增訂化學工業大全

7

氣體工業及冷凍冷藏工業

商務印書館

(364022G)

增訂化學工業大全

(7)

[illegible]工業

[illegible]編[illegible]

[illegible]主編 [illegible]

[illegible] 西澤勇[illegible]

[illegible] 舒 貽

[illegible]訂[illegible] [illegible]克

版 [illegible] 商 [illegible] 印 書 [illegible]

[illegible]南中路二一一[illegible]

三聯 中華 商務 開明 聯營聯合組織

行 者 中國圖書發行公司

北京絨線胡同六十六號

刷 者 商務印書館印刷廠

[illegible]952年5月第1版 定價¥11,000

(滬)1-3,000

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。全書共十五册，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、第十五三册，未見修訂外，其餘十二册，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"各册及1938年改訂版第六、第十、第十五三册，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，分成三十四册，各册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，由鄒尚熊先生主持，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册總目

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. 化學工業藥品
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、煤焦工業）
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
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

總論……1

第一章　基礎理論……4

1. 氣體之性質……4
2. 氣體之壓縮……6
3. 壓縮氣體之液化……10

第二章　空氣液化及其分離……15

1. 空氣液化之理論及裝置……15
2. 空氣液化分餾……21
3. 稀有氣體之分餾……29
4. 氧及氮之由空氣分離……33

第三章　氫……35

1. 氫之原料……35
2. 由焦煤爐氣(或水煤氣)分取氫法……36

第四章　碳酸氣及乾冰……40

1. 碳酸氣之原料……40
2. 碳酸氣之用途……40
3. 碳酸氣之製取及精製(吸收法)……41
4. 碳酸氣之液化及固化……42
5. 工業上固體碳酸之製造……44
6. 用爲冷凍劑之固態碳酸……47

第五章　亞硫酸氣 (SO_2)……48

1. 亞硫酸氣之製造法……48
2. SO_2 吸收塔之設計及計算……50
3. 亞硫酸氣之利用……54

第六章　乙炔 (Acetylen C_2H_2)……56

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

1. 乙炔氣之發生及精製……56
2. 乙炔氣之爆炸……56
3. 乙炔之壓縮及充裝於容器……58
4. 乙炔之用途……58
第七章 壓縮液化氣體之充裝……60
1. 液化氣體之充裝量……60
2. 充裝容器……61
3. 液化氣體之運搬……61

氣體工業

總論

直接或間接處理氣體之工業甚多，吾人若以此爲氣體工業，則大半之工業，尤其化學工業，均得稱爲氣體工業者矣。本題所論述者，並非如此廣義之氣體工業，自不待言。茲將各種工業以氣體爲重要之構成部分者，列舉如次：

（1）用氣體爲燃料之工業　使用發生爐煤氣、水煤氣、煤氣及其他燃料氣體之一般工業及窯業等。

（2）產生氣體爲中間物以供應用之工業　硫酸（SO_2, SO_3）；冶金工業（CO, CO_2）；合成氨（N_2, H_2, NH_3）；碳酸鈉（CO_2, NH_3）；鹽酸（H_2, Cl_2, HCl）；漂白粉（Cl_2）；硬化油（H_2）；石油蒸餾（C_nH_n）；甲醇（CO, H_2）；合成醋酸（C_2H_2, O_2）；合成硝酸（O_2, NH_3）。

（3）製造氣體之工業　煤氣及其他燃料氣體；電解（H_2, O_2, Cl_2）；由碳物質製造 CO_2, H_2, CO, CH_4 等；氨之合成。

空氣液化分餾（N_2, O_2, Ar, Ne, Xe）、亞硫酸氣（SO_2）、乙炔（C_2H_2）、臭氧、光氣（phosgene）、其他天然煤氣等，亦可包括於其中。

（4）使用氣體、蒸氣之工業　冷凍工業；汽鍋，汽機；乾燥機（空氣等）。

（5）排出氣體之工業　一般煙道廢氣；窯業；製鐵冶金爐；電爐；石灰爐；釀造及其他。

此等工業，皆係利用氣體之物理性或化學性者，故熟悉各種氣體之性質及其處理之法，實爲技術者重要之責務。

本書因限於篇幅，自不能統論此等工業，故僅就第(3)項「氣體製造工業」中，凡爲本大全之他部門所未論及者，舉而論述而已。並將下列之諸項目，視爲狹義之氣體工業。是卽

I 氣體液化分餾工業

(i)空氣之液化分餾(N_2, O_2, Ar, Ne, He 等之分離)，

(ii)焦煤爐氣之液化分餾(C_6H_6, CH_4, H_2, CO 之分離)。

II 不純原料氣體之精製工業

(i)由燃燒氣精製採取 CO_2，

(ii)由硫燃燒氣精製採取 SO_2，

(iii)由碳化鈣及水精製乙炔。

III 氣體之液化及固化工業

(i)空氣、焦煤爐氣之低溫液化，

(ii) CO_2, SO_2, Cl_2, C_2H_2 之壓縮液化及 CO_2 之固化。

本書關於此等工業之內容，特由化學工程的立場論述之。在(化學)工廠中，有許多事項，本可視爲單純之機械工程，然因物理的或物理化學的考察，得決定其技術上以至經濟上之生命者甚多。但習慣上，機械技術者專就機械方面，化學技術者則專就化學反應方面看待之而已。著者以爲化學技術者，能顧及此方面而加以研究，誠爲最適當而最有效者也。故本稿對於氣體工業，亦本此旨，關於工程學方面之敍述，特加注意。因此，普通化學工業書所載之化學問題，遂不得不割愛焉。

氣體工業之發達 氣體可在高壓及低溫下液化之事實，在十八世紀時已有許多研究者經驗之。但自 1832 年 Faraday 氏偶然發見氯之液化以後，氣體之性質，卽所謂實在氣體之根本概念，方始因 Faraday，

Van der Waals, Rayleigh, Thomson, Pictet, Cailletet, Linde 等諸學者之研究而得明瞭。1878 年,碳酸氣之液化工業得告成功(W. Raydt),十九世紀之末,遂得造成現今液化氣體工業之基礎。

至於本世紀,則所稱爲永久氣體之空氣、氮、氧之液化,及氫、氦等之工業的液化,亦得實現。且因混合氣體之液化分離法之發明,更使氣體之處理,尤爲容易而且經濟。氣體工業如是之發達,遂促進化學工業或其他一般工業對於氣體之利用;而需要之增加,則又助長氣體工業之發達,卒使其成爲新興之工業焉。

例如空氣之液化分餾,能使空中氮之固定工業,易於舉辦,且使價格低廉(N_2);其對於高效率白熱燈(Ar),市街之氖燈(Ne)等之照明工業,亦有甚大貢獻。低廉之氧,在鐵工業或一般化學工業,均得容易使用之。此外,液化氣體因其運搬使用之便,故於各方之需要,日見增加。歐美諸國,用耐壓貨車等以運輸之者,亦甚多也。

第一章　基礎理論

1. 氣體之性質　氣體工業所處理之氣體，非理想氣體(ideal gas)也。尤其在本書所述各種之高壓及低温下，幾乎一切之氣體與理想氣體相差頗遠，而各示該氣體特有之物理性。此實在氣體 (actual gas) 與理想氣體，究有若何之差異，簡單列記如下：

(ⅰ)波義耳定律(Boyle's law)　(PV=一定)

第 1 表

理想氣體	空氣	CO_2	H_2
1.000	0.986(容積 $^1/_{20}$)	0.835(容積 $^1/_{20}$)	1.0134(容積 $^1/_{20}$)
(無論若何壓力均爲一定)	0.850(20 atm.)		
	0.70 (100 atm.)		

又在 2 種以上之混合氣體，亦未必爲各個之和，但示特有之數值。工程學上利用如下之較便方式：

$PV=C_m \cdot n_t \cdot RT$;　C_m: 壓縮係數; n_t: 混合係數。

(ⅱ)給呂薩克定律(Gay Lussac's law)　(熱膨脹 $^1/_{273.1}/_1$°C.)

第 2 表

	理想氣體	Cl_2	CO_2	SO_2	O_2(200 atm.)	N_2(200 atm.)	H_2(200 atm.)	空氣(−130 °C.16 atm.)
膨脹	0.003662	0.00388	0.003710	0.003903	0.00540	0.0044	0.0034	0.0050
壓縮	0.003662	0.003807	0.003688	0.003845	0.0070	0.0058	0.0038	

(iii)凡得瓦爾斯(Van der Waals)之式

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

a, b 示其與理想氣體差異之程度，其物理的意義爲：

$$P_K(\text{臨界壓}) = \frac{a}{37 \cdot b^2};\quad T_K(\text{臨界温度}) = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR},$$

而各氣體之 a, b 之值如下：

第 3 表

	a	b	同程度之氣體
NH_3	818×10^{-5}	1638×10^{-6}	Cl_2, SO_2, CO_2, Xe.
CH_4	357×10^{-5}	1625×10^{-6}	NO, Kr.
N_2	277×10^{-5}	1763×10^{-6}	O_2, CO, Ar.
He	6.8×10^{-5}	1188×10^{-6}	H_2.

(iv)焦爾湯姆孫(Joule-Thomson)效應　理想氣體之內能(internal energy)，不關容積之大小，均爲一定。然而實在氣體，因其分子間有引力之故，不能不因膨脹而作外功(external work)。此卽焦爾湯姆孫效應(氣體温度降下)也。熱力學上以 $dT = \dfrac{T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} dp$ 表之。

(v) C_p(恆壓比熱)此在理想氣體與壓力無關，而在實在氣體則可以次式表之：

$$C_p = a + b(p-1)$$

上式 a 爲 1atm. 之 C_p, b 爲常數，p 爲壓力(atm.)。

第 4 表

	H_2	空　氣	N_2	CH_4	C_2H_4
a	3.4	0.23	0.22	0.59	0.40
b	0.0133	0.0015	0.0018	0.0034	0.0016

又 $C_p - C_v$ 在理想氣體必等於 R。但：

理想氣體	H_2	O_2	NH_3	CO_2
1.988	1.976	1.981	2.132	2.20

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

$C_p/C_v=k$ 與理想氣體雖無直接關係，然與分子運動自由度有關，

1 原子氣體(He, Ne, Ar……)	1.667
2 原子氣體(H_2, Cl_2, 空氣……)	1.400
3 原子氣體(SO_2, CO_2 NH_3……)	1.300

(vi)故氣體之沸點，臨界現象或其他一般物理性質，均與理想氣體不相一致。但應注意者：無論何種氣體，在某一定範圍，均可視之爲理想氣體，且以如此視之爲便。

2. 氣體之壓縮

(1)壓縮　氣體之壓縮，凡可視爲完全氣體之範圍內者，均遵循氣體定律。卽：

$$PV=ART;\ (P\text{: 壓力},\ V\text{: 容積},\ T\text{: 絕對溫度},$$
$$R\text{: 氣體常數},\ A\text{: 各氣體特有常數})$$

故氣體在一定溫度壓縮時，其壓力與容積之積，恆爲一定。是卽壓力加倍時，容積減半——等溫壓縮 (isothermal compression)。此時因壓縮而發生之熱能之一部(氣體之顯熱)，得由壓縮系完全除去。但實際工業上之壓縮，卻不能完全除去因壓縮而增加之熱能，故有氣體溫度之上昇。普通成爲"PV^n=一定"之形式。此處若 $n=1$，則溫度一定，而爲等溫壓縮。在無熱能逃失之所謂絕熱壓縮(adiabatic compression)中，$n=k=1.4$(空氣)。工業上之壓縮，因係竭力用冷水等在可能範圍奪去其生成熱，故在上記兩壓縮方式之間，n 之值可視爲 1 與 k 之間而無妨。此謂之多變壓縮(polytropic compression)。

考察壓縮之現象，普通用 $P\cdot V$ 之計算或用曲線。本稿因除壓縮之外，尙欲論述低溫之生成，故必要上採用 TS 表，卽熵溫度曲線(entropy-temperature curve)探究之，蓋欲了解溫度關係、液化之能及所需全能之關係，以此爲較便也。

(2)熵及 TS 表　熵(entropy)在工程學上之概念，就氣體之單位重量言之，如以 $\Delta Qrev.$ 爲可逆路之熱變化，則以(+)爲吸熱，卽可以

$$\Delta S=\frac{\Delta Qrev.}{T} \cdots\cdots (1a)$$

或

$$T\Delta S=\Delta Qrev. \cdots\cdots (1b)$$

表之。卽熱能之增加或減少，可以其時之絕對溫度除得之商表之；易言之，卽熱能之變化，可以熵與溫度之積表之是也。故若以 ΔS 爲 T 之函數而描成圖表，則其面積(曲線之積分)，卽示與熱量相對應(第2圖描影之面積)。

熱能之變化($\Delta Qrev.$)，就 1 kg. 之理想氣體言之，爲

$$\Delta Qrev.=C_v\int dT+AP\int dV \cdots\cdots (2)$$

式中 A 爲熱功當量(mechanical equivalent of heat)。

第1項表示因氣體溫度上昇而增加，第2項表示因膨脹之外功增加。今以 T 除(2)式而取溫度 $T_1\longrightarrow T_2$ 之積分，則

$$\Delta S=S_2-S_1=\frac{\Delta Qrev.}{T}=C_v\ln\frac{T_2}{T_1}+AR\ln\frac{V_2}{V_1} \cdots\cdots (3a)$$

或

$$\Delta S_2 C_p\ln\frac{T_2}{T_1}-AR\ln\frac{P_2}{P_1} \cdots\cdots (3b)$$

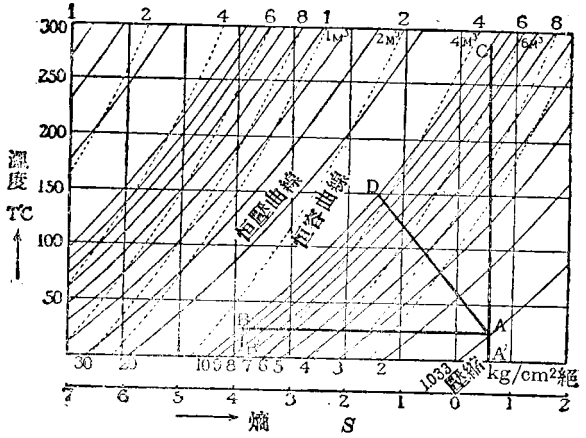
此時若壓力一定，則得

$$\Delta S=C_p\ln\frac{T_2}{T_1} \cdots\cdots (3b)'$$

若容積一定，則得

$$\Delta S=C_v\ln\frac{T_2}{T_1} \cdots\cdots (3a)'$$

故若知該溫度範圍之比熱(定容及定壓)，則在定容定壓之下，T 與 S 之關係，卽可於等壓等容而知之。第1圖爲空氣之 TS 曲線。



第1圖 空氣 TS 曲線(在常溫以上)

圖中等壓線(實線)與等容線，因 C_v 與 C_p 之相差而異其曲線之傾斜。C_v, C_p 均爲温度之函數，自不待言，故非加補正不可。熵之單位，在工程學上普通依適當之基準測定之，此處係以 0°C. 1 atm. 爲 0 而計算者也。依 $\Delta S \times T' = \Delta Q$ 之關係，在等壓曲線下部之面積，卽表示吸熱量。圖中一平方形與 50 kcal. 相當。

(3)壓縮與熵 例如 25°C. 之氣體行等温壓縮時，若用 TS 表示之，可如第 1 圖之 $A \longrightarrow B$ 直線，其熵卽見減少。是卽氣體持有之能，非放出不可也。如以絕熱的方法壓縮之，則因無能之流出，故熵無所增減，可以 $A \longrightarrow C$ 表之，而氣體温度則上昇。B 之氣體 (25°C., 10 atm.) 若在定壓下加熱，卽沿 BC 曲線而昇高。

圖中曲線之積分，表變化 (壓縮等) 時所需之能。例如等温壓縮 $A \rightarrow B$ 所需之能，可以 $ABB'A'$ + 常數(Q_0)，而絕熱壓縮則可以 $A'ACBB'$ + 常數(Q_0)表之(Q_0 爲氣體由 0°C. 至 −273°C. 持有之能)。等温壓縮所需之動力，較之絕熱壓縮爲少，此事亦容易由圖見之。

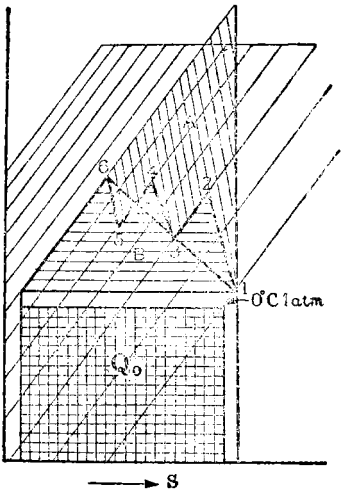
介於等温與絕熱間之多變壓縮，倘知其上昇之温度，則不難作圖表示之。今假定其爲 10 atm. 及 150°C.，則其圖爲 AD，壓縮所需之動力爲 $A'ADBB'+Q$。又其壓縮之際所消費之能，如不用圖表，亦可依次式計算之：

等温壓縮　$$W=RT\ln\frac{V_1}{V_2}=RT\ln\frac{P_2}{P_1}\cdots\cdots(4)$$

絕熱壓縮　$$w=\frac{P_1V_1}{k-1}\left\{1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right\}\cdots\cdots(5)$$

多變壓縮　令 k 爲 n　$k>n>1$ ……(6)

但用 TS 圖表，則温度與能之關係，一目瞭然，較爲方便。



第 2 圖　空氣 TS 壓縮曲線

（4）工業上之壓縮　等温壓縮雖爲能率最佳之壓縮方法，但工業上至難實現。如欲提高壓縮效率，可採取：（1）機器（氣筒，活塞）之冷卻（防止過熱），（2）分段壓縮，（3）各段壓縮氣體之冷卻等方法，而力避絕熱壓縮，故如第 2 圖之 TS 曲線，全壓縮僅右下影 A 之面積近於等温壓縮。且在相當高壓縮之操作，若以絕熱（只用一段壓縮時）處理之，則氣體之温度，昇高數百度，於機械保善上，亦屬不宜。職是之故，工業上之壓縮，每有分成數段之必要。多段之壓縮，其壓縮比之關係如次：

$$\text{壓縮比}=r=\sqrt[n]{\frac{P_n}{P_1}}\cdots\cdots(7)$$

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{P_3}{P_2}=\cdots\cdots=\frac{P_n}{P_{n-1}}$$

n 爲壓縮段數。

壓縮分成多段，在大容量之壓縮，尤爲有效，但因種種之經濟關係，如使壓縮比在 3 程度以下，則似無若何意義。

3. 壓縮氣體之液化

（1）氣體膨脹與温度降下　氣體受絕熱壓縮，則温度上昇；反之，受絕熱膨脹，則温度下降。第 1 圖之 $C\rightarrow A$, 温度由 290°C. 降至 25°C.。同樣，如將 10 atm., 25°C. 之氣體空氣或二原子氣體，不變其熵而令絕熱膨脹爲一氣壓時，則温度降低至約 −115°C.。故利用氣體之絕熱膨脹，可以生成所需之低温。其温度與壓力之關係如下：

$$\left(\frac{T_0}{T}\right)=\left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{k-1}{k}},\quad k=1.4$$

另有一法，即應用焦爾湯姆孫效應 (Joule Thomson effect)——(自由膨脹)，以 dT 示温度之下降，則

$$dT=a\cdot dP=\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p-v}{C_p}dp=(a-bp)\left(\frac{273}{T}\right)^2dp。\cdots(8)$$

氣體若爲理想氣體，則式中之 $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p-v=0$，故不能因自由膨脹而使温度降下。即愈近液化狀態，愈與理想氣體差異；a 大，則温度之降下亦大。

上述之絕熱膨脹及焦爾湯姆孫效應，均能使氣體之温度降下，而促進低温之生成。前者在理想氣體狀態行之，後者於將近液化之氣體或低温度之氣體，始有此種温度降下之現象。但低温度之生成，多依隨液化之操作，故兩者均供同樣實用。

（2）氣體之液化　氣體之液化，可使其温度降至臨界温度以下，而將其壓力昇至臨界壓力以上。故臨界温度在常温以上之物質，只需加以壓縮，即可使之液化。今若將各氣體分爲(*A*)臨界温度在常温以上者，及(*B*)常温以下者，則如下表所示：

第 5*a* 表　(*A* 類，臨界温度在常温以上者)

	SO_2	Cl_2	C_2H_5Cl	NH_3	C_2H_2	CO_2	Xe	C_2H_4
臨界温度 T_K°C.	155	146	142	132.4	37	31.35	15	10
臨界壓力 P_K atm.	79	94	73	115.8	68	72.9	57	51
蒸發熱 q kcal./m.³	(267)	(191)	——	238	——	257	182	135
沸點 T°C.	−10	−33.6	−24	−33.4	−84	−78.5	−109.1	−103.9

第 5*b* 表　(*B* 類，臨界温度在常温以下者)

	Kr	CH_4	O_2	Ar	CO	N_2	Ne	H_2	He
T_K °C.	−62.5	−82.5	−118.8	−122.4	−138.7	−147.1	−228.7	−239.9	−267.9
$P_K$atm.	56.1	47.2	51.4	49.6	35.8	34.6	27.8	13.2	2.34
q kcal.	93	81.6	66.7	61.4	58	54.7	13.2	8.95	0.98
T°C.	−151.7	−161.4	−182.9	−185.7	−190.0	−195.8	−245.9	−245.9	−268.88

上列兩表中，臨界温度在 10～−62.5°C. 之間，無重要之氣體，實爲一有趣之事。故在液化之際，屬於 (*A*) 種之氣體，只需壓縮至 P_K 以上，用水冷卻之即可(除 Xe, C_2H_4 外)。屬於(*B*)種之氣體，因温度甚低，不便使用耐壓器，故無論如何，必須使氣體降低至沸點以下(或沸點附近)。是即欲使生成低温，非由外部施以冷卻不可也。因此液化之方法，遂有：

（1）僅用氣體之壓縮者(用水冷卻)，

　　屬於(*A*)種之氣體。

（2）必須減低温度者，

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com