



⑥

氮固定工業及肥料工業

52
21



商務印書館

增訂化學工業大全

(6)

氮 固 定 工 業

內田俊一原著

李華化 羅維才原譯

呂克明補譯修訂

肥

料

庄 廣 弼 原 譯

曾 廣 弼 原 譯

呂克明補譯修訂

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館出版

(364022 F)

增訂化學工業大全

(6)

氮固定工業及肥料工業

★版權所有★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄭	尙	熊
原著者	內田俊一	庄司	務
原譯者	羅雄才	李敦化	曾廣弼
補譯者	呂	克	明
出版者	商		館
發行者	三 中 北		
發行所	三 商 聯	印 書 館 營 書 店	
印刷者	商 務 印 書 館	印	

1951年12月第1版

定價人民幣 14,000 元

(滬)1-5000

4

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，成為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，仍不能稱為最新，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，為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，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，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為書名，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

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. 反應壁厚之計算法	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	36
4. 空氣燃燒法	36
5. 其他之資源	36
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 ₂ 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，其價值均劣於氨。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 氨之合成法

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 年普利斯特利 (Priestley) 首先製得氨氣 (NH_3) 以後，此氣之組成，遂成爲一種問題。1784 年柏德樓 (Berthollet) 確證此物爲氫與氮之化合物，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，氮與氫決無氨之生成。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 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 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 NH_3 耳。

自是初生態之氫，遂成問題，曾有一、二報告謂，藉初生態氫之作用，可由氮以製得微量之 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氫時，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氨，已成一種事實，但因氨之生成量極微，欲其應用於工業上之製造，萬不可期。

氨之合成，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，氨之合成，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 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 NH_3 之百分比，視觸媒之種類而大有差異。例如以鐵爲觸媒較之以銅爲觸媒，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）及阿特金森（Atkinson）兩氏。該兩氏於鐵之存在際，製得 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°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 NH_3 存在，且其濃度既有一定，明示其爲 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 爲 1,200 cal./mol. NH_3 時，由前次 1000°C . 之 K 之值而知在常壓及 327°C ., 應可得 8.7% 之氨。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爲原系容積之半。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，極爲明瞭。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 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°C . 及 1040°C .，所用之觸媒則為鉑、鐵及錳。彼等由合成及分解兩方面研究，在 50 atm. 與 680°C .，得 0.896% (以 Mn 為觸媒)，約當 2 年前哈柏氏在 1000°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。

NH_3 在 1 atm. 之平衡濃度 (容積%)

溫 度	700°	800°	930°	1000°
Haber	0.022	0.01	0.006	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，此為吾人所不能忽視也。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 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 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， 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 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 日哈柏在卡爾斯盧埃(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 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、 O_2 、 H_2O 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為極重要之機械問題，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 NH_3 100 kg.；1912 年，日產 1,000 kg.；1913 年 8 月，日產至 5 公噸。

在機械方面努力者為拉普 (Fr. Lappe) 氏，彼之業績誠為吾人所不能忽視。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；但此法因不適用於製造大量之氫，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 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 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，以法國爲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 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 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) 法成爲競爭之勢。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爲主要目的，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 NH_3 1 公噸之工廠開工，1926 年遂擴充而至日產 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。

其次則爲意大利。哈柏波士最有力之競爭者，係出自該國。吾人所知，意大利爲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 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,以示合成氮工業之大觀,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	200	17	266,050	8.45
5. Mont Ceniz-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	7.30
			90	2,346,450	100.00

若將全世界全無機質化合氮之生產力列記之，有如下表。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。至於氰氨化鈣法，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.)

		1931/32年		1931 年初	
	t.	%		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	2,340,450	61.76
{ 由氰氨化鈣所製 之氮(a)	10,000	0.25		—	—
{ 氰氨化鈣(a 除外)	361,700	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 用氰氨化鈣者除外)	2,000	0.50		—	—
固定氮合計	3,003,460			2,840,150	
總 計	3,976,460	100		3,799,550	

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



之平衡者爲哈柏及凡俄爾特氏(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, 則爲 1914~1915 年哈柏氏門人所作。此時所用之壓力, 大抵爲 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), 其壓力爲 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 爲定壓之平衡常數, 在氮之合成中可以

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

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爲宜。哈柏氏以在 30 atm. 之測定值, 得下列由實驗得來之式, 而視爲與(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)。

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