

國家圖書館



004752687

化學工業小叢書

第四種

氮的工業

朱積焯 著
高維初

中華書局印行

籍

例 言

一、本書所用度量衡，均按規定度量衡標準制合核計。

二、本書之材料，採自下列各書，以前者爲最多。

F. A. Ernst: Fixation of Atmospheric Nitrogen.

Partington & Parker: The Nitrogen Industry.

包伯度：世界氮氣工業概況（見化學工業第九卷第二期）。

Harry A. Curtis—Fixed Nitrogen.



氮的工業

目 錄

頁數

- 第一章 氮之來源及其重要性.....1
- 氮之來源 智利硝石之枯竭期 煤
 之副產含氮物之不可靠 空中氮之
 豐富 氮之性狀 氮之固定法 氮
 化物之用途 氮素問題與吾國
- 第二章 固定大氣中氮之方法及其史略.....7
- 研究空中氮轉化為氮化物之原始時
 代 電弧法之發明及其進展史 氫
 氮基化法及其進展史 直接合成氮
 法之應用 其他之固定法 結論
- 第三章 電弧法.....13
- 電弧法發明之基礎 電弧法總論
 電弧鎔爐之種類 採用電弧法最大
 之 Rjukan 工廠之概況 使用 Pauling
 電鎔爐之 Patsch 氮工業廠 結論

第四章	氰氨基化法.....	22
	緒論 氰氨基化鈣之製造 氰氨基化鈣之用途 氰氨基化鈣肥田粉之類別 氰氨基化鈣用爲肥田粉之缺點 氰氨基化鈣轉化爲氨之方法 美國第二硝酸鹽廠設備之概況 結論	
第五章	直接合成氨法.....	45
	直接合成氨法之原理及其方法之通論 操作法各論 氨之收集法 直接合成氨法所需氮與氫之來源 直接合成氨廠之各種重要設計	
第六章	氨之變換產品.....	79
	直接合成氨法爲固定空中氮之主要方法論 利用合成氨以製各種氮化物 硫酸銨 脲 硝酸 硝酸銨 磷酸銨 含氮之肥田粉	
第七章	各種固定法之成本.....	93
	電弧法之成本 氰氨基化法之成本	

461.4
8953-2
28

直接合成氨法之成本

第八章 世界採用固定法之趨勢.....94

無機氮化物之需用量 各種方法所
固定之氮量 世界各國爭相採用直
接合成氨法之傾向

第九章 世界氮氣工業概況.....98

世界上氮氣之供求 氮氣製品之世
界生產能力 世界上固定空中氮之
工廠及其所用之方法 國際氮氣協
定

國家圖書館



004752687



氮的工業

(空中氮之固定工業)

第一章 氮之來源及其重要性

氮之來源 氮爲元素之一，儲藏甚豐。其來源爲現代商業上所承認者，計有有機物、天然硝酸鹽、煤及空氣等四種。

氮之用途，初僅限於土地之施肥。但最早用於肥田者，爲動物之糞以及腐敗之植物。至其始原，則湮沒不可考。據考古家之研究，謂埃及人於紀元前 400 年，已利用駱駝糞肥沃其土地。該糞又可提取一種類以氯化銨之鹽類。此外如屠場中之魚肉片屑血液，油廠之豆餅，則稱爲有機氮化物之肥料。

無機氮化物，用爲肥料，始於發現印度天然硝石 (saltpeter, 硝酸鉀) 之後。而後又有黑炸藥之發明，其需用硝石之量因以驟增。於是印度之天然硝石爲維持人類與和平之重要原料矣。蓋植

物之生長，有賴於氮化物之肥料，而軍用之彈藥，又無不以之為其主要之成分也。

1830年，復有智利硝酸鈉之發現。此種產物雖早佔重要之地位，但確實之價值，始於製硝酸法出世之後，因無烟火藥及炸藥之製造，均以硝酸為其基礎。

至十九世紀末葉，又發現製焦煤時，有無機氮化物之發生。如用副產爐 (by-product oven) 製焦煤時，供製焦煤之煤，每噸 (907.184 公斤) 可收回 4—5 磅 (1.814—2.268 公斤) 含氮之氮。

土壤中亦有含氮者，但多位於表面層，底下之石，氮甚缺乏。土壤中所存之氮，由於植物腐敗所致；腐敗植物，先變為氨，但氨對於植物，尚無功用，須經轉化之變遷，始得為肥料。繼因土壤細菌之作用而成亞硝酸鹽，再氧化為硝酸鹽，乃始為植物所吸收。土壤之含氮，為量既不多，則不足以供氮之需求。

但無窮盡量之空氣，含氮竟達 80 %。則吾人可賴之以供氮之需求，其為人利用，始於二十世

紀之初。

氮之消費於農業與炸藥者，為量至巨；農業上消費者，佔其總消費量之 80 %。

智利硝石之枯竭期 1898 年，Sir William Crookes 謂世界各國氮之供給，如祇賴智利之天然硝石，則人類離去餓死之日不遠。俟後經各國之考察，雖謂此硝石尚可供全世界百年之用，然終有消盡之日，而非永久之氮源。硝石之壽命竟如是之短促，而人類之生計，決不能因其枯竭而坐以待斃。於是為人類謀幸福之化學家，又盡其心力，注意煤經乾餾時所產生之氮，因氮亦為氮之淵源也。

煤之副產含氮物之不可靠 至煤之副產含氮物所供給之氮，亦屬有限，而如是之取氮法有損於焦煤之產量，間接則貽害於鋼鐵工業，因鋼鐵之製煉，均以焦煤為原料，故非為完全可賴之氮源。

空中氮之豐富 硝石之供給，既有枯竭之期，而煤之副產含氮物，又不能單獨解決將來之

氮素問題；於是取之不絕用之不盡之空氣，乃為主要之氮源。試觀空氣中含氮成分之百分率，當信吾言非虛。

空氣中，氮佔 80 %。地球上每平方英里(2.590 方公里)之面積，約有 20,000,000 噸(18,143,680,000 公斤)之氮。空氣誠可供無窮盡之氮素矣。

氮之性狀 氮之在空氣，為游離狀態，不能直接用為肥料或製炸藥，因氮在游離狀態時為鈍氣，但合成為化合物後，不論其為有機或無機物，均有極大之活動性。氮與其他各元素之親和力甚小，故其化合物不穩定，易於分解，發熱而成氣體。化學家利用其親和力甚小之特性，以氮化物為軍用之炸藥。

氮之固定法 將空中之氮，與他種元素相合而成化合物，特稱為固定氮(fixed nitrogen)。其固定法有三：氮由氧化作用而溶於水，成為硝酸者，名為電弧法(arc process)；碳化鈣被熱至發紅時，通以氮氣，則氮被吸收而為氰氮基化鈣，則名為氰氮基化法(cyanamide process)；氮於適當之情

況下，可直接與氫相合而成氮者，名爲直接合成氮法 (direct synthetic ammonia process)。

氮化物之用途 如此固定之氮化合物，又可轉化爲其他之氮化物。實際上現代之炸藥，均以氮作成之硝酸，加於各種物質以製成如無烟火藥，以棉花及硝酸製成；製炸藥重要原料之三硝基丙三醇 (nitro-glycerine)，爲丙三醇與硝酸相作用而成；三硝基甲苯 (T. N. T.)，以甲苯與硝酸製成；三硝基酚，以酚與硝酸製成；爆炸酸汞 (fulminate of mercury)，以汞及硝酸製成；硝酸銨以氮及硝酸製得。炸藥均含有氮素，但非祇限用於戰爭，如現代之開礦，採石，造路等，亦均採用炸藥；其消費量，年約 500,000,000 磅 (226,796,000 公斤)。而硝酸又可製照相片，人造皮，人造絲，假象牙及染料等品。

氰氨基化鈣，於增壓鍋 (autoclave) 中，以水蒸氣處理之，則發生含氮之氨；又可製碳酸鈉與人造冰等。氮可被氧化，爲水吸收，成爲硝酸；又能與碳酸中和成脲；或與硫酸中和成硫酸銨。是種鹽類可供製肥田粉，亦可供各種化學工業上之需。

要也。

氮素問題與吾國 我國以農立國；土地之施肥，多爲生物之排洩物及廢棄物；但以廣大之土地，僅賴非人力所能增加之產物，殊非地盡其利之道，且我國年來科學亦日見其發達，則最近之將來需用合成之氮素肥田粉，當不亞於世界各國。氮素化合物，不特用爲肥料，即國防與開礦，採石所需之彈藥，以及一切化學工業上之需求，無不有以賴之。故研求氮之製取，實爲解決保障人類生命之問題。吾人若再等待外洋之輸入，則不僅金錢外溢，即吾民族之命運，亦爲外人所操縱，國家破產，指日可待。

近聞吳蘊初先生等，設天利淡氣製品廠於上海蘇州河北岸姜家宅，專製硝酸、氫氧化銨及其他氮製品，誠爲吾國從空中取氮之先鋒，願其早日成功，救吾民族於萬一焉。

第二章 固定大氣中氮之 方法及其史略

研究空中氮轉化爲氮化物之原始時代

將空中惰而游離之氮，如何轉化爲氮化物，化學家對此研求已有數百年。1777年 Scheele 氏定氮爲含有氮元素之化合物；Derthelot 氏並定氮爲含有一容積氮與三容積氫之化合物。1781年 Cavendish 氏將氫與空氣燃燒，得硝酸；1800年則有 H. Davy 氏將空氣通過以電流加熱之金屬絲，製成一氧化氮。1865年復有 Deville 氏以氫氮之混和氣體，通過熱瓷管，及管之溫度達 1300°C . 時，即得氮氣。此種反應雖有發明，而氮仍不易化合，故其進展僅限於試驗室中，不能供諸工業上之應用也。

電弧法之發明及其進展史 自1898年起，各國受 William Crookes 氏之警告之影響，諸化學家研求空中氮在工業上之固定方法，更行奮發，卒成大氣中氮之固定工業。於1902年美國有大氣

產品公司 (Atmospheric Products Company) 之組織，資本爲 1,000,000 美金。該公司採用之方法爲化學家 C. S. Bradley 及 Lovejoy 所專利者。廠設於 Niagara Falls。法將空氣中之氧與氮，直接化合製成氧化氮，再行氧化而溶於水，則可得濃度約 35% 之硝酸。此種固定法，名爲電弧法。

此首創之氮氣廠，技術上雖已成功，而經濟上則告失敗，停辦於 1904 年。因每仟瓦小時之電力，僅可產得 948 磅 (430.005 公斤) 之硝酸，用機又不耐用，常須修理，故損失甚巨。

當該廠停辦前，挪威之 Christian Birkeland 教授與 Samual Eyde 工程師，發明一種電鎔爐，以製氧化氮。初時 (1903 年) 該爐之動力，祇爲 3 馬力。及 1903 年十月，設 150 馬力之工廠於 Oslo 之 Ankerløkken。其工廠進行十分順利，於第二年又設 1,000 馬力之工廠於 Arendal。

1905 年，Notodden 之氮工業公司，開始設立其動力爲 2,500 馬力。俟後漸次擴充，1907 年增至 40,000 馬力，1911 年爲 55,000 馬力，1919 年爲

60,000 馬力。當 1911 年時，另有 水電氮工業公司 (Hydro-Electric Nitrogen Company) 之組織，創設於 Rjukan，其動力為 130,000 馬力；於 1915 年，又設一同動力之工廠。Notodden 與 Rjukan 之氮工業公司，迄今仍繼續營業，總動力為 320,000 馬力，年可固定 38,000 噸 (34,472.992 公斤) 之氮。

其他供本法用之電鎔爐，續有發明，如 Schönherr, Moscicki, Pauling, Guye 及 Wielgolaski 等是。

於 1913 年，美國之南部電化公司 (Southern Electro-Chemical Company)，設一氮工業廠於 South Carolina 州。該廠用 Pauling 電鎔爐，其產物為硝酸與硝酸銨。至 1915 年，復行擴充，所用之電馬力，增至 7,000。但卒因虧本，於 1916 年初，即行停辦。

1917 年 美國氮產品公司 (American Nitrogen Products Company) 又設一氮工業廠於 華盛頓 之 Le Grande，每日約可固定一噸 (907.184 公斤) 空中氮。至 1927 年春，為火所毀而停辦。

氰氨基化法及其進展史 十九世紀末葉，德化學家 Frank 與 Caro 氏將氮固定為氰化鹼，

其產物供提金之用。至 1895—98 年，氏等又將大氣中氮固定為氰氨基化物，是為固定大氣中氮之又一方法，名為氰氨基化法。本法所用之碳化鈣，乃於電鎔爐中，因石灰與焦煤之反應而成。碳化鈣加熱達火紅時，與氮接觸，即成氰氨基化鈣。

1905 年德國 Westergeln 所設之氮工業廠，首先採用氰氨基化法。第一年產氰氨基化物 800 噸 (725,747.2 公斤)，後以營業失敗，停辦於 1908 年。繼之者有意大利 Piano D'orta 之氮工業廠，年產氰氨基化物 4,000 噸 (3,628,736 公斤)。嗣後該法之採用者，漸次增多，及 1918 年，計有三十五處之多，每年共可固定 350,000 噸 (317,514,400 公斤) 之氮。

採用氰氨基化法之最發達者，惟有加拿大 Niagara Falls 之美國製氰氨基化物公司 (American Cyanamid Company)。該公司創於 1907 年，年可產氰氨基化物 5,000 噸 (4,535,920 公斤)。嗣後漸次擴充，年產 120,000 噸 (108,862,080 公斤) 之氰氨基化物，即等於固定 25,000 噸 (22,679,600 公斤) 之氮。

1917 年，歐戰甚烈，美國急需大宗固定氮化

物，於是設一廠於Alabama州之Muscle Shoals，應用氰氨基化法，名爲美國第二硝酸鹽廠，年可固定40,000噸(36,287,360公斤)之氮，爲世界之第一大工廠。惜試驗二月，即行停辦。

直接合成氮法之應用 至以氮與氫直接製氮，雖於1807年已有試驗之者；惟其商業上之探討，及1905年Fritz Haber教授刊印關於該法之文章後，始有注意者。Badische Anilin und Soda Fabrik，於1910年以爲該法可固定大氣中氮；乃於1913年設一氮氣製品廠，應用直接合成氮法，年可固定7,000噸(6,350,288公斤)之氮。自此廠創辦後，迄今採用直接合成氮法之氮氣製品廠，每年共可固定979,000噸(888,133,136公斤)之氮，是即倍於氰氨基化法與電弧法所共固定之氮量也。

其他之固定法 固定大氣中氮除上三種方法外，尙有如氰化法與氮化法等數種；惟無應用之者。惟科學智識之進展，與日俱增，則是種不能實現於今日之方法，或爲將來之氮氣製品廠所採用之最重要之方法也。

氰化法 (cyanide process) 者，當碳酸鈉與焦煤之混合物，加鐵少許後，於純氮中加熱至 1000°C ，則成氰化鈉，乃可因水蒸氣而變為氨；法為美國氮產品公司所採用，係根據 J. E. Bucher 教授之專利登記。1918年，美政府設美國第四化學廠於 Saltville，預備每日可產氰化鈉 10 噸 (9,071.84 公斤) 該廠創設於是年之九月，結果每日僅產氰化鈉 4 噸 (3,628.736 公斤)，故成本甚昂，殊不合算，於十二月停辦。

各種氮化法 (nitride process)，其最佳者，係由氧化鋁、焦煤及氮，於電鎔爐中加熱達 1800°C ，而成氮化鋁，乃因水蒸氣或稀鹼液之作用變為氨，再生礬土。試驗該法之工廠，法、德、美諸國均有。惟反應時須維持高溫，故成本甚昂，即用器之原料，能抵抗長時間之高溫者，亦不易選擇。

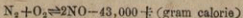
結論 上述各法，電弧法損耗電能最大；氨基化法、氮化法及氰化法次之；至直接合成氨法，則電能之損耗為最少。故年來各國遂爭相採用直接合成氨法，以固定大氣中之氮氣也。

第三章 電弧法

電弧法發明之基礎 陣雨時發生之閃光其電力每年可固定大氣中之氮約100,000,000噸(90,718,400,000 公斤),此氮化物因雨雪雹之下降而達地面惟其下降之地位與時間,不甚適當故對人類,無甚利益可言而電弧法有商業上之發展,即以此自然現象為其基礎焉。

電弧法總論 本法即使空氣迅速通過電弧鎔爐中之極高溫度層,而成一氧化氮;一氧化氮於氧存在時,使其冷卻,則產生二氧化氮,乃為水所吸收,得稀硝酸,是為電弧法之產品。其放出之熱量,可用於利用耗費熱量之鍋爐(waste-heat boiler)中。

至其基本之化學反應,可以下列方程式表之:



固定一噸(907.184 公斤)氮所吸收之化學能,由此方程式,得知其適與1,630 仟瓦小時之電能相等

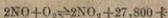
而固定一噸之氮須費 61,000 仟瓦小時之電能故其化學能之等值尚不及所需總電能之 3 % 總電能之 97 % 則用以促進一氧化氮之組成。

當一氧化氮組成時與空氣之溫度成一定之平衡量 (equilibrium quantities)。例如一氧化氮於 2300°C. 之平衡量為 2 %; 於 3300°C., 則其平衡量為 6 %。至受熱強度除電弧之中部外其溫度漸次減低故僅有一部份之空氣達最高之溫度如 3300°C. 是。但空氣之通過該電鎔爐者均作已達 3300°C. 計於是應用於加熱之總電能遠超過化學能之所容納。實際上離開電鎔爐之氣體祇含有 1.2 % 之一氧化氮於是欲固定一噸 (907.184 公斤) 之氮使成硝酸必須有此混和氣體 175 噸 (158, 757.2 公斤)。電弧之中心與其四周相差之溫度以愈大為最宜俾得節省電能; 又離電弧中心之一氧化氮亦可速於變冷也。

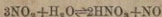
電能輸入 (input) 之效果即增高溫度迅速分解其一氧化氮雖經化學家之設法使一氧化氮迅速變冷惟僅能減少其一部份之分解作用耳。

使一氧化氮之變冷，尚可收回一部份之輸入電能。溫度約 1100°C . 之一氧化氮，由電鎔爐直接通入於利用耗費熱量之鍋爐，則降至 350°C .，次達節薪器(economizer)，更降至 200°C .，餘剩之熱量，可用以產生水蒸氣。水蒸氣可使輪機發電機(turbogenerator)操作，以再生電能。於此低溫中，一氧化氮雖有一部份之分解，惟甚微耳。

離節薪器之 200°C . 之一氧化氮，冷之於冷卻塔(cooling towers)，使其溫度降至 50°C .，乃達串聯之吸收塔，俾得完成其吸收作用，因溫度之增高，能迅速減低其吸收作用也。一氧化氮於冷卻塔時，與空氣中之氧相作用，變為二氧化氮：



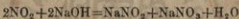
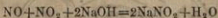
其氣體流動之速度宜緩，而氧化室冷卻塔中須大。二氧化氮乃經吸收塔遇水被吸收而成硝酸：



於此吸收操作時，一氧化氮仍有析出。在事實上，二氧化氮於吸收塔中與水起反應，有三分之一重化為一氧化氮，須再行氧化；其氧化與前

同，惟甚遲緩，故吸收塔容積宜大，使分出之氣可行氧化，至完全被吸收乃止，所得產品為 30% 濃度之硝酸。

氧化氮僅 80% 可成硝酸，因其被水吸收，有一定之限度也，其 17% 被吸收於含有氫氧化鈉溶液之塔中，成硝酸鈉與亞硝酸鈉，反應如次：



採用鹼液塔，氧化氮仍不能全被吸收，尚有 3% 逃至空氣中。

電弧鎔爐之種類 據前章所述電弧鎔爐有多種，惟適於大量生產者，僅有 Birkeland-Eyde, Schönherr 及 Pauling 等三種電鎔爐。

Birkeland-Eyde 電鎔爐之優點，乃磁場 (magnetic field) 與電弧成直角，有偏轉 (deflection) 之現象，使電弧可以廣佈於氣體中。Schönherr 電鎔爐之建築原理，與前者不同，其宗旨在得一穩定而極尖長之電弧。Pauling 電鎔爐與 Birkeland 電鎔爐相似，惟其電弧之散佈，全賴射氣器 (air blast) 也。

採用電弧法最大之 Rjukan 工廠之概況

挪威 Norsk Hydro 公司之 Rjukan 廠，為採用電弧法之最大者，年可固定 30,000 噸 (27,215,520 公斤) 之氮，佔世界電弧法固定氮量之 70 %。

其採用之電弧鎔爐有 Birkeland-Eyde 與 Schönherr 二種。

該廠設有二同樣大小之分廠，第一分廠於 1912 年完工；第二分廠完成於 1916 年。廠各設一水電力機關，有供給 140,000 電馬力之能力。廠之第一電力室 (Power House I) 所用之水，為由 3 英里 (4,828.043 公尺) 外高山上導入之瀑布；該瀑布通過平行之鋼管或導管 (conduits)，直達輪機 (turbines)。水再導入石隧道 (rock tunnelcut)，經 3½ 英里 (5,632.716 公尺) 而達第二電力室。除水電發動設備外，各電力室有水蒸氣開動之輪機發電機三部，每部有 13,000 電馬力。此種發電機所用之水蒸氣，係由利用耗費熱之鍋爐所供給。

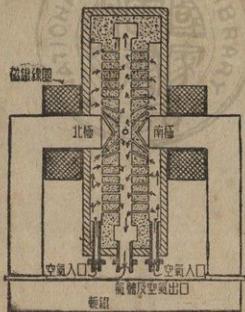
其第一分廠之電鎔爐室，裝有 1,000 仟瓦之 Schönherr 電鎔爐 120 只，與 3,500 仟瓦之舊式 Birke-

land-Eyde電鎔爐 6 只。第二分廠中，裝有 Birkeland-Eyde 電鎔爐 36 只。Schönherr 電鎔爐有尖長之電弧，其直徑為 30 英寸(0.762 公尺)，長為 25 英尺(7.62 公尺)。新式之 Birkeland-Eyde 電鎔爐，如第二分廠所採用者，其銅電極 (electrodes) 間，有交流電弧。該銅電極，置於電磁鐵極間，即電弧之方向，與磁場成直角。該電鎔爐置於直徑 12 英尺(3.658 公尺)之鋼製圓筒中，裏面襯以火磚；且留有直徑 6 英尺(1.829 公尺)與高 6 英寸(0.152 公尺)之餘地，使電弧可以擴張。空氣由磚之穿孔通入，以達電弧界，而由該界周圍之孔中逸出。每只容量為 4,000 仟瓦。

兩分廠之電鎔爐室，相隔約 1 英里(1,609.348 公尺)；兩廠之吸收室，均設於第一分廠電鎔爐室之附近。故第二分廠節薪器中之氣體，輸送至吸收室，須經 1 英里之路程。在此路程中，經過 5 鉛管，管之直徑各為 3 英尺(0.914402 公尺)，使氣體之溫度，由 200°C. 冷至 50°C.，而無須凝冷塔。當其變冷時，一氧化氮乃被氧化，而後達吸收室。

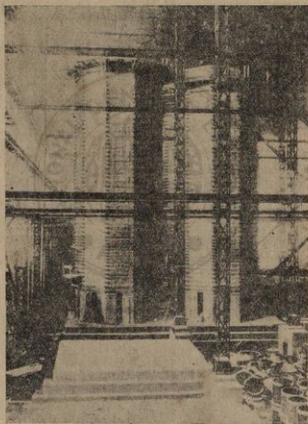
吸收塔以花崗岩製成，直徑為 22 英尺(6.706

公尺),高70英尺(21.336公尺),共有四座。電鎔爐中之氣體,由第四塔之底端,通過該塔全部,而達第三塔之底端,如此繼續通過第二塔與第一塔。乃由第一塔之出口,導該氣體連續通過兩鹼液塔。其未被吸收之氧化氮,回入空中。至吸收氧化氮之液體,反流通過吸收塔,由第一塔之低段,以唧



第一圖 Birkeland-Eyde 電鎔爐

筒抽送至第二塔之頂端,如是達第三與第四塔,可得30%濃度之硝酸。



第二圖 Rjukan 廠中之花崗岩塔用以吸收氧化氮

該廠之產品,除硝酸外,尚有硝酸鈣,係由石灰岩 (limestone) 與硝酸相作用而成,乃用利用耗

費熱量之鍋爐之水蒸氣，以蒸發其溶液，使其濃度增高，達含有 13% 之氮。硝酸鈣可作肥田粉用。

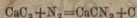
使用 Pauling 電鎔爐之 Patsch 氮工業廠

Pauling 電鎔爐為奧國 Patsch 氮工業廠所採用。每年可固定 1,000 噸 (907,184 公斤) 之氮。該電鎔爐之電弧，伸張於二電極之間；其電極互成正交，相隔約 2 英寸 (0.0508 公尺)。電弧為直片 (vertical sheet) 形之火焰。自電鎔爐通出之高溫 (100°C.) 氣體於未達水蒸氣鍋爐前，先使冷於凝冷塔。其電鎔爐之容量為 800 仟瓦。

結論 電弧法中，如用氮與氧之比率為 50—50 之氣體，則產物之百分率，可以增加；惟因欲節省氧起見，於吸收氧化氮後，所剩餘之氣體仍回至電鎔爐。又空氣於未通入電鎔爐前，先行預熱，雖亦有利益，但氧化氮之分解作用，亦隨之增加，於是其利害相抵。若電弧之操作，於數大氣壓力下舉行，對於大量生產之試驗，仍無成效。而各改進之方法均無利於生產，致電弧法之地位不能增高，而為直接合成氮法所侵奪也。

第四章 氰氨基化法

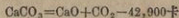
緒論 氰氨基化法者，將氮通過 1000°C . 之碳化鈣粉末，使其相接觸而為氰氨基化鈣之方法也。其反應式如次：



碳化鈣係用電鎔爐之高溫製成，氮則由 -190°C . 液化之空氣行分離蒸餾而得。

氰氨基化鈣之製造 氰氨基化鈣之製造，分四步驟：(1)自石灰岩製石灰，(2)製碳化鈣，(3)取氮，與(4)將碳化鈣氮化。

第一步將石灰岩搗碎，放於窯(kiln)中燃燒，達 1100°C .，及二氧化碳完全逸去乃止。其主要方程式為：



是可於轉動或鉛直窯中舉行。於轉動窯中，石灰岩由窯之上端放入，因窯傾斜，經轉動後，石灰岩漸次達窯之下端。所用燃料，為乾燥之煤屑。石灰岩因熱而漸次分解，二氧化碳與煙囪氣，同於煙

鹵中逸去熱至 1100°C ., 停止加熱, 輸運至冷却器, 而後儲藏於冷却器中, 石灰之溫度可以減至 200°C .; 冷却器爲一直徑較小之轉動窯, 供製碳化鈣者, 所用之石灰岩, 宜爲直徑 1 英寸 (0.0254 公尺) 之小塊。

碳化鈣由熔解石灰與碳共混合而成, 其反應之方程式爲:



碳之原料有無烟煤 (anthracite), 木炭 (charcoal) 或焦煤等多種, 但以後者爲最適宜, 如用軟性焦煤 (soft-burned coke), 則尤爲優良; 大小, 長以 $\frac{3}{4}$ 英寸 (0.0191 公尺) 爲宜, 其灰之含量不得超過 6%, 溼氣不宜多於 0.5%。

製碳化鈣一噸 (907.184 公斤), 發生一氧化碳約有 735 磅 (333.39 公斤); 每磅所發生之熱量, 雖有 4,380 B. T. U., 惟未收回耳。

電鎔爐通常爲長方形, 深約 5—6 英尺 (1.524—1.829 公尺), 建設於地板下, 電鎔爐中之碳化鈣, 亦由地板下通出, 碳電極爲 2 英尺 (0.6096 公尺)

之平方塊，可取三塊相疊合而成 6 英尺(1.829 公尺)長，2 英尺(0.6096 公尺)闊之大電極。該 6 英尺(1.829 公尺)長之電極懸掛於電鎔爐上，其深度為一電流螺線管(solenoid)所調整。

當電流通達於電極後，石灰與焦煤之混合物，拌纏於電極之周圍。熔化後，石灰與碳相反應而成熔解之碳化鈣。每 35 分鐘，通電鎔爐一次，以卸出其製成之碳化鈣。自電鎔爐中所通出之碳化鈣，有 2200°C. 之溫度，須置於冷卻之鐵車，約 1—1½ 日。

於電鎔爐[長 22 英尺(6.706 公尺)，闊 13 英尺(3.962 公尺)，深 6 英尺(1.829 公尺)]中，所得之碳化鈣，含有 80—85% 之純品，每噸計需 3,000 仟瓦之電力。

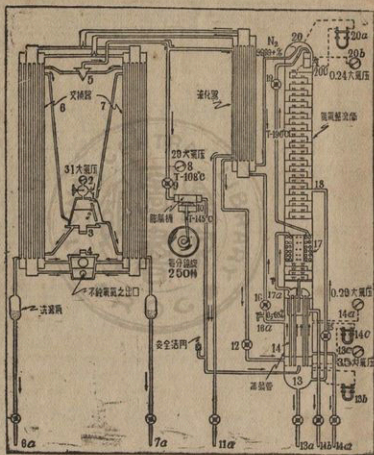
用於氮化碳化鈣之純氮(99.8%)，可以液化空氣行分離蒸餾而得通用之方法有二，一為 Linde 法，一為 Claude 法。

空氣緊縮時，吸收熱力，溫度增高，緊縮器上，宜用 intercoolers 與 aftercoolers。若空氣膨脹，則放出

熱力，溫度減低，緊縮器上既有 intercoolers，於緊縮後，使空氣冷卻至原有之溫度，則發生冷卻效應 (cooling effect)。此為空氣液化器 (air liquefier) 之原理。

Linde 法，將空氣壓縮至 3,000 磅 (1,360.776 公斤)，復使之膨脹，於是冷膨脹空氣與流入之較熱之空氣，互相交換，則得減低其溫度，空氣乃得液化也。

Claude 法，壓縮空氣，膨脹於膨脹機 (expansion engine)，因受外功與 Joule, Thomson 效應之影響，而得冷卻。故本法所用之空氣，祇須壓縮至 450 磅 (204.116 公斤)；且達液化之溫度，需時亦較短。操作時，空氣先經盛有氫氧化鈉溶液之塔洗除二氧化碳，次經分離器以去氫氧化鈉，乃被壓縮至 450 磅 (204.116 公斤)，於 aftercooler 中令冷至 20°C。然後通過二連續之熱力交換器 (heat-exchanger)，與較冷之通出空氣相交換，以減低其溫度。空氣中之溼氣，大部份於此處凝冷，可收聚於洗滌瓶，其餘不能收聚之溼氣與二氧化碳，沉積於第二



第三圖 Claude 法製純氮

Claude 法製純氮用器之名稱表

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1. 空氣通入交換器之調節活門。 | 13b. 富於氧之液體之水平面。 |
| 2. 供給總機之壓縮空氣之壓力計。 | 13c. 整流筒之最低區中之回壓力計。 |
| 3. 轉換壓縮空氣環流於交換器之活門。 | 14. 液化空氣之蒸發管。 |
| 4. 轉換氧與氮環流於交換器之活門。 | 14a. 蒸發管之水平面。 |
| 5. 轉換壓縮空氣於交換器出口之活門。 | 14b. 氧氣壓力計。 |
| 6. 冷却通入空氣之交換器。 | 15. 調節富於氧之液體向上流動之活門。 |
| 6a. 交換器之洗滌瓶之排水活門。 | 16. 不純粹氧氣之出口之活門。 |
| 7. 冷却通入空氣之交換器。 | 16a. 使耗費之氧氣作為標本之管塞。 |
| 7a. 交換器之洗滌瓶之排水活門。 | 17. 浸於冷液體中之管圈，可使氮液化。 |
| 8. 膨脹機入口之壓縮空氣之壓力計。 | 17a. 試驗離蒸發管與連凝冷管圈之氮之純度之管塞。 |
| 9. 膨脹機之調節活門。 | 18. 連盛有富於氧之液體之整流筒之入口。 |
| 10. 以外功使空氣冷却之膨脹機。 | 19. 調節液體氮流至整流筒頂部之活門。 |
| 11. 液化空氣之液化器。 | 20. 整流筒之頂部。 |
| 11a. 液化器之排水活門。 | 20a. 缺少氧之液體之水平面。 |
| 12. 調節液化空氣之供給，使與排氣機具有同等壓力之活門。 | 20b. 氮氣壓力計。 |
| 13. 整流筒之最低區。 | 20c. 試驗氮氣之管塞。 |
| 13a. 整流筒之最低區之排水活門。 | |

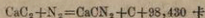
交換器之管上，作雪狀。當沉積之雪，有妨礙空氣流動時，可將交換器之次序變換，即將第一交換器換至第二交換器之地位，於是通空氣以熔解之。

自第二交換器起，空氣之 80 %，膨脹於膨脹機，而其餘之 20 %，則通入液化器。空氣之溫度，入膨脹機時為 -108°C ，及達出口之活門 (outlet valve)，則降至 -145°C 。通入液化器之 20 % 之空氣，為整流筒 (rectifying column) 之氣體所冷卻，達液化溫度。該空氣分為二份，80 % 為氣體，20 % 為液體，均通入整流筒之底部；整流筒有一排蒸發管 (vaporizer tubes)，其末端浸於液體；整流筒底部與蒸發管之周圍，因壓力各不相同，則此液體有一部份蒸發，使管中之空氣，發生液化。該液體由整流筒之底部，再導入筒之中部；而此液體較普通空氣，含氧為多。其未液化之氣體，則富於氮，經過浸於液體之凝冷圈管，即行液化矣；此幾為純氮之液體，達整流筒之頂部，於 -190°C ，得 99 % 純氮之液體。然後回至液化器，由熱力交換器之管口流

出，乃可用以氮化碳化鈣矣。

氮化前，碳化鈣研為粉末，最少有85%，可以通過200網眼者。碳化鈣粉末，與空氣中之溼氣可起作用，發生乙炔，與氧混和，成爆炸性化合物。故研磨與運輸之操作，須於氮氣中舉行之。且常須分析，以保持氧與乙炔濃度之比率，使不高過於2%與1%。

所用之氮化爐，有連續式與不連續式二種。全世界之氰氨基化物，其85%，由不連續式氮化爐製成。不連續式氮化爐，有一鋼圓筒，中裝碳化鈣粉，其周圍穿孔，以紙糊之。該圓筒裝於不通氣之圓形爐中。當爐中溫度達1000°C時，氮乃通入，而停止電流。故此反應得繼續進行，需時約24—48小時，是以爐之大小而定；其反應式如次：



如是氮化之耗費電能，每固定一噸(907.184公斤)之氮，約為115仟瓦小時。

氮化操作完成後，氰氨基化鈣自電鎔爐中取出者為長圓塊形，冷後搗碎，研為粉末，與處理

碳化鈣同。

氰氨基化鈣之用途 氰氨基化鈣爲氮化肥田粉原料，主供農業之用。用時加水或油少許，搓之成粒，以防粉之飛揚。氰氨基化鈣之直接混合於肥田粉者，一噸(907.184公斤)肥田粉，祇須用60磅(27.216公斤)氰氨基化鈣，又可製之爲脛，供肥田之用。當石灰燒時所發生大量之二氧化碳，亦得應用於造脛。法將氰氨基化鈣置於水中，使其循環流動，石灰窖中之二氧化碳，即於此際通入。二氧化碳與水先作用而成碳酸，碳酸則與氰氨基化鈣之鈣相結合爲不溶性之碳酸鈣，溶液則爲游離之氰氨基化物。若加少許硫酸於此溶液中，徐加攪拌，約12小時，則與水相合而成25%之脛溶液。此脛溶液，以碳酸鈣處理之，則轉化其硫酸爲石膏(gypsum)，於過濾器中分出，其清溶液可於真空鍋中蒸發之，庶幾手續迅速，而不必用高溫，致令脛分解耳。其溶液含水有5%之時，爲糖漿體，可於蒸發器中蒸去。脛之濃溶液，冷於盤中，使成片條，或用冷空氣注射器，使成球形。該脛

含約 44—45% 之氮。

氰氮基化鈣肥田粉之類別 氰氮基化鈣肥田粉之類別，有如次列：

石灰氮(lime nitrogen)，爲粗製氰氮基化鈣，於爐中取出後，研爲粉末，即可供用。

美國氰氮基化鈣肥田粉，商業上稱 cyanamid。含有 40% 氰氮基化鈣，27% 氫氧化鈣，無碳化物及他種雜質。

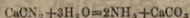
英國氰氮基化鈣肥田粉，商業上稱 nitrolim，爲石灰氮加以適量之水，除去碳化物而得。所含之石灰質，均爲氧化鈣。

德國氰氮基化鈣肥田粉，商業上稱 kalkstickstoff，與 nitrolim 同。

氰氮基化鈣用爲肥田粉之缺點 氰氮基化鈣用爲肥田粉，有三大缺點：(1)能令人之皮膚，染有毒性；(2)不能大量與磷酸相混和，因磷酸與氰氮基化鈣相作用而成二氰二胺，有害於種植；與(3)其培植之植物，所具有之毒性，較用他種肥田粉者爲甚，此現象於乾燥季時尤爲顯著，故不

能大量應用也。

氰氮基化鈣轉化爲氨之方法 氰氮基化鈣可以增壓法轉化爲氨即氰氮基化鈣，或石灰氮與水混和(四分重量之氰氮基化鈣與五分重量之水)，置於增壓鍋，另加少許濃氫氧化鈉液，以助其反應。然後以水蒸氣通過之，則生氨氣，其方程式爲：



增壓鍋之直徑爲 6 英尺 (1.829 公尺)，深爲 21 英尺 (6.401 公尺)，操作時加 2% 氫氧化鈉溶液，達 9 英尺 (2.743 公尺) 之深度 [設溶液約有 19,000 磅 (8,618.248 公斤) 之重量，另加 300 磅 (136.077 公斤) 之 soda ash，使鹼性強度達 3% 之氫氧化鈉溶液，並成 8,000 磅 (3,628.736 公斤) 之氰氮基化鈣]，乃通空氣約十五分鐘，以除去乙炔、磷與硫化氫。然後緊閉增壓鍋蓋，通入水蒸氣，以促進其反應。當增壓鍋之壓力達 60 磅 (27.216 公斤) 時，即可停通蒸氣，反應仍得繼續進行。然後開出口管，使大量之氨與水蒸氣繼續通出，約三小時。是時之壓力尚

平定，最後則降至大氣壓。於是關閉出口管之活門，重通水蒸氣，約二十分鐘，使增壓鍋之壓力，每平方英寸(0.000645方公尺)爲120磅(54.431公斤)後，停通水蒸氣，而開氮氣出口管，於是反應繼續進行，氮氣又得通出，約1½小時；鍋中之剩餘物，移盛於淺槽。

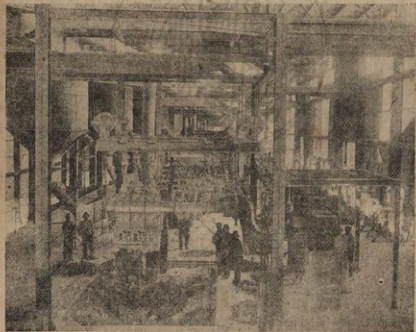
製成之氮，可氧化爲硝酸，再與氮相中和，則成硝酸銨。此爲Alabama州美國第二硝酸鹽廠所創。

美國第二硝酸鹽廠設備之概況 美國第二硝酸鹽廠年可固定40,000噸(36,287.36公斤)之氮，製成110,000噸(99,790,240公斤)之硝酸銨。該廠呈長方形，闊爲2,860英尺(871.699公尺)，長爲5,310英尺(1,618.592公尺)。

其燒石灰之工場，有七座轉動窯，直徑8英尺(2.438公尺)，長125英尺(38.1公尺)。經煨燒之石灰，可分置於旋動冷却器；冷却器計有七座，其直徑爲5英尺(1.524公尺)，長爲50英尺(15.24公尺)。如是每24小時，可產煨燒石灰700噸(635,028.8公

斤)，儲藏於三和土窖中，窖有四座，每座容積為250噸(226,796公斤)。該廠日用乾燥之碎煤，計336噸(304,813.824公斤)。

製碳化鈣所用之焦煤，先於壓碎機中搗碎，壓碎機有二，各有三排雙層之壓碎輾機，次移置於旋動乾燥器〔直徑5½英尺(1.676公尺)，長40英

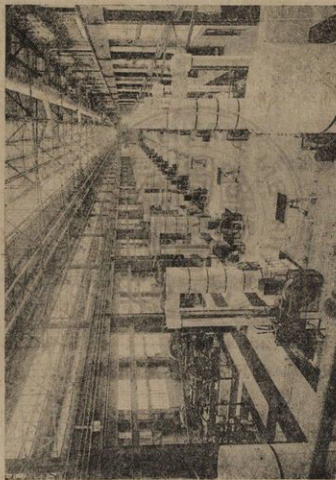


第四圖 碳化鈣電鍍盆(電極未列入)

尺(12.192公尺)],使其乾燥;後分儲於三和土窖窖計有四座,每座之容量爲160噸(145,149.44公斤)。

碳化鈣分別於12座電鎔爐中製成爐長22英尺(6.706公尺),闊13英尺(3.962公尺),深6英尺(1.829公尺),於24小時內可產60噸(54,431.04公斤)之碳化鈣。電鎔爐中又各有三電極[長爲80英寸(2.032公尺),闊爲48英寸(1.219公尺),厚爲16英寸(0.406公尺);重量約3,000磅(1,360.776公斤)]。碳化鈣製成後,次第經三Buchanan領形壓碎器[長42英寸(1.066公尺),闊30英寸(0.762公尺)],三Hardinge球形研磨機[直徑10英尺(3.048公尺),長48英寸(1.219公尺)],與三Smidth研磨機[直徑爲7英尺(2.134公尺),長24英尺(7.315公尺)]以搗碎之。

液化空氣之工場,每24小時可得12,800,000立方英尺(362,240立方公尺)或300噸(272,155.2公斤)之氮,所用空氣,由吸收管,經八組洗氣器以洗淨之,次達壓緊器;壓緊器有15座,分三步驟,其排

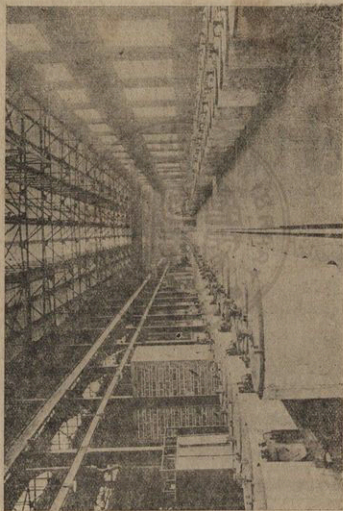


第五圖 用以提取空氣中之氮之液體空氣設備

水量每分鐘爲 1,200 立方英尺 (33.960 立方公尺), 每平方英寸 (0.000643 方公尺) 排水壓力爲 600 磅 (272.155 公斤)。如是空氣得被緊壓至 450 磅 (204.116 公斤), 乃輸送至盛氮筒處, 分儲於 30 大筒中。由此所發生之氮, 可通過 30 英寸 (0.762 公尺) 之長管, 輸送至向西 $\frac{1}{2}$ 英里 (402.336 公尺) 外之氮化爐。

其製氰氨基化鈣之工場, 有 1,536 座氮化爐, 分爲十九排, 其座可容 2,000 磅 (907.184 公斤) 之氰氨基化鈣。該工場於 24 小時內, 可產 750 噸 (680,388 公斤) 之氰氨基化鈣。氰氨基化鈣, 自爐中以電氣起重機移出後, 使之冷卻然後置於傾斜臺上, 以壓碎機壓碎之, 其佈置與處理碳化鈣同。嗣後置於水化器 [長 36 英寸 (10.973 公尺), 闊 36 英寸 (0.914 公尺)], 使之水化。於 24 小時內, 每座可產 2,160 噸 (1,959,517.44 公斤) 之含水氰氨基化鈣。

其氰氨基化鈣工場與氮氣工場間爲窖室, 中有三和土製成之窖九座, 每座可裝 475 噸 (430,912.4 公斤) 之氰氨基化鈣。

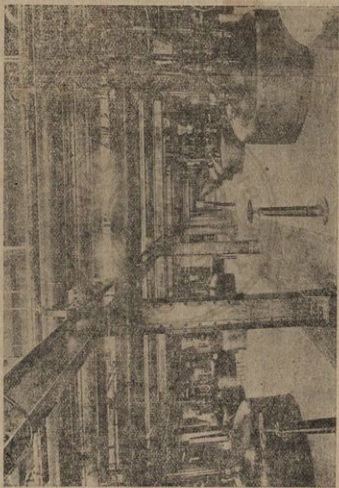


第六圖 氮化碳之石灰氮爐

將氮氮基化鈣行增壓法，轉化為氮之氮氣工場，有增壓鍋 56 只，分列 14 排；24 小時內，可出產 166 $\frac{3}{4}$ 噸(151,272.931 公斤)之氮氣。該增壓鍋，直徑為 6 英尺(1.829 公尺)，高為 21 英尺(6.401 公尺)，以鋼製成，其邊之厚度為 1 英寸(0.0254 公尺)，頂及底部之厚度，為 1 $\frac{1}{4}$ 英寸(0.0318 公尺)。增壓鍋各裝有攪拌器(agitator)，每分鐘旋 11 $\frac{1}{2}$ 轉；合四攪拌器為一組，用 40 匹馬力籠狀感應電動機(squirrel cage induction motor)開動之。

供給增壓鍋及溫暖工場房屋用之水蒸氣，為 3,950 馬力之鍋爐所供給。

氮氣離增壓鍋後，通過一聯串之 mud drum 與氮氣筒[直徑 9 英尺(2.743 公尺)，高 19 英尺(5.791 公尺)]；氮氣筒以 14 英寸(0.356 公尺)管件與七座 dephlegmators [直徑 7 $\frac{1}{2}$ 英尺(2.184 公尺)，高 8 $\frac{1}{4}$ 英尺(2.515 公尺)] 及同體積之七座凝冷器相聯接。氮氣自凝冷器通出後，已洗淨乾燥，可藏於兩 60,000 立方英尺(192 立方公尺)之藏氣器(gas holders)。增壓鍋中之剩餘物，可移置於鋼製淺槽；槽有四，



第七圖 用以產生氮氣之塔

各有五座真空過濾器〔直徑 6 英尺 (1.829 公尺), 深 3 英尺 (0.914 公尺)], 每 $4\frac{1}{2}$ 分鐘旋一轉, 每小時計可提取 $2\frac{1}{2}$ 噸 (2,267.96 公斤) 之剩餘物。漏斗中之剩餘物, 以四座每分鐘能抽 650 加侖 (2,460.466 公升) 之離心唧筒, 抽送至垃圾場。各過濾器中所流出之濾液, 用三座每分鐘能抽 200 加侖 (757.066 公升) 之離心唧筒, 抽送至鋼製儲藏桶, 桶之直徑為 $13\frac{1}{2}$ 英尺 (4.115 公尺), 深為 1 英尺 (0.305 公尺)。

其硝酸工場, 有 696 催化塔 (catalyzer units), 塔各呈長方形〔闊為 14 英寸 (0.356 公尺), 長為 18 英寸 (0.457 公尺), 高為 5 英尺 (1.524 公尺)], 用鋁製成。近塔之底部, 有一架上設 80 網眼之鉑絲網〔闊為 13 英寸 (0.33 公尺), 長為 27 英寸 (0.686 公尺)], 鉑絲之直徑為 0.003 英寸 (0.0000762 公尺)。空氣與氨之混和氣體, 經過該塔, 穿熱鉑絲網, 即作用而成氧化氮與水, 乃由磚砌之烟囪通出, 達凝冷器〔闊為 25 英尺 (7.62 公尺), 長為 36 英尺 (10.973 公尺), 高為 7 英尺 (2.134 公尺)], 以凝結其水蒸氣。烟囪以化學磚砌成, 有五出入道, 使氣體通達凝冷器, 計有

五次。每一出入道，有 140 凝冷管，列成四排。乃通氧化氮於氧化塔以成二氧化氮。

其氧化塔有 12 座〔塔闊爲 15 英尺 (4.572 公尺)，長爲 31½ 英尺 (9.601 公尺)，高爲 15 英尺 (4.572 公尺)〕，組織與低溫凝冷器相似，所異者惟無凝冷管耳。氧化氮變爲二氧化氮後，經吸收塔以成硝酸。

其吸收塔，共有 24 座〔闊爲 31½ 英尺 (9.601 公尺)，長爲 34½ 英尺 (10.414 公尺)，高爲 60 英尺 (18.288 公尺)〕，亦以磚製成，其用途與挪威 Rjukan 電弧法氮工業廠之吸收塔相似。酸液以空氣升降機由酸池上升至塔頂酸池，共有 120 只〔直徑爲 1 英尺 (0.305 公尺)，深爲 96 英尺 (29.261 公尺)〕。秤量酸重，則有 12 鉛桶〔直徑爲 11 英尺 (3.353 公尺)，深爲 10 英尺 (3.048 公尺)〕，上裝 Fairbanks 柱刻度尺 (beam scales)。此外尚有 12 以三和土製成之儲藏桶〔直徑爲 31 英尺 (9.449 公尺)，高爲 10 英尺 (3.048 公尺)〕，共可容 3,500 噸 (3,175,144 公斤) 之 40% 硝酸。

其製硝酸銨也，有四座磚製吸收塔〔長闊各

爲 $6\frac{1}{2}$ 英尺 (2.081 公尺), 高爲 30 英尺 (9.144 公尺), 中填以碎瓦; 四座凝冷器 [闊爲 $7\frac{1}{2}$ 英尺 (2.286 公尺), 長爲 13 英尺 (3.962 公尺), 高爲 8 英尺 (2.438 公尺)]; 四件中和桶 [闊爲 11 英尺 (3.353 公尺), 長爲 26 英尺 (7.925 公尺), 高爲 5 英尺 (1.524 公尺)]; 四件供給桶 [直徑爲 11 英尺 (3.353 公尺), 高爲 10 英尺 (3.048 公尺)]; 十六件沉澱桶 [直徑爲 18 英尺 (6.486 公尺), 高爲 6 英尺 (1.829 公尺)]。

硝酸銨液體, 分藏於八件鋼桶中 [桶之直徑爲 20 英尺 (6.096 公尺), 高爲 18 英尺 (6.486 公尺)], 次抽送至供給桶 [直徑 12 英尺 (3.658 公尺), 高 12 英尺 (3.658 公尺)]。供給桶中有蒸發器與結晶器各五件。

全廠之用水, 由一 60,000,000 加侖 (227,119,920 公升) 之儲水器所供給。此供水機關, 有一 300,000 加侖 (1,135,599.6 公升) 之沉澱池; 一過濾工場, 每 24 小時, 可濾清 1,500,000 加侖 (5,677,998 公升) 之水; 一 500,000 加侖 (1,892,666 公升) 之淨水池; 及兩每分鐘可抽送 44,420 加侖 (168,144.45 公升) 之

抽水處。

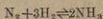
該廠之房屋，碳化鈣電鎔爐室，闊為 90 英尺 (27.432 公尺)，長為 1050 英尺 (320.04 公尺)，高為 64 英尺 (19.507 公尺)；製氰氨基化鈣之工場，闊為 250 英尺 (76.2 公尺)，長為 520 英尺 (158.497 公尺)，高為 $63\frac{1}{2}$ 英尺 (19.355 公尺)；液化空氣室 (或稱氮氣室)，闊為 100 英尺 (30.48 公尺)，長為 575 英尺 (175.261 公尺)，高為 $52\frac{1}{2}$ 英尺 (16.002 公尺)；硝酸之冷卻與吸收室，闊為 200 英尺 (60.96 公尺)，長為 600 英尺 (182.881 公尺)，高為 $90\frac{1}{2}$ 英尺 (27.585 公尺)。

結論 近代製氰氨基化鈣，組織已稱完備。其電能耗費量，如能增加碳化鈣電鎔爐與氮化爐之容積，則可省却不少。但其成本，終不及直接合成氨法之低廉，故其工廠之命運，亦步電弧法之後塵，將漸次衰落矣。

第五章 直接合成氨法

直接合成氨法之原理及其方法之通論

氨之以氮與氫直接合成者，可以下方程式示之：

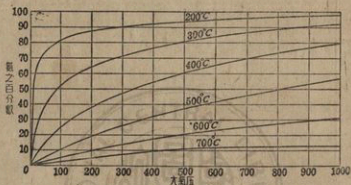


本反應於製成一克分子 (gram mole) 之氨時，發生 12,000 卡之熱量；此熱量即可繼續維持其操作之進行。

實際氨之製造，無如上方程式所示之簡單。氨雖能於大氣壓下合成，惟產物之百分數太低，不合實用。當其反應平衡時，如溫度不高，則氨之百分數較大；但工業上之操作，不能於 450°C. 下之溫度中施行。蓋實際上，壓力須處於 100—900 大氣壓之間，而溫度則為 450—700°C.；至其確實之溫度與壓力，則以操作方法之不同而有變更。

氫與氮之混和氣為三與一之比。將此混和氣體於高溫中壓縮之，通過催化室即合成為氨；但通出時猶為雜有氫與氮之混和氣體，其所含氨之百分數，則以操作之情形而異；及此混和氣

體達平衡點後，遂由變換器通出含氮最多之氣體，有如第八圖所示。



第八圖 於平衡時氮之百分數表

按表所示，溫度之降低，較之增高壓力，效應尤大。如於 200 大氣壓與 600°C. 時，氮之含量約為 10%；而於 200 大氣壓與 400°C. 時，氮之含量幾達 40%；若溫度仍為 600°C.，將壓力增至 900 大氣壓，則氮之含量僅為 30%；故欲改進其產量，須擇取一低溫之催化劑也。歷年來研求之結果，曾得一催化劑，於 450—475°C. 間，收得美滿之成效。茲者仍有繼續研求者，以期獲得更低溫度之催化劑，惟尚有他種難題發生，迄未成功；因溫度之減低固可增高氮之百分數，但其反應中有熱量之發

生，則此難題即在如何維持其低溫也。於是有減低壓力或增加氣體之流動率，以通過催化劑之方法；如是每次通過時所成之氨量均得減少，而溫度亦可減低矣。

本法之重要點即在催化劑，現代化學家，以氧化鐵為本法最優良之催化劑，但其作用之機構，猶未明悉。操作時雖以氧化鐵為催化劑之主要成分，但須另加一種促進劑 (promoters)，以促進氨之合成。所謂催化劑者，乃係一種可助化學反應之物質，至其本身則毫無變動。故操作適當，氧化鐵之催化劑，可經過一年之繼續操作，而仍得保持其高效率。

據美國專利登記 1,489,497 號，有效之催化劑，須含有 98% 氧化鐵，促進劑為 1% 氧化鉀或氧化鈉與 1% 氧化鋁或氧化矽等之搗碎物質。此種促進劑，其成分尚可變換；例如氧化鉀或氧化鈉可改處於 0.25—1% 之間，而氧化鋁或氧化矽則可改為 0.25—10%。

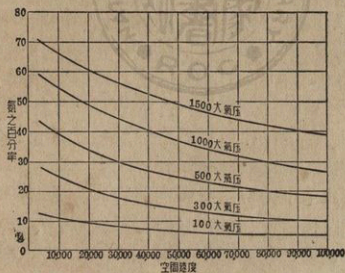
此外天然之磁鐵 (magnetite)，亦可供為催化

劑之用。至其他金屬亦有用以代替鉀與鋁者，以爲促進劑也。

如第八圖所示，氮與氫之混和氣體，通過催化劑若祇爲一次，尚不能完全轉化爲氨，其所得氨之百分率，祇達該圖所示之平衡量；若將氣體通過催化劑之速率增加，則氨之百分數減低，遂不能達平衡量也。故氨之百分數，以每小時每單位容量之催化劑所容納之氣體容量之空間而異；換言之即以空間速度 (space velocity) 而變遷也。如每 1 立方英尺 (0.0283 立方公尺) 之催化劑於正壓力及正溫度時，每小時氣體之通過量爲 20,000 立方英尺 (566 立方公尺)，則其空間速度爲 20,000。

於催化室中，若溫度爲 475°C ，則各種空間速度與 100、300、600、1000、1500 諸大氣壓之關係如第九圖；至其通出之氣體所含氨之百分數，亦如圖所示。該圖又示壓力並氣體流動容量等之效應。若此曲線繼續達氣體流動之零度時，則氨之百分數，即得平衡量。如第九圖所示，於 300 大

氣壓及 10,000 空間速度時,催化劑能使通出之氣體,含有 25 % 之氨。同壓力下將空間速度增至 100,000,則通出之氣體,僅含有 10 % 之氨。設催化劑為 1 立方英尺 (0.0283 立方公尺),則每小時內,有 10,000 立方英尺 (283 立方公尺)氣體之發生,離催化劑後,含有 25 % 或 2,500 立方英尺 (72.75 立方公尺)之氨;同時若將空間速度增加,則每小時內雖有 100,000 立方英尺 (2,830 立方公尺)之氣體之發生,但離催化劑後,則僅含 10 % 或 10,000 立方



第九圖 於 475°C. 時之空間速度曲線表

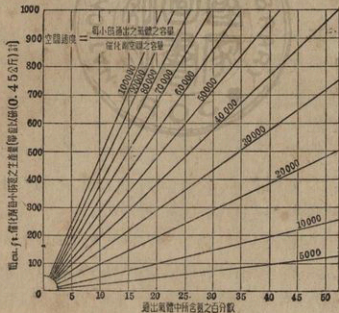
英尺(283 立方公尺)之氮。

至應用何種空間速度爲最宜，則意見殊異。現代工廠大半多採用 20,000 或 20,000 以下之空間速度；英國軍需改進部氮產品委員會主用 150,000 或 150,000 以上之空間速度。又如前舉之例，於 100,000 之空間速度時，每小時所製成之氮，較之 10,000 空間速度多四倍；故 10,000 之空間速度，如用 1 立方英尺 (0.0283 立方公尺) 之催化劑，則 100,000 之空間速度，祇需用 $\frac{1}{4}$ 立方英尺 (0.0071 立方公尺) 之催化劑。總氣體與製成氮之比率，如前例高空間速度爲 100,000 : 10,000 或 10 : 1，而低空間速度爲 10,000 : 2,500 或 4 : 1；則前者一容量氮之組合熱 (heat of formation)，尙可繼續維持十容量氣體之工作；而後者一容量氮之組合熱，僅可維持四容量氣體之工作也。

如第十圖所示者，爲空間時間與氮之產量間之關係簡圖，係按第九圖之數值所製成。製造者如已知通出氣體中所含氮之百分數及空間速度，由此簡圖即可知氮之產量；若知氮之產量

及空間速度,亦可由此簡圖,得悉通出氣體所含氮之百分數。

總合上列所述,氮係由三分氫與一分氮之壓縮混和氣體,於高溫中通過催化劑而製成;惟該混和氣體尙不能完全轉化為氮,且所轉化者亦僅一小部份耳;故由變換器通出之氣,所含之氮,有時僅為 5%。至未合成之氣體,須收回再行



第十四圖 空間時間與氮之產量間之關係簡圖

通過催化劑，仍得使之爲氨；惟須添加新鮮之氫氮混和氣體，其重量應等於已成氨後所失之重量。又該混和氣體，因經過各種機械及製成氨之除去，壓力已減低不少，是則宜於變換器前裝一環流唧筒，以回復氣體原有之壓力。如是之方法，稱爲直接合成氨法，亦即固定空中氮最進步之方法也。

操作法各論

Haber 法 首先採用直接合成氨法，以固定空中氮者，厥爲德國，其操作之方法，係按 Haber 氏之專利登記。該國有二大工廠，一爲 Oppau 廠，一爲在 Merseburg 之 Leuna Werke 廠。

在 Leuna Werke 之廠，操作時所用之壓力爲 200 大氣壓，氨以水滌去；其未合成之氣體，則回至原有之催化室，以便重行合成。

該廠於 1923 年，產約 22,000 噸 (19,958,048 公斤) 之氨。連其煤礦中操作之人員，共有 11,000 工人，500 技術員及 150 化學師與技師。其原動力，係由就近之煤礦公司之褐煤 (brown coal) 所供給，每

日約需 9,000 噸(8,164,656 公斤)。用以產生氫氮混和氣體之焦煤,每日約需 1,500 噸(1,360,776 公斤)。水每日約需數千噸,取自賽爾河(Saale River),離廠約有 1 英里(798.322 公尺)之遠。

該廠又用二容量之水煤氣與一容量發生爐氣相混和,得 35% 之氫, 20% 之氮, 40% 之一氧化碳,與 5% 之二氧化碳以及甲烷等。此混和氣,通以水蒸氣,即轉化一氧化碳為二氧化碳與氫。於是該混和氣體之成分,有 17% 之氮, 52% 之氫, 39% 之二氧化碳與 2% 之一氧化碳。二氧化碳之大部分,於 25 大氣壓下,以水滌去;而一氧化碳,於 200 大氣壓下以甲酸銅銨溶液滌去。尚有餘剩之二氧化碳,可以苛性鹼溶液滌去之。

所用之催化劑為氧化鐵。其變換器之直徑約為 3½ 英尺(1.0668 公尺),高 40 英尺(12.192 公尺)。

Claude 法 本法之操作中,壓力為 900 大氣壓,溫度為 700°C。共有五催化劑管(或稱變換器),其二相互成平行,其他三者,則互相串聯。每一變換器後,有一凝冷器,用以凝結合成之氨。若混和

氣體 ($N_2 + 3H_2$)，每通過變換器一次，有 50% 可轉化為氨，而所用之混和氣體為 200 容量，則此 200 容量之 ($N_2 + 3H_2$) 混和氣體，先行分散，其流於二相平行之變換器，各為 100 容量。如每 100 容量之 50%，可轉化為氨，則於除去氨後，所餘剩之 100 容量之 ($N_2 + 3H_2$) 氣體，可通至聯串之第三號變換器。如此於第三號變換器中除去氨後，尚有 50 容量之 ($N_2 + 3H_2$) 氣體，通至第四號變換器；而於第四號變換器中，除去氨後，有 25 容量之 ($N_2 + 3H_2$) 氣體，通至第五號變換器也。於是第五號變換器中之 25 容量之 ($N_2 + 3H_2$) 氣體，有 50% 轉化為氨，除去後；其餘剩之 12.5 容量之未合成之氣體，則回至氫氣滌清器。

使混和氣體之壓力達 900 大氣壓之壓氣機，共有八級，五級置於一邊，三級置於另一邊，成魚貫推動之組織。該壓氣機，用於製 5 噸 (4,535.92 公斤) 之氨之單位者，需 290 馬力，始可推動。

其變換器之長約有 6 英尺 (1.829 公尺)，外直徑約為 1 英尺 (0.304801 公尺)，高為 2 公尺，內直

徑爲0.1公尺。其外邊以鎳鉻絲捲住，可以調整溫度。催化劑爲氧化鐵，約可保持其效用至300小時之久。

於900大氣壓下，輸運5噸(4,535.92公斤)單位氣體之鋼管，設 d =內直徑， D =外直徑；其大小應具有下示之比例：

$$\frac{d}{D} = \frac{10}{22}$$

Casale法 本法之操作，以調節氨變換器之熱量爲基礎，使有一部份(約三分之一)之合成氨，留剩於回至催化室之氣體中，以降低轉化爲氨之速率，熱量之發生因亦減少。其操作之壓力，處於600—900大氣壓之間，而溫度爲 500°C 。於600大氣壓下，溫度爲 500°C ，空間速度爲12,000，其變換器中，所通出之氣體，含有15%之氨。催化劑爲氧化鐵，可保持其效用達40日之久。

其用於 $7\frac{1}{2}$ 噸(6,803.88公斤)單位之變換器，高約20英尺(6.096公尺)，內直徑約14英寸(0.3556公尺)，備有10立方英尺(0.283立方公尺)之催化劑。氣體由變換器之底部通入，向上與容器之裏層

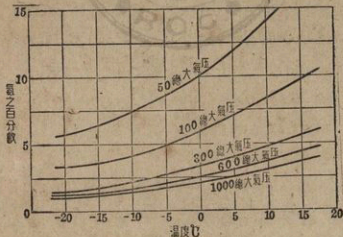
相接觸，同時與外流之熱氣，互相交換熱力。然後向下通過容於容器中心之電熱器，再向上經過催化劑之環形空間，乃向下與流入之氣體相接觸，與之交換熱力，而後通出。

氮之收集法 合成之氮，商業上之收集法有吸收與冷卻法二種。

吸收法 法將水或稀氨水用唧筒抽至一塔，同時氫氮與氮之混和氣體，用壓力使其上升，氮乃為水或稀氨水所吸收，即可儲藏；至未合成之氮與氫，仍回至環流之處。水之用量對於氣體中所含之氮量，須有相當之限制，俾可收得濃氨水；若用水太多，則氨水不濃；若用水太少，則有游離氮自溶液中分出；故水量如能調節適宜，則製成之氮全被吸收，而得達飽和溶液。

冷卻法 本法較吸收法用途尤廣，為各氮工業廠所樂用。是法將氮、氫與氮之混和氣體，於壓力下工作之，即有一部份之氮變為液體，而與氫氮之混和氣體相分離，乃得收集也。當氫與氮之混和氣體 (3:1) 飽和於氮氣時，其氮剩於汽相

(vapor phase) 之百分數(以容量計),如第十一圖所示。操作壓力若為 300 大氣壓,而所用之冷却介質 (cooling medium),能使混和氣體達於 15°C .,則混和氣體中有 $5\frac{1}{2}\%$ 容量之氮,剩於汽相,須回至變換器。其合成之氮與回至變換器之氮之差,即為收集之液體氮量。如冷却之介質,使混和氣體為 -20°C .時,則僅有 $1\frac{1}{2}\%$ 之氮,處於汽相之中,其合成之氮與回至變換器之氮之差,亦為收集之液體氮量。壓力之變更對於氮之收集效果,亦有重大之關係;如於 0°C . 與 50 大氣壓下時,剩於汽相



第十一圖 氮剩於汽相之百分數(以容量計)表

之氮為10%；壓力為100大氣壓時，氮之百分數即減低為6%；壓力為300大氣壓時，減低為3%；壓力為600大氣壓時，減為2½%；於1000大氣壓下，則減少至約2%。故欲增高氮之收集量，須增加其壓力，並宜降低其溫度也。

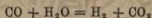
直接合成氮法所需氮與氫之來源 於20°C. 及一大氣壓時，一容量氮與三容量氫之混和氣體之密度，每1立方英尺(0.0283立方公尺)為0.02223磅(0.01007公斤)。故製成一噸(907.184公斤)之氮須有 $\frac{2000}{0.02223}$ 或 89,970 立方英尺 (2,546.151 立方公尺) 之混和氣體；若以混和氣體之10%，因漏洩而損失，則製一噸(907.184公斤)之氮，須用 $\frac{89,970}{0.90}$ 或 100,000 立方英尺 (2,830 立方公尺) 之氫氮混和氣體，其中25% [25,000 立方英尺 (70.75 立方公尺)] 為氮，75% [75,000 立方英尺 (212.25 立方公尺)] 為氫。

(1) 氫，最大之來源為水煤氣(water gas)；即水蒸氣通過燒至極紅之焦煤而得，其成分如次：

一氧化碳	43%
二氧化碳	4%
氫	2%
甲烷,水,硫化氫等	1%

當水蒸氣通入熾紅之焦煤時,有一部分熾紅之焦煤爲其熄滅,但空氣通過後,即可使之復燃。

水煤氣自發生器通出後,於大氣壓下,溫度爲 500°C .時,通達催化室(通常儲氧化鐵),以水蒸氣處理之,則水煤氣所含之一氧化碳與水蒸氣相合而成氫與二氧化碳:



一分子之一氧化碳於 500°C .約可放出10,000卡之熱量;此熱量已足以維持所需之溫度矣。採用本法,每百分之水煤氣中,可得氫九十分。

由催化室通出之氣體及水蒸氣凝結後,含約45%之二氧化碳,3%之一氧化碳與52%之氫。二氧化碳之大部分,於30大氣壓下用水洗去;餘剩者尙有2%,可以苛性鹼液洗除之。至一氧化碳,則以甲酸銅銨溶液洗去。

焦煤爐氣 (coke oven gas) 亦爲氫之來源;因由焦煤爐通出之氣,含有下列之成分:

氫	55%
甲烷	30%
一氧化碳	6%
二氧化碳	2%
發光氣(illuminating gas)	3%

將此氣體經液化與分離蒸餾法之操作,氫即離此氣體而分出。

由電解所產生之氫,亦可用以製氮;惟其資本所費較大,故採用者不多。美國之電解取氫工廠,每製1,000立方英尺(28.3立方公尺)之氫,需用140仟瓦小時之電力,如5,000安培(ampere)之電池,操作時之伏特(volt)爲2.24,則製氫1,920立方英尺(54.336立方公尺),需用268.8仟瓦小時電力。電解時之用電宜爲直流電,如係交流電,可用一電動機發生器(motor generator set)或轉動換流器(rotary converter)以變換之。

如用電化法製氮與鹼,氫乃爲其副產物。此

種氫之容量雖大，但採用者極少。

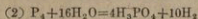
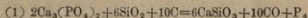
玉蜀黍經醱酵作用製丁醇 (butyl alcohol) 時，亦有氫之發生。美國商業溶劑團 (Commercial Solvents Corporation)，設於 Terre Haute (Indiana州) 及 Peoria (Illinois 州) 之工廠，每日能發生氫氣約有 1,500,000 立方英尺 (42,450 立方公尺)。及 1927 年春，始有一直接合成氫廠之成立，利用此耗費之氫氣，每日製氫 12—15 噸 (10,886.208—13,607.76 公斤)，此後該廠又利用氫與二氧化碳以合成甲醇。

天然煤氣井 (natural gas well) 中，亦有大量之氫。在 Louisiana 州 Thermatomic Carbon 公司之黑炭廠，每日產氫 10,000,000 立方英尺 (283,000 立方公尺)，中含 6% 之甲烷。由此發生之氫之來源，尚難供諸實用；因其中所含之 6% 甲烷，極難除去，而其供給之年限又或不甚長久，則大量之投資，殊甚危險。

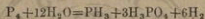
由 Liljenroth 法，亦可得氫法於電鎔爐內，由磷酸鹽石 (phosphate rock) 及矽石 (silica) 與焦煤相反應而生磷素。然後磷汽與水蒸氣，通過 700°C。

之催化室,產生磷酸與氫。

其主要之反應,如下方程式所示:



至第(2)方程式所示之反應,商業上操作時,尚有磷之組合,此種變化,甚難阻止其發生。



如是得來之氫對於製氮,佔有重要之地位。德國 Piesteritz 之氮氣廠,其分廠即採用 Liljenroth 法,以製磷素;所產之磷素,運至 Merseburg 之 Badische Anilin und Soda Fabrik,乃以水蒸氣氧化為磷酸與氫。

(2) 氮 可於發生爐氣 (producer gas) 中取得;發生爐氣,係空氣通過燒至極紅之焦煤而得其成分如次:

氫	10%
氮	60%
一氧化碳	25%
二氧化碳、甲烷等	5%

欲製三分氫與一分氮之混和氣體,可將二

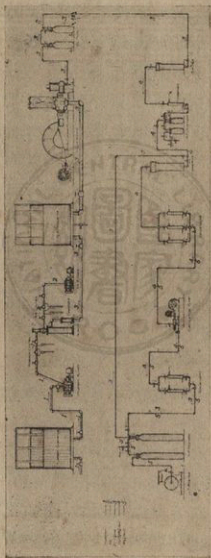
容量水煤氣與一容量發生爐氣相混和。此混和氣體，氮氣較少，可加游離氮以補充之，游離氮由液化空氣經分離蒸餾而得。

除以發生爐氣取氮外，亦可如氰氨基化法章中所述之液化空氣行蒸餾法取得之。或將氫氣燃燒於空氣中與氧相合為水，所剩者即為氮素。後法之除氧，須通以多量之氫，於是其混和氣體中，方可含有三分之氫與一分之氮。

若空氣中所含之成分，為

氮	78.14%
氧	20.92%
氫	0.90%
其他雜質	0.14%

則需 $\frac{25,000}{0.7814}$ 或 32,000 立方英尺 (905.6 立方公尺) 之空氣，以產生製一噸 (907.184 公斤) 氮所需要之氮。此容量之空氣，有 $32,000 \times 0.2092$ 或 6,690 立方英尺 (189.327 立方公尺) 之氧，則必需有 13,380 立方英尺 (378.654 立方公尺) 之氫，方能使之成水。故以此法製一噸 (907.184 公斤) 之氮，氫之總需要量為



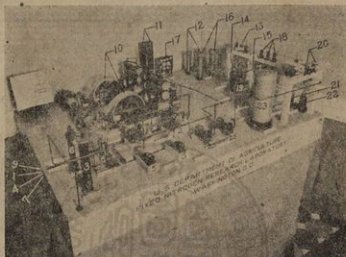
第十二圖 直接合成氮廠設備之簡圖

75,000+13,380 [或 88,380 立方英尺 (2,501.154 立方公尺, 於 20°C. 與一大氣壓下量之)].

直接合成氨廠之各種重要設計

(1) 工廠之模型 如第十三圖, 為採用直接合成氨法之工廠之模型。氫由管 1 導入廠中, 通過吹風器 2, 增高其壓力, 每平方英寸 (0.000645 平方公尺) 至 2½ 磅 (1.134 公斤), 乃達氫空氣燈 (hydrogen-air burner) 3。空氣則通過管 4 與吹風器 5, 亦增加其壓力至每平方英寸 (0.000645 平方公尺) 達 2½ 磅 (1.134 公斤), 乃亦導入氫空氣燈 3。於氫空氣燈 3 中, 氫與空氣接觸時, 即發生火花 (spark), 於是開始燃燒, 組合為水, 於凝冷器 6 中卸除; 其餘剩之氣, 通過混和氣管 7, 達量氣計。若將通於氫空氣燈之氫與空氣之流動, 調整適宜, 則自凝冷器通出之氣, 可保持含有 1:3 氮氫之混和氣體。8 為調節板 (control board), 上有容量計, 可顯示氫空氣燈 3 之氣體之流動量, 又有調整其流動之活門。

由此量氣計, 混和氣 ($N_2 + 3H_2$) 通過管 9, 至



第十三圖 採用直接合成氮法之工廠之模型

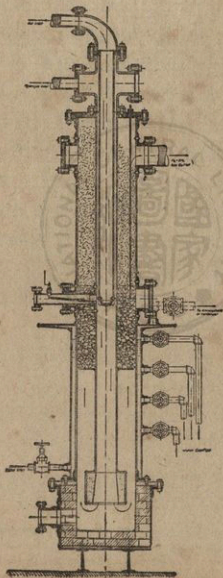
壓氣機 (compressor) 10, 及緊壓至 300 大氣壓; 然後受壓氣通過吸收油器 (oil traps), 以除去於壓氣機中被附着之潤滑油料, 至洗淨器 (purifier) 12。洗淨器中有催化劑, 但非備有足量製氮之催化劑, 故僅能合成百分數極低之氮, 是可凝結於凝冷器 13, 而於接收器 14 中收集之氮自混和氣中凝結後, 去所含之水, 使餘剩之氣純淨而又乾燥。當液體氮收集於接收器 14, 達足量時, 即可轉儲於接收器 15。

及液體氫除去後，其混和氣體通過變換器16；變換器中儲有催化劑，乃開始起化學反應，結果於300大氣壓下及475°C. 時通出之氣，含有20%之氫。17為調節配電盤格(control panel)，中有壓力計，溫度記錄器，與洗淨器及變換器之調節器。混和氣($N_2 + 3H_2 + 2\% NH_3$)由變換器通過凝冷器18，使氫有一部份變為液體。但未合成氫之氣體，因經催化室與機械之各部分，致其壓力降低，則須增加壓力，使達原有之壓力，乃得使其重覆環流通過變換器。惟既乾燥而又純淨之氫，不宜於環流或升壓唧筒中混雜以潤滑油料。凝冷器18所具有之混和氣($N_2 + 3H_2 +$ 氫氣+液體氫)，通入環流唧筒19，其液體氫，可作潤滑料；然後通過凝冷器20，至接收器21，收集其液體氫。其未合成之氣，繼續通出，與已達變換器進口處之補充氣體相混合。接收器21中之液體氫，可轉儲於接收器22，又可轉儲於低壓之貯藏器23。由此儲藏器，有一部份之氫達貯蓄器(accumulator)24，以維持凝冷器20中氫之水平面。至各凝冷器中之膨脹氫

氣，與儲藏器中之餘氮，可以管通至利用氮之工廠。25 爲水唧筒，用以供給凝冷器 6，壓氣器 10，凝冷器 13 與凝冷器 18 所需之水。

其氫空氣燈之截面，如第十四圖所示。氫與空氣，分別通入，而相遇於燈之中部。此處因有電花插頭 (spark plug) 而躍出火花，氫與氧之混和氣乃燃燒矣。嗣後繼續燃燒，空氣中之氮與過剩之氫均可收集。每一容量之氧，與二容量之氫，相合成水，可於凝冷器中除去。此混和氣燃燒後流至混和室，向上經過碎瓷與銅片或銅絲（以燃燒熱加熱者）而通出。此燈於 2 磅 (0.907 公斤) 壓力下操作時，其壓力以壓力吹風器供給之。氫氣吹風器，宜以液體密封。空氣與氫氣所通入之容量，須使通出之混和氣，具有三分之氫與一分之氮；即宜通入一容量之空氣與 2.75 容量之氫。

氫與空氣吹風器所輸送之氣體容量，須行調整，俾便調節燈中之混和氣。於標準大氣壓與溫度時，需有規定之氫與空氣之混和氣。而於吹風器前，宜設 Venturi meters。



第一十四圖 氮氣空爐

(2) 變換器之氣體密度之討論 關於通入與離開變換器之氣體之密度,設計工程師宜注意之。若操作時,有 100 容量之氣體,離開變換器,應含有 20 容量之氮其中 15 容量之氮,因凝冷而除去;則重覆環流之氣體,僅有 80 容量之混和氣(N_2+3H_2)與 5 容量之氮,惟需二容量之(N_2+3H_2)氣體,方可製成一容量之氮,則除去之 15 容量之氮,需 30 容量之(N_2+3H_2)氣體,方得補足。故通入變換器之氣體須為 115 容量,其中 110 容量為(N_2+3H_2)氣體,5 容量為氮。

設密度 = $\frac{PV}{RT}$ [68°F. 與 14.7 磅 (6.668 公斤) 壓力或 20°C. 與一大氣壓]。

$$P = \text{每 1 平方英尺 (0.0929 平方公尺) 之壓力, 以磅計算} \\ = 14.7 \times 144 = 2116.8,$$

$$V = \text{容量, 以立方英尺計,}$$

$$R = 766 (\text{氮}),$$

$$T = \text{絕對溫度} = 460 + 68 = 528.$$

則各氣體之密度如次:

$$(\text{H}_2) \text{ 氮} = \frac{2116.8 \times 1}{766 \times 528} = 0.00523 \text{ 磅 (0.00237 公斤) / 立方英尺,}$$

$$(N_2+3H_2)=4.25 \times 0.00523=0.02223 \text{磅}(0.01007 \text{公斤})/\text{立方英尺},$$

$$(NH_3)\text{氨}=8.5 \times 0.00523=0.04446 \text{磅}(0.02014 \text{公斤})/\text{立方英尺}.$$

查通入變換器之氣體容量爲：

$$110 \text{容量}(N_2+3H_2) = 95.6\%,$$

$$5 \text{容量}(NH_3) = 4.4\%,$$

則其 密度 = $\frac{95.6 \times 4.25 + 4.4 \times 8.5}{100} \times 0.00523$
 $= 0.02320 \text{磅}(0.0105 \text{公斤})/\text{立方英尺}.$

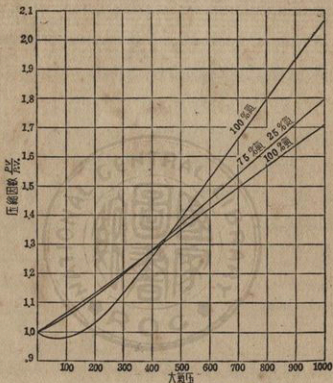
又離開變換器之氣體容量爲：

$$80 \text{容量}(N_2+3H_2),$$

$$20 \text{容量}(NH_3),$$

則其 密度 = $\frac{80 \times 4.25 + 20 \times 8.5}{100} \times 0.00523$
 $= 0.02667 \text{磅}(0.012 \text{公斤})/\text{立方英尺}.$

(3) 純氮、純氫及混和氣體(N_2+3H_2)與理想氣體定律或波義耳定律相差之偏差數 於高壓下,此種氣體,與理想氣體定律或波義耳定律未能符合,而有相差之偏差數,如觀察第十五圖所示,於0—1000大氣壓下,純氮、純氫與75%之氫及25%之氮之混和氣體之壓縮因數(compressibility factor),更能顯此事實之發生.因此種氣體,如與理



第十五圖 於0-1000大氣壓力下，純氮、純氫與
75%之氮及25%之氫之混和氣體之壓縮因數圖表

想氣體定律相符，則其壓縮因數之曲線，必為直而水平之線。即於 300 大氣壓下之 $\frac{PV}{P_0V_0}$ 通過 1.0 點，必等於 1；故 $\frac{300}{P_0V_0} = 1$ ，而 $P_0V_0 = 300$ 。但按第十五圖所示之曲線，其混和氣體 ($N_2 + 3H_2$) 為 $\frac{300}{P_0V_0} = 1.19$ ，

則 $P_0 V_0 = 254$; 即於 300 大氣壓下, 一容量之混和氣體 ($N_2 + 3H_2$), 如減至一大氣壓, 僅能膨脹至 254 容量。是因其氣體與波義耳定律及理想氣體定律不相符合, 乃發生此偏差數。故設計時吾人亦宜加以注意也。

(4) 壓氣器之各級圓筒直徑之設計 按波義耳定律之變更 (variations) 之效應, 調整四級壓氣器 (4 stages compressor) 之各級圓筒之直徑, 以便於 300 大氣壓下通出之混和氣體; 關於設計之概要如次:

設其 壓力比率, $R = \sqrt[4]{\frac{300}{1}} = 4.16,$

而 $P_a =$ 大氣壓力 $= 14.7$ 磅 (6.668 公斤) / 平方英寸,

$P_1, P_2, P_3, P_4 =$ 第 1, 2, 3, 4 級終時之壓力,

$T_1, T_2, T_3, T_4 =$ 第 1, 2, 3, 4 級終時之溫度,

則 $P_1 = R \times P_a = 4.16 \times 14.7 = 61.2$ 磅 (27.759 公斤) / 平方英寸
 $= 4.16$ 大氣壓,

$P_2 = R \times P_1 = 4.16 \times 61.2 = 255$ 磅 (115.666 公斤) / 平方英寸
 $= 17.3$ 大氣壓,

$P_3 = R \times P_2 = 4.16 \times 255 = 1060$ 磅 (479.808 公斤) / 平方英寸
 $= 72.0$ 大氣壓,

$$P_4 = R \times P_3 = 4.16 \times 1060 = 4410 \text{磅}(2000.34 \text{公斤})/\text{平方英寸}$$

$$= 300 \text{大氣壓。}$$

由第十五圖，觀察混和氣體 ($N_2 + 3H_2$) 之曲線，則可知其氣體之容量，蓋於 4.16 大氣壓下，其壓縮因數幾等於 1，於是 $P_3 V_3$ 亦等於 4.16。於 17.3 大氣壓下，查其壓縮因數亦幾等於 1，則其 $P_3 V_3$ 亦等於 17.3。於 72.0 大氣壓下，其壓縮因數等於 1.02，則其 $P_3 V_3$ 等於 70.6。又於 300 大氣壓下，其壓縮因數如上等於 1.19，則其 $P_3 V_3$ 應等於 254。

至 intercoolers 前之 $T_1, T_2, T_3, T_4 = 4.16^{0.29} \times 520 = 786^\circ$ 絕對溫度 $= 326^\circ F$ 。

設 intercoolers 與 aftercoolers，能使各級中氣體之溫度，減低達流入管之溫度。則按波義耳定律，其各級中圓筒之直徑，因 R 而變遷，但各級壓縮之工作均相等。惟此氣體與波義耳定律不相符，應設法平均其各級之工作，乃按上示之壓力，與容量之關係，定新比率 R' ，以調整各圓筒之直徑。於是其末二級之直徑必須增大。若不如此平均各級之工作，則第一級之壓力比率，定能增大，致

減低體積效率(volumetric efficiency),而增高該級之溫度。故其校正之比率乃為:

$$R_1' = R_2' = R = 4.16,$$

$$R_3' = \frac{70.7}{17.3} = 4.08,$$

$$R_4' = \frac{254}{70.7} = 3.60.$$

於標準情況下[壓力為30英寸(0.762公尺)水銀柱高,溫度為60°F.],對於輸送215立方英尺(6.085立方公尺)之混和氣體($N_2 + 3H_2$)[與每24小時製氨3噸(2,721.552公斤)相等],可用每分鐘速度380英尺(115.824公尺)之單程活塞工作之。設其餘隙容量(clearance volume)為8%,則有1—0.08(4.16—1)或75%之體積效率。惟在高壓下活塞裝入時,稍有漏洩,宜假定其體積效率為70%。故裝置時,宜留有餘隙地位,以防高體積效率之容量過荷(over-capacity)。於是其活塞之直徑為:

$$\frac{\text{活塞面積(除柱)} \times 380}{144 \times 2} = \frac{215}{0.70}$$

$$\text{則 活塞面積(除柱)} = \frac{215 \times 144 \times 2}{0.70 \times 380}$$

$$= 233 \text{ 平方英寸 (0.150 平方公尺)}.$$

又查 2.375英寸(0.0603公尺)活塞柱之面積

=4.43平方英寸(0.002857平方公尺),

則 活塞之總面積=237.43平方英寸(0.1531平方公尺),

於是壓氣器之各級圓筒之直徑有如次示:

$$\begin{aligned} \text{第一圓筒之直徑} = d_1 &= \sqrt{\frac{237.43}{0.25 \times 3.1416}} \\ &= 17.4 \text{ 英寸 (0.442公尺)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{第二圓筒之直徑} = d_2 &= \sqrt{\frac{233}{\frac{0.25 \times 3.1416}{4.16}}} \\ &= 8.43 \text{ 英寸 (0.214公尺)}, \end{aligned}$$

$$\text{第三圓筒之直徑} = d_3 = \frac{8.43}{\sqrt{4.08}} = 4.17 \text{ 英寸 (0.106公尺)},$$

$$\text{第四圓筒之直徑} = d_4 = \frac{4.17}{\sqrt{3.60}} = 2.20 \text{ 英寸 (0.0558公尺)}.$$

設一次動程爲 17 英寸 (0.432 公尺), 則其每分鐘之轉數爲

$$\text{每分鐘之轉數} \times \frac{17}{12} \times 2 = 380,$$

$$\text{每分鐘之轉數} = \frac{380 \times 12}{17 \times 2} = 135.$$

(5) 變換器組織之概要 冷氣由變換器之底部通入, 向上經過狹環形空間 (annular space), 即與維持壓力之容器之裏層相接觸, 達該容器之頂部, 而通過抗阻圓筒 (baffle cylinder) 中之一聯串

小孔，然後繼續向下環繞於交換熱力圈管之外部，吸取熱通出氣經過管中之熱量，乃由交換器底部之小孔至熱源處(heating element well)，向下環繞熱源而達催化室。由催化室通出之氣體，經熱力交換器之內部，則其熱力移交於通入之氣體，結果該氣體漸次變冷，由頂部通出。

其容器宜以含有 2.5% 之鉻，0.18% 之釩，與 0.30% 之碳之合金鋼製成，則適於與漸次冷却之氨相接觸。若溫度增高至 300°C . 以上，鋼之抗張強度(tensile strength)，減低甚速；故變換器之容器之溫度，不得超過 300°C .；蓋冷却之氣體，必立與其內層相接觸。有時如或不能保持其溫度低於 300°C .，則可用鎳鉻合金製成者，中含 80—85% 之鎳，與 20—15% 之鉻。

變換器之內直徑普通為 16 英寸(0.406公尺)，高為 6 英尺(1.829公尺)。

(6) 催化劑所需之空間地位 若自變換器通出之氣體，含有 20% 之氨，又空間速度為 20,000，則每日製一噸(907.184 公斤)之氨，其催化劑所需

之空間爲：

$$\frac{\frac{115}{30} \times \frac{90,000}{24}}{20,000} = 0.72 \text{ 立方英尺 (0.0204 立方公尺)}。$$

式中之 115 爲通入變換器之氣體容量, 30 爲製氮所費之混和氣體 ($N_2 + 3H_2$) 容量, $\frac{90,000}{24}$ 爲每小時混和氣體 ($N_2 + 3H_2$) 之容量。



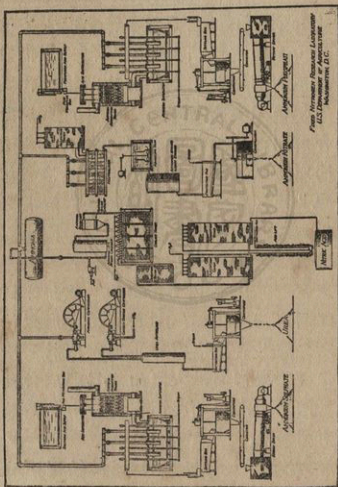
第六章 氮之變換產品

直接合成氮法爲固定空中氮之主要方法論 智利硝酸鹽電弧法與氰氨基化法，雖仍未完全廢除；但漸次均將被直接合成氮法替代矣。英國皇家化學工業公司董事 Max Muspratt 氏對於直接合成氮法，於倫敦發表如下之意見：“空中氮之固定，經氮之居中步驟者，較之其他各法，自覺超勝。”氏又謂，“氰氨基化鈣之製造，將必失敗；若以智利之天然硝酸鹽，與合成之固定氮相競爭，實有極大之困難。”

利用合成氮以製各種氮化物 故年來研究空中氮固定法之化學家，對於直接合成氮法，有莫大之興趣。其合成之氮，雖可直接用於發冷作用及化學工業；惟其最大之用途，爲製成各種氮化物以供肥田之用，此種肥田粉，乃由各種酸類與氮中和而成。

如第十六圖，乃示由氮製成硫酸銨、脲、硝酸、硝酸銨及磷酸銨之圖解。均爲氮之直接變換產

品；而由此種產品，尚可組成其他各種化合物也。



第十六圖 由氮製成硫酸、尿、硝酸、硝酸銨及磷酸銨之圖解

硫酸銨 年來硫酸銨在肥田粉商業上，佔有重要之地位；係氮作用於硫酸，由冷法或熱法以製成。

冷法者，採用焦煤爐之副產品。蓋其爐中通出之氣，含有 1—2% 之氮，一部份被冷却而通過焦油提出器，至盛有稀硫酸之中和器，以成硫酸銨之飽和溶液，乃通達除水處或沉澱箱至除去氮後之氣體，則經吸收酸管以通出。

中和器之溫度，宜為 60°C . (140°F .)。硫酸銨飽和後，沉澱析出，乃用水洗滌；乾後即可供用。

熱法者，其導入於盛硫酸之中和器之氮，為 100% 之純氮。中和器之溫度，宜為 105°C . (221°F .)。其餘剩之水，先使之成水蒸氣，然後通出。

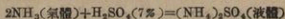
其操作之步驟，如第十六圖所示。60°Bé 之硫酸因重力作用經一量箱，而入分散器，再越吸收塔，以達中和器。

氮自大管通入，經氮分散器，達中和器，即相作用而成硫酸銨。其未被吸收之氮，通入一塔，為下流之酸所中和，再行回至中和器。

另設一水蒸氣放射器，使有結晶體之溶液，通至淺盤，以備沉澱之用。結晶體於盤內構成，餘剩之液體則仍回至中和器。結晶體聚結多後，收盛於另一淺盤，轉卸於離心乾燥器，以分去所含之水分。最後之乾燥，可於旋轉乾燥器中舉行之。

結晶體之容積，因中和器中之酸液濃度之增加而減小，故其酸性之濃度宜低。應用於焦煤爐氣之工廠者，其酸液之濃度，宜為 2.5%；因其所通出之氣體，僅含少量之氮。若用 100% 之淨氮，則酸液之濃度，不能低至 4% 以下。故通常所用之硫酸，恆處於 4—7% 之間。

硫酸與氮相作用之反應，及各分子之組合熱，有如次列之方程式所示：



$$23,780 \text{ 卡} \quad 209,680 \text{ 卡} \quad 281,000 \text{ 卡}$$

於是每分子硫酸銨所發生之熱量為 47,540 卡 $[281,000 - (23,780 + 209,680)]$ 。又硫酸於沖稀時，亦發生熱量；當 77.67% (60°Bé) 之硫酸沖稀至 7% 時，每分子即發生 8,669 卡熱量。故每分子硫酸銨

所發生之總熱量，爲 $47,540 + 8,669 = 56,209$ 卡。

若一切熱量均用以使 20°C . 之水成爲 100°C . 之水蒸氣；而汽化每克之水，須耗費 $80 + 538.7$ (汽水之潛熱) 或 618.7 卡熱量。又硫酸銨每分子所發生之熱量爲 $56,209$ 卡，即等於每克硫酸銨發生 $56,209/132$ 或 426 卡之熱量。於是每製一噸 (907.184 公斤) 之硫酸銨，可汽化 $\frac{426 \times 454}{618.7 \times 454} \times \frac{200}{8.4} = 164$ 加侖 (620.794 升) 之水。

一噸 (907.184 公斤) 硫酸銨，需用 515 磅 (233.599 公斤) 之氨與 $1,912$ 磅 (867.268 公斤) 之 60°Bé 硫酸相作用而成。惟硫酸常有耗費，製一噸 (907.184 公斤) 硫酸銨，需用之 60°Bé 硫酸宜假定爲一噸 (907.184 公斤)。該酸一噸 (907.184 公斤)，含約 447 磅 (202.756 公斤) 或 53 加侖 (200.623 升) 之水，與製一噸之硫酸銨，可汽化 164 加侖 (620.794 升) 之水，相差爲 111 加侖 (420.172 升)，則其剩餘之熱量適可溫暖供洗滌用之水量；洗滌用水之溫度，宜處於 80° — 90°C . 之間。

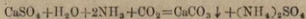
用離心機以乾燥硫酸銨，可製成 $6-8$ 英寸

(0.1524—0.2032 公尺) 厚度平勻之塊其旋轉宜緩，以防硫酸銨由孔中漏出之量過多，甚或四濺也。其最高之適當旋轉速率，每分鐘為 150 轉；如須乾燥，則每分鐘可增高至 350 轉，並保持此速率，約 5 分鐘。

其中和器中之酸液濃度，如為 7%，則所得之硫酸銨結晶體甚小。離心機之旋轉速率，不得超過 350 轉以上，否則所成之塊太緊，不易移去；惟其旋轉速率，每分鐘若為 350 轉，則由離心機取出之硫酸銨，尚含有 3% 之水，宜置於旋轉乾燥器中，重行乾燥，使其所含之水分，僅在 0.5% 以下。

德國 Badische Anilin und Soda Fabrik 與 英國合成氮及硝酸鹽廠，均採用石膏(硫酸鈣)與氮，以製硫酸銨。

法先磨石膏為粉末，投於水，乃通以氮及二氧化碳，共置於密閉室中，達 6—9 小時之久，則起如次之反應：



濾去碳酸鈣沉澱物後，蒸發其餘剩之硫酸銨溶液，則得結晶體。德國 Merseburg 廠，於 1923 年，每日用 2,300 噸 (2,086,523.2 公斤) 之石膏，出產 2,000 噸 (1,814,368 公斤) 之硫酸銨。所用之石膏，採自 Hariz-Mountains 之鑛中，離廠約 60 英里 (96,560.85 公尺)。

石膏製硫酸銨法，所用之氮，其氮宜於水煤氣中取得；因由水煤氣取氮時，尚有二氧化碳可利用也。

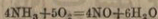
脲 由水煤氣取氮時所得之二氧化碳，可用於脲之合成，其步驟乃如第十六圖所示。

法將氮與二氧化碳，分別於同一 100 大氣壓下，導入於增壓鍋。該氣混合後，成氨基甲酸銨 (ammonium carbanate)，為一極腐蝕之物質，此氮與二氧化碳所以於壓力下分別導入於增壓鍋之主因也。增壓鍋襯以鉛，溫度為 150°C ，約二小時後，乃放出碳酸銨氨基甲酸銨，脲與水之混合物。壓縮之氮與二氧化碳，由增壓鍋之底部通入，而氨基甲酸銨等，由其頂部放出。其混合物，於另一鍋中，加熱至 80°C ，則碳酸銨與氨基甲酸銨，又分

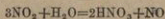
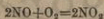
離爲氨與二氧化碳;分離後,可重行將其壓緊,至放出之脲溶液,經蒸發後,重爲固體。

脲爲含氮最多之固體,約有 46% 之氮,可爲小花園中之肥田粉。通用者爲溶液,一茶匙之脲,可投於一加侖(3.785 升)之水中。

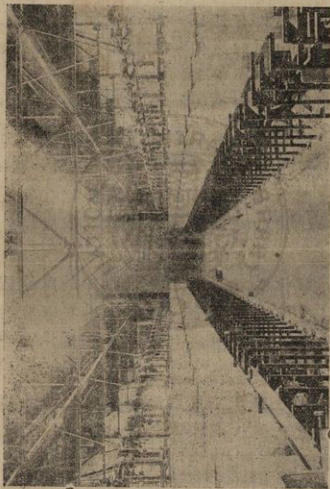
硝酸 氮經氧化爲硝酸,其步驟如第十六圖所示,先以空氣與 10% 氮之混和氣,於 800°C. 時通過催化劑,成一氧化氮與水:



氧化氮,如電弧法之反應,被氧化而溶於水,成爲 50% 強度之硝酸,其反應如下:



催化劑爲細鉑絲網。理論上,鉑之損耗極少,似可定爲製硝酸之固定資本;實者,鉑有機械之損耗(mechanical loss),須包括於製硝酸之成本中。至所用之鉑,不能含有鐵及其他雜質;如含有 1% 以下之鈹,則尙無妨。故該鉑絲網,常有鈹絲編入,使其強度增高。美國硝酸鹽廠所用之鉑絲網,爲



第七十四圖 者網絲形鉛化之氨，有平

80網眼，絲之粗爲0.003英寸(0.0000762公尺)。

氧化器共有二式，一爲用平而長方形之鉑絲網，一爲用圓形之鉑絲網者。於高溫時，鉑之氧化力，較之低溫爲大。

其他之金屬，亦有試用爲催化劑者，惟無鉑之優良耳。有時於其反應時，採用氧氣，以代空氣，庶使所得之氧化氮，易被吸收，而組成液體四氧化二氮。四氧化二氮可直接使有機化合物發生硝酸化作用，如被吸收於各種鹽類，則成氮化肥田粉。

由氧化器所通出之熱氣，冷卻於由鉻鋼合金製成之冷卻器，然後通至氧化塔與吸收塔。至塔之大小及數目，因廠之地點及產量之多寡而異。

吸收塔與管件，可用高鉻成分之合金鋼以構成，使氮之氧化操作，對於經濟上可稍行節省。17%鉻鋼合金製成之圓塔，堪代昔日用磚以砌成之者。

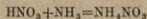
Parson氏將由氮之氧化與智利硝酸鹽製成

之硝酸之成本,列表作比較如下:

1. 由氮氣 每噸(907.184公斤)之成本
- | | |
|--------|-----------------------------|
| 製氧化氮 | 3.00美金+564磅(254.826公斤)氮之成本 |
| 製50%硝酸 | 10.60美金+58磅(24.494公斤)氮之成本 |
| 製95%硝酸 | 23.60美金+606磅(274.878公斤)氮之成本 |
2. 由智利硝酸鹽
- | | |
|--------|---|
| 製95%硝酸 | 32.00美金+2,840磅(1,288.201公斤) <u>智利</u>
硝酸鹽之成本 |
|--------|---|

若氮價每磅(0.453592公斤)爲0.06美金,而智利硝酸鹽每百磅(45.3592公斤)爲2.25美金;則按此表知由氮之氧化而製成者,每噸(907.184公斤)95%硝酸之成本爲59.96美金,而由智利硝酸鹽製成者,每噸(907.184公斤)爲95.90美金。

硝酸銨 中和法製硝酸銨,將氮氣通過硝酸後,蒸發其溶液,及水分完全除去爲止;其反應之方程式如次:



氮氣與硝酸,繼續通入於封閉之中和器,須漸次調整,使呈中性。中和器之溫度,因中和時所

發生之熱量約可達 100°C .; 如此產生之水蒸氣, 與未被吸收之氮, 由中和器之頂部通出, 達冷却器, 於是水蒸氣凝結, 回至中和器. 至未被吸收之氮, 於吸收塔中收回, 再以酸中和之. 已中和之溶液蒸去其水分, 及含量不及 3% 時, 乃置於有套層之器中, 繼續攪拌數小時, 使之結晶, 其溫度可通水蒸氣或冷水於套層中以調整之. 所得之產品, 於溫度達 70°C . 後, 由該器卸去.

硝酸銨有極大之吸溼性, 難於處理, 惟含有 35% 之氮, 宜於肥田之用. 故有許多化學家, 設法使其與他種鹽類混合, 以減其吸溼性也.

磷酸銨 磷酸銨亦為重要之肥田粉, 美國 氰氨基化鈣廠亦產此物, 商業上則稱之為 “Am-mo-phos”. 磷酸銨計分二類: 一為含有 14% 之氮與 47% 之五氧化二磷; 一為含有 20% 之氮與 20% 之五氧化二磷. 至通常之磷酸二氫銨, 含有 14.7% 之氮與 61.7% 之五氧化二磷.

磷酸銨之製法, 與製硫酸銨同. 其肥田作用之所以優於硫酸銨者, 乃磷酸亦為植物之滋養

料也。

含氮之肥田粉 如上所述者爲氮之主要變換產品。此外尚有許多氮化合物，爲農藝化學家所研求，以供肥田之用。惟氮化合物，大半有吸收空氣中之溼氣之性質，殊有妨於肥田之作用。於是設法改進物質之機械狀況，使其結成晶粒，或以兩種鹽類合成肥田粉，如磷酸銨與硝酸鉀之混合物或與磷酸鉀混合，亦得成爲濃肥田粉。

除硫酸銨、脛、硝酸銨、磷酸銨外，尚有其他含氮之肥田粉，出售於市上。其主要者，有如下示：

1. Leuna saltpeter; 爲硝酸銨與硫酸銨之混合鹽類，所含之氮等於 31.5% 之氮。其氮之四分之一爲硝酸基氮；四分之三爲氮氮。每噸 (907.184 公斤) Leuna saltpeter, 係 1,245 磅 (441.467 公斤) 硫酸銨，與 755 磅 (267.717 公斤) 硝酸銨相混合而成。此肥田粉，爲德國 Leuna-Werke 之 Badische 公司所造。

2. 硝酸石灰 (nitrate of lime) 或稱硝酸鈣；爲石灰與硝酸之化合物，含有 15.5% 之氮與 28% 之石灰。

3. 硝酸鉀銨;爲硝酸鉀與硝酸銨之混和物,含有 15.5% 之氮,及 27% 之氫氧化鉀。其氮之一半爲氮氣;一半爲硝酸基氮。此爲極細之肥田粉,有超等之物理性質。

4. 磷酸氫二銨;爲德國所創製,乃磷酸銨之一種,由氮作用於磷酸二氫銨而成,含有 23% 之氮與 47% 之磷酸;其所含之氮,二倍於磷酸二氫銨。

5. Leuna phos; 爲 Leuna 廠出品之一。係磷酸氫二銨與硫酸銨之化合物,含有 24% 之氮,與 15% 之五氧化二磷。

6. Leunaphoska; 亦爲 Leuna 廠出品之一,係 Leuna phos 與鉀鹽之混合物,含有 13% 之氮(等於 17.5% 之氮), 10% 之磷酸,與 13% 之氫氧化鉀。

第七章 各種固定法之成本

固定空中氮氣之方法，為各國所採用者，厥惟電弧法、氬氮基化法及直接合成氮法等三種。至其成本，因方法之不同而異，茲示其概要如次：

成本之概要	電弧法	氬氮基化法	直接合成氮法 (採用電解法 所產生之氮)	直接合成氮法 (採用水煤 氣中之氮)
每噸固定氮之成本	600美金	400美金	260美金	240美金
製成之氮化物	硝 酸	氬氮基化鈣	氮	氮
每噸固定氮所耗費之 電力，以仟瓦小時計	61,000	14,000	16,000	3,000
每噸固定氮所 需之原料	空 氣 水	石灰岩 8.14噸 魚煤 2.51噸 煤 0.98噸 電極 179磅	水蒸氣 3噸 水 13M 立方英尺 空氣	魚煤 3噸 水蒸氣 11噸 水 28M 立方英尺 空氣
首創工廠之年份	1902	1905	1920	1913
1927年之生 產能力，以噸計	44,750	325,000	117,000	539,000
1927年之生 產量，以噸計	39,000	175,000	75,000	490,000

第八章 世界採用固定法之趨勢

無機氮化物之需用量 無機氮化物之需要,日有增加,於是固定氮之用量,每年幾增 100,000 噸(90,718,400 公斤)之多。自 1924 年 7 月 1 日至 1927 年 6 月 30 日止;此三年中,世界上每年所需之智利硝酸鹽,副產氮及固定氮之重量有如次表所示:

用量(以噸計)

	1924年7月1日至 1925年6月30日	1925年7月1日至 1926年6月30日	1926年7月1日至 1927年6月30日
智利硝酸鹽	421,000	355,000	298,000
副產氮	302,000	330,000	341,000
固定氮	495,000	641,000	807,000
總量	1,218,000	1,326,000	1,446,000

由此表可知固定氮之需要量,每年大約增加 150,000 噸(136,077,600 公斤),其中之 50,000 噸(45,359,200 公斤),乃替代智利硝酸鹽以供應用。

1926 年 7 月 1 日至 1927 年 6 月 30 日,世界無機氮化物之用量,智利硝酸鹽佔 20%;焦煤爐中之

副產氮，佔 24%；固定氮佔 56%。此種趨向，與十九世紀末葉完全殊異，因該時世界上所需要之無機氮化物，全賴智利硝酸鹽之供給也。

各種方法所固定之氮量 1926年7月1日至1927年6月30日所需用之 807,000 噸 (732,097,488公斤)固定氮，其中之 5% [39,000 噸 (35,380,176公斤)]，係由電弧法固定；22% [175,000 噸 (158,757,200公斤)]係由氰氨基化法固定；73% [593,000 噸 (537,960,112公斤)]係由直接合成氮法固定。但查其前一年所需之 641,000 噸 (581,504,944公斤)固定氮，中有 6½% [41,000 噸 (37,194,544公斤)]，係由電弧法固定；29% [185,000 噸 (167,829,040公斤)]，係由氰氨基化法固定；64% [415,000 噸 (376,481,360公斤)]，係由直接合成氮法固定。由此可知直接合成氮法固定之空中氮氣，數量逐年有增加；而由電弧法及氰氨基化法固定之空中氮氣數量已漸次減低也。

據上之統計，則將來空中氮之固定，其主要方法，必為直接合成氮法矣。

世界各國爭相採用直接合成氮法之傾向，德國固定大氣中氮氣特多，1926—1927年，其出產量超過1917年世界消耗智利硝酸鹽之總量。其前一年，世界上固定之氮量為593,000噸(537,960,112公斤)，德國即獨產440,000噸(399,160,960公斤)，其Oppau廠出固定氮125,000噸(113,398,000公斤)，Leuna Werke廠產固定氮315,000噸(285,762,960公斤)。

德之最強競敵為英英國合成氮與硝酸鹽公司，另設一廠，應用直接合成氮法，年可固定22,000噸(19,958,048公斤)之氮，且預備繼續增加其產量，年達150,000噸(136,077,600公斤)。

美國之七大直接合成氮廠，年共可固定28,500噸(25,854,744公斤)之氮，即每日產99噸(89,811.216公斤)之氮，所用之氫，57%取自水煤氣，32%取自化學工業之副產品中，11%係由電解法取得。

美國大氣氮公司(Atmospheric Nitrogen Corporation)，設一最大之直接合成氮廠於Virginia州之Hopewell，以製肥田粉。該廠為美國以直接合成

氮法製肥田粉之先進。

至於法國，固定大氣中氮之工廠甚多，年約共可固定125,000噸(113,398,000公斤)之氮。其所用之氫，乃取自水煤氣與焦煤爐中之氣體。

意大利缺乏煤礦，其直接合成氮廠所用之氫，不能取自水煤氣或焦煤爐中之氣體。幸有超勝之天然水力泉源，故所用之氫，均以電解水法得之。

日本亦無大煤礦，而有大大水力泉源，乃利用電解水法，製得氫氣，按直接合成氮法，以固定大氣中之氮氣。其前所設之應用氰氨基化法之工廠，因直接合成氮法之發展，均行停辦。

瑞典亦以直接合成氮法，替代氰氨基化法，以固定大氣中之氮氣。此外西班牙，比利時，荷蘭，蘇聯諸國，亦均採用直接合成氮法。

世界各國，均將漸次採用直接合成氮法，以淘汰既舊而成本又昂之電弧法及氰氨基化法，乃為固定空中氮氣，有進展之必然之趨勢也。

第九章 世界氮氣工業概況

世界上氮氣之供求 無機氮化物之生產，雖年有增加，惟於 1930—31 年後因受世界經濟之恐慌，肥料事業之衰落，產量因之減低，而消費與生產不能相伴而進，生產過剩尤為顯著。

世界純氮之生產及消費量(單位為噸)

年 度	生產總量	消耗總量	生產與消耗比
1926—27	1,264,000	1,312,700	缺 48,700
1927—28	1,724,000	1,642,000	剩 82,000
1928—29	2,113,000	1,872,080	剩 240,920
1929—30	2,203,540	1,950,797	剩 252,743
1930—31	1,694,288	1,621,305	剩 72,983
1931—32	1,553,704	1,421,580	剩 132,124

氮氣製品之世界生產能力 氮氣製品之供求，雖有生產過剩之苦，但各國對於氮氣固定工廠，仍盡力創辦或加以擴充，於是其世界生產能力，倍於需要之額。

氮製品之世界生產能力(純氮之單位為噸)

製法	年度 數量	1929—30	1931—32
電 弧 法		21,000	21,000
氮 氨 基 化 法		374,100	361,700
直 接 合 成 氮 法		1,794,420	2,608,760
副 產 氮		472,000	472,000
智 利 硝 石		500,000	500,000
德 國 硝 石		1,000	1,000
其 他		2,000	2,000
合 計		3,164,520	3,966,460

副產氮之世界生產額(純氮之單位為噸)

國 別 \ 年 度 產 額	1927	1928	1929	1930
德	92,000	98,000	111,000	100,000
法	26,600	26,500	25,800	29,000
英	98,390*	127,230*	80,000	80,000
意	3,020	3,500	3,000	3,000
比 利 時	13,320	17,700	17,500	14,900
西 班 牙	2,050*	2,050	2,000	2,000
波 蘭	4,300	5,100	5,300	5,800
捷 克	7,400	8,180	9,120	8,440
荷 蘭		9,600	10,000	10,000
俄		5,900	7,400	9,000
美	139,900	155,400	172,400	148,800
加 拿 大	4,600	5,230	6,360	4,440
日 本	3,000	3,400	6,000	6,000

* 包括有一部份之合成氮。

1931—32年固定氮之世界生產能力(純氮以噸計)

國 別	電 弧 法		氮 氨 基 化 法		直 接 合 成 法	
	工廠 數	年額生產能力	工廠 數	年額生產能力	工廠 數	年額生產能力
德	1	2,000	4	132,000	11	982,500
法	1	600	7	50,000	21	206,800
英					2	185,500
美			1	40,000	10	291,000
日			12	76,540	12	250,750
比 利 時			1	4,000	8	126,000
挪 威	1	8,000	2	24,000	2	90,000
意			4	20,000	11	82,250
荷 蘭					3	74,000
俄					3	79,300
波 蘭			2	44,000	5	55,000
加 拿 大			1	71,000	2	17,200
紐 可 斯 拉 佛			4	19,000	1	14,000
捷 克			1	8,000	2	9,500
西 班 牙					3	7,700
匈 牙 利					1	6,600
瑞 士			1	12,000	1	6,000
瑞 典			2	6,000	1	2,000
南 非 洲					1	—
羅 馬 尼 亞			1	6,400		
合 計	3	10,600	43	512,940	100	2,486,100

硝石之產額(純氮單位為噸)

國 別	年 額 產 量	
	1929—30	1931—32
智利硝石	500,000	500,000
德國硝石	1,000	1,000
合 計	501,000	501,000

世界上固定空中氮之工廠及其所用之方法 固定空中氮氣之方法有三:電弧法,氰氨基化法及直接合成氮法等是。電弧法因消費電力極大,殘存之工廠已復不多。氰氨基化法,亦因直接合成氮法之猛進,將漸落後矣。茲按方法,分舉存在之工廠,以供參考。

固定空中氮之電弧法

廠 名	每年之生產能力(噸計)	1927年之生產量(噸計)
挪威 Rjukan 廠	31,000	30,000
挪威 Notodden 廠	8,000	8,000
德國 Rhina 廠	4,500	0
法國 La Roche de Rame 廠	250	250
奧國 Patsch 廠	1,000	1,000
總 計	44,750	39,250

固定空中氮之氫氮基化法

廠名	每年之生產能力(噸計)	1927年之生產量(噸計)	
德國	Piesteritz 廠	35,000	30,000
	Trostberg 廠	35,000	35,000
	Waldshut 廠	12,000	8,000
法國	Bellegarde 廠	5,000	3,250
	Lannemezan 廠	15,000	10,500
	Marignac 廠	6,000	2,500
	Brignoud 廠	6,000	3,000
	Modane 廠	4,000	1,000
意大利	Terni 廠	10,000	5,500
	Domodossola 廠	3,500	1,000
	Ascoli Piceno 廠	2,500	1,000
	San Marcel 廠	1,000	500
瑞士	Martigny 廠	2,500	2,500
日本	大阪廠	20,000	5,000
	北海道廠		
	釜山廠		
	南滿廠		
美國	Muscle Shoals 廠	40,000	0
加拿大	Niagara Falls 廠	25,000	25,000
茲可斯拉佛	Sebenico 廠	7,000	7,000
	Almissa 廠	7,000	

固定空中氮之氰氮基化法(續)

廠 名	每年之生產能力(噸計)	1927年之生產量(噸計)	
波蘭 Chorzow 廠	30,000	17,000	
捷克 Karlsbad 廠	6,000	4,000	
挪威 Odde 廠	15,000	4,500	
羅馬尼亞 Ungar-Altenburg 廠	5,000	3,000	
瑞典	Ljunga 廠	3,000	2,500
	Alby 廠	3,000	2,500
總 計	315,500	174,250	

固定空中氮之直接合成氮法

地 點	公 司 名 稱	1927年之生產量(噸計)	1927年增加之生產能力
	利用水煤氣中之氮者		
美國 Syracuse	Atmospheric Nitrogen Corp.	7,750	
美國 Hopewell	Atmospheric Nitrogen Corp.		35,000
美國 Chaleston	Lazote, Inc.	6,350	
德國 Oppau	Badische Anilin und Soda Fabrik	125,000	
德國 Merseburg	Badische Anilin und Soda Fabrik	375,000	
英國 Billingham	Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd.	20,500	52,000
法國 Montereau	Société Chimique de La grande Paroisse	1,500	

固定空中氮之直接合成法(續)

地 點	公 司 名 稱	1927年之生產量(噸計)	1927年增加之生產能力
	利用水煤氣中之氮者		
法國 Toulouse	French Government		57,000
比利時 Willebroek	Société Evence Coppé		10,000
日本 廣島	Suzuki & Company	3,000	
俄國 Ninjinongorod	Severny Chimicecky Trust		7,560
	以 上 合 計	539,100	161,560
	利用電解氮者		
美國 Seattle	Pacific Nitrogen Corp.	865	
法國 Soulom	Ste. des Engrais Azotes et Composes	15,120	
意國 Terni	Società Italiana Ricerche Industriali Siri	1,545	
意國 Nera Montoro	Terni Società per L' Industria & L' Electricita	9,765	
意國 Dalmazia	Società Italiana Forze Idrauliche della Dalmazia		15,000
意國 Novara	Società Piemontesse Ammonia (Montecatini)	5,750	
意國 Merano	Montecatini	37,800	
意國 Mas (Belluno)	Montecatini	1,000	
西班牙 Sabinandigo	Energia Industrias Aragonesas S. A.	4,725	
日本 Nobioaka	日本窒素肥料株式會社	19,500	
日本 水俣	日本窒素肥料株式會社	18,900	12,600
瑞士 Viege	Usines Electriques de La Lonza	2,200	5,000
瑞典 Ljunga	Stockholm Superfosfat Akt.		2,500
	以 上 合 計	117,170	35,100

固定空中氮之直接合成氨法(續)

地 點	公 司 . 名 稱	1927年之生 產量(噸計)	1927年之增 加生產能力
	利用焦煤煉氨者		
法國 Bethune	Compagnie des Mines de Bethune	6,000	12,000
法國 St. Étienne	Houilleres de St. Étienne	540	3,260
法國 Decazeville	Societe de Commentry Fourchanbault et Decazeville	3,000	
法國 Henin Lietard	Ste. des Mines de Dourges	4,725	
法國 Ponta Vendin	Ste des Mines de Lens	7,000	
法國 Henin Lietard	Cie des Mines de Vicoigne Noeux & Drocourt	4,725	
法國 Anzin	Ciedes Produits Chimiques Anzin Kuhlmann	7,000	
法國 Carling	Ste. Honillère de Sorre et Moselic		4,725
法國 Firminy	Ciedes Produits Chimiques de Roche La Molier	4,725	
意國 Vado	Societa Azogeno		3,000
比利時 Ougree	Societe Belge de L'Azote	4,500	
比利時 Ostend	S.A. des Fours a coke Semet Solvay and Piette	7,500	
西班牙 Felguera	Societe Iberica del Nitrogen	3,150	
捷克 Ignatz	Societe Czechoslovakia d' Azote		4,500
法國 Marles	Societe des Mines de Marles		7,500
比利時 Selzaete	Etablissemments Kuhlmann		7,500
波蘭 Knurów	Societe Fermiere des Mines Fiscales de L'etat Polonais		3,000
法國 Waziers	Soc. L'Ammoniazue Synthetique		4,350
	以 上 合 計	52,865	49,835

固定空中氮之直接合成法(續)

地 點	公 司 名 稱	1927年之生產量(噸計)	1927年之增加生產能力
	利用副產氮者		
美國 Syracuse	Atmospheric Nitrogen Corp.	3,800	
美國 Niagara Falls	Niagara Ammonia Co.	2,000	
美國 Niagara Falls	Mathieson Alkali Works	2,880	
美國 Niagara Falls	Roessler-Hasslacher Chem. Co.	865	865
美國 Pittsburg	Gr. Western Electrochemical	300	
德國 Piesteritz	Mitteldeutsch Stickstoff Werke		2,500
英國 Widnes	United Alkali Co., Ltd.		3,150
法國 St. Auben	Cie d'Alais Froges et Camarque	730	3,150
意國 Busset	Società Azogeno	1,500	
西班牙 Flix	Société Ibericadel Nitrogeno	700	
	以 上 合 計	12,775	9,665
	總 計	721,910	256,160

國際氮氣協定 年來世界氮氣工業界鑒於生產過剩，產額不及其生產能力之半，於1929年8月乃有美國之I.C.I.、德國之I.G.、挪威之Norsk Hydro公司亦在內)與智利硝石組合團設訂協定，以維持氮氣工業之發展。1930年8月復有法、意、荷蘭、波蘭、捷克、比利時等之加入，成立國際氮

氣協定(Convention de L'Industrie de L'Azoté,略稱C.I. A)。該協定之原則,爲調節生產維持市價;分配市場,各不相侵。翌年七月因意見不合,宣告決裂。又1930年歐洲諸國所締結之國際氰氨基化鈣協定,不久亦告破棄。至此國際無協定,各國政府遂各謀其保護政策,價格因之慘落。1932年7月歐洲生產者與智利硝石組合團復有新協定締結之協議,後以市場分配之意見不一,又告停頓云。

中華書局出版

化學工業
小叢書

敘述
淺顯
切合
實際

製皂工業

朱積煊著 一角八分

肥皂除為日常生活必需之洗滌劑外，且可供各種工業上之應用。晚近製皂工業，正方興未艾，而自乙醇胺肥皂發明以來，工業上之新應用，尤層出不窮。本書共分十章：①緒論，②製皂之原理與肥皂之性狀，③肥皂之蒸塔原理，④油脂及樹脂，⑤鹼類及充填材料，⑥肥皂之製法，⑦家用肥皂，⑧香波皂，⑨工業用皂，⑩製皂工業之新發展。除分述各種肥皂之製法外，對於製皂之新法，更分別介紹。

油脂工業

朱積煊著 四角五分

本書分五大編：①先述油脂之由來、化學異性質；②分論各種油脂之來源、品性及用途；③述油脂之採取與精製之方法；④述油脂與現代生活之關係，並其製品如肥皂、甘油、油漆、硬化油、蠟燭及液體燃料等之製造；⑤油脂之物理與化學的檢驗方法。舉凡油脂工業上必備之知識，均有論及；而有關實用者，更為詳盡。

製紙工業

朱積煊著 二角

製紙工業原始於我國，徒以保守成法，不加改良，故進步殊渺。晚近自化學與機械工業發達以來，製紙術乃有長足的進步。本書介紹造紙業及製紙之最新方法，內容共分十四章：①引言，②紙質與纖維素之關係，③原料，④準備工程，⑤紙漿之製法，⑥破布與廢紙之紙漿，⑦蘆葦、麥桿及稻草之紙漿，⑧三控皮、楮皮、桑皮及苧麻之紙漿，⑨竹之紙漿，⑩化學木材紙漿，⑪碎木紙漿，⑫紙漿之調整及其配合，⑬造紙法，⑭紙之種類及其用途。文筆淺顯，敘述簡明，而於原材之除塵、選別和斷截，紙漿之調合等全部工程，莫不記載詳盡。



化學工業

叢書

染料及其半製品之製造

朱積煊 高維祜 譯
五角

本書內容共分七章：第一、二、三章述人造染料的史略，和實驗的準備；第四、五章述各種半製品的製造；第六、七章詳述染料的製法和應用。文字力求淺顯，說理不厭精詳，而於原料的分量，實驗之手續等，敘述更為詳細。學者讀完本書，即可從事製造，毫無困難矣。

雪花膏之理論及其製法

王鏡璘 著
一角五分

雪花膏為現代化妝品中之要物，然其製造則甚簡易。本書首述雪花膏的理論和功用，次將製造雪花膏的各種原料的性質，效用以及製造的方法，均詳列列出。所述多係經驗之談，讀者倘如法製造，出品無有不精良者。末附鑑別雪花膏的方法，尤為一般士女應有的常識。

牙粉與牙膏

朱王鏡璘 著
二角

清除齒垢之要品，首推牙粉與牙膏，故已成爲日常必需之品。本書先述製造牙粉、牙膏所用各種化學品的理化性質和對於牙齒的功用，次述三十餘種香料的配合原料和方法，卷末舉出牙粉四十種，牙膏三十六種，詳述其製法、性狀和功用，而於製造時應加注意各點，特別加以詳細的說明。有志創辦小工廠者，足資借鏡。

中華書局出版

電鍍學

氮的工業

趙曾珏
茅家玉 著

現代工業完成之金屬物品，大多須經過電鍍手續，以求耐久耐用與美觀。本書對於現代工業上應用最廣之銅、鎳、鉻、鋅、鎘電鍍方法，說理舉例，尤為淺顯詳盡。內容分十二章：
①電鍍原理，②電源，③電鍍工場，④電鍍溶液之配合，⑤機械清潔，⑥化學清潔方法，⑦鍍銅，⑧鍍鋅，⑨鍍鎳，⑩鍍鉻，⑪鍍錳，⑫其他電鍍，並附有圖表甚多。書中列舉利弊，以供參考。為電化學工程最新穎、最完備之書，凡經營電鍍事業及研究電鍍學理者不可不備。

二角

以供讀者之參考。

朱積煊 著
高維祜 著
二角五分

氮的工業

戴凱編
一角六分

本書內容注重氮之製法及其在工業上之用途。共分八章敘述：第一章論氮的歷史、來源、及對於工業上之重要；第二章述氮之物理與化學性質；第三章詳敘製氮之原料；第四、五章述氮之製法；分鹽酸分解法與電解法；第六章敘氮之用途，有液氮、漂白粉、氮酸鉀、氮酸鈉等之製法；第七章論氮與國防之關係，並述重要軍用毒氣之製造；第八章為原料及重要產品之分析。



3703616

中國空前之大辭書

== 求學治事必備之工具 ==



本書之最大特色：

- ① 單字一萬餘複詞約十萬條
- ② 舊辭新辭均有詳細之解釋
- ③ 舊辭均加確切適當之定義
- ④ 註明書名以外更引用篇名
- ⑤ 訂正舊辭書之訛誤處甚多
- ⑥ 全書一律加新式標點符號
- ⑦ 字體適合印刷裝訂頗精美

舒新城 沈頤 主編
徐元誥 張相

▼ 精裝兩巨冊
▼ 裝訂頗堅牢
▼ 紙面無反光

甲種	大木型書紙印 定價二十四元
乙種	大木道林紙印 定價一十元
丙種	縮本聖書紙印 定價十二元
丁種	縮本道林紙印 定價十元
戊種	縮本大木道林紙印 定價六元五角

▼ 外埠另加郵費

中華書局編印

民國二十七年十月發行
民國二十八年十二月再版

化學工業
小叢書 氮的工業 (全一冊)

實價國幣二角五分

(郵運匯費另加)

180



總發行處

分發行處

著者 發行所 印刷者
昆明

朱積煊 高維炳
中華書局有限公司
代表人 路錫三
香港九龍北帝街
中華書局印刷所
中華書局發行所

各埠中華書局

(二二〇六七)申

標商冊註



(12067)

0.

舊