均以  $\text{kg./cm.}^2$  計。 $m$  為橫縮係數，普通之鋼材約為 3~4。今令  $m$  取此平均值 10/3，則

$$r_0 \cong r_i \sqrt{\frac{k_t + 0.4 p_i}{k_t - 1.3 p_i}} \quad (10)_b$$

此外尚有 B. P. Haigh 及其他公式，茲省略之。今以  $p_i$  為 300 atm.，即 310  $\text{kg./cm.}^2$ ；用高級鋼而取  $k_t = 1,050 \text{ kg./cm.}^2$ ，則

$$r_0 \cong r_i [(1050 + 124) / (1050 + 403)]^{\frac{1}{2}} = 1.35 r_i$$

故設內徑為 50 cm.，即  $r_i = 25 \text{ cm.}$ ，則  $r_0$  為 33.73 cm.，而管壁之厚當為 8.7 cm. 矣。但容許張應力，因鋼之種類及溫度，自有大差。例如克虜伯 (Krupp) 公司之 EF 563 R 鎳鉻鋼，係 Ni 3%，Cr 0.75%，C 0.25%，其極限強度為 6000~7000  $\text{kg./cm.}^2$ ；溫度為 250°C 時，其屈服點約為常溫之 55%，其極限強度遂為 5,500  $\text{kg./cm.}^2$ 。由上記之 (10)<sub>b</sub> 式，即可知：分母之  $k_t - 1.3 p_i$  如為零，縱如何增加壁厚，亦不能耐壓，故例如克勞德法，暴露於高溫者，須用特殊之材料。此時，埃恩斯特氏則勸用 80~85% Ni，20~15% Cr 之材料。事實上在克勞德法，其包圍觸媒之部分所用之材料，如 60% Ni，34% Cr，6% W，0.4% C 者，在高溫保持強度，同時防止  $\text{H}_2$  之浸透。

許多合成管，對於外套之耐壓壁，竭力保持低溫度，而使送入之冷氣體與其接觸。卡乍雷式即其一例。管壁之厚，雖因材料及溫度而定，但多在 10 cm. 前後，如卡乍雷式在 750 atm. 操作者，壁厚有達 17 cm. 云。

## 第四章 原料氣體

氮之合成，佔費用之最大部分者，非爲上述之壓縮費，而是原料氣體（尤其爲氫）之製造費。以向稱最經濟之 B. A. S. F. 法（即現在之 I. G. 公司法）言之，原料氣體之製造費，且佔氮之生產成本 60% 以上，其他方法，可想而知。雖然，在各法之計算，除電力、煤炭、焦煤等費之外，對於建設費之資本利息及修理費、維持費、工資、專利費及其他許多項目，亦有檢討之必要，而諸事項，又因土地狀況，國情等，大有差異，故欲正確估計而算出其可認爲正當之成本，自非如本書之小冊所可能。且此種計算，每與時俱變，故不擬於此詳記之。以下僅對於此種計算應注意之事項，略爲提示而已。

通常對於以複雜之工程製得之原料氣體，較之由單純工程製得者，估價爲低。例如克勞德及林得法，由焦煤爐氣以取氫時，原料之焦煤爐氣，其價格當視焦煤之價格或其利用價值，及焦煤爐氣之利用價值而定。依兩者之利用，兩者之利益如何分配，以決定焦煤爐氣之價格。此外又須視收回之苯及其他物質之市價而定。若依照 B. A. S. F. 法，原料氣體之原價，且每爲其副產之碳酸氣價格所左右。此碳酸氣或利用於硫酸銨之製造，或利用於脲之合成，或利用於鹼粉 (soda ash) 之製造，均能使成本變動。此問題尤視原料氣體是否同在一系統之工廠製造，而大有差異。但自大體言之，本工業若爲以複雜之化學製造工業之一部而成立，則原料氣體自較低廉。故以煤或焦煤爲原料而製氫，較之單純電解法，當較有利。由上述諸點觀之，則在此種複雜系統之估價，具極大之伸縮性，自不難於理會。

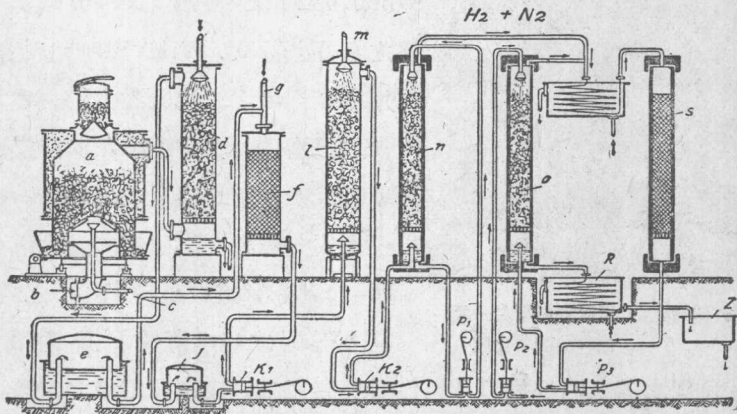
以下爲本工業之各論，其中在本大全「氣體工業」篇中既經說明者，

及依電解法之製法，均省略之。

1. B. A. S. F. 法 (I. G. 法) a (第 11 圖) 為大型之旋轉爐格式水煤氣發生爐，水煤氣即在此製造。一方則用焦煤發生爐 (圖中未示) 製造發生爐氣。此等氣體經焦煤塔 d 及旋轉洗滌器水洗除塵後，各別入於 e 之貯氣庫。水煤氣及發生爐氣大體之組成如次表：

第 6 表

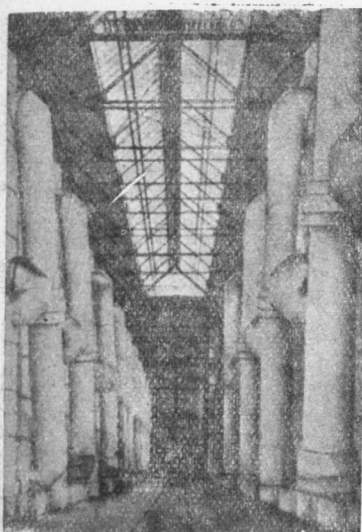
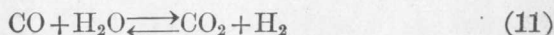
	水 煤 氣	發 生 爐 氣
氫	50%	6%
一 氧 化 碳	40%	30%
二 氧 化 碳 ( 碳 酸 氣 )	5%	3%
氮	$\frac{5\%}{100}$	$\frac{61\%}{100}$



第 11 圖 哈柏波士 (Haber Bosch) 法合成氨之系統圖

a. 旋轉爐格式水煤氣發生爐 (或焦煤爐氣發生爐) ; b. 空氣入口 ; c. 蒸汽入口 ; d. 洗氣塔 ; e. 水煤氣及發生爐煤氣貯氣庫 ; f. 氫接觸爐 ; g. 水蒸氣入口 ; j. 貯氣庫 ; K<sub>1</sub>. 25 atm. 壓縮機 ; K<sub>2</sub>. 200 atm. 壓縮機 ; l. 碳酸氣除去塔 (25 atm.) ; m. 高壓水 ; n. 一氧化碳除去塔 (200 atm.) ; o. 氨之吸收塔 ; P<sub>1</sub>. 液用唧筒 ; P<sub>2</sub>. 高壓水用唧筒 ; P<sub>3</sub>. 循環唧筒 (200 atm.) ; q. 氣體冷卻器 ; R. 水冷卻器 ; S. 氨之合成管 ; Z. 氨水，

貯氣庫之容積約為  $15,000 \text{ m}^3$ ，水煤氣用者有 2 座，發生爐氣用者有 1 座。其次欲使兩氣中  $\text{H}_2:\text{N}_2$  略為 3:1，故約以水煤氣 2 與發生爐氣 1 之比率，用離心送風機混合送出，水洗後，用活性炭除去  $\text{SH}_2$  及其他不純分，與由  $g$  進入之水蒸氣共同送入接觸室。於是氣體中之一氧化碳與水蒸氣作次式之反應，生碳酸氣及氫：



第 12 圖 造氫時所用之一氧化碳接觸氧化爐

故上記組成之兩氣體以 2:1 之比率混合時， $\text{H}_2:\text{N}_2$  雖略成爲 3:1，但  $\text{N}_2$  稍有不足。

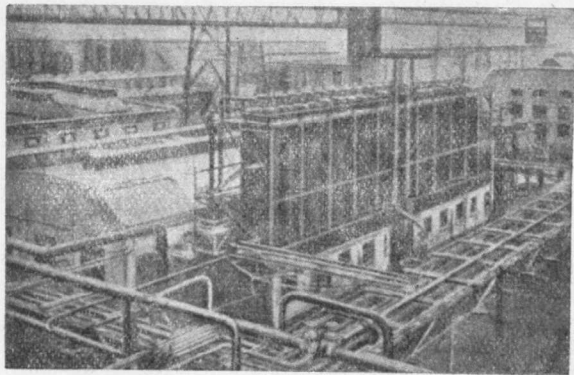
$\text{CO}$  在水蒸氣中之氧化，係依照 D. R. P. 271,516 : 268,929(1913): 300,032 : 284,176 : 293,585(1914) 之法，而爲 W. Wild 氏所完成者。所用觸媒以鐵之氧化物爲主體，復加適當之促進劑。其重要事項即觸媒之物理性狀及作用之溫度。又觀上式，欲使平衡偏向右邊，必須有多量之水蒸氣明甚。混合氣體於高約 17 m. 之塔，以約  $85^\circ\text{C}$ . 之熱水使受  $\text{H}_2\text{O}$  飽和（即

混合氣對水蒸氣略等於 1:2），復與反應完畢由接觸爐出來之氣體行充分換熱後而入接觸爐，再被貯存於另一貯氣庫。

接觸爐內，煤觸置於 5 段之有孔板上。在俄庖工廠，爐分兩列，其外部有換熱器。又兩列之爐間，置有氣體加熱爐，爲爐開始活動時所必要者。上記之混合氣，先於第一接觸爐，略成爲 25%  $\text{CO}_2$ :5%  $\text{CO}$  之組成，次在第二爐， $\text{CO}$  之量遂減爲 1~1.6%。反應溫度爲  $500\sim 600^\circ\text{C}$ 。第

12 圖示麥塞堡工廠所用之此種爐室。

反應完畢之混合氣，在換熱器受冷，失卻其大部分之水蒸氣而入貯



第 13 圖 二氧化碳之除去塔(25 atm.)

氣庫。其次用壓縮機將該氣體壓為 25 atm.。經同壓力之水在 CO<sub>2</sub> 清除塔(第 11 圖 *m*) 內洗滌，全部之 CO<sub>2</sub>，殆可失去。此塔高 16 m.，徑 1.4 m.，內部充填拉氏環(Raschig ring)(第 13 圖)。由此而出之氣體，經水分清除器而送於次項工程之 200 atm. 壓縮機(3000 H. P.)，而含有 CO<sub>2</sub> 之洗滌水，則用與電動機及送水唧筒連結之白爾頓水車(Pelton water wheel)約可收回 50% 之動力。

碳酸氣在壓力之下對於水之溶解度，請參照次表。

第 7 表 碳酸氣對於水之溶解度

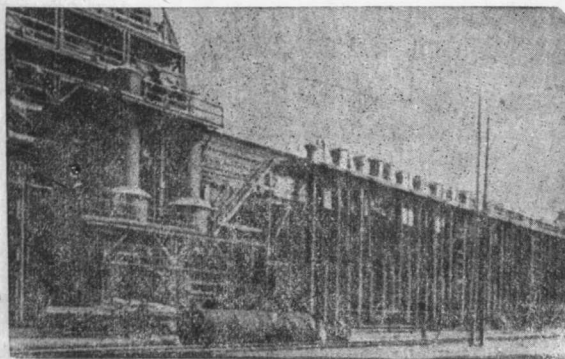
CO <sub>2</sub> 分壓 atm.	0°C. 容 積	12°C. 容 積
5	9.2	6.5
10	17.1	10.3
15	23.6	14.5
20	28.6	18.2
25	32.5	21.6
30	26.0	24.8

是故應用逆流式吸收，在  $\text{CO}_2$  濃度甚大時，以令其與既有多量  $\text{CO}_2$  溶存之水接觸，務使一個清除塔即可完結  $\text{CO}_2$  之去離者，其效率當較佳。在白爾頓水車，壓力一經開放，溶存之  $\text{CO}_2$  立即氣化，於是將之導入貯氣庫，供  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  等製造之原料。

由塔出來之混合氣，尚含有 1% 前後之  $\text{CO}_2$  及未受氧化為  $\text{CO}_2$  而仍餘留之  $\text{CO}$  (1~1.6%)，此兩者均非除去不可。因此，混合氣先壓縮為 200 atm. 次即送入於一氧化碳吸收塔 (第 11 圖 *n*)。此塔係用氨性亞銅鹽溶液以行吸收者 [D. R. P. 254,344(1910): 279,954: 282,505 (1913): 288,843: 288,450: 289,694(1914)]，高 12 m.，在 0.8m. 外徑: 0.12 m. 壁厚之耐壓管 (第 14 圖) 內部，亦充填拉氏環，吸收液在 200 atm. 之下由上部壓入，混合氣由下方進入，失去  $\text{CO}$  而由上部流出後，除去其隨伴之液，導入  $\text{NaOH}$  之塔以吸收全部之  $\text{CO}_2$ 。既經使用之銅液，在減壓之下加熱，使放出  $\text{CO}$  後，可再供吸收之用。

此時混合氣體，在 200 atm. 之下，其純度甚高，可即供合成之用，但因  $\text{N}_2$  稍有不足，故另以空氣液化法製得之氮補充之。

以上為麥塞堡工廠當初完成時之操作，其後水蒸氣在  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2$



第 14 圖 一氧化碳吸收塔

接觸爐之使用量得較減少，水煤氣之製法亦較進步，應特誌之。起初用焦煤，其後改用德國特有之褐煤製得之。此係由 Fr. Winkler 氏所完成之方法，將乾燥之

褐煤，以粉末狀態送入，以半液體狀而正作渦旋運動之煤，使急速被熱至於赤熱程度（詳細載於 C. Krauch, Stahl u. Eisen, 47, 1120, 1929）。

## 2. 林得布隆 (Linde-Bronn) 法 焦煤爐氣略有以下之組成：

第 8 表 焦煤爐氣組成表

甲	氫	55%
一	乙 烷	30%
二	一 氧 化 碳	6%
其	二 氧 化 碳	2%
	其 他	3%

上表之其他項中，含有苯，乙烯及乙炔等。德國初期兩法均用，其後則以前法為主。以焦煤爐氣為氫之資源，起初未被重視，後因林得公司利用 1914 年布隆之專利 (D. R. P. 301, 984)，開始用分餾法製氫，先於比利時之小工廠試驗後，1927 年用於塞尼山 Sodingen 礦場之 Uhde 法中，而見成功。

此法先將焦煤爐氣壓成 10 atm.，在壓力下洗滌而去其  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  等，餘部之  $\text{CO}_2$  用  $\text{NaOH}$  洗滌除去，依逆流式用液化氮使冷至約  $-40^\circ\text{C}$ ，乃入低溫部。此處亦以逆流式，利用液化氮之蒸發，使  $\text{H}_2$  以外之諸氣體幾全部液化而分離。其次令此稍有不純之氫氣（含有  $\text{CO}$ ）經液體氮之洗滌，除去一切尚存之雜質（詳細可參閱 Borchardt: Gas u. Wasserfach, 564, 1927）。依此法製得之氫，其純度極高，即如 Uhde 法之靈敏觸媒，亦不致受毒，而可長期使用。且氫之被液體氮洗滌之際，一部蒸發之氮，得妥為調製，務使恰好作成  $\text{NH}_3$  合成用之混合氣（參閱前述「氣體工業」之項）。

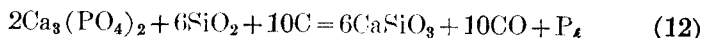
法國在煤礦地方，已在此以前，用焦煤爐氣為氫之資源 (Claude 法)。此法稱為 Société L'Air Liquide (Claude) 法，但大體與林得法



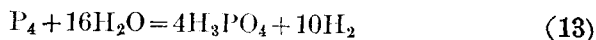
同。是即在製苯工廠中，焦煤爐氣先壓成 30 atm.，經過苯吸收塔，碳酸氣吸收塔，水洗塔 NaOH 塔等，一如林得法，其次則送入膨脹機，將乙烯、其他之碳化氫、甲烷、一氧化碳、氮等分離，而得氫 90%，氮 8%，一氧化碳 2% 之氣體。此法尚含少許之 CO，但在克勞德法，如斯少量之 CO，並無妨礙，如欲將之除去，則可仍用布隆之法。

在以上之焦煤爐氣法中，苯、乙烯等，可以收回，前者之收回率，遠勝於在常壓所行。

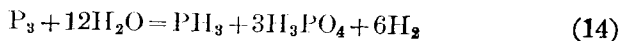
3. 磷-水蒸氣法 此係依照 1923 年 Liljenroth 之專利方法 [D. R. P. 406,411(1923): 409,344(1924): 444,797(1925)]，其後為 I. G. 公司所收買。此方法之特徵，即由磷礦石收取調合肥料之原料磷，令其轉化為磷酸時，在鐵等觸媒存在之下，使水蒸氣與之作用以得氫，其反應如次：



此  $\text{P}_4$  於觸媒之存在及  $700^\circ\text{C}$ . 前後之溫度，以水蒸氣處理之，則

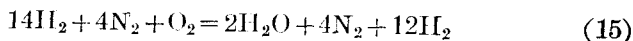


此時難免因次述之反應，而生少許之  $\text{PH}_3$  氣，即



此法既見諸實用。

4. 空氣燃燒法 此法與卡乍雷或其他由電解以製氫者不同，亦不採用林得及克勞德等之空氣液化法，其製混合氣時，係令空氣在氫中燃燒而得之。因空氣之  $4/5$  為氮，故由



之反應，氫即失去  $1/7$ ，所生之混合氣，則為原氫之  $16/14$ 。

5. 其他之資源 合成氮法以大規模為最有利，故縱有少量之氫，欲其合成為氮，在經濟上殊不合算。又雖有多量，而其量分散不一者，亦

不適當。依向來之經驗言之，玉蜀黍醋酸之副產氫，曾利用於  $\text{HN}_3$ ，現則多用於甲醇之合成；一二處電解碱之副產氫，昔曾加以考慮，今已不成問題矣。

現今世界上合成氮之原料氣，其來源大致如上所述。

第9表 依氫來源之合成氮生產能力

氫之來源	1931年初能力(庄司氏)		1931~32(Waeser氏)
	公噸氮	%	%
水煤氣	1,251,550	54.8	52.04
焦煤爐氣	605,400	26.5	29.74
水之電解	366,750	16.1	16.69
副產氫	22,750	1.0	1.07
其他之氫	36,000	1.6	天然煤氣 0.46
計	2,282,450	1000.0	100.00% = 2,608,760 氮

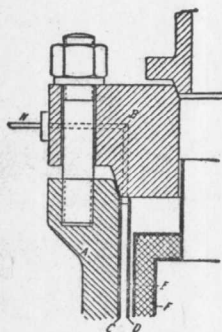
## 第五章 合成法各論

1. **B. A. S. F. 法** 混合氣體（參閱第 11 圖）在 200 atm. 入合成爐，其 10~20% 化成  $\text{NH}_3$ 。其次以  $P_3$  之循環唧筒送入  $O$  之吸收塔，此處在 200 atm. 之下用水吸收生成之  $\text{NH}_3$ ，而使未反應之氣體復歸於合成爐，其既成爲  $\text{NH}_3$  而被吸收之部分，可以新混合氣體補充之。在吸收塔所成之氨水，經  $R$  之冷卻器而噴出於低壓容器，於是成爲 20~25% 氨水，送於較大之容器。

當初合成管之構造，因高溫高壓之故，遭遇各種困難，其後逐加改良，至於今日，則極爲安全，其修理費等亦甚少。合成管及與其下方直接之換熱器有如第 15 圖之構造，其頂部之一部及側壁之一部，如第 16 圖所示。第 16 圖  $A$  之耐壓壁，高 12 m.，外徑 1.1 m.，內面有  $C$  之裏層，厚約 2 cm.。  $A$  之兩端，形成凸邊，備有鋼製之蓋  $B$ 。此  $B$  與  $A$  接觸之



第 15 圖



第 16 圖

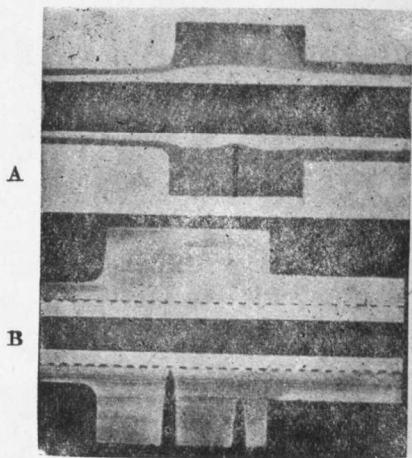
面，呈圓錐狀。安置之際，用水壓機壓着之。外管  $A$  之厚爲 12 cm. 每隔約 23 cm. 開一徑約 4 mm. 之小孔，故全面有無數小孔，以使滲透裏層  $C$  之氫逸出外部，不致侵入  $A$  之器壁，觀第 15 圖可以明之。  $C$  之內部有  $D$  之圓管，與  $C$  相距 1~2 cm.，其與  $C$  之間形成環狀之室。氮由  $N$  管導入此室，一方避免  $C, D$  之過熱，防止氫對於  $C$  之作用，同時亦能阻止其擴散。  $F$  爲與  $D$  同心的鐵管，觸媒即充填於此。

*B* 爲保溫材，用以包圍觸媒室。此等材料之重量極大，外套及蓋約 60 公噸，全體約爲 75 公噸。

鋼中氫之擴散及因此而變質之事項，可由第 17 圖 *A* 及 *B* 判明之。圖中略呈白色者，即因氫之擴散而變質之部分，其程度受溫度及壓力之影響甚大，但普通如 *A* 所示，顯然可因小孔之穿鑿而大見減少；其如 *B* 施加裏層者，則耐壓之外套，殆無變質之事。故本法接觸管之構造，可謂極爲合理者。

關於所用之觸媒，其詳細不明，但據 Paul Pascal 氏 (Synthesis et catalyses industrielles, Paris, 1925, 55) 所云，其視比重 (apparent density) 爲 5.6，粗細約有 10~12 mm. 之直徑，係多孔質之鐵，其中含有 4~6% 之  $Al_2O_3$ 。一管之觸媒保有量約 750 l.，重量爲 2 公噸。即空間部分約及其半。1 l. 之觸媒，普通每小時約生 1 kg. 之  $NH_3$ ，倘一次之通過約生 6%  $NH_3$  之比率，則每小時通過觸媒層之混合氣，當爲 150 m.<sup>3</sup> (200 atm.)，即約 10 公噸，其與觸媒接觸之時間約 20 秒。若改算爲既述之空間速度，按第 8 圖 200 atm. 之  $PV/P_0V_0 = 1.12$ ，故  $S. V. = (200)(150)(1000)/(1.12)(750) = 35,800$ 。此種合成管，日可固定之氮，約達 55 公噸云。

操作開始時，先充入混合氣，繼用電加熱。約達 500°C. 時，即可不需外熱。1922 年以前，均用氣體行內部加熱。

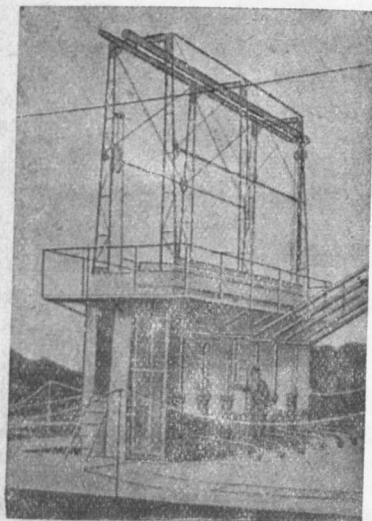


第 17 圖 氫在鋼中擴散之狀

本法可製得 20~25% 之氨水，但如有製取氨氣之必要時，則用精餾塔使與水分離，氨則保存於油封之貯氣庫。

2. 克勞德法 由氨之合成平衡圖可以看出：在  $550^{\circ}\text{C}$ . 使用 1000 atm. 以得 40%  $\text{NH}_3$ ，並非困難。且在此情形，未反應之氣體，縱不使其循環，而令其分成數段與觸媒接觸，則餘氣為量極少，而無多大差異。最初因專利關係，克勞德避免循環之應用，但最近似亦有使用循環者。然如前述，所需之動力則甚少。此因 B. A. S. F. 之循環專利 F. P. 406, 943; 417, 940 已於 1924~1925 失去效力之故。

克勞德法之利點，因使用高壓之故，裝置概係小型，材料極為經濟；但其材料需要特殊物質，價自較昂，而與上述之利點抵消。由動力之點言之，若依福塞之計算，則其必非低廉可知；但混合氣體既達如斯高壓，壓力提高時，所要容積之壓縮，不若在低壓時之甚，由是動力之消費，自不需甚大。



第 18 圖 克勞德法之合成管室

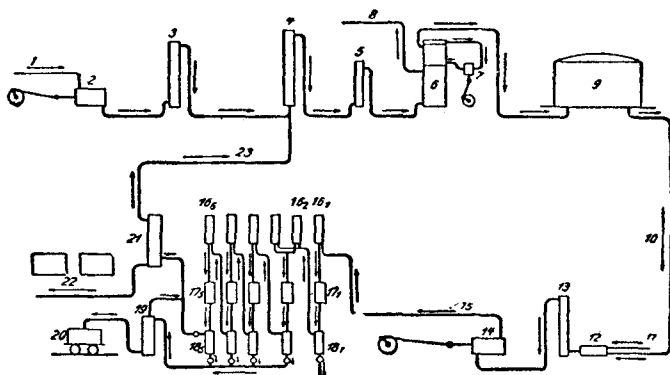
由合成管而出之氣體，含有高濃度之氨，故祇須以水冷卻，即可使氨液化。

此法之最大缺點，即其大量之反應熱，不易處分。依克勞德自己之計算，亦以為如保持反應管之溫度，則所發生之熱量，已足使觸媒被熱至  $1,000^{\circ}\text{C}$ .。第 18 圖為混凝土築成之室，其內裝置合成管。

溫度既高，觸媒之壽命自短，或謂約 200~300 小時，即有更新之必要，則在今日，此點必已大加改善。又觸媒

之取換，原為頻繁之操作，故現今之設計，均力求其簡單化。

第 19 圖為此法之系統圖。焦煤爐氣用 (2) 之壓縮機壓縮，經重油除苯塔 (3) 除去  $C_6H_6$  後，在 (4) 失去碳酸氣，復經乾燥器 (5) 及分離器 (6) 而受分餾，含有約 50% 甲烷之液化部分，由 (8) 而離開此裝置。其含約 20% 氮氣之氫，則導入 (9) 之貯氣庫。(12) 為燃燒室，在此處燃燒空氣，務期得到  $(3H_2 + N_2)$  之混合氣，其因反應結果而生之水分，則在冷卻器 (13) 失掉，然後入於 8 段之超高度壓縮機，遂於此處壓成 1,000 atm.。由 (14) 出來之高壓混合氣，導入反應管 (16)<sub>1</sub>，後者容納曾經使用之廢觸媒，CO 於此受  $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$  之反應，成為無害之  $CH_4$ 。但此處因  $CO + 2H_2 = CH_3OH$  之反應，亦能生不少之甲醇。

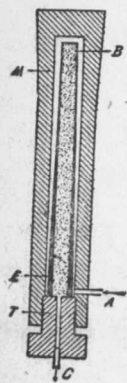


第 19 圖 克勞德式合成法之系統圖

- |               |  |   |
|---------------|--|---|
| (1) 由焦煤爐來之煤氣  | (9) 貯氣庫  | (16) <sub>2</sub> ~(16) <sub>6</sub> 合成管  |
| (2) 壓縮機       | (10) 氫氣導管  | (17) <sub>2</sub> ~(17) <sub>5</sub> 冷卻器  |
| (3) 除苯塔       | (11) 進入(12)之空氣入口   | (18) <sub>2</sub> ~(18) <sub>5</sub> 氮分離器 |
| (4) 除碳酸氣塔     | (12) 空氣燃燒室   | (19) 液化氮容器                                |
| (5) 乾燥器       | (13) 冷卻器   | (20) 液化氮輸送管                               |
| (6) 分離器       | (14) 超高壓縮機   | (21) 洗氮塔                                  |
| (7) 膨脹機       | (15) 混合氣導管   | (22) 氨水導管                                 |
| (8) 煤氣(送入焦煤爐) | (16) <sub>1</sub> , (17) <sub>1</sub> , (18) <sub>1</sub> 混合氣精製器 | (23) 餘氣之循環導管                              |

克勞德謂  $\text{CH}_3\text{OH}$  之生成量，可達 25%。反應之生成水，在  $(17)_1$  及  $(18)_1$  受冷而分離。失去  $\text{CO}$  後之氣體，乃進入合成管。

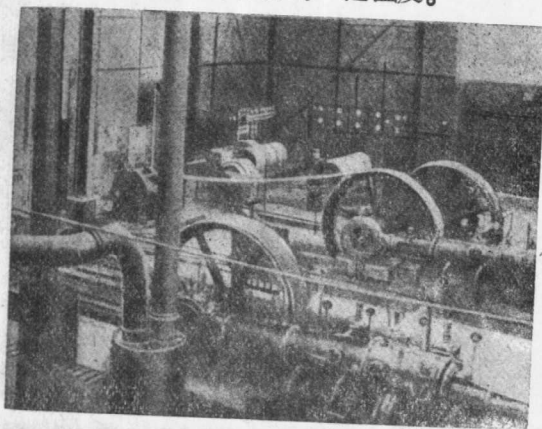
合成管以  $(16)_2 \sim (16)_6$  之 5 個成爲 1 組，其中最初之 2 個並列，後之 3 個直列而聯結，各管之後有  $(17)_2 \sim (17)_6$  之冷卻器及  $(18)_2 \sim (18)_6$  之氨分離器。但  $(16)_2$  與  $(16)_3$  則共有分離器 1 個。



第 20 圖

第 20 圖示合成管之構造。外套之耐壓壁  $M$ ，其上端特加強，高 1.5 m.，外徑 24 cm.，內徑 10 cm.（最近之較大型者，高 3.5 m.，外徑 70 cm.）。其蓋  $T$  有螺旋扭緊之。內部有同心圓之空隙， $E$  之保溫材下部漸厚，觸媒填入於內管。

高壓氣體由  $A$  而入（室溫），沿  $E$  之外壁而上，在  $B$  處與觸媒接觸，由上流下，由  $C$  而出管外。初由  $M$  外套之外部用電加熱以開始反應，迨氣體達於  $B$  部而熱至  $500^\circ\text{C}$ ., 則不再加外熱，而反應已自得繼續。且因下部有較厚之保溫材，故全體略可保持均一之溫度。



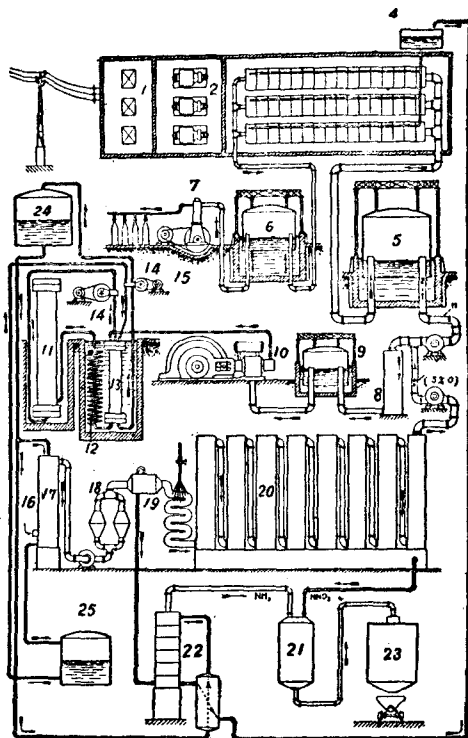
第 21 圖 克勞德超高压縮機

觸媒之製法，即當由爐流出之前，以氧吹入使成  $Fe_3O_4$ ，加 1% Ca 或 Mg 於其中，而投入於水，使成爲 2~4 mm. 之細粒，然後使其還原。1 kg. 之觸媒，每小時可得 6kg. 之氨。流速約爲 B. A. S. F. 法之半云。第 21 圖所示，即爲本法之超高壓縮機。

### 3. 福塞 (Fausser) 法

此法之特徵，本爲製造原料氣體時所用水電解槽之新設計，及混合氣體之預熱法，接觸室之氣體導入法等。但無論何種新設計，當新工廠採用之時，因逐次之改良，遂使專利證上所示之特式，漸見消滅。此不獨本法爲然，其他方法，亦莫不皆然。

第 22 圖示本法之系統，第 23 圖示合成管內部之構造。前圖 1~5 爲製造電解氫之部分。用送風機由氫之貯氣桶 5 吸出之氫，與他方因氮之氧化而生之廢氣（約含



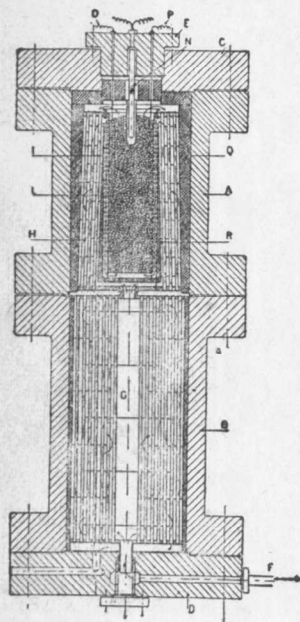
第 22 圖 福塞式合成法系統圖

- |         |            |
|---------|------------|
| 1 變壓器   | 14 循環唧筒    |
| 2 變流機   | 15 唧筒      |
| 3 電解器   | 16 空氣入口    |
| 4 蒸餾水   | 17 氮與空氣混合塔 |
| 5 水煤氣庫  | 18 氧化器     |
| 6 碳酸氣庫  | 19 低壓汽鍋    |
| 7 氧壓縮機  | 20 吸收塔     |
| 8 精製塔   | 21 硝酸與氨反應器 |
| 9 混合氣庫  | 22 氨蒸餾塔    |
| 10 壓縮機  | 23 硝酸銨貯存器  |
| 11 合成爐  | 24 25% 氨水  |
| 12 冷卻盤管 | 25 1% 氨水   |
| 13 氮吸收塔 |            |



3% 之氧及微量之  $\text{NO}_2$  混合，而入於 8 之精製塔。此處以  $400^\circ\text{C}$ . 之溫度，及以  $\text{Cu}$  為主體之觸媒之存在，除去氧及其他夾雜之氣體，再經 9 之混合氣貯庫，於是受  $250 \sim 300 \text{ atm}$ . 之壓縮機 10 壓縮，先入氨之氯化器 13，此處與用稀氨水除去  $\text{NH}_3$  後之餘氣合併，乃用 14 之循環唧筒，使由合成管之下方導入。

此合成管之入口與第 23 圖之  $F$  相當。當混合氣體繞生成氣體之流通細管之周圍而上時，因換熱之作用而被熱，即由  $B$  之換熱器而入於上部之合成管  $A$ 。初與保溫材  $Q$  接觸之部分行同樣之換熱，次由上部入於具有盤管狀加熱線之  $I$  部而下降，由合成部之下方而入於觸媒室  $L$ 。合成既經完畢，混合氣體由觸媒室上部入於細管，與流入之氣體行熱之交換而被冷卻，由  $F$  之反對一側流出管外。



第 23 圖 福塞合成管

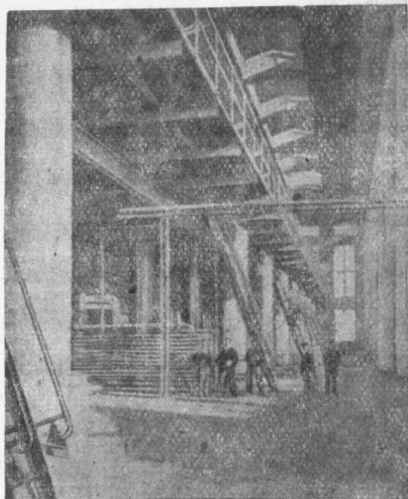
由合成管出來之氣體，在 22 圖之 12，用水冷卻，次入 13 之  $\text{NH}_3$  吸收器，用水吸收其中之  $\text{NH}_3$ ，餘氣則與新氣混合而循環。13 所得之 25% 氨水，用 15 之唧筒，送至 24 之容器而貯存之。其一部分可在 17 之處，與由 16 進入之空氣作成適合於氧化之混合氣體；廢液約為 1% 氨水，則存於 25，供 13 吸收  $\text{NH}_3$  之用。另一部分之 25% 氨水，可利用由氨氧化器 18 出來之氣體在 22 之處預熱之，並藉 19 作成之低壓蒸氣，使與水分分離，然後與一方因氨之氧化而製得之硝酸，在 21 化合，使成爲硝酸銨而貯於 23。

福塞法之操作，不必按上列系統，可因地方情形，酌加變更。例如有製造硫酸銨以代上述之硝酸銨者。

所用觸媒，亦係鐵之氧化物而加以 4~5% 之促進劑者。合成爐日產 10 公噸者，可裝 1,500 kg. 之觸媒，約經 6 個月而更新之，其間每 1 kg. 可合成 1,100 kg. 之  $\text{NH}_3$  云。

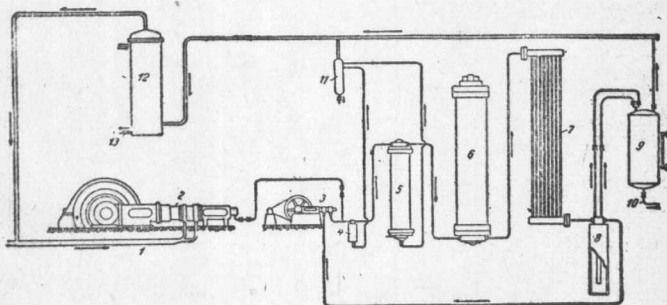
本法在意大利受大化學工業企業團 Montecatini 統轄，於歐洲各地建設工廠。

第 24 圖即示依照本法操作之一工廠之合成爐室。



第 24 圖 福塞法合成爐室

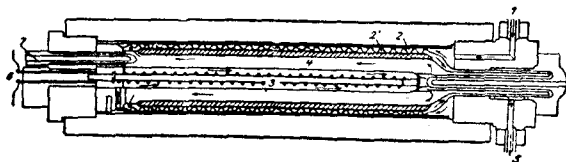
4. 卡乍雷(Casale)法 卡乍



第 25 圖 卡乍雷法系統圖

- |            |            |             |
|------------|------------|-------------|
| (1) 混合氣導入管 | (6) 合成爐    | (11) 除油器    |
| (2) 壓縮機    | (7) 冷卻器    | (12) 氨之收回器  |
| (3) 循環唧筒   | (8) 高壓氮貯存器 | (13) 氨水之取出口 |
| (4) 除油器    | (9) 低壓氮貯存器 |             |
| (5) 精製塔    | (10) 取氨旋塞  |             |

雷法之合成壓力為 700~800 atm.，故其甚大之發熱量，應如克勞德法巧妙處理之，俾溫度得維持在 500~550°C. 之間方可。因是而令混合氣體約含 3% 之氮而入於合成管。合成管之能力雖因此而降低，但觸媒之有效期間得因而延長。第 25 圖即在 Terni 地方採用此法工廠之系統圖。其 (2) 之油用壓縮機(與電動機直結)為 6 段式，可壓縮至 800 atm.。被壓之混合氣體，經 (4) 之除油裝置，及 (5) 之精製塔，而入於 (6) 之合成管。由此而出之氣體，溫度約 200°C.，經 (7) 之水冷器冷卻，液化之氮在 (8) 與氣體分離，餘氣約含 3% 之氮，用 (3) 之循環唧筒使與新氣共同循環。液體之氮，約為 20 atm. 之壓力，貯於 (9) 之容器，可由旋塞 (10) 取出之。由 (9) 發出之廢氣，可藉 (12) 而收回其含有之氮。



第 26 圖 卡 乍 雷 合 成 管

- |              |         |                |         |
|--------------|---------|----------------|---------|
| (1) 混合氣入口    | (3) 電熱線 | (5) 生成氣出口      | (7) 熱電偶 |
| (2') (2) 換熱器 | (4) 觸媒室 | (6) 進入 (3) 之導線 |         |

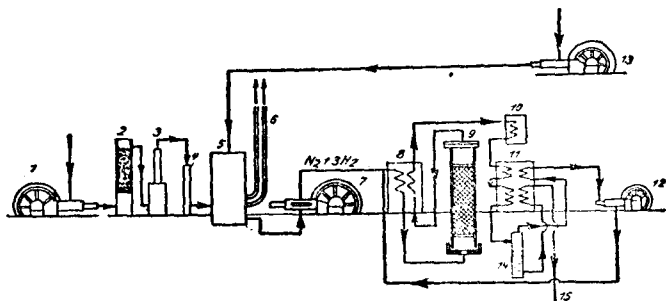
本法之合成管，如第 26 圖所示，保持許多專利 (D. R. P. 359, 974; 374, 773; 374, 775)。外部之耐壓管，兩端用凸邊閉塞，內部有許多同心圓。最內部有 (3) 之加熱線；且為避免與其他金屬接觸，故令其纏繞於絕緣之心棒。此部分之外壁與次管之內壁之間即為 (4) 之觸媒室，其外部有保溫材包圍，再其外部有海參狀之管，形成兩條盤管。混合氣由 (1) 進入，通過外部之盤管 (2) 而入於 (3)，此處受熱至反應溫度而入接觸室。合成既畢，氣體通過盤管 (2') 時，與 (2) 換熱而流出外部。依此方

法，管之內部以中心之溫度最高，愈近外壁則溫度漸低，故依 Miolati 之言 (Giorn. chim. ind. appl., 5, 439, 1923)，即在數百度之溫度差，外套受熱之程度，仍是甚少，且耐壓套之製作，用普通之鋼即可。觸媒之製法與前法大同小異。

5. 塞尼山 (Mont Cenis) 法 此法係於 1925 年在德國 Westphalia 之 Sodingen 地方塞尼山 (Mont Cenis) 煤礦區開始操作者，所用觸媒具有極大活性，在 80~90 atm. 及 400°C.，即可得 10~25% 之  $\text{NH}_3$ 。因低溫低壓之故，其一切機器均可用 Siemens Martin 鋼及普通之軟鋼製作。觸媒係以亞鐵氰錯鹽為原料，例如亞鐵氰化鋁是，其不用水作溶媒而以有機溶媒使沉澱者，尤為本法之特徵。

混合氣體尤其是氫，最初曾依 Messerschmidt 之鐵-水蒸氣法，其後則依照前述之林得布隆法。此種以液體氮洗除氫中之雜質而極為有效，可由其原料氣體，不必再加任何精製，雖如本法所用之觸媒對於毒素極為靈敏，亦不見何等能力之低下，而得長期使用之事實而證明之。

焦煤爐氣中之硫化物，依 Ges. f. Kohlentechnik 之法〔以  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  + 鹼質之存在而除去硫，除硫劑藉空氣氧化而復為硫及原成分〕除去之，再依林得布隆法精製之。是即用壓縮機 (第 27 圖 1) 將焦煤爐氣壓為 12 atm.。在 (2)~(5) 依布隆法分為  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  及  $\text{CH}_4 + \text{CO}$ ，後者由 (6) 導入焦煤爐，用為燃料。 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  由合成管 (9) 之下部而入 (須先經換熱器)，合成完畢後之氣體，由上部流出，在換熱器 (8) 移熱與流入之氣體，次經水冷卻器 (10)，逆流冷卻器 (11)，而至 (14) 之液體氮分離器，使液體氮分離；餘氣通過 (11) 後，用循環唧筒而使其循環。其逆流冷卻器係利用 (14) 所生液體氮之氣化熱而冷卻，氣化之氮則經 (15) 而利用於其他之工程。



第 27 圖 塞 尼 山 (Mont Cenis) 法 系 統 圖

- |                                   |                          |
|-----------------------------------|--------------------------|
| (1) 吸引焦煤爐氣之唧筒                     | (9) 接觸爐                  |
| (2) 碳酸氣洗滌塔 (12 atm.)              | (10) 水冷卻器                |
| (3) 除碳酸氣器                         | (11) 逆流冷卻器               |
| (4) 冷卻器                           | (12) 循環唧筒                |
| (5) 焦煤爐氣分離器 (12 atm.)             | (13) 氮壓縮機                |
| (6) $\text{CH}_4 + \text{CO}$ 導出管 | (14) 氮分離器 (100~200 atm.) |
| (7) 100 atm. 壓縮機                  | (15) 氮之取出口               |
| (8) 換熱器                           |                          |

**6. 美國法及 N. E. C. 法** 美國法最初為 General Chemical Co. 法，經瓊恩 (de Jahn) 氏之改變，而為變相之哈柏波士法。初時使用 100 atm. 之壓力，及如  $\text{Fe} + \text{NaNH}_2$  之觸媒；後者因對於水極為靈敏，故曾使用鹼石灰等將混合氣體乾燥，卒因各種困難，未見成功。其後所用方法，逐漸與哈柏波士法接近，壓力及觸媒，似乎與昔迥異。旋有別派發生，以 Jones 氏為主腦，創設 Nitrogen Engineering Corporation，使用 300 atm. 之壓力，獲得類似哈柏波士法之實施權，於各地建設工廠。此即一般所稱之 N. E. C. 法。

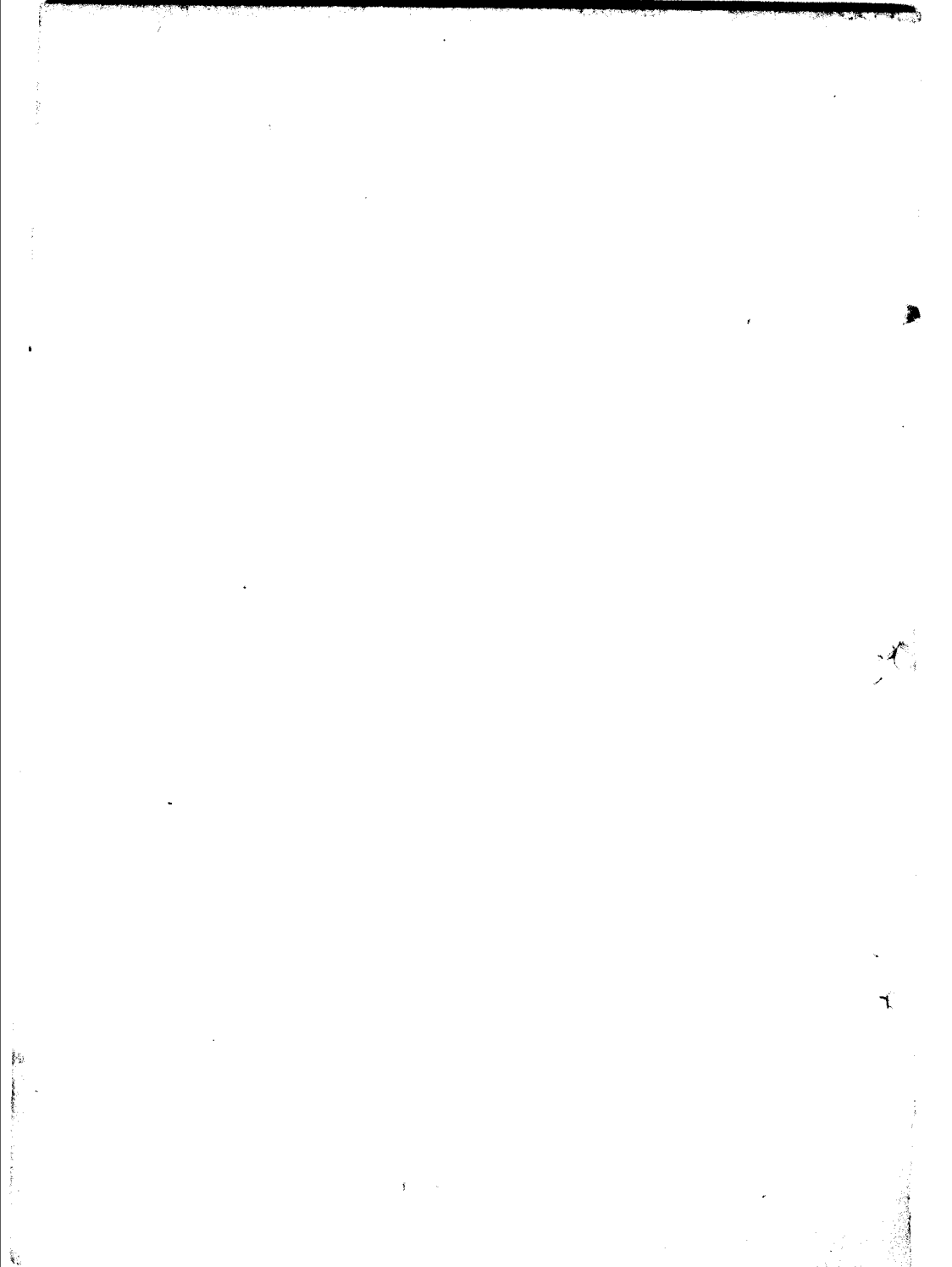
此外有美國氮研究所設計之方法，但除使用電解氫，300 atm.，450~500°C. 外，不見有若何特徵。

**7. 其他方法** 氮之合成，現行之主要方法，既如上述；此外尚有 2~3 方法，曾見發表者，惟未聞其已否實施耳。其中有 Dupare 及 Urfer

法者，其觸媒係由 Co、Li、Mg、Al 等而成，具極大之活性，在 10~13 atm. 及 360~380°C. 之下，實驗而見成功。此事曾一時傳說，其後之經過，則無所聞。

由全體推察之，氨之合成工業，今後將如何進展，誠為極有趣之問題。但此事非將本工業由一切角度觀察之不可。簡單如本稿，自不能詳論。總之，考其與他種工業之關係，則原料氣體以煤為基礎，而較優良觸媒之發見，較低溫低壓之使用，均為或然的趨向也。

以上關於氨合成之事項，已述其大概，即此結束。現今此種工業與硫酸銨有不可分離之關係。硫酸銨之製造，因限於篇幅，且有專述人造肥料之別稿，茲省略之。次篇選就氨之氧化以製造硝酸之方法，特加論述。



## 第二篇 氨之氧化法

### 第一章 歷史的敘述

將氨氧化以製硝酸或硝酸鹽之企圖，既於 1800 年，以 Fourcroy 氏所行之實驗爲其嚆矢。氏當時曾混加過量空氣於氨氣中，而令其自赤熱管內通過，結果於流出氣中，發見有硝酸之存在。但氨爲氧化劑所作用，而生成亞硝酸及氧化氮等之事實，在此稍前，已爲人所知悉，而自 Fourcroy 氏實驗發表之後，在實用上仍未見有若何之進展。唯法人 Kuhlmann 氏(1838 年)擬將當時盛行研究之觸媒，應用於工業方面，因通氨與空氣之混合氣體於灼熱之鉑海綿上，試製硝酸，是爲工業史上特筆可紀之事件。

其後德人俄斯特發爾特(Ostwald)氏鑒於軍事上之需要，乃與其助手 Brauer 氏合作，從事於氨之接觸氧化法之研究，而此法至今仍有稱之爲俄斯特發爾特法者，卽以此故。兩氏之研究，至 1908 年遂成爲工業化，而設立試驗工廠於 Westphalia 附近之 Gerthe 地方。考俄斯特發爾特氏最初所用之觸媒，係捲成蝸狀之鉑箔，至 1909 年 Kaiser 氏始改用鉑網爲觸媒，此法迄於今日，並無根本之變更。

據 1902 年英國專利權 698 號所載，則俄斯特發爾特法於鉑觸媒存在下，氨被過量空氣所氧化，而變爲硝酸及高級氧化氮時，同時因發生第二次反應，結果將生成一部之遊離氮及水分云。若將金屬鉑之一部或全部，被覆於海綿之上，抑或將其製成鉑黑而利用之，同時並混加 10 倍或較 10 倍更多之空氣於氨中，而增加其流通速度時，則主要生成物當



爲硝酸。在使用細片之鉑爲觸媒時，則將促進第二次反應，而生成多量之氮。對於 2 cm. 闊之鉑，混合氣體之流速，須爲每秒 1~3 m. 云。又據同年 8300 號專利權所載，則鉑之溫度，以由暗赤色至鮮紅色間爲適當，至低限度亦宜在 300°C. 以上，且其與氣體接觸之時間，不可超過 1/100 秒以上云。

用作觸媒之物質，除鉑外，如鈹、鈾、銻、鉻、氧化錳、氧化鉛、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化銀、氧化鈷等，均夙經研究，並既列載於俄斯特發爾特之專利權中，至其供作實用者，則以 B. A. S. F. 在德國提出之專利權(D. R. P.) 283824 號爲之始。卽鐵族元素氧化物之附加鈹者，其接觸作用頗大，在溫度 700°C. 時，能確實維持 90% 以上之收率云。此項觸媒，其後被 Oppau 工廠所採用，詳情俟後再述。至關於其他觸媒之記載，不啻汗牛充棟，於此恕不具錄。

俄斯特發爾特觸媒對於溫度之維持，甚爲困難，且就同一硝酸產量計算，每需要較多分量之鉑，自 Kaiser 氏改用鉑網爲觸媒後，其效率既大有增進，邇來其網孔愈密，每平方 cm. 上之網孔，以 3600 個爲普通。鉑網全體之直徑，亦漸次擴大，迄今殆以 1 m. 爲標準矣。

利用空氣爲氧化劑時，則最初生成之 NO 於氣體溫度降低後，再次氧化爲 NO<sub>2</sub>，當其在吸收塔中，被水吸收成硝酸時，濃度以在 40% 前後爲普通。如欲將此稀薄酸液，濃縮爲相當濃厚之硝酸，則需要鉅大之設備經費，對於製造硝酸成本上，頗有不利之影響。故近此十年以來，關於氮氧化法之研究，皆以節省後段工作（卽吸收及濃縮）之費用爲對象者，蓋以此耳。吸收器以前多用陶器構造，陶器爲熱之不良導體，對於 NO→NO<sub>2</sub> 反應之需要特別冷卻者，頗不相宜。其後因耐酸不銹鋼 (stainless steel) 之出現，對於吸收器之破損漏洩等困難問題，均得次第解決，同時因該項鋼材之價值甚昂，故不得不將吸收器之容量，縮小

至最低限度。

現今關於縮小吸收器之設計，有依兩個不同方向而邁進之趨勢。其一係於加壓下施行吸收工作，此際因  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  一式所示之反應速度，係與「 $\text{NO}$  分壓之平方與氧分壓之相乘積」為比例而增加，故結果可直接造成 60% 左右之濃硝酸。同屬加壓方法之中，亦有數種不同之方案，就中如 Dupont 及 Pauling 二法，係使全部操作，即由氧化以至吸收，均於加壓下施行工作。唯最近發表之 Fauser 法，則僅對後段之吸收操作，加以壓力，至首段之氧化操作，則仍在常壓下施行。

其餘縮小吸收器之方案，係用純氧代替空氣，以氧化氨氣。此際因可使用  $\text{NH}_3$  含量較高之混合氣體，故氧化生成物，與前述加壓方法所得者有同一效果，可資以為縮小吸收器容量之一助。但氨與氧二者之混合氣體，為一可燃性物質，其由非接觸的燃燒作用所生成者，以遊離氮及水分為主，而氨之成分，殆完全歸於損失。縱令此際以非常迅速之速度（比較自己燃燒之火焰之進行速度為更大），送混合氣體於觸媒時，則生成之火焰，雖無後退之虞，但因反應熱度甚高之故，將使鉑網於短促時間內，陷於熔融狀態中。故欲維持觸媒作用，必須設法減少反應熱，或將其迅速除去。在使用空氣時，因其中所含之氮，兼負有冷卻劑之使命，故接觸氧化作用，可以無間斷進行。依上所述，可見利用純氧之氧化法，不論在製造器抑或在操作方面着想，均比普通方法為繁難。關於此事之補救，亦有種種不同之方法，茲略述之如次：

第一法係將氨分次加入，以避免爆炸作用之出現。即為第一次，先混加 10% 前後之氨於氧中，待其通過觸媒後，乃迅速將之冷卻，嗣更加入 10% 左右之  $\text{NH}_3$ ，使再次通過觸媒，如是者三次，可望達到相當之收成。此法在日本境內有日本窒素肥料株式會社提出之方案，與此類似者，則有 Liljenroth 之專利權（日本特許 74359, 73486 號）。關於此

法之得失，俟後再述。

第二法係以容易凝縮且於反應無礙如水蒸氣一類之氣體，稀釋純氧與氮之混合氣體，俾緩和其發熱作用。此際水蒸氣之效用，殆與空氣中之氮相同。最近實行之 Hoko 法，即屬於此類，其詳當於下文述之。

第三法係加強氣體之流速，同時並將氧化室四壁之溫度減低，以除去其反應生成熱，如 Cederberg 法即屬於此種，但仍未見諸實用。

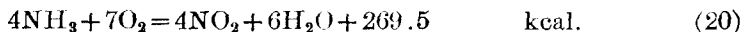
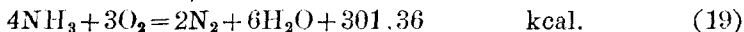
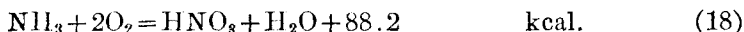
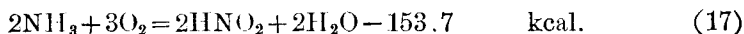
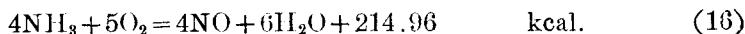
由上述可見現今氮之氧化法，對於首段之氧化工程，並無重大之發展，惟關於後段之氧化及吸收諸操作，則努力改善，務期充分適合於現代之經濟條件。

以氧代替空氣之方法，在合成氮工廠之採用電解氫為原料時，因副生多量之氧，故頗有經營之價值。此外如採用空氣液化法以分離氮時，亦可得含氧量頗高之廢氣，故在此方面，亦大有發展之希望。

又有將氧化氮所得之氣體，不立即以水吸收成稀薄硝酸，而先將其液化成液體過氧化氮，然後在耐壓器中，於水及氧之存在下，使之行氧化作用，俾直接生成濃厚之純硝酸者。關於此點亦俟後節再述。

## 第二章 基礎理論

1. 反應式 氮與氧間之反應，大致可想像有如下各種：



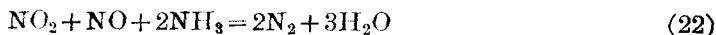
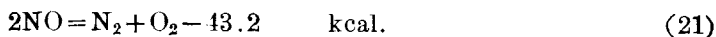
上記各種反應之中，究應以何者為實際操作上之變化，則殊難加以斷定。因此際所起之接觸作用，其速度甚大，大部分之反應，僅於 1/1000 秒之短時間內完結，而且同時發生各種附帶反應，或聯續反應，其情況非常複雜。又通過觸媒以後之反應生成物，將仍有繼續發生變化之可能性，故欲確實斷定何者為實際上所起之化學反應，實為一不可能之事。但吾人於通過觸媒層瞬間之反應氣體中，常可發見氮、氧、一氧化氮 (NO)、氮及水汽等之存在，由斯以觀，則前記五式中，當以 (16)、(19) 兩式所表出之反應為最重要。有時於上舉成分之外，又混有  $\text{N}_2\text{O}$  及氫等之痕跡，是則實際上所起之反應，實比吾人所想像者為更複雜也。

若將離開觸媒層及溫度降至水汽開始凝縮時之試料，加以分析時，則見其含有亞硝酸，硝酸及二氧化氮等成分，凡此皆為二次反應所生成之物質，而非在觸媒層上所發生之變化，故前舉 (17)、(18)、(20) 各式，均宜視作二次的反應式。

依上述可見 NO 之生成，實為 (16) 式所表示之化學反應之結果，但實際上於未至 NO 之前，有無先行反應，及有無中間化合物，則頗為學者間爭論之點。就中如 Andrussow 氏 (Z. Angew. Chem. 1927, p.

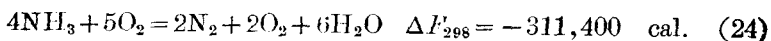
166)則主張有中間物(HNO)之存在,但卒無法以提取其遊離狀態(free state)之物質,故其說未能決定,是亦不過一種想像而已。此外關於 NO 生成之機構,尙有 Schwab 氏(Naturwiss., Bd. 7, 1928, p. 314)之詳細研究,因過於繁冗,恕不具舉。總之由 NH<sub>3</sub> 至 NO 之中間反應,不論其爲如何,但 NO 生成之反應,可以(16)式代表之,則固毫無可疑之餘地。

其次關於氮之生成反應,亦甚複雜,頗難以一語斷定。依俄斯特發爾特氏等之研究,則(19)式爲此際之主要化學反應,但因觸媒面上之反應,常起於瞬間之內,實無法抽取其真正之代表的試料,以資證實。然無論如何,氮之生成,爲工業上氮氣損失之主要原因,則已爲各方面所確認。其實在氮之氧化中,所以有氮之生成者,大致不出如次之兩種原因。其一爲氮與氧間之自由燃燒作用,即前記(19)式所表示之化學反應之結果。其二則爲一度生成之 NO, 在觸媒面上復起如下式之分解作用,或由 NO<sub>2</sub>, NO 等與未經氧化之 NH<sub>3</sub> 間之相互作用:



因而生成若干之氮者,亦自有其相當之可能性。

**2. 平衡** 以下試自化學平衡之立場,以檢討氮之氧化反應。假定原系係向安定之系推移時,則後者當爲遊離氮、氧與水所構成,至氧化氮及水所組成之系,實居於不安定之平衡狀態下,此蓋可以計算自由能(free energy)而證明之。今以 Lewis 氏之計算爲基準,則



試自(23)式求出其平衡常數,然後由此以研究接觸氧化,究能達到若何程度之氧化率,結果乃如次表所示:

第 10 表

溫度 °C.	300°	500°	700°	900°	1,200°	1,500°
log $K_p$	-94.2	-73.5	-61.0	-52.6	-27.3	-20.6

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}$$

故果能設法使不發生如上記(24)式所示之反應時，則雖在 1,500°C. 之高温，混合氣體中之  $\text{NH}_3$ ，亦將全部變成爲  $\text{NO}$  而後已。

但以上爲化學平衡之問題，僅不過表示其有此種可能性而已。欲完全制止(24)式之出現，而單令其依(23)式以進行，在事實上無論採用如何之觸媒，亦爲一不可能之事。但以吾人今日既知之優良觸媒，如鉑網及含有少許鉍質之氧化鐵，其效率之高，殆既可與理論數相接近。唯使反應系與觸媒作長時間之接觸，並非一有利之事，因如是將有惹起(24)式反應之可慮。故對於氣體之組成、溫度、接觸時間，均宜使與觸媒性質相適應。要之，本問題與前篇所述之氮合成有別，其平衡之點，可以置之度外，唯專就異相系反應速度論之立場以行研究可矣。茲依此方針，而逐一檢討重要之項目如下：

3. 觸媒 關於觸媒，已如本篇第一章所述，現今一般認爲最優良及採用最廣者，厥爲鉑之一物。鉑不但其品質優良，且能組織成極密之細網，而又爲熱之良導體，黑體係數亦甚小，故自工業的立場而觀，實有重要之意義。氮之接觸氧化，與其合成時有別，因其反應速度非常大，故須使混合氣體迅速通過觸媒，如是則網孔之宜極細及線徑之宜極小，均屬吾人意中之事。換言之，即觸媒面之對流係數務求其大，俾傳熱容易，而令觸媒面之溫度與氣體之溫度彼此得以互相接近。

依 King 氏 (Phil. Transact. Roy. Soc. Lond., (A), 373, 1914) 研究，則金屬細線之對流導熱係數  $\alpha$ ，可以次式表示之：

$$\alpha = \frac{k}{\pi d} + \left( \frac{2kC_p u}{\pi v d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

式中  $k$  為氣體之導熱係數， $u$  為其流速， $C_p$  為恆壓比熱， $v$  為其比容， $d$  為金屬線之直徑。觀前式可知對於同一流速，線之直徑愈小，則其對流係數亦愈大。鉑線直徑，能容易製作成 0.02 mm. 之纖小，即此一端，已足證明其具有充分之優越性。

使用純粹之鉑線網為觸媒時，則在高溫度中過於柔軟，操作上頗為不便，因有混加少量之銨 (10% rhodium) 於其中，以改善其性質者，如 Davis 氏之創案 (Amer. Pat. 1,706,055)，即其一例。惟此項觸媒，是否如原創案者之主張，能提高氧化效率至 2~4% 之多，尚屬疑問，但其比重較小，及能維持其相當強度於高溫度，固自有其不少之利點也。

關於觸媒之毒害作用，頗有不少之研究。氧化鐵粉、塵埃、油類等對於鉑均屬不利。又  $C_2H_2$ 、 $H_2S$ 、 $PH_3$  等化合物，更為有毒，就中尤以  $PH_3$  一項，雖其分量僅為 1/50,000，亦能影響於氧化作用，而令其減弱。如以前之用氰氨化鈣為製氮原料時，則對於  $PH_3$  之除去，尤須特別加以留意。

鉑之損失，大致歸因於其氧化物之蒸發或揮發作用，即於氧存在之下，鉑能於 800°C. 附近開始蒸發，溫度更高，則其蒸發作用，亦愈趨激烈。此外氣體流通之速度，對於鉑之消耗上，雖亦有相當影響，但為量均極微小。據 Landis 氏計算鉑在一年間之損失，僅不過 3~5% 云。又通常使用 80 mesh 之鉑網，於 1000°C. 附近行氧化操作，就每公噸硝酸產量計算，損失之鉑量約在 0.5~4.0 g. 之間，平均則為 1.5 g. 左右云。假定 1 g. 重之鉑網，價值為 15 元時 (1932 年)，則製造 1 公噸硝酸之觸媒消耗費用，僅不過 20 元前後，迨使用既久，其消耗量亦漸減，在實際操作時，鉑之損失，平均當在前記數值之 1/10 左右。

賤金屬觸媒數雖不少，但在實際上有採用之價值者，厥惟氧化鐵中含有 5% 氧化鉍之混合物及鈷外，現今尚無適當之物，發表者雖已為數甚夥，然多缺乏實用性。依 B. A. S. F. 專利權所載，則除鐵、鉍二者以外，亦可添加別種金屬於其中，但據筆者研究，則鐵、鉍以外之金屬，對於接觸氧化作用，有害或無害，二者必居其一，但從未見有能促進氧化效率者。鐵、鉍二者之混合分量，對於接觸能力，頗有影響，如鉍之含量，超過前記數值時，其能力當漸趨減弱，至鉍 95 及鐵 5 時其效率最小，且遠不若單純之鉍氧化物為有效。此際氧化鐵之對於氧化鉍，實具有毒素之作用。如斯一方對於他方，同時兼有促進劑與毒素之兩作用者，此外尚數見不鮮，實為科學上頗有興味之現象。

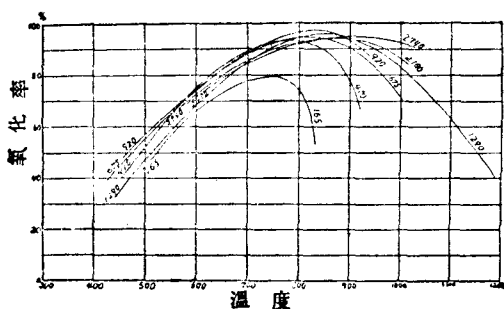
賤金屬觸媒如於適當條件下操作時 其最高氧化率可達至 95% 左右，效率並不亞於鉑觸媒。但實際上因種種關係，殊不易達到如斯高度之氧化率。第一因其傳熱性不及鉑之良好，觸媒層面之溫度不易使之平整，故反應氣體，須行充分之預熱，而且氣體流速，亦須受相當之限制。因縱令將混合氣體加熱，其溫度亦必比觸媒面為低，故偶遇觸媒面一部之溫度降下，不能行充分之接觸氧化時，則以後進入之混合氣體，因具有冷卻之作用，將使其溫度愈趨低降；且此種冷卻作用，係與氣體流速為比例而增加。此際若將氣流速度酌予減少時，則因他部分之熱漸次波及之故，觸媒作用當隨之而復原，由是而流速愈大，則其接觸作用，亦愈趨於旺盛。由斯可見氮之接觸氧化，常得保持其微妙不易之狀態，即在採用金屬網為觸媒時，亦每因上述部分之冷卻作用之故，致發生不少之斑點。

4. 反應溫度及流速對於氧化率之影響 關於氮接觸氧化之最適溫度，頗有不少之見解，即由 500°C. 以至 1000°C. 中間之溫度，均有人主張採用之。究其原因，實緣各人所採條件，彼此互異，而反應觸媒面



真正溫度測定之困難，未始非其主要原因也。

在觸媒前方之混合氣體，雖含有如  $\text{NH}_3$  一類之複雜分子，但大體上對於觸媒之輻射為透明的，故其溫度當不因輻射作用而上昇，即其溫度仍甚為低下也。例如依氣體流入方向，而令熱電偶接觸於觸媒面時，則當為流入之低溫氣體所冷卻。故熱電偶先端之導熱係數若不甚大時，則測得之溫度，往往比較實際溫度低減至  $200 \sim 300^\circ\text{C}$ . 之多。為避免此



第 28 圖 溫度對於氧化率之影響

(曲線旁數字係用  $\text{cm./min.}$  所表示之流速)

種弊端起見，熱電偶自由生成氣體之一方插進為宜，但此際反應室四周，其溫度亦遠不若氣體之高，故真正溫度，仍難以確實測得，而尤以熱電偶收藏於保護管中時為最不可靠。筆者係用直徑  $0.3 \text{ mm.}$  之

Pt-PtRh 熱電偶，其先端露出，直接使與鉑網相接觸，以便測定其溫度。第 28 圖曲線，即表示溫度及流速對於氧化率之影響。此際採用之觸媒，係由 80 mesh 之鉑網二枚，互相重疊而成者，網之直徑為  $1 \text{ cm.}$ 。各曲線上之數字，表示氣體之流通速度，即在標準溫度及壓力時每分鐘內通過  $1 \text{ cm.}^2$  觸媒層之混合氣體之容積。觀此可知含  $9\% \text{ NH}_3$  之混合氣體，其氧化率隨溫度而直線上昇，直至  $850^\circ\text{C}$ . 附近為止。逾此而上，則其最高氧化率 ( $96 \sim 97\%$ ) 反有漸次低降之趨勢。氧化率與流速關係頗大，如流速充分，則雖在  $1000^\circ\text{C}$ . 之高溫，亦能維持其相當之氧化效率。

以上為採用  $0.3 \text{ mm.}$  露出熱電偶時所得之結果，但比較實際之真正溫度，當仍嫌其過低。如欲測得與真正溫度相接近之溫度，則除利用

光學高溫計外，別無他法。此時以採用纖維消滅式高溫計為最便，但須預知被測定物之黑體係數（與高溫計  $0.65 \mu$  濾光板之波長相當）。惟關於此種網狀被測物，且其表面因活性化而呈灰色者，測定值尚屬闕如。筆者計算 80 mesh 網之有效發光面，且以  $0.65 \mu$  之黑體係數為 0.40 時，則得次式：

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \frac{-0.6778}{7.588} \quad (26)$$

但此式亦將觀察窗所用厚 2 mm. 玻璃板之吸收計算在內。就中  $T'$  為觀測所得之溫度， $T$  為真正之溫度，均係以絕對溫度表示者，茲特列表如次：

第 11 表

觀 測 溫 度 °C.	實 際 溫 度 °C.	補 正 °C.
485	527	42
574	627	53
661	727	66
748	827	79
834	927	93
917	1,027	110
1,001	1,127	126
1,083	1,227	144
1,165	1,327	162
1,245	1,427	182
1,323	1,527	204

由此可見前記第 28 圖之溫度，大致仍比實際低約  $170^{\circ}\text{C}$ 。若并此加算時，則最高氧化率之溫度，當為  $1,200^{\circ}\text{C}$ 。但如流速採擇適當時，則以較此更高之溫度，亦可獲得充分高度之氧化率。依筆者之測定，則

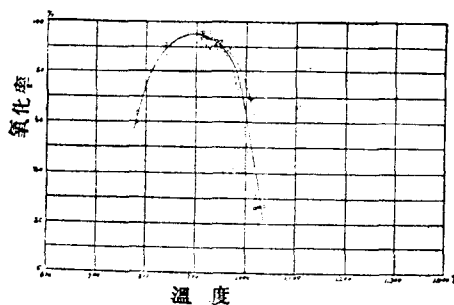
最高溫度為 1,440°C., 在此高溫度, 猶得 80% 以上之氧化率。

在賤金屬觸媒時, 因其 0.65  $\mu$  之黑體係數為 0.9, 故觀測所得之溫度, 遠較鉑時接近於真正溫度, 其情況觀第 12 表自明。

第 12 表

觀 測 溫 度 °C.	實 際 溫 度 °C.	補 正 °C.
592	600	8
690	700	10
788	800	12
886	900	14
983	1,000	17
1,080	1,100	20
1,177	1,200	23

第 29 圖表出之曲線, 係就賤金屬觸媒測定之結果。氧化最適之溫度, 在此際為 900°C., 其範圍比之鉑觸媒為較狹。一般新鮮製成之賤金屬觸媒, 雖在低溫, 亦具有充分之氧化能力, 迨使用日久, 即漸次減損其



第 29 圖 溫度對於氧化率之影響

(賤金屬觸媒第 16 號)

□ = 450 cm./min., ○ = 680 cm./min., × = 1200 cm./min.

在低溫時之能率, 但若溫度昇高, 則仍能發揮其固有之能力。

至流速對於氧化率之影響, 亦可自前揭二圖表出之曲線上認證之。就 cm./min. 一值比較, 兩者雖無顯著差異, 但因通常使用之賤金屬觸媒, 其層數比

諸鉑網爲特厚，故混合氣體與其接觸之時間，則不免有久暫之不同，即與前者接觸之時間，普通約爲後者之 30 倍。又在單位時間內衝突於觸媒面之氮分子，其中變化爲 NO 者，在使用 1020°C. 附近之鉑爲觸媒時，約有  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ ，但在賤金屬觸媒(900°C.)時，則不過  $\frac{1}{5000}$  而已。後者與前者比較，在能力上雖相差甚遠，但彼此兩者之氧化率，則並無大異。此爲一值得研究之現象，據筆者之解釋，則兩種觸媒，對於由生成之 NO，再次分解爲氮、氧二氣之能力，彼此大致爲同一之比例。

流速非常遲緩時，則在高溫度之氧化率當亟形低下，此事徵諸第 28 圖之曲線，既甚明顯。考其原因，蓋由於觸媒前方發生之自己燃燒（非接觸的）現象所使然。筆者嘗因此而實測氮與氧之火焰傳播範圍，得知其最低限度(lower limit)爲 13.8%，由此計算火焰之向上傳播溫度，理論上應爲 1,330°C.，但實際則較此爲低。故將含有 9% NH<sub>3</sub> 之空氣，預熱至 450°C. 時，即知其已入於燃燒範圍之內。大凡在 1000°C. 以上之高溫度施行接觸氧化之觸媒面，各部分均具有發火之可能性，於此而送入 450°C. 之混合氣體時，則火焰將以某種速度而傳播。如斯因自己燃燒之作用，結果將至全部分解爲氮與水分，而氮之損失暨氧化率之極端低下，均屬意中之事。筆者用含氧較多（比用空氣時）之混合氣體，先於高溫度下，施行良好之接觸氧化，旋將其流速減少，則見有火焰出現於低溫導管中，由此足證上述理由之正確。此時火焰速度，雖因溫度及氣體組成而歧異，但大致當在數十 cm. 至數十 m. 之範圍內，唯氣流速率（每秒 400 m.）較此爲大，故火焰並不後退，因而得行充分之接觸氧化，徵諸在溫度 1,440°C. 附近，其氧化率仍有 85% 之高者，亦可明之。

5. 混合氣體之組成對於氧化率之影響 混合氣體之成分，對於氧化率之影響頗大。混合氣體之組成，可以氮之濃度或分壓除氧之濃度或

分壓，即  $(O_2)/(NH_3)$  一值表示之。此值小於 2 時，氧化率當急激降下，在 1 之附近時，氧化率約為 40%，至 0.3 時，其氧化率在事實上已近於零。氧化率以  $(O_2)/(NH_3)$  之值在 2.2~2.3 時為最高，逾此限度以上，其氧化率亦取漸次降低之勢，在此範圍之內，與反應無關之其他氣體之濃度，亦有相當之影響。混加 9%  $NH_3$  於純氧中，即  $(O_2)/(NH_3) = 10$  時，氧化率約 60%，如加 20%  $NH_3$ ，即  $(O_2)/(NH_3) = 4$  時，則約 75%，如加 14%  $NH_3$  時，則約 65%。但不論使用純氧或空氣，其氧化率之最高值，常在於  $(O_2)/(NH_3) = 2.2$  之附近。利用純氧以將氮氧化時， $NH_3$  之濃度，雖可增至 31~32% 左右，但若撇開此點，則氧化率實為不利。故如前述 Lilljenroth 氏分次加入  $NH_3$  之方法，在氧化率上實難望其有良好之成績。

上記事實，對於鉑觸媒及賤金屬觸媒，均屬同樣，此蓋與氧化觸媒之接觸機構，有相當密切之關係故也。關於此點，因篇幅所限，恕未一一具述，閱者可參考日本臨時窒素研究所報告第 3 輯第 1 號（內田及佐佐木一雄共著），便得其詳。

**6. 壓力對於氧化率之影響** 最近因加壓氧化法在工業上之實施，壓力對於氧化率之影響，遂成為重要之事項。就前記(16)式而觀，右方反應生成物之容積，比較左方之原有氣體為略大，故此際壓力之影響，與氮之合成時相同，即其增大不啻為氧化率減少之表示，再證以實際上之工作，亦復有同一之結論。此事於平衡外，當另有別種原因之存在，因  $\log K_p$  一值甚少因些微壓力之變化而受影響之故也。

無論如何，減壓可以增加氧化率，筆者已以實驗證明之，又加壓有減低氧化率之作用，亦經佐佐木氏研究清楚（東京工業試驗所報告第 27 輯第 3 號）。證諸最近 Pauser 氏之廢止高壓氧化法，及氮氣工業研究家 Waeser 之報告（2 atm. 時為 94.9%，1 atm. 時為 96.1%，

0.5 atm. 時爲 97%)，可見一斑。但減壓對於氧化率之促進，亦自有其一定之限度，即當壓力減至 50 mm. 水銀柱時，氧化率乃突然減退，氧化作用殆無發生之可能性。

### 7. NO 之氧化及 NO<sub>2</sub> 之爲水所吸收



上記可逆反應之平衡常數，經 Bodenstein 氏及其他多數學者之研究，得知其應取如次式所示之值：

$$\log K_p = -\frac{5749}{T} + 1.70 \log T - 0.00050 T + 2.839 \quad (28)$$

由此計算，常溫時之反應熱  $\Delta H_{293} = -27,000 \text{ kcal.}$ ，1 kg.-mol. 之 NO 變爲 NO<sub>2</sub> 時，約發生 13,500 kcal. 之熱量。

又(27)式之反應速度，經諸大家研究結果，應爲：

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (29)$$

式中  $k$  爲反應速度常數，因溫度高下而異其值，茲錄出數例如次：

第 13 表

溫度 °C	0	30	60	90
$k \times 10^{-6}$	2.10	1.69	1.34	1.08

觀上表則反應溫度愈低，其速度即隨之而愈大。據 Briner 氏等研究(J. Chim. Phys., **28**, 87, 1922)，則此種傾向一直繼續至液態空氣之沸點(-193°C.)爲止，此與普通化學反應速度因溫度下降而遲緩者，大異其趣。依 Skrabal 氏解釋(Z. Elektrochem., **21**, 461, 1915)，則謂氧化氮類，因具有各種中間氧化物，其中稍爲安定者，即爲反應速度最小之物質。今假定由 NO 至 NO<sub>2</sub> 之間有





或



之變化時，則可說明負速度之係數。

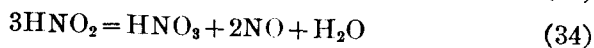
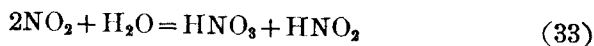
(31)式中之  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{iso})$ ，誠如 G. N. Lewis 氏所云，係為具有過氧化物之性質者。在此等反應中，吾人所測定之速度，為(30)<sub>b</sub>及(31)<sub>b</sub>，至(30)<sub>a</sub>及(31)<sub>a</sub>二式之反應，則因常在於平衡狀態之故，溫度之上昇，有使(30)<sub>a</sub>及(31)<sub>a</sub>之反應，向左邊進行之趨勢，即此際之反應，實為一負溫度係數之反應也。再加以次式所示之反應：



則其影響，當更為顯著。但關於此類中間氧化物之存在，迄今尚無充分之實驗可資證明。

唯此反應速度對於氧化生成物被水吸收時之作用，則關係頗大。有時為促進氧化作用起見，至不惜使用起寒劑以行冷卻之操作，如 Siebert 氏及 Toniolo 氏等所想出之方法，即循此原則以實行者也。

氧化生成之  $\text{NO}_2$ ，卒被水所吸收，而成為硝酸溶液，在通常條件下之操作，其反應當依次二式所示之階段以進行：



即  $\text{NO}_2$  遇水先變為硝酸與亞硝酸，後者甚不穩定，隨即起分解作用，而生成硝酸及  $\text{NO}$ 。最後生成之  $\text{NO}$ ，若非再有氧，將其氧化成  $\text{NO}_2$ ，即無法以行完全之吸收。由此可見吸收時之反應，頗形複雜。又有謂第二段反應，如無氧存在時，則亞硝酸之分解作用，甚為遲緩云 (Ray, Dey and Gosch, J. Chem. Soc., 111, 413, 1917)。其實當吸收液濃度未高

時，於有過剩氧之存在下，硝酸之生成作用，頗為迅速，但一旦酸液濃度達至 50~55% 之高時，則吸收作用，極形遲緩，而殊難進展矣。通常工業上氧化氮所得之氣體，當其中 NO 含量為 9~10% 及氧氣為 8% 時，則欲以吸收方法，直接製成比 53% 更濃厚之硝酸，實屬困難之事。蓋混加 9% NH<sub>3</sub> 於空氣中，而施行接觸氧化時，其結果乃生成上記含量之反應氣體，此時剩存之氧量，僅足敷 NO 變為 HNO<sub>3</sub> 之用，誠如是則氧之剩量不免太少。因 NO→NO<sub>2</sub> 一式所表之反應速度，與 [NO<sub>2</sub>]<sup>2</sup>[O<sub>2</sub>] 成比例，氧濃度之減少，對於反應速度，頗有影響，故若中途再加入氧於 NO<sub>2</sub> 中，而令其同一被水所處理時，則雖於常壓下操作，亦可直接製得 70% 硝酸云[D. R. P. 249328 (1911)] 現今採用加壓式之工廠，其目的不外係使 NO<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> 之壓力增高，以製造 65% 左右之濃酸 (Pauling, Fauser, etc.)。筆者混加 32% NH<sub>3</sub> 於純氧中，在常壓下行氧化結果，生成物乃為 60% 以上之硝酸。

如欲製造濃度更高之硝酸，則宜於耐壓器內，令液體 NO<sub>2</sub> (或各種高級氧化氮之混合液) 與水及氧在高壓下，互相作用，俾便一舉而生成 98% 以上之濃硝酸。如欲在常壓下獲得 80% 之硝酸，則須經過 4 日之久，始能將其全部之 NO<sub>2</sub> 利用完盡。但在高壓下製成之 98% 硝酸，

第 14 表 NO<sub>2</sub> 在 100% HNO<sub>3</sub> 中之溶解度

下 層		上 層	
溫 度 °C.	%NO <sub>2</sub>	溫 度 °C.	%HNO <sub>3</sub>
-11°	48	-13.25°	2.75
- 0.8°	50	-5.0°	4.20
+15°	55	+5.0°	5.20
+20°	55.7	+19.5°	7.15
+35°	62.5	+40°	10
+50°	70.	+55°	20



欲其完全不含  $\text{NO}_2$ ，亦屬困難之事。實則此際所得者，為溶有多量  $\text{NO}_2$  之硝酸，且常分為上下兩層而存在。Pascal 氏及其門下，嘗對硝酸之濃縮，加以研究，並測定  $\text{NO}_2$  在上下二層之溶解度如第 14 表：

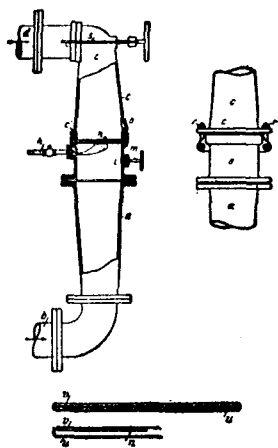
、二層之臨界點為  $56^\circ\text{C}$ 。，在此溫度以上，則能以任意之比例而混和。故依上法製成之濃硝酸，須設法將其中溶存之  $\text{NO}_2$  驅出，方便使用，關於  $\text{NO}_2$  之驅逐，及其處理方法，頗費種種之考慮，欲知此項製酸法之詳細，可參照 Höchst 公司之專利(D. R. P. 296908 號)及 Förster 氏等之研究(Z. Angew. Chem., 113 ~ 132, 1920)。

### 第三章 各論

1. 常壓法 (Frank-Caro 法及其他) 常壓法之創始者爲俄斯特發爾特 (Ostwald) 氏, 在第一次世界大戰發生前後, 既於歐陸數處地方, 見諸實施, 唯因當日遭遇種種意外困難, 尤以觸媒毒害一問題, 無法解決, 故卒未能獲得多大之進展。其後因氮合成法之成功, 使用之原料, 得以日即純良, 於是遂有種種方案之發表。此法依觸媒網安設之位置, 而有垂直網式 (Parsons, Manfred, etc.) 及水平網式 (Frank-Caro, Höchst 等) 二者之不同。其中巴松斯 (Parsons) 式係使用圓筒狀之鉑網, 其利點在易於保持一定之溫度, 此外則別無特異之處。茲將佛郎克卡羅 (Frank-Caro) 式氧化器, 說明如下, 餘概從略。

佛郎克卡羅巴馬 (Frank-Caro-Bamag) 式氧化器出現於第一次世界大戰開始前後, 爲此類器中之首先見諸實用而收效者。在此法實行以前, 雖有俄斯特發爾特式工廠, 建設於 Zeche Lothringen 地方, 但其規模極小, 1913 年度之硝酸產量, 僅不過 150 公噸而已。大戰勃發後, 德國當局深慮軍需品供給之或有中斷, 軍需局於 Rathenau 氏指揮之下首先注目於硝酸之合成。於時 Bamag 製造廠, 乃採用 Frank 及 Caro 二氏設計之方法, 着手於氮氧化裝置之構造。截至 1915 年終, 其既完成及建造中之工廠, 合計有 30 所之多, 綜其出產硝酸之能力, 月約 100,000 公噸左右云。

本式之設備, 經各方改良後, 其容量既較前爲大, 構造亦與往昔迥殊, 但大致可以第 30 圖表出之。此係根據 Bamag 製造廠在德國提出之方案而成者, 圖中  $n$  爲鉑網, 下方則表示其支持方法。  $u$  爲附有曲線之環, 俟圓板狀之鉑網安入後, 再於其上面加疊一環, 并將曲線折合而



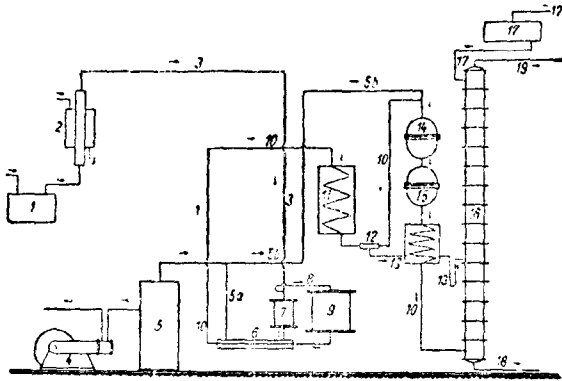
第 30 圖 佛耶克卡羅巴馬  
式氧化氣  
(宜注意於 a 及 c 部之不蓋尖劑)

固定之。通常金屬網最易由圍邊毀壞，故其支持方法，特須注意，茲所述者，則並無此缺點。O 為觀察窗，S 為 C 部之保持器，h 為氫之導管，係開始操作時用以加熱觸媒網者。先用氫焰將鉑網之一部加熱，氧化反應即行開始，而漸次波及於網之全面。混合氣體(9~10% NH<sub>3</sub>)由下方進入，反應後之氣體，自上方引出。直徑 1 m. 之鉑網，重量約 350 g.，日可處理 750 kg. 之 NH<sub>3</sub>，此時之氧化率約 90~92%。普通每 1 cm.<sup>2</sup> 面積上之網孔約 3,000 個。利用電熱時，則網之溫度調整較易，故 90% 之收率，並不難以獲得，但鉑網須製成四角狀。此法現既不復多用，而改用換熱器，依廢熱之收回方法，令溫度常保持於定恆狀態。但在前記 9~10% NH<sub>3</sub> 之混合氣體，則反應最適溫度之維持，頗不容易，因之而收率亦略為低減。至混合氣體之製法，容後再述。

2. 高壓法 氮之氧化，原於加壓時為不利，惟 NO<sub>2</sub> 之吸收作用，則以在加壓狀態下為較完全，其理由業見第二章 6 項所述。但實際上單獨對氧化生成之氣體，加以壓縮，不免於器之構造上，發生種種之困難問題，因是遂有加壓氧化法之實施。現今於高壓狀態下施行氧化之方法，如 Du Pont, Pauling, I. G. 等均係利用壓縮機，加壓力於空氣，至氮一成分，則或由液體氮之蒸發，抑或於高壓下，令氨水揮發而製之。如直接將混合氣體加以壓縮時，則將生成固態之氨基甲酸銨 (ammonium carbamate)，致令壓縮機之效率，為之而亟減。

(a) 杜旁 (Du Pont) 法 (Taylor, Chilton and Handforth) 第

31 圖示 Du Pont 法製造硝酸之順序。圖中(1)為液態氮之容器，其一部被壓至蒸氣加熱器(2)而變成氣體，旋經導管(3)而入於混合器

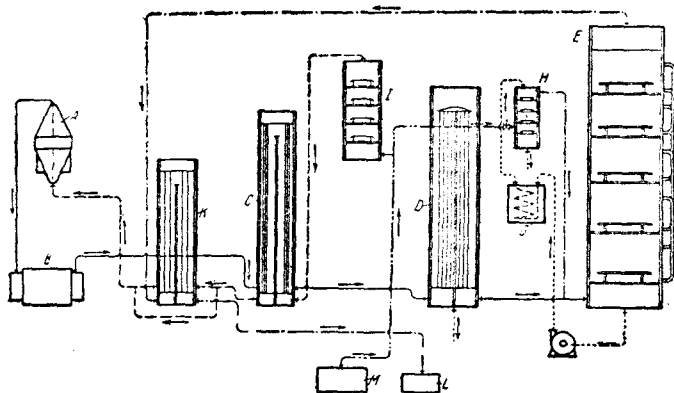


第 31 圖 杜勞式高壓氧化器

(7)。一方空氣自壓縮機(4)加壓至 8 atm. 左右，經蓄壓器(5)及換熱器(6)，而來至混合器(7)。在此與氮互相混和成爲適當分量後，乃進入於氧化器(9)。反應後之氣體，先在換熱器(6)，將空氣加熱後，乃由導管(10)引往氣體冷卻器(11)。此處凝縮之水液，因含有多少之氧化氮，宜令其經由活門(12)及導管(13)而入於吸收塔(16)。由冷卻器出來之氣體，順次導經兩個氧化室(14, 15)，俾其中 NO 概行變成爲 NO<sub>2</sub>。於此再經一番冷卻作用(爲分離含有多量 NO<sub>2</sub> 之硝酸起見)後，乃自近底處引入於吸收塔(16)。塔頂不絕滴注清水(17)，以吸收氣體中生成之 NO<sub>2</sub>，殘餘之廢氣，則自導管(19)引往煙囪放散之。本法所用之觸媒，爲含有 10% Rh 之四層鉑網，反應溫度 900°C.，氧化率 93%，生成硝酸之濃度，大約在 60~61% 左右。又用於壓縮之功，約可收回 50% 云。

(b) 庖林(Pauling)法 本法在歐洲方面首先於德國 Breslau 附近之 Waldenburg 地方，見諸實施，其設備之配列，大致如第 32 圖所示。

系中需要之空氣，由壓縮機 *M* 以 3 atm. 之壓力，送入混合器 *I*。在此部分成爲含有 10% 之  $\text{NH}_3$  後，乃經由換熱器 *C*，而入於氧化器 *A* 中。加



第 32 圖 庖林式高壓氧化系統圖

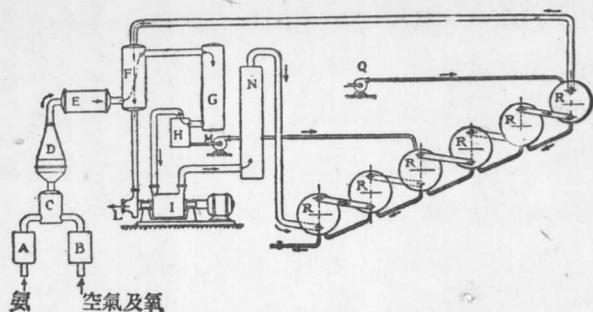
減混合氣體通過 *K* 器之分量，可使觸媒之鉑網，常保持於一定適當之溫度。其由氧化器 *A* 出來之氣體，使依次經過汽鍋 *B* 及換熱器 *C*，俟其溫度降低後，乃入於氧化室 *D*。在此室凝縮之濃酸，則送往後部之吸收塔 *E*，以便一同處理。氧化完畢之氣體，卒被導入於吸收塔 *E*，俾其中所有之  $\text{NO}_2$ ，得盡量爲稀薄酸液所吸收。上記吸收塔及氧化室，均係用耐酸不銹鋼 (stainless steel) 構造，尤以採用 Krupp 公司出品之 V2A 鋼材者爲最普通。塔之直徑 2.5 m.，高約 10 m.，內部區分爲 6 段，並填充拉氏環 (Raschig ring)，以利吸收工作之進行。塔中製成之硝酸，含氧化氮過多，宜導經冷卻器 *G*，將溫度降低後，引入於漂白塔 *H*。在此被加壓空氣所作用，其中氧化氮即被逐出，而成爲純粹之硝酸。逐出之氧化氮，可再送入吸收塔以處理之。最後由吸收塔出來之廢氣，仍有 2.5 atm. 左右之壓力，俟導經加熱器 *K*，將其溫度升高後，用以轉動輪機 (turbine) *L*，冀收回一部分之動力。

本法之標準氧化器採用直徑 65 cm. 之鉑網，每個日產 100% 硝酸約 5 公噸。網之溫度約 900°C.，加熱用電流或氫焰。由上記容量之氧化器 8 個而成之吸收塔，每日可出產 100% 酸硝 40 公噸，吸收效率達 99% 之高云。又其對於 40 公噸之硝酸，1 日之用氮量約為 12 公噸，故全系統之氧化率平均為 90%。

(c) I. G. 法 據 Rütger 氏發表，氮之高壓氧化法，除上記二種外，尚有 I. G. 公司在 Leuna 工廠內所行之方法，係於 5 atm. 壓力下，氧化  $\text{NH}_3$ ，以製 45~50% 之硝酸及硝酸鈉。但因其方法從未公開，故無由知其詳細(Honcamp, Handbuch der Pflanzennahrung und Duengerlehre II, 507, 1931)。

**3. 高壓吸收法** 此法之氧化操作，仍在常壓下施行，唯對於後段之吸收工程，則利用高壓狀態，以謀獲得濃度較高之硝酸，其中堪稱為代表者，厥為 Fauser 氏之方法。依第二章所述，可知氧化效率，常隨壓力之增大而低減，故此段工程之宜於常壓，暨後段吸收作用之宜於高壓下分別施行，實屬必要之舉。但對於處理氧化後氣體之壓縮機，在材料製作及運轉上，均有不少之困難，直至最近，如 Avesta 及 V2A 等一類之耐蝕不銹鋼出現以後，前述各項難題，始得次第解決，而加壓吸收方法遂亦隨之而有實現之可能性。Fauser 氏最初亦嘗於加壓下施行氧化操作，但其後則終於廢置不用。

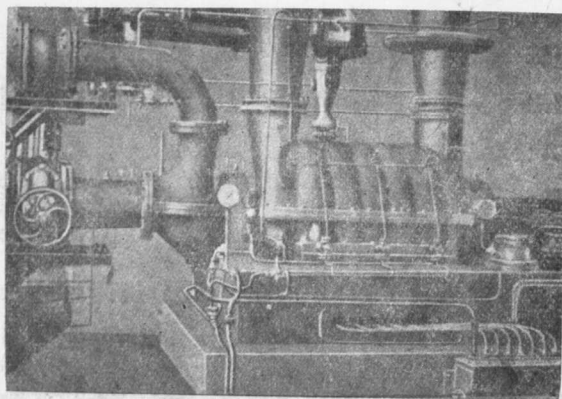
第 33 圖示 Fauser 式加壓吸收法製造硝酸裝置之系統。圖中 A 為  $\text{NH}_3$  濾過器，B 為空氣與氧混合物 ( $\text{air} + 4 \sim 5\% \text{O}_2$ ) 之過濾器。兩種氣體先在混合室中 C 充分混和 ( $10 \sim 12\% \text{NH}_3$ ) 後，乃進入於氧化器 D。此器大型者直徑約 1.5 m.，內有鉑網 2 枚，其中一枚為 Pt-Rh 合金製。反應氣體出氧化器時，溫度約 900~1000°C.，順次經過廢熱汽鍋 E，預熱器 F，冷卻器 G，使其溫度降低至 30°C. 左右。冷卻器 G 中凝



第 33 圖 Fauser 式高壓吸收法系統圖

成之酸液，匯集於 *H* 後，隨即經由輪機式唧筒 (turbine pump) *M*，而入於吸收器之適當部分。*I* 為用耐酸不銹鋼製成之輪機式 6 段壓縮機 (turbo-compressor)，此機係由瑞士 Zurich 埠之 Escher Wyes 廠製造出售 (第 34 圖)。機之一端直結於輪機，高壓廢氣在 *F* 受過熱後，使復在此機 *L* 處膨脹，以收回動力之一部。反應氣體在此加壓至 2 atm. 後，即入於氧化室 *N* 受冷卻及氧化兩作用，最後被導往一系列之吸收器 *R*。

本法所用之吸收器，係 Fauser 氏所特別設計者，為耐酸不銹鋼製



第 34 圖 壓縮氧化氣體用之輪機式壓縮機

成之橫臥式圓筒形槽。其槽數及大小隨工廠產量而不同，通常在 10~20 個之間，各依階段狀而並列，外面不絕用水淋注，以防溫度之上升。吸收用之水液，由唧筒  $Q$  自最上一槽注進，順次流經下位之槽，以行吸收操作。各槽所盛酸液，約達  $\frac{1}{3}$  之高度，有鋁製之氣體導管，全體浸在液中，上面具備無數小孔。當管中氣體，以極高速度逸出於槽中時，即構成飛沫狀態而四濺，故吸收作用，頗為迅速而完全。

剩餘之氣體，經由  $F$  過熱器後，則入於收回動力用之輪機  $L$  中，由此卒被排棄於空氣中。

此法 100% 硝酸之收率，大致為 90%，依氧化氣體之分析，在最適狀態下之氧化率，有時竟有達 95% 者。此與高壓下 Fauser 氏自身之經驗相比較，則其成績誠非常之佳，因後者之氧化率，從未有能超過 90% 者。此點與前述佐佐木氏所得結果，適相符合。製得硝酸濃度約 65%，如欲得更濃厚之硝酸，則宜混加硫酸以蒸餾之，至此際生成之稀硫酸，則可於 Gaillard 塔中，施行濃縮。

4. 使用純氧法〔荷科(Hoko)法] 以純氧氧化  $\text{NH}_3$  之創案，最先由 Hoko 氏提出，其製造裝置，歸 Frank-Caro-Bamag 公司承擔，即在德國 Piesterlitz 地方試驗成功，頗引起各方之注意。但如第二章所述，在純氧中混入 30% 以上之  $\text{NH}_3$ ，雖在常溫亦有因火氣而發生爆炸之危險，故宜極力設法防止之。除限制鉑網之溫度勿使超過  $1350^\circ\text{C}$ . 以上之高溫外，同時並應設法增加混合氣體之安全性，以免有爆炸作用之發生。

荷科氏防止爆炸之方法，係於觸媒網之下方，設置有孔之假底(false bottom)，此底之上有深約 10 cm. 之水層。氮與氧之混合氣體，自假底下方之微小孔隙，穿水層而上昇，中途經過一金屬網，將大部分水沫濾淨後，乃達於熱至適當溫度之鉑網，以行氧化作用。混加水蒸氣之目的，



第一在於鉑網輻射熱之吸收，其程度因鉑網之直徑，與其自水面距離二者之比值而變化，且與未達水面之前，途中為水蒸氣及氮所吸收之輻射量有關。今以後者之量為 20%，即透過而來之輻射為 80%，又水面之輻射吸收係數為 65%，網之直徑為其至水面距離之 3 倍，網之面積與水面積彼此相等，網之溫度全體為 900°C.，其輻射係數為 0.12 時，則 1 m.<sup>2</sup> 之表面上，水所吸收之熱量，大致應為：

$$Q = (4.96)(0.088)(0.52)(11.73^4 - 3.73^4) \text{ kcal./m.}^2\text{h}$$

$$= 4,260 \text{ kcal./m.}^2\text{h}$$

換算為水蒸氣量時，則僅不過 7.9 kg./h 之少量而已。故混合氣體中所含有之水蒸氣，大部分當係與水溫相當，而為混合氣體所夾來者。

以上計算，係假定水溫在表面為 100°C. 時者，但縱令水溫較此更低，而 Q 之量，當仍無多大之變化。

水層於上述作用之外，對於阻止火焰傳播，亦有其相當效果。

假定反應完畢之氣體，其溫度係在 1000°C. 以下之範圍內，以計算最初混合氣體含有之水蒸氣量時，則在 100°C. 時，每 4 mol. 之 NH<sub>3</sub>，應需 12 mol. 之水蒸氣，此時混合氣體之組成為：

水 蒸 氣	49.1%
氮 氣	16.4%
氧 氣	34.5%

水溫於此約為 80°C.。至反應後生成氣體之組成，則大致如次：

水 蒸 氣	70.8%
氧 化 氮	14.2%
氧 氣	14.2%
氮 氣	0.8%

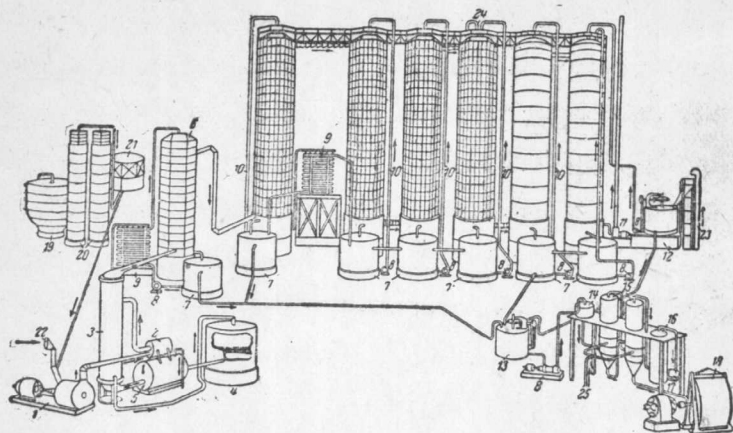
故於 100°C. 溫度下，每分鐘通過 100 cm.<sup>2</sup> 觸媒面之混合氣體量為 135 l. 時，則每小時約需 234 kg. 之 100°C. 水蒸氣。假定其中 8 kg. 係

由網之輻射作用所補充時，則其餘 226 kg. 之水蒸氣，即為自外應予供給之量。在設有利用餘熱之汽鍋時，則對於上記水蒸氣之供給，本無若何之困難，但如欲將生成氣體中之水分，完全加以凝縮，及使氧化氮類毫無損失時，則必須設置容量甚大之凝縮器及需要多量之冷卻水。否則因生成氣體中存在之多量水蒸氣，僅能製成 41% 之硝酸，且因凝縮復水之水蒸氣極為多量（每小時約 340 kg.），關於其潛熱之利用，頗為困難。又溶解於其中之氧化氮或硝酸，其濃度雖不甚高（Hoko 所得者為 3% 左右之硝酸），但其量則頗不少。關於此點之經濟的解決，自工程學的立場而觀，實一最困難之問題也。

如斯將中途添加及反應生成之水蒸氣清除淨盡後，乃使反應氣體進入於一系列數個之鋁製或耐酸不銹鋼製成之氧化室中，俾其中含有之 NO，概變為 NO<sub>2</sub>，於是導入於凝縮器中，使 NO<sub>2</sub> 化成液體，剩餘之廢氣，最後更通入吸收塔，以便清除其中之酸分。生成之液態 NO<sub>2</sub>，若於高壓反應器內，在適當溫度下，使與稀薄硝酸及氧相化合時，可得 98% 之濃硝酸（參照第二節第 8 項末段所述）。酸中溶解之 NO<sub>2</sub> 可吹入氧以漂白之。此際發出之氣體，宜送往吸收塔處理之，以便收回其中之氧化氮。本法使用之高壓反應器，宜用耐蝕鋼製造，方可獲得純粹無鐵之硝酸。

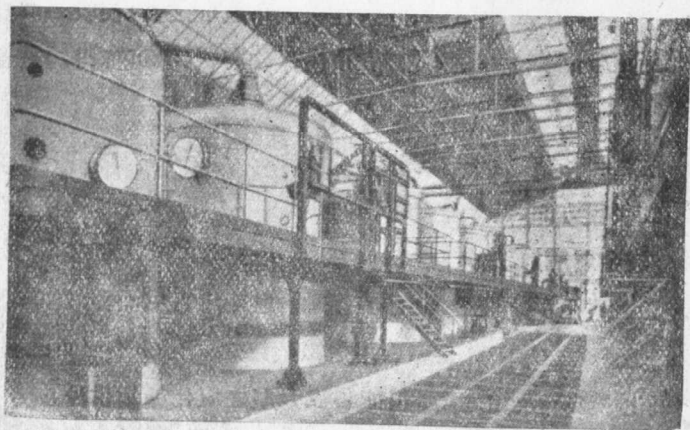
本法之利點，在於生成氣體中不凝縮成分之極少，因此之故，不論在凝縮或吸收方面，其效率均極有可觀。

5. 賤金屬觸媒法 (I. G. 法) 截至現在，其既發表或獲有專利權而堪充鉑之代用品之賤金屬，雖有多種，但施諸實用而奏效者，則僅有德國 I. G. 轄下 Oppau 工廠所用之鐵與鉍之氧化物一種而已。此種觸媒，其氧化率雖不及鉑之高，但能製成大型之氧化爐以供使用，為其唯一之利點。第 35 圖示 Oppau 工廠採用賤金屬觸媒之硝酸製造順序。



第 35 圖 氧化爐室(Oppau 工廠)系統圖

圖中(19)為 25% 氨水之貯槽，貯液由此抽送至蒸餾塔(20)，發出之  $\text{NH}_3$  與水分離後，導往氣槽(21)收容之。此項氣槽，係浮置於水槽之上，惟表面接觸  $\text{NH}_3$  之部分，則用礦油封閉，以防  $\text{NH}_3$  之溶失。氣槽中之  $\text{NH}_3$  及外界之空氣(27)，同被運氣機(1)吸引混和後，依次經過預熱器(2)及換熱器(3)，而入於氧化爐(4)之上側。爐之直徑 3.5 m.，



第 36 圖 氧化爐室(Oppau 工廠)之一部

高 5.5 m., 外部鐵殼, 內面以耐火磚料為襯裏。外觀如第 36 圖所示。爐之中腰安設有孔 (徑 15 mm.) 棚板, 其上面鋪置 5 cm. 厚之觸媒 (徑大 5~8 mm.)。開始操作時, 先自下方通進熱氣於爐中, 將其中觸媒加熱至適宜溫度, 然後送入混合氣體, 以行氧化操作。反應後之高熱氣體, 先經汽鍋 (5) 及換熱器 (3), 將大部分熱量放散後, 乃入於冷卻塔 (6)。此外 NO 之氧化與 NO<sub>2</sub> 之吸收, 大致均與前數節所述者相彷彿。最初數塔生成者為硝酸, 最後 2 塔係用苛性鈉液為吸收劑, 故所得者為亞硝酸鈉液。圖中 (15) 為此液之蒸發器, (16) 為凝縮器, (17) 為真空唧筒, (18) 為離心分離機。本法之觸媒溫度約在 800°C. 左右, 氧化率大抵為 80%。此種設備, 每日可處理 4 公噸之 NH<sub>3</sub>, 約可製得 (100%) 硝酸 12 公噸。當第一次世界大戰終期, Oppau 廠設置氧化爐 50 座, 每日氧化之氨, 其量不下 100~200 公噸之多云。

## 第四章 經濟的觀點

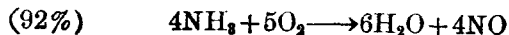
前章所述各項氧化法之中，以在加壓下施行吸收工作之 Fauser 法為最合理，其理由業於基礎理論項下，略為道及。至如 Hoko 法之採用純氧之創案，對於濃硝酸製造上，雖有不少之利便，但其全部經濟的得失，尙有待於實地之證明，而未便輕易加以論斷者也。以下試就 Fauser 法所需要之動力，而考察其經濟的得失，俾為其操作成績判斷上之一助。

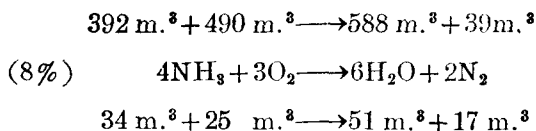
欲計算氧化氣體壓縮時所需之動力，須先明悉氣體在氧化前後所佔之容積，茲將氣體容積計算方法，記述於次。

理論上製造一公噸即 1000 kg. 之純硝酸(100%  $\text{HNO}_3$ )，需用 270 kg. 之  $\text{NH}_3$ ，假定氧化吸收等總能率為 90% 時，則最初使用之  $\text{NH}_3$ ，其量須有 300 kg.，方足敷用。300 kg. 之  $\text{NH}_3$ ，在溫度  $20^\circ\text{C}$ . 及常壓 (1 atm.) 時所佔之容積為  $425 \text{ m}^3$ ，如是則混合氣體 (11%  $\text{NH}_3$ ) 在氧化前之容積應為：

成 分	vol. %	容 積(cub. m.)
$\text{NH}_3$	11	425
$\text{O}_2$	22	870
$\text{N}_2$	65	2,510
$\text{H}_2\text{O}$	2	75
	100.0	3,880 $\text{m}^3$

今以  $\text{NH}_3$  之接觸氧化率為 92%，其餘 8%  $\text{NH}_3$ ，則分解為  $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  時，則依次式之計算：





而獲知反應後氣體之組成及容積當如下表：

成 分	vol. %	容 積(cub. m.)
H <sub>2</sub> O	17.8	714
NO	9.8	392
O <sub>2</sub>	9.4	380
N <sub>2</sub>	63.0	2,527
	100.0	4,013 m. <sup>3</sup>

將生成之高熱氣體，冷卻至常溫(20°C.)時，其中凝縮之水蒸氣容積當為：

$$\frac{0.178 - 0.0323}{0.178} \times 714 = 580 \text{ m.}^3$$

同時 NO→NO<sub>2</sub> 之變化率，在此溫度下約為 75%，故消費之氧之容積為：

$$\frac{0.75}{2} \times 392 = 147.5 \text{ m.}^3$$

又生成之 NO<sub>2</sub> 約有 20% 聚合為 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，計算其容積應為：

$$\frac{0.2 \times 0.75}{2} \times 392 = 29.4 \text{ m.}^3$$

由以上計算，可知進入壓縮機之氣體，其組成及容積，應如次表所示：

成 分	容 積(cub. m.)	vol. %
NO	93	3.0
NO <sub>2</sub>	239	7.6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29	0.9
O <sub>2</sub>	133	4.2
H <sub>2</sub> O	134	4
N <sub>2</sub>	2,527	80.3
	<u>3,155 m.<sup>3</sup></u>	<u>100.0</u>

此種混合氣體之密度為 1.34 kg./m.<sup>3</sup>，其 1 kg.-mol. 之容積則為 28.35 m.<sup>3</sup>，至比熱則大約為 0.258 kcal./kg.。

由此觀之，則氣體在氧化後之壓縮，與在氧化前之壓縮，互相比較，其得失可以立見，因同係製造 1 公噸之硝酸，後者所壓縮之氣體，其容積比較前者約多 625 m.<sup>3</sup>，故在機械構造之許可範圍內，當然以在氧化後施行壓縮為得策，自不待言。

以上對於氧化前後之氣體容積，業既計算清楚，以下試再就壓縮必需之動力，加以清算之。假定混合氣體之常壓恆容二比熱之平均比值為 1.4，及壓縮機之效率為 70%，以計算氣體由 1 atm. 之初壓（10,000 kg./m.<sup>2</sup>），被壓縮至  $p$  atm. 時所需之動力  $L_1$ ，則

$$L_1 = \frac{10,000 \times 3,155 \times 1.4}{0.7 \times 0.4} (p^{\frac{0.4}{1.4}} - 1) \text{kgm.}$$

由吸收塔出來之廢氣容積為 2,661 m.<sup>3</sup>，為收回一部分動力起見，將其加熱至 100°C.，其容積乃變為：

$$2,661 \times \left(1 + \frac{100}{298}\right) = 3,560 \text{ m.}^3$$

假定廢氣之壓力，減少至初壓之 85%，而且其所有之能，約可收回 75% 之多時，則此際收回之動力：

$$L_2 = \frac{0.75 \times 10,000 \times 3.560}{0.4} \left[ 1 - \frac{1}{0.85 p^{\frac{0.4}{1.4}}} \right] \text{kgm.}$$

故實際上消費之動力，換算為 KWH，應為：

$$L = L_1 - L_2 = 467 \left[ p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} \right] \text{K.W.H.}$$

由此計算壓力每升高 0.5 atm.，約需要 45 K.W.H. 之動力。又據 Fauser 氏之計算，每公噸硝酸(100%  $\text{HNO}_3$ )之製造，在各種不同壓力下行吸收操作時，所需之動力如次表：

第 15 表

壓力(atm. 絕對)	動力(K.W.H.)	壓力(atm. 絕對)	動力(K.W.H.)
2	74.4	3.5	141
2.5	100.0	4	166
3	126		

觀上表可知壓縮需要之動力，大體上係隨  $p$  之值而增大。但製造硝酸時，無論採用何種壓力，吾人應加考慮之條件，約有下記之三端：

- (i) 壓縮機之費用；
- (ii) 壓縮所要之動力費；
- (iii)  $\text{NO}_2$  吸收器及其吸收效率。

其中最須注意者為 (iii) 項所舉之吸收效率，因含有不凝縮成分甚多之混合氣體，其吸收效率未必與壓力之升高為正比例而增加故也。根據多數實驗結果，得悉溫度相同時，壓力升高至 2 atm. 以上時， $\text{NO}_2$  之吸收效果，殊不足觀。現查在加壓下施行吸收操作之工廠，其採用之壓力，雖頗紛歧，然大致均在 2~3 atm. 前後，至如 Maxted 氏(E. P. 127845)所主張之 10~30 atm.，則皆認其為過高。

茲先計算壓縮機之費用。假定其折舊率為  $m$ ，比例常數為  $n$ ，每年



硝酸製造量爲  $Q$  時，則壓縮機之費用  $C_a$  當如次：

$$C_a = \frac{mn(p^{\frac{0.4}{1.4}} - 1)}{Q} \quad (35)$$

又壓縮所需之動力費：

$$C_b = 467a \left( p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} \right) \quad (36)$$

(36)式之  $a$ ，係 1 K.W.H. 之電費。此外尚有吸收費用一項，其計算頗爲複雜。綜合各項條件，獲悉其常隨壓力之昇高而增大，此際之指數約爲  $\frac{3}{2}$ ，是蓋因壓力昇高時，吸收器及唧筒等項均需要較多之費用故也。

今以折舊費爲  $m$ ，比例常數爲  $B$ ，則大致上其吸收費  $C_c$  爲：

$$C_c = \frac{mB}{Qp^{\frac{3}{2}}} \quad (37)$$

綜合上記三式而得其全部費用  $C$  如次式：

$$C = 467a \left[ p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} + \frac{mn(p^{0.285} - 1)}{Q} \right] + \frac{mB}{Qp^{1.5}} \quad (38)$$

(38)式中壓縮費用佔大部分，故在電力高價之地方，自以採用低壓爲較經濟。在電力低廉之地方，操作之最經濟點，雖偏於高壓之一方，但仍有其極小之值，此項極小值可自(38)式之微分求得之。

據筆者調查硝酸製造費用之結果，在採用硝石分解方法及日產 0.5 公噸 100%  $\text{HNO}_3$  之舊式工廠，其每公噸硝酸(100%  $\text{HNO}_3$ )之製造費用  $C_1$ ，大致可依次式算出之：

$$C_1 = 1.5N + 1.6S - 1.85K + 46.08 \text{ 元} \quad (39)$$

式中  $N$  爲硝石， $S$  爲硫酸(65° Bé.)， $K$  爲酸性硫酸鈉(nitre-cake) 各 1 公噸之市價。又普通氨氧化法之製酸費用  $C_2$ ，則如次式：

$$C_2 = 0.36A + 80.9 \text{ 元} \quad (40)$$

在筆者調查當時，日本國內之硝酸，大部分仍係由硝石分解法供給，至由氮製成者，僅有日本窒素肥料株式會社之少量出品，在市場發售而已。彼時氮之市價，雖尚在每公噸數百元之高值，然已料定硝石分解法不久當歸於自然之淘汰。時至今日，氮價既為當時之半，則舊法之完全崩潰，自屬意中之事。如氮價繼續低跌至每公噸 100 元時，則 48°Bé. 硝酸 1 公噸，可以 138 元之賤價生產，即此一端，已足徵接觸反應工業之偉大性矣。

### 參 考 書

茲將關於氮之合成暨其氧化之文獻（以書籍為主）摘錄於次，藉便讀者之參考：

1. Ullmann: Enzyklopädie der chem. Technologie Bd. 1. Synthetisches Ammoniak; Bd. 9. Salpetersäure.

2. B. Waeser: Die Luftstickstoff-industrie, Otto Spamer/Leipzig, 1922.

3. F. A. Ernst: Fixation of Atmospheric Nitrogen, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1928.

此書之卷末，載有極有價值之文獻集。

4. Lucien Maugé: Les Industrie de L'Azote, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris, 1929.

5. Paul Pascal: Syntheses et Catalyses Industrielles, J. Hermann, Paris, 1925.

6. Report on the Fixation and Utilization of Nitrogen, Government Printing Office, Washington, D. C., 1922.

至在雜誌上發表之論文，其數之多，不啻汗牛充棟，茲僅舉出一種

如下。此即 Carl Bosch 氏於 1932 年 5 月 21 日在 Stockholm 領受 Nobel 獎金時之講演，內容雖非詳細，但對於氮之合成，其中頗多富有興味之敘述，足資吾人之參考。

7. Carl Bosch: Über die Entwicklung der chemischen Hochdrucktechnik bei dem Aufbau der neuen Ammoniakindustrie. Die Chem. Fabrik, 127-142, 1933.

其次關於合成氮之生產費一項，因其情形複雜，故計算結果往往相差甚遠。且各技術家所作之計算書，每有偏於估算過小之嫌，殊難用為根據，故本文於此未加若何論述。次舉一文，係美國方面之計算，可供有關方面之參考資料：

8. R. S. Tour: Synthetic Ammonia Costs in America, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 20, 213-249, 1927.