

## 二、合成氨工业发展史

20 世纪初化学家们所面临的突出问题之一，是如何为大规模利用大气中氮找到一种实用的途径。氮化合物是肥料和炸药所必不可少的。但在当时，这种化合物的质量最优和最大来源是智利硝石。但智利地处南美而且远离世界工业中心；可是全世界无论何处，大气的五分之四都是氮。如果有人能学会大规模地、廉价地把单质的氮转化为化合物的形式，那么，氮是取之不尽、用之不竭的。

利用氮气与氢气直接合成氨的工业生产曾是一个较难的课题。合成氨从实验室研究到实现工业生产，大约经历了 150 年。直至 1909 年，德国物理化学家 F·哈伯（Fritz Haber，1868—1934）用钨催化剂将氮气与氢气在 17.5MPa ~ 20MPa 和 500 ~ 600 下直接合成，反应器出口得到 6% 的氨，并于卡尔斯鲁厄大学建立一个每小时 80g 合成氨的试验装置。但是，在高压、高温及催化剂存在的条件下，氮氢混合气每次通过反应器仅有一小部分转化为氨。为此，哈伯又提出将未参与反应的气体返回反应器的循环方法。这一工艺被德国巴登苯胺纯碱公司所接受和采用。由于金属钨稀少、价格昂贵，问题又转向寻找合适的催化剂。该公司在德国化学家 A·米塔斯提议下，于 1912 年用 2500 种不同的催化剂进行了 6500 次试验，并最终研制成功含有钾、铝氧化物作助催化剂的价廉易得的铁催化剂。而在工业化过程中碰到的一些难题，如高温下氢气对钢材的腐蚀、碳钢制的氨合成反应器寿命仅有 80h 以及合成氨用氮氢混合气的制造方法，都被该以司的工程师 C·博施（Carl Bosch，1874—1940）所解决。此时，德国皇帝威廉二世准备发动战争，急需大量炸药，而由氨制得的硝酸是生产炸药的原料，于是巴登苯胺纯碱公司于 1912 年在德国奥堡建成世界上第一座日产 30t 合成氨的装置，1913 年 9 月 9 日开始运转，氨产量很快达到了设计能力。人们称这种合成氨法为哈伯-博施法，它标志着工业上实现高压催化反应的第一个里程碑。由于哈伯和博施的突出贡献，他们分别获得 1918、1931 年度诺贝尔化学奖金。其他国家根据德国发表的论文也进行了研究，并在哈伯-博施法的基础上作了一些改进，先后开发了合成压力从低压到高压的很多其他方法（表 18-1）。

表 18-1 氨合成方法

名 称	合成压力 ( MPa )	年份	开发国家
哈伯-博施法	20.3	1913	德国
克劳德法	101.3	1917	法国
卡塞莱法	70.9 ~ 81.1	1920	意大利
佛瑟法	30.4	1921	意大利
蒙特·塞尼斯-伍德法	10.1 ~ 15.2	1921	德国
氮气工程公司法	30.4	1921	美国

到 30 年代初合成氨成为广泛采用的制氨方法（表 18-2）。70 年代以来，合成氨的生产不仅促进了如高压、低温、原料气制造、气体净化、特殊金属冶炼以及催化剂研制等方面的发展，还对一些化学合成工业，如尿素、甲醇和高级醇、石油加氢精制、高压聚合等起了巨大的推动作用。

表 18-2 1931—1932 年度世界氨产量（以 N 计）

来源	产量 ( kt )	比例 (%)
煤气副产氨水	472	15.3
氰化法	10	0.3
合成氨法	2609	84.4

### 1. 原料构成改变

自从合成氨工业化后，原料构成经历了重大的变化。

煤造气时期 第一次世界大战结束，很多国家建立了合成氨厂，开始以焦炭为原料。20 年代，随着钢铁工业的兴起，出现了用焦炉气深冷分离制氢的方法。焦炭、焦炉气都是煤的加工产物。为了扩大原料来源，曾对煤的直接气化进行了研究。1926 年，德国法本公司采用温克勒炉气化褐煤成功。第二次世界大战结束，以焦炭、煤为原料生产的氨约占一半以上。

烃类燃料造气时期 早在 20—30 年代，甲烷蒸汽转化制氢已研究成功。50 年代，天然气、石油资源得到大量开采，由于以甲烷为主要组分的天然气便于输送，适于加压操作，能降低氨厂投资和制氨成本，在性能较好的转化催化剂、耐高温的合金钢管相继出现后，以天然气为原料的制氨方法得到广泛应用。接着抗积炭的石脑油蒸汽转化催化剂研制成功，缺乏天然气的国家采用了石脑油为原料。60 年代以后，又开发了重质油部分氧化法制氢。到 1965 年，焦、煤在世界合成氨原料中的比例仅占 5.8%。从此，合成氨工业的原料构成由固体燃料转向以气、液态烃类燃料为主的时期。

### 2. 装置大型化

由于高压设备尺寸的限制，50 年代以前，最大的氨合成塔能力不超过日产 200t 氨，60 年代初不超过日产 400t 氨。随着由汽轮机驱动的大型、高压离心式压缩机研制成功，为合成氨装置大型化提供了条件，大型合成氨厂的数目也逐年增多。合成氨厂大型化通常指规模在日产 540t 以上的单系列装置。1963 和 1966 年美国凯洛格公司先后建成世界上第一座日产 540t 和 900t 氨的单系列装置，显示出大型装置具有投资省、成本低、占地少和劳动生产率高显著优点。从此，大型化成为合成氨工业的发展方向。近 20 多年来，新建装置大多为日产 1000t ~ 1500t 氨，1972 年建于日本千叶的日产 1540t 氨厂是目前世界上已投入生产的最大单系列装置。

### 3. 中国合成氨工业的发展

1949 年前，全国仅在南京、大连有两家合成氨厂，在上海有一个以水电解法制氢为原料的小型合成氨车间，年生产能力共为 46kt 氨。中华人民共和国成立以后，合成氨的产量增长很快。为了满足农业发展的迫切需要，除了恢复并扩建旧厂外，50 年代建成吉林、兰州、太原、四川四个氨厂。以后在试制成功高压往复复式氮氢气压缩机和高压氨合成塔的基础上，于 60 年代在云南、上海、衢州、广州等地先后建设了 20 多座中型氨厂。1983 年、1984 年产量分别为 16770kt 和 18373kt（不包括台湾省），仅次于前苏联占世界第二位。