

化学肥料译丛

HUAXUE FEILIAO YICONG

第二輯

化学工业出版社

化学肥料译丛

第二輯

化学工业出版社

化学肥料译丛

第二辑

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业许可出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

册本: 1959年1月第1版

印张: 5- $\frac{4}{32}$

字数: 127千字

定价: (10) 0.90元

850×1168·1/32

1959年1月第1次印刷

印数: 1—7,100

书号: 15063·0403

化学肥料譯叢第二輯目錄

編者的話	4
合成氨的理論及实践中的几个問題	
〔苏〕O. C. 拉奇諾夫 B. A. 庫尔柯夫斯基	5
合成氨制造中的气体精炼——用碳酸銅氨液洗滌一氧化碳	
〔法〕R. 依格隆 R. 凡赫尔 M. 維勒密	28
在氮肥工业中綜合利用氫气的途径	〔苏〕H. A. 西姆林 56
氮肥工业中的高压設備	〔苏〕K. B. 米哈依洛夫 66
捷克的焦爐气分离設備使用經驗	〔苏〕B. H. 貝萊池諾夫 74
尿素生产的现状	〔苏〕H. A. 格里別尔格等編 90
稀硝酸的生产	〔苏〕技术科学碩士 M. A. 米尼奧維奇 H. H. 別良也夫 113
氮磷鉀肥料的制造方法	苏联科学院通訊院士 C. H. 沃里福科維奇 A. H. 罗基諾娃 130
热法磷酸盐	〔苏〕技术科学候补博士 H. H. 波斯特尼科夫 技术科学候补博士 A. A. 約納斯 135
肥料用的液体氨	〔苏〕农业科学候补博士 Д. A. 高林庫夫 148
氨水对农作物的收成及质量的作用	〔苏〕П. A. 巴兰諾夫 Д. A. 柯列尼柯夫 157

編者的話

自从中央提出全党办工业、全民办工业的方针和在十五年赶上或超过英国的号召以后，地方兴建化学肥料厂的积极性空前高涨，除了大、中型外，小型、小小型肥料厂即将星罗棋布，县县开花。預計1962年化学肥料产量将从1957年的80万吨跃进至1500~2000万吨，甚至更多。为了适应化学肥料发展的需要，我們編輯和出版了“化学肥料譯丛”，我們打算通过它給搞肥料工业的同志們介紹一些国外的技术資料，促进祖国肥料工厂的加速发展。

本刊所蒐集的資料，多数是从各社会主义兄弟国家的期刊中選譯而来；另外对英、美、日、西德等资本主义国家的杂志中有关化学肥料的資料，也要选登一些。

第二輯中大部分稿件是由化工設計院技术情报組供給的。

化学工业出版社1958年11月

合成氨的理論及實踐中的幾個問題

[蘇]技術科學碩士

C.C. 拉奇諾夫 B.A. 庫爾柯夫斯基

合成氨工段保持高額和穩定的生產能力，要決定於許多條件，例如：氮氫混合氣精細淨化的程度，觸媒的成分和結構，設備的結構及安裝質量，操作條件參數（壓力、溫度、容積速率）， $H_2:N_2$ 的比值，循環氣體混合物中氮的含量，操作過程的控制及調整的自動化程度等等。

在本文中，只限於討論氮氫混合氣的精細淨化，觸媒的成分及製備方法和合成塔內筒的結構等幾個問題。

一、氮氫混合氣的精細淨制

供合成氨用的氮氫混合氣由於制取及製備方法不同，而在其中余留各種不同的少量雜質，這些雜質包括呈懸浮狀態和蒸汽狀的油和水、一氧化碳、氧、二氧化碳和硫化物等。

在實際生產中，在過濾器（兩端蒙棉織品的盤式過濾器，《Сири》式過濾器）中脫除氣體中的懸浮微粒的方法，並不能得到滿意的結果。例如，在德涅泊爾捷爾任斯克工廠中發現，在過濾後的氣體內，油的含量為 21.7 毫克/標準米³，而在進入過濾器以前，其含量是 28.4 毫克/標準米³。過濾的效果如此之低，是由於在氣體內含有霧狀的水和油（水的實際含量比平衡含量大二倍）的緣故。

應該指出，在一定的條件下，呈霧狀的水、油和其他雜質的含量可能是相當大的¹，特別是在壓縮了的气体內。

必須確認，直到現在，用過濾法除去壓縮氣體中懸浮的水和油的微粒的最主要任務仍未完全解決²。使用 C.C. 拉奇諾夫，B.Г. 奧夫恰連柯，H.Φ. 哥洛夫柯等設計的，有离心噴嘴的過濾-離析器，得到了比較滿意的結果（圖 1）。

含有懸浮的液體微粒的氮氫混合氣自上而下通過螺旋形的裝置，並轉入容器的放大部分，在此混合氣的速度降低。然後，氣體

向上升, 并从过滤-离析器中引出, 液体则向下流, 并定期把它放出去。检查德涅泊尔捷尔任斯克工厂和齐尔齐克斯克工厂的离析器

操作情况表明, 用这种装置除去气体中的水和油的悬浮微粒的清除效率要比用《Сири》过滤器高 3~4 倍。

除了悬浮微粒外, 在气体中还含有各种蒸汽状的触媒毒物。在夏天, 由于经压缩后的气体混合物的温度常达到 $45\sim 60^{\circ}\text{C}$, 这时触媒毒物的数量大大增加。如果把气体冷却到 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$, 这种蒸汽的数量大约可降低 10 倍, 若使用氨蒸发器, 这种办法是很容易做到的。

用过滤和冷却法净化后, 氮氢混合气还需在操作压力下进行精细的接触精制。问题在于, 即使是用蚁酸亚铜的氨溶液来清洗过一氧化碳, 也只有在精细的、自动化控制了条件下操作有很大储备能力的设备时, 氮氢混合气内剩下的 CO 才能小于 $10\text{厘米}^3/\text{米}^3$ 。在我国工厂内规定的标准是 $45\text{厘米}^3/\text{米}^3\text{CO}$ 和 $6\text{厘米}^3/\text{米}^3\text{CO}_2$, 并且在实际操作中的这些值还与上述平均数值

相差很大。虽然由于循环气内掺入的新鲜气体为 20~25%, 使进入合成塔以前, 气体混合物中毒物的含量降低了 4~5 倍, 但是仍能使触媒严重中毒。

因此, 将一氧化碳的标准定为小于 $10\text{厘米}^3/\text{米}^3$, 并且在不超过 15 分钟内允许进入合成塔的一氧化碳量定为 $50\text{厘米}^3/\text{米}^3$ 并不是偶然的。

在有些工厂里, 当已用液态氮来清洗^{5,6}, 使氮氢混合气内剩有约 $10\text{厘米}^3/\text{米}^3$ 的氧和约为 $5\text{厘米}^3/\text{米}^3$ 的一氧化碳^{7,8} 的时候, 还要在精制塔内再进行一次精细精制。

还应考虑到, 有很多毒物 (例如硫的化合物) 的含量只是隔一

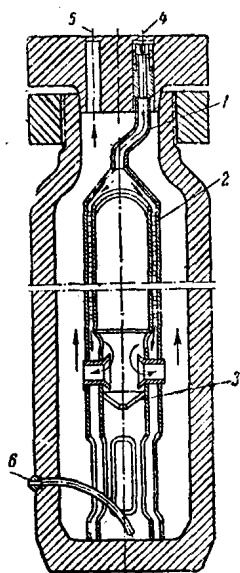


图1 带离心喷嘴的过滤-离析器

- 1—气体入口管; 2—外筒;
3—内筒; 4—气体入口;
5—气体出口; 6—放液管。

定時間才檢查一次，或者根本就不檢查（P、Cl和As等的化合物）。化驗用過了的觸媒後表明，在平均試樣內硫的含量大了6倍（從0.005%加大到0.030%），而在上層觸媒中該含量加大到0.060%，也就是說，加大了12倍⁹。含有這樣多的硫，能使觸媒強烈中毒，因為在晶粒微小的鐵內存有0.004%的硫就會在所有的晶粒邊界上生成硫化鐵的薄層¹⁰。因為經過一般方法淨制過後，氣體混合物中仍有觸媒毒物，因此還要精制（同生產氨的精制，或同時有不生產氨的精制），以精細的淨化氣體。

在不生產氨的精制時，可以用氨合成鐵觸媒¹¹、加活化劑氧化鋁并附在泡沫岩上¹²的鎳觸媒、加活化劑氧化鎢¹³的鎳觸媒和銅鎳觸媒¹⁴。採用最廣的是鐵觸媒，我們已研究過¹⁴O₂、CO和CO₂在分別存在和共同存在（濃度為100~3000厘米³/米³）時，它們在觸媒上進行完全氫化的基本條件。研究結果表明，在O₂、CO和CO₂氫化時，生成的平衡表面化合物會使觸媒中毒，該化合物的濃度決定於原料氣體混合物中毒物的濃度。所以，在合成塔中進入了大量的O₂、CO和CO₂或進入了其他毒物（H₂O、H₂S等毒物）時，觸媒中毒的程度有時很深，以至在該溫度條件下，O₂、CO和CO₂不發生完全氫化。哥爾洛夫斯克工廠，凱麥洛夫斯克工廠和德溫泊爾捷爾任斯克工廠在使用不生產氨的精制塔時，時常碰到這種情況。

氮的氫化過程，比CO、CO₂、COS、CS₂等物質簡單得多。例如，在300大氣壓，容積速度為15000~30000時，氮在150°C時發生完全氫化，而CO則要在250°C時才完全氫化。氮在氧化觸媒上也發生完全氫化，但必須要有較高的溫度（300°C），這時候若要使CO氫化，則必須要有金屬相。

為使CO和其他毒物完全氫化，應根據它們的濃度，使接觸溫度相應提高。因為實現對所有毒物濃度的控制是極其複雜的，因而我們只按在排出氣體中含氮0.1~0.2%的情況來控制精制的溫度條件，因為在低溫時，只有在O₂、CO、CO₂等完全氫化後，才能合成氨。顯然，在清除氮的時候，可用不生產氨的精制法，但在清除CO、CO₂、COS、CS₂等物質時，用這種精制法就欠妥了。氣體混合物在通過不生產氨的精制設備後，經常還余有氫化產物，所以精

制应作为預淨制的过程，而不应把它作为淨制的最后步骤。除此以外，淨制的最后一个步骤是在操作压力下进行的，所以利用高压設備来同时生产产品就更为合理，也就是說，采用也生产氮的精制法更为合理。生产产品的精制的温度条件应根据毒物的最大含量来选定，因为如果保持相应的温度，氮的产量与毒物的含量无关(表1)。

$P=300$ 大气压, $W=15000$ 小時⁻¹, 温度为 $400\sim 625^{\circ}\text{C}$, 在《BT》触媒上有毒物存在时氮的产量*

表 1

毒物含量 %	精制温度($^{\circ}\text{C}$)为下列数值时在排出气体内 NH_3 的含量 %					
	400	450	500	550	600	625
无	4.2	14.2	19.4	15.6	11.2	9.6
0.03CO	1.1	4.5	11.7	14.5	11.1	9.7
0.05 O_2	0.4	1.9	8.3	13.2	11.1	9.8
0.15 O_2	—	0.5	2.2	5.7	9.1	8.9

1944年, 凱麦洛夫斯克工厂将不生产氮的精制装置加以改造, 根据上述原理实现了生产产品氮的自动供热精制, 后来, 德涅泊爾捷尔任斯克工厂和哥尔洛夫斯克工厂也实现了这种精制。

表2的资料是, 经过长时间摩擦, 然后又含 O_2 0.05% 到 0.15% 的氮氢混合气内还原过的触媒, 在純淨混合气中的活性。这些资料証明, 触媒的稳定性是很高的。

在工厂条件下, 触媒的連續使用時間决定于許多因素, 例如, 气体混合物的数量是否稳定、其中毒物含量是否稳定、精制塔內筒的结构及状态等。例如, 凱麦洛夫斯克工厂在生产产品氮的精制設備的全部使用期間内, 触媒的連續使用時間是 6~9 个月。內筒用合金鋼制造时, 其使用期限为 5~6 年(使用中要进行小修)。

在接触合成有机产品, 例如, 在合成甲醇时, 也适合采用生产产品的精制塔, 因为这时毒物不仅会降低触媒的生产能力, 同时也会

* 本文所列所有关于氮产量的实验室試驗資料均为我们会同 T. T. 列維茨卡, A. M. 納札洛娃, T. C. 阿烈克山德洛娃, M. A. 彼得洛娃和 T. M. 納札洛夫等試驗所得。

破坏触媒的选择性。

$P=300$ 大气压, $W=15000$ 小时 $^{-1}$ 時触媒的活性 表 2

試驗条件	触媒地带为下列温度 $^{\circ}\text{C}$ 时,在排出气体内 NH_3 的含量 %					
	400	450	500	550	600	625
以 N_2+3H_2 摩細后 36 昼夜后.....	4.2	14.2	19.4	15.6	11.2	9.6
再在 $\text{N}_2+3\text{H}_2+0.05\%\text{O}_2$ 的条件下操作18昼夜后.....	—	12.1	17.1	15.7	11.4	9.7
再 在 $\text{N}_2+3\text{H}_2+0.15\%\text{O}_2$ 的条件下操作18昼夜后 ...	1.7	5.6	10.2	13.0	11.0	9.7

总之,根据理論和实践的資料可得出这样的結論,即在工厂中接触过程流程应将生产产品的精制过程作为合成气体精細淨制的最后步驟,而与气体是否采用了其他粗略的或精細的淨制法无关。

II、 氨合成触媒的組分及其制备方法

在合成氨的实际生产中,加了不易还原的氧化物(K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等)作为活化剂的鉄触媒采用最广。

制备触媒的主要方法是把氧化鉄与活化剂填加物、一起熔化(或把鉄在氧中氯化,或电熔人造或天然磁鉄矿,或电熔它們的混合物),然后在氨合成塔内或塔外进行还原。

触媒的活性决定于原料的組分,制备触媒的各步驟的条件和触媒的使用条件。

鉄氰化物触媒活性較高,但因它不够稳定,所以未被采用。

采用最广的是加了两种活化剂(K_2O 和 Al_2O_3)的鉄触媒。在美国,有各公司生产的,含 K_2O 1~2% 和 Al_2O_3 1.7~3.6% 的这种触媒供采用中压(250~350大气压)的工厂使用。^{15~19}

高压(800~1000大气压)工厂普遍采用活化剂为4.6% $\text{MgO}+0.6\%\text{SiO}_2+0.6\%\text{K}_2\text{O}+0.6\sim0.8\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的触媒。^{19~21}

德国和日本采用有三种活化剂($\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)的鉄触媒,这三种活化剂的含量彼此不同。从1930年起,德国开始用含

$0.4\%K_2O + 2.5\%Al_2O_3 + 2\%CaO$ 的触媒²²。日本用的触媒含 $1\%K_2O + 4\%Al_2O_3 + 1\%CaO$ ²³。

美国也用(用得有限)含大量的 SiO_2 作为活化剂的触媒,例如,含 $1.86\%SiO_2 + 1.24\%K_2O + 2.76\%Al_2O_3 + 0.22\%CaO$ 或 $2.5\%SiO_2 + 4.4\%MgO + 0.4\%Cr_2O_3$ 的触媒。

由此可见,在合成氨生产中所用的铁触媒,无论是在活化剂的种类或是在活化剂的数量上,都是有很大区别的。在 $FeO : Fe_2O_3$ 的比数方面,也存在一些差别。在大多数情况下, $FeO : Fe_2O_3$ 的比数实际上是相当于 Fe_3O_4 ,但是,有时候组分也与此有所不同。例如,莱纳厂(德国)的触媒约含 $36 \sim 38\%$ 的 FeO 。

在苏联,触媒大多是把专门的铁在氧中用氧化焙化法制得的²⁴。某些工厂里,这种触媒还要进行一次电熔。

所用主要活化剂是 $K_2O + Al_2O_3$ 。现生产三种触媒,它们都含 2% 的 K_2O ,而 Al_2O_3 的含量则不相同,《A》型触媒含 $3.5 \sim 4.5\%$ 的 Al_2O_3 ,《B》型触媒含 $4.5 \sim 5.5\%$ 的 Al_2O_3 ,《B》型(或《BT》型)触媒含 $11 \sim 12\%$ 的 Al_2O_3 。 Al_2O_3 的含量不同,是由于它们的使用条件不同的缘故。如果触媒带的温度不超过 $500^\circ C$,就用《A》型触媒,如果温度不超过 $550 \sim 570^\circ C$,就用《B》型触媒,在生产产品氨的精制条件下,温度高到 $600 \sim 650^\circ C$,这时用高温《BT》型触媒。触媒中 Al_2O_3 的含量越高,触媒越稳定。

用作触媒的铁,要与 1.5% 的铝一起熔炼。在炼钢时加入金属铝,对于制备高级质量的触媒来说,有很大的意义。现已证明,如果在触媒氧化焙化时,代替 Al_2O_3 而加入铝,则 Al_2O_3 对触媒的活化作用会更大²⁵。现已得知,为了改善活化剂的活化作用,焙化温度应为 $1800 \sim 2000^\circ C$ ²⁶ 为使 Al_2O_3 很好的分布到熔合物中,并为提高铁氧化过程中的温度,拉奇诺夫在1944年提出用含 $2 \sim 3\%$ 的铝的铁来熔制触媒。

1945年,在实验室和工厂进行了试验,凯麦洛夫斯克氮肥厂,根据这些试验,已从1948年起生产采用约含铝 1.5% 的钢的,活性很高,并很稳定的触媒。表3列出了实验室试验资料。

《BT》型触媒的活性稍低,但是,它即使加热到 $625^\circ C$,并

$P=300$ 大气压, $W=15000$ 小时 $^{-1}$, 触媒颗粒尺寸为1.5~2.5毫米时

《B》型和《BT》型触媒样品的试验资料 表 3

触 媒 类 型	接触温度(°C)为下列数值时排出气体中 NH ₃ 的含量 %							
	375	400	425	450	475	500	525	550
《B》.....	11.3	18.4	22.9	25.0	25.3	23.0	19.7	16.5
《BT》.....	7.3	12.0	17.3	20.1	21.3	21.0	20.0	16.8

且毒物的浓度很大时, 它也极稳定。《B》型氨合成触媒的特点也是稳定性相当高。图2所示为压力为300大气压, 容积速度为30000小时 $^{-1}$, 《B》型触媒在550°C温度下加热约20小时后, 以及在600°C温度下加热约8小时后氨的产量的资料, 图3为在600°C温度下加热两次(每次8小时)后氨产量的资料。

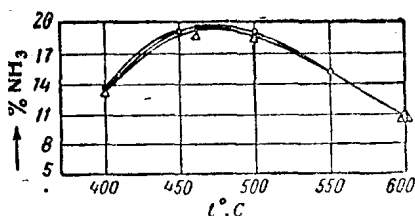


图2 $P=300$ 大气压, $W=30000$ 小时 $^{-1}$, 用在550和600°C温度下加热过的《B》型触媒时氨的产量

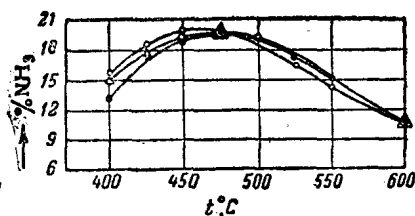


图3 $P=300$ 大气压, $W=30000$ 小时 $^{-1}$, 用在600°C温度下两次加热后的《B》型触媒时氨的产量

生产管理资料也表明, 凯麦洛夫斯克工厂出的触媒, 其活性和稳定性都很高。根据生产资料来判断触媒的优劣是有些困难的, 因为氨的产量不仅是决定于触媒的活性, 同时还决定于许多其他的因素。但是, 如果我们把在使用的各个不同时期从合成塔排出的气体混合物中的氨含量加以比较, 同时考虑到触媒带的温度和压力, 考虑到进入合成塔的循环气体混合物的组分和数量, 那么, 对于触媒的活性及稳定性仍能得到一个大致的了解。

图4为进入合成塔(合成塔直径800毫米, 用的是 ГИАП-ДАТЗ 式试验内筒)前和通过合成塔后, 在气体混合物中氨的压力

和含量的操作数据。合成塔中的《B》型触媒顆粒大小为4~6毫米，触媒共2.2米³，也就是說，約重6吨。

图4的資料表明，在两年的使用期中，氨的产量只从最初的18~19% 降到最后的16~17%。产量降低不仅是由于触媒活性降低，同时也是由于在內筒內形成了“局部短路”引起的，这一点在拆卸內筒时已被証明以上都是指的精制塔。至于說到合成塔的生产力，那么它在整个的使用期間都是保持在恒定的水平上的，因为容积速度和 $\Delta\% \text{NH}_3$ 值（进入合成塔前和通过合成塔后气体混合物中 NH_3 的百分含量之差）一直都保持大約恒定。

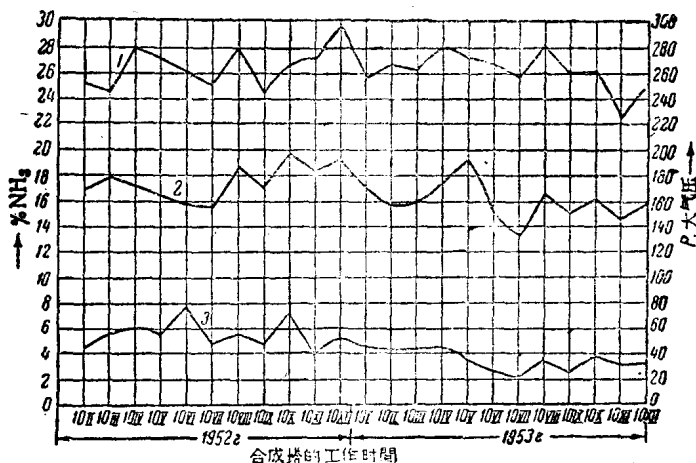


图4 1952年2月10日至1953年12月10日氨含量的变化

合成塔內筒是ГИАП-ДАТЗ式的

表4 所列为以后这个合成塔从1954年4月10日至1956年1月25日間的某些操作指标。

由表4 所列資料可以看出，触媒的活性是相当高的，并且也很稳定。

在长期使用中，首先是触媒带始端的触媒活性降低。凱麦洛夫工厂的工作人員在把触媒装入各合成塔以前，作了触媒活性的比較試驗，等合成塔停止操作后，他們又把触媒带不同地段的触媒取出試驗其活性，他們充分証明上述論点是正确的。图5 示出了从一个使用了26个月以后的合成塔触媒带的上部，中部和下部取出的用过了

的触媒样品的活性。

1954年4月10日至1956年1月28日德涅泊尔捷尔任斯克氮肥厂

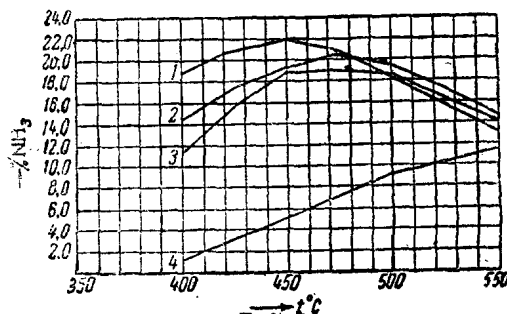
直径800毫米合成塔的某些操作指标

表 4

检查日期	压力 大气压	触媒带温度 °C		循环气体 混合物数 量 米 ³ /小时	W小时 ⁻¹	N.H ₃ %		
		始端	热点			合成塔前	合成塔后	Δ NH ₃
1954年								
4月21日	275	525	560	46700	21000	6.2	16.2	12.0
5月31日	245	510	560	44700	20000	4.7	16.5	11.8
6月3日	240	510	565	44700	20000	5.1	16.6	11.5
6月15日	280	505	560	46400	21000	7.0	17.3	10.3
6月17日	300	510	560	55000	25000	6.0	17.7	11.7
6月22日	280	515	560	51600	23500	4.4	15.2	10.8
6月29日	260	500	565	50000	23000	4.4	16.2	11.8
8月11日	260	485	560	46400	21000	6.4	16.2	9.8
9月10日	220	485	550	38000	17000	5.2	15.4	10.2
10月22日	245	490	550	44700	20000	5.5	16.9	11.4
1955年								
1月5日	270	465	544	33900	15000	5.5	18.1	12.6
3月24日	280	479	552	45900	20000	6.3	18.1	11.8
4月12日	295	476	550	55000	25000	5.7	17.2	11.5
5月26日	295	480	550	40200	18000	6.2	19.4	13.2
6月13日	277	466	533	34600	15700	7.2	19.3	12.1
6月15日	284	466	548	35500	16200	7.5	20.3	12.8
9月4日	300	485	552	39600	18000	6.1	19.4	13.3
12月22日	260	475	540	39600	18000	5.5	17.5	12.0
1956年								
1月6日	295	446	535	37900	17000	5.9	19.4	13.5

图 5 由合成塔中取出的
用过了的触媒的活性

1—新触媒； 2—塔下部的触
媒； 3—塔中部的触媒；
4—塔上部的触媒。



为制取活性很高的触媒，保持最适宜的还原条件有很大的意义。现在已经知道，在还原时能使触媒带水蒸汽浓度减小的一切条件，都能促使制得活性很高的触媒；为使触媒实际上完全还原，温度必须要提高到 500°C 。温度升高，气体混合物净制程度提高，气体混合物流速加大，触媒颗粒减小等，都会使还原过程速度加大。^{27~31}一般说来现已弄清，为制得活性高的触媒，触媒的还原应在这样一种化学动力状态下进行，根据 C.3. 罗金斯基的过饱和理论³²，这时排出水的速度超过水的生成速度。

根据研究和试验结果，制定了在工厂条件下还原触媒的满意的方法。由于在工厂条件下触媒的还原是在气体混合物通过触媒而循环的条件下进行的，所以，为了使气体混合物中的水分更完全的析出，从还原刚开始，在合成设备的冷凝系统中就应保持零度以下的温度（约 -10°C 或 -15°C ）。

为防止氨蒸发器蛇形管内的水冻结，应向循环气体混合物中加入含氨的气体混合物（通过生产氨的精制塔的混合物或操作设备的循环混合物）。触媒还原时，气体混合物的容积速度尽可能保持最大。还原开始时，压力应约为50大气压，然后，压力逐渐高，当触媒带温度加大到操作数值（热点温度 $500\sim 540^{\circ}\text{C}$ ）时，压力达到 $100\sim 140$ 大气压。温度升高，容积速度加大并关断预热器，是由于吸收了第一层触媒内气体通路上氨合成反应的热量。为使触媒分层还原，应使触媒带内形成“温度落差”。

从开动预热器到合成塔开工的整个还原时间一般是 $5\sim 6$ 昼夜。

但是，触媒在合成塔外还原，然后把已还原了的触媒装入合成塔内要更合理些。这时不仅能节省了合成塔的非生产时间（一个合成塔每装一次触媒为4昼夜），并且更重要的是能制得活性更高的触媒。

我们认为，最合理的是利用液态氨自氨分离器经过减压阀放至液氨储缶（压力为 $16\sim 18$ 计算大气压）后由液态氨中析出之气体（“储缶”气）来还原触媒。这些气体在冷却到 -30°C 分离出一部份氨（德涅泊尔捷尔任斯克氮肥厂就是这样做的）以后，是非常纯

淨的。

最近有些报导都談到触媒的化学組份的作用，报导中說，假如不只用两种活化剂 $K_2O + Al_2O_3$ ，而用更多种的活化剂，触媒的活性还会提高。

尼尔生^{33~35}認為，含三种活化剂 $K_2O - Al_2O_3 - CaO$ 的触媒是最好的触媒，并且加入 CaO 不仅能增加触媒的活性，同时还能增加它的耐热性。應該指出，照說氧化鈣是應該降低触媒的耐热性的，因为氧化鈣是成矿剂，所以它能使固态晶系极化，使它們的再結晶温度和熔点降低^{36,37}；除此以外，更早些时候对加入 CaO 对铁的活化作用的研究表明，触媒在 $550^\circ C$ 温度下加热 4 小时后，在 $450^\circ C$ 时触媒的活性大大降低，也就是說，这时发现触媒的耐热性是不够的³⁸。稍后不久，对把 CaO 同其他活化剂 ($K_2O + Al_2O_3$ 和 $K_2O + Al_2O_3 + SiO_2$) 一起加入組合物的影响进行了研究，研究証明，加入氧化鈣会使二次晶体結構变形，使触媒活性增高，但会使触媒的稳定性降低³⁹。

我們假設，尼尔生所看到的，因加入氧化鈣而使触媒的耐热性提高的现象，是由于在他所采用的制备触媒的条件下，加入氧化鈣后改善了氧化铝的活化能力。問題在于， Al_2O_3 很不容易在粘滯的磁铁矿熔浆內分散开去，所以在熔合物固化时，一部分未参加液相中的反应的 Al_2O_3 (例如，在温度不够高时) 就不能生成固溶体，而成为单独的相留了下来，热磁研究已証明了这一点⁴⁰。加入氧化鈣会生成亚鉄酸鈣、使熔点和熔浆的粘度降低，这样就使氧化铝能更好的分布在熔浆中。除此以外， Al_2O_3 能很好地与亚鉄酸鈣作用生成 $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 型的化合物，該化合物同亚鉄酸鈣和磁铁矿一起成为固溶体^{41,42}。

因此，只有在熔化过程不好，氧化铝不能很好地發揮活化作用时，加入氧化鈣才能提高触媒的耐热性。如果制备触媒的条件能使氧化铝很好的起助媒作用，那么加入氧化鈣只能使触媒的耐热力降低。

非常有意思的是，二氧化硅和有些活化剂一样，它有时对触媒有好的影响，有时又产生不良的影响，这主要决定于它的数

量、是否还存在其他的活化剂以及熔合物的熔化和冷却的方法。^{88, 13~15}

为制取活性和稳定性很高的触媒， $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比数有很大的关系。到现在有人根据阿尔姆克維斯特和克利特切金¹⁶的資料認為，氧化亚鉄和氧化鉄最适当的比数是 0.5，即是說，鉄的氧化物的組份最好应滿足式子 Fe_3O_4 ，維斯特利赫和茨維切林¹⁷再次証實了这种意見。但是，在进行这些試驗时用的触媒是未加活化剂的，我們可以意料到，在加入不同质量和数量的活化剂后，和由于触媒的制备方法不同，氧化亚鉄和氧化鉄的最适当的比数就可能不是这个数值了。

應該指出，根据 B.M. 格利涅維奇等学者的看法，触媒的机械强度是随 FeO 含量的加大而增高的。根据 И. П. 西杂洛夫和 П. П. 安德烈切夫的資料，含 38% FeO 的萊納工厂的触媒（制备方法是把鉄氯化熔化，然后使熔合物迅速冷却）的机械强度，比他們試驗过的其他含 FeO 較少的触媒高得多¹⁸。

事实上已証明，在加入活化剂的触媒內， FeO 最适当的含量不一定非得相当于 Fe_3O_4 ，它的含量，根据某些条件的不同，可在 22~40% 的範圍內变动¹¹。

为掌握进一步研究提高触媒活性的正确方向，必須要了解过程的机理和动程上的薄弱环节。直到现在，人們都認為决定整个过程速度的最慢的一个阶段是氮的吸附，并且認為 M. И. 切姆金和 B. M. 倍日夫的方程式是最好的动程方程式¹⁹。但是，现在有些研究証明了，过程的控制阶段是氮的氢化^{50, 23}。

我們認為，在压力、温度或过程的其他条件在很大的範圍內变化的情况下，控制过程速度的阶段也要发生变化。H. M. 莫洛佐夫和 M. Я. 卡岡認為在高压下氮的氢化和氮的解吸是控制过程速度的阶段⁵¹。

很可能，由于最近发展起来的关于在金属及半导体上非均匀相触媒的电子机构的假設^{52~57}，氮合成过程的机理和动力学的問題可以更加清楚的被了解并可以更深一步地来理解触媒的化学組份，制备方法和使用条件对它的活性的影响。也可能，在操作状态下，