

## File No. 44

## 合成氨的历史

氨 (Ammonia) 是无机氮化合物的 1 种, 其分子式为  $\text{NH}_3$ , 是最简单的无机氮化合物。氨不仅是化肥的原料, 在化学工业上也作为最基础的氮源广泛地使用在含氮化合物的合成上, 是最重要的化工原料之一。本篇简单介绍合成氨技术的发明和工业化, 特别是日本合成氨工业化的一些历史知识。

氨是自然界里常见的物质。动物的粪尿等排泄物分解时散发出来的臭味的主成分就是氨。蛋白质等生物来源的有机氮化合物被微生物分解时发生的恶臭主要是混合了硫化氢和氨的气味。氨的英文 (Ammonia) 就是来源于拉丁文的 *sol ammoniacum* (氨盐的意思)。所谓氨盐就是古代人对尿与食盐混合后生成的一种有尿味的化合物的称呼, 其主要成分就是氯化铵。最早发现氨的是英国的 Joseph Priestley, 他于 1774 年发现了氨和确定了氨的化学结构。虽然氨是氮和氢构成的最简单的无机化合物之一, 但长期以来, 氨只能从氨盐和含氨物质之中提取, 最早发明了以空气中的氮为原料人工合成氨的是德国的弗里茨·哈伯 (Fritz Haber)。

弗里茨·哈伯出生于德国一个富裕的犹太人家庭, 在柏林大学和夏洛滕堡工业大学攻读化学, 1891 年获得了博士学位。1894 年进入到卡尔斯鲁厄工业大学工作, 主要是进行化学领域的研究和教学。1903 年起开始了以氮气和氢气为原料合成氨的研究, 在助手 Le Rossignol 的协助下, 于 1909 年 7 月利用钨化合物为触媒, 在  $550^\circ\text{C}$ , 175 个大气压的条件下成功地合成了氨。据说该实验的结果是 1 个小时可以得到 80 克液体氨。

时任德国巴斯夫 (BASF) 公司总经理的 Heinrich von Brunck 听到了这个消息后, 马上让公司的技术员卡尔·波希 (Carl Bosch) 陪同前往访问哈伯的研究室。在详细听取了哈伯的说明后, 就做出将合成氨工业化的决定。

在合成氨的工业化中, 最为关键的是如何选择触媒。触媒的种类直接影响到合成效率和触媒活性保持时间。巴斯夫公司负责选择最佳触媒的是 Alwin Mittasch。他设置了 30 台可以日夜连续运转的小型合成反应器, 每台可装填 2 克触媒来供作实验。从 1909 年起用了 3 年时间, 在 100 大气压,  $550^\circ\text{C}$  的条件下对 2500 种触媒反复进行了 6500 次以上的实验, 发现以四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 为主, 添加了氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和氧化钾 ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 的「二重促进铁系触媒」的催化活性最高, 寿命最长。其后, Mittasch 又用了 10 年时间, 进行了 2 万次以上的实验, 最终的确认仍是四氧化三铁-氧化铝-氧化钾组成的「二重促进铁系触媒」的催化活性和寿命最佳, 没有其他触媒能够超出它。到今天, 哈伯-波希法的合成氨技术仍是继续使用着四氧化三铁-氧化铝-氧化钾组成的「二重促进铁系触媒」。

另一方面, 高温高压合成技术和设备的开发工作由波希担任。一开始, 钢铁制造的耐高温高压的合成装置在 200 个大气压,  $500\sim 600^\circ\text{C}$  的条件下仅能维持数日, 很快就发生破裂, 不能使用了。经过考察, 发现是因为在高压的环境下, 合成原料的氢气与钢铁中的碳结合成甲烷, 使钢铁脱碳生成松脆的氢化铁而导致钢铁容器产生龟裂。波希想出了采用含碳量极少的软铁作为合成装置的内衬, 外壳则使用普通的高强钢材来对抗高压的方法解决了这个问题。

除了合成装置以外，压缩机，管道，计测仪器，高压阀门，泵等高压附属设备和零件也经常发生故障。据说，1911年建成的试验工厂在开始时没有一次可以连续正常运转2天以上的记录。当时的传说是每生产1公斤合成氨就要消耗1公斤以上的钢材。面对这样的局势，波希没有退缩，以身作则鼓舞士气，经过1年多的努力，克服了各种困难，解决了技术课题，获得了合成氨工业化的成功。所以该合成氨的方法被称为哈伯-波希法。哈伯和波希因工业化合成氨的业绩分别获得了1918年和1931年的诺贝尔化学奖。

1911年，巴斯夫公司建设了世界上第1间使用哈伯-波希法进行合成氨的实验工厂，生产能力为100公斤/日。随着实验的成功，1912年将工厂扩大到日产1吨。取得了合成氨工业化成功的巴斯夫公司再接再厉，于1913年在德国的Oppau（现为路德维希港市）开始建设正规的合成氨工厂，1913年9月9日建成，正式开始了合成氨的生产。Oppau工厂拥有3台日产10吨的合成氨设备，年产合成氨8700吨。1918年在洛伊纳（leuna）又建成了1间新的合成氨工厂。当时德国的合成氨产量达到18万吨/年，独占了整个世界市场。

受到巴斯夫公司的合成氨工业化成功的刺激，欧美各国和日本也热心地开展了合成氨的研究。日本的住友财阀在1918年与美国的通用化学公司（GC）签订了选择性合同引进合成氨技术。但是在实地调查中发现美国发明的合成氨技术在工业化上还存在相当多的难以解决的问题，需要大量的投资。住友财阀也邀请了三井财阀和三菱财阀一同合作引进美国通用化学公司的技术，但经过研究协商后，最终还是只能放弃。1919年，第1次世界大战刚结束，住友，三井，三菱3家公司一起访问了德国的巴斯夫公司，寻求引进哈伯-波希法合成氨技术的可能性。但是，巴斯夫公司提出的条件是除了技术导入费用之外，还索要6800万日元（相当于当时氨的销售价格的20%）以上的使用费。日方无法接受，交涉决裂。

日本政府也对哈伯-波希法的合成氨工业化感兴趣，1918年在当时的东京工业试验所里设立了临时合成氨研究所，由小寺房治郎担任首任所长。但是，可能是由于国营单位的弊病，尽管投入了大量的资金，研究迟迟得不到进展，到了1925年总算是搞成功了日产2公斤的小规模实验。

另一方面，随着第1次世界大战的结束，作为战败国的德国将哈伯-波希法的专利权作为赔偿金额的一部分交给了战胜国。1920年东京府以9500日元的代价将哈伯-波希法的专利使用权授予了数家企业出资组成的东洋窒素组合，共同规划建设以合成氨为原料的硫酸铵工厂。但是，巴斯夫公司提出的方案是年产合成氨10万吨，投资总额3500万日元，远远超出了当时的硫酸铵12万吨/年（相当于3万吨原料氨）的消费量和可以筹集到的资金，无法接受。1926年，东洋窒素组合改组成公司，由8家企业出资成立了东洋窒素工业后，仍是缺乏资金和人才，没能实现建设合成氨工厂的构想。1932年，东洋窒素工业将专利使用权归还给政府后，解散了公司。

相对国营方面的缓慢进展，纯民间企业的动作很快。1908年成功地引入石灰氮的生产技术，生产了石灰氮的野口遵得知了哈伯-波希法的开发和巴斯夫公司使用该法成功地工业化生产合成氨的消息后，1921年在改签石灰氮的合同访问欧洲时，到意大利访问了Luigi Casale博士设立的合成氨实验工厂，决定引进以哈伯-波希法为基础改良后的Casale合成氨的技术。1921

年 12 月，野口遵以 100 万日元的代价签订了购买 Casale 方式合成氨技术专利使用权和一套合成氨生产设备的协议，在日本宫崎县延冈市开始建设日本窒素肥料公司（现旭化成公司的前身）的合成氨工厂。这是日本最早的合成氨工厂。3 年后又在熊本县水俣市完成了新的年产 15 万吨的合成氨工厂。图 1 是延冈工厂使用过的 Casale 方式合成氨设备，后方耸立的塔是当时使用过的合成塔。图 2 是 1950 年代初期的水俣工厂的全景。



图 1. 延冈工厂使用过的 Casale 方式合成氨设备

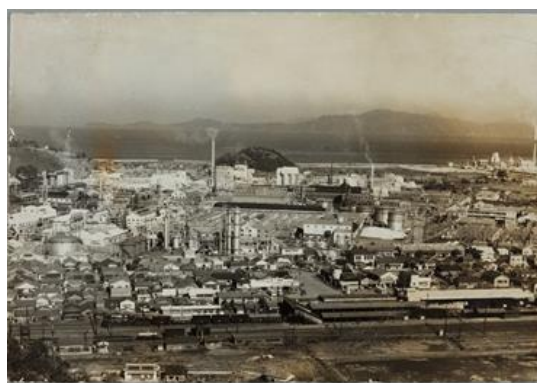


图 2. 水俣工厂（1950 年代初期）

看到日本窒素肥料公司的成功，其他公司也开始引进外国的合成氨技术。1923 年东洋东压（现在的三井化学）从法国引进了 Claude 法的合成氨技术，在山口县彦岛建设合成氨工厂，1924 年开始日产 5 吨合成氨。1932 年又在福冈县大牟田建设了合成氨工厂。大日本人造肥料（现在的日产化学）在 1926 年从意大利引进了以电解法为基础的 Fauser 法合成氨技术，在富山县速星建设工厂，1928 年完成，开始生产合成氨。住友化学也从美国引入 NEC 法合成氨技术，1928 年在爱媛县新居滨建成了年产 8500 吨合成氨的工厂。矢作工业（现在的东亚合成）从德国引入 Uhde 法合成氨技术，1933 年在名古屋时建成了年产 8600 吨合成氨的工厂。图 3 是 1930 年代東洋東压大牟田工厂当时的合成氨生产工程中的压缩车间的相片。

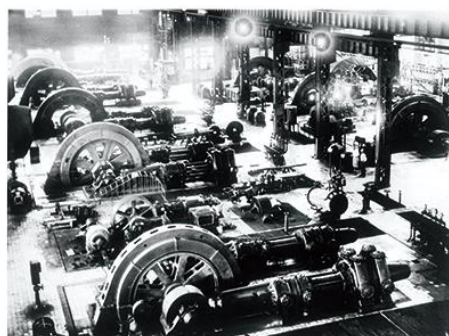


图 3. 大牟田工厂合成氨生产线的压缩车间 图 4. 川崎工厂的高压气循环装置和东工试的触媒

与大多数企业从欧美引进合成氨技术的潮流相反，昭和肥料（现在的昭和电工）1930 年在神奈川县川崎建设的合成氨工厂最先采用了东京工业试验所开发的合成氨技术（通称东工试



法), 1931 年 3 月建成, 4 月开始日产 120 吨合成氨。其实, 1928 年昭和肥料公司成立之后, 曾经策划引进外国的合成氨技术。但是受到挫折, 没能成功。最后时任昭和肥料公司专务理事的森轟昶排除众议, 力争采用国内开发的东工试法, 才决定在川崎建设合成氨工厂。图 4 是当时川崎工厂使用过的高压气循环装置和东京工业试验所研发出的触媒。

上述意大利的 Casale 法和 Fauser 法, 法国的 Claude 法, 德国的 Uhde 法, 美国的 NEC 法, 国内开发的东工试法等合成氨技术都是在哈伯-波希法的基础上, 对某些合成工序或合成条件加以改良改善, 优化合成过程的改良后的技术。这些合成氨方式的技术特征归纳成表 1。

表 1. 各种合成氨方式的技术特征

合成氨方式	特 征	开发国
Casale 法	在 600~800 个大气压下进行反应, 对取出合成氨后的气体进行循环来控制触媒层的温度, 用以达到延长触媒的寿命。	意大利
Claude 法	以煤炭为原料, 在 1000 个大气压以上的超高压环境下进行反应, 可以得到较高的合成氨收率。	法国
Fauser 法	长寿命触媒, 合成氨收率高。	意大利
Uhde 法	使用铁和铝的氰化合物错盐为触媒, 在 90~150 个大气压、400~450°C 进行反应。反应温度和压力较低, 可以节省设备投资和维修费用。合成氨收率较低。	德国
NEC 法	使用磁铁矿为触媒, 触媒成本低。	美国
东工试法	独自开发出与哈伯-波希法相似的「二重促进铁系触媒」。	日本

氨是以氮和氢为原料合成的, 如何廉价大量地生产高纯度的氮气和氢气是合成氨的最大的课题。使用深冷空分技术, 将空气冷却到 -196°C 以下, 使氮气液化后就可以得到高纯度的氮。但是氢气的化学活性很强, 自然界中完全不存在氢气的单体, 所以要得到高纯度的氢气就不容易了。日本最早采用的方法是使用电解水的方式来得到氢气。日本窒素肥料的延冈工厂和水俣工厂, 昭和肥料的川崎工厂就是采用电解水的方法来得到氢气的。随着电费的高腾和为了确保氢气的稳定供应, 后来才开始普及煤炭气化法。

煤炭气化法是燃烧煤炭或焦炭, 生成一氧化碳和氢。一氧化碳再与水蒸气反应生成二氧化碳和氢。煤炭分解生成氢的设备又称为水性炉。生成的氢气用于合成氨, 生成的二氧化碳用于合成尿素, 没有浪费, 当时来说是最好的制氢方法。

东洋东压的彦岛工厂和大牟田工厂, 大日本人造肥料的速星工厂, 住友的新居浜工厂等从最初就开始采用煤炭气化法, 使得合成氨的生产成本大幅降低。随后, 日本窒素肥料的延冈工厂和水俣工厂, 昭和肥料的川崎工厂都改用了煤炭气化法。1934 年到 1940 年建设的合成氨工厂都是采用煤炭气化法作为氢气来源。

第 2 次世界大战后, 日本产业得到了恢复。廉价的进口石油和天然气很快就取代了国产的煤炭。合成氨工业也不例外, 1950 年代起就逐渐地改用以石脑油和天然气裂解制造氢气的方

式。特别是 1950~1960 年代建设的新工厂，都是以天然气制氢来设计的。但是，1973 年第 4 次中东战争以后，原油和天然气价格高腾，缺乏石油和天然气资源的日本，99% 以上的石油和天然气都要依赖进口。合成氨工业在原料成本高腾和低廉的外国合成氨，尿素的竞争下，只能采取关闭工厂和转型生产其他产品等合理化措施，逐渐衰退下去。最盛时日本拥有 24 家公司的 31 间工厂，合成氨生产能力达到 456 万吨。2015 年底只剩下 4 家公司的 4 间工厂，合成氨的生产能力仅有 91 万吨。

1980 年代开始，如何促进合成氨的设备大型化，降低生产成本，强化竞争力成了合成氨工业上最重要的课题。各国企业主要是将重心放到了如何降低能源消耗之上。现在，有代表性的低能耗合成氨技术有美国 KBR 公司的 KAAP 法和 Purifier 法，德国 Braun 公司的 Braun 法，丹麦 Topsoe 公司的 Topsoe 法，德国和英国的 UHDE-ICI-AMV 法这 5 种。1990 年代以后新建的合成氨工厂都是采用这 5 种方法中的其中 1 种。另外，随着石油和天然气的价格高腾，使用石脑油为原料制氢的方式基本被淘汰了，而使用廉价的煤炭为原料的煤炭气化法再度受到了重视。现阶段，有代表性的煤炭气化法有美国 Texaco 公司和英国 Destec 公司开发的水煤浆气化法，英国 Shell 和德国 Prenfl 公司开发的粉煤气化法，德国 Lurgi 公司开发的固定床气化法等。

现在，世界上最大的单体合成氨设备的生产能力达到 2300 吨/日。据认为在数年之后，有可能出现生产能力达到 4000 吨/日的单体合成氨设备。

根据 FAO（国际粮农组织）2017 年发表的最新统计数据，2016 年的全球合成氨生产能力为 1 亿 8100 万吨（N 换算，以下同样），其中亚洲地区 1 亿 100 万吨，占全球生产能力的 56%，其次是欧洲地区 4100 万吨，北美地区 1760 万吨。预测 2020 年的合成氨生产能力达到 1 亿 8830 万吨，实际产量 1 亿 7000 万吨。另外，美国地质调查所（USGS）2018 年发表的最新数据表明，2016 年全球的合成氨实际产量达到 1 亿 4400 万吨，产量中用于供应尿素等氮肥为原料的约占 85%。最大的生产国是中国（约 4600 万吨），其次是俄罗斯的 1250 万吨，印度的 1080 万吨，美国的 1020 万吨。

哈伯-波希法被发明以来已经过了 1 个多世纪，合成原料用的氢气从电解水开始，亦经历了煤炭，石油，天然气的变化，但其最基本的使用铁系触媒在高温高压的条件下合成的手法一直健在。自从哈伯-波希法合成氨的工业化以来，取代它的在低温低压或常温常压条件下合成氨的研究一直没有停止。日本方面的最新发表就有 2010 年东京大学的研究小组以紫云英根瘤的固氮酶结构为参考，开发出了含有钼的触媒的常温常压合成氨技术，2012 年东京大学和九州大学的研究团队用廉价的铁错体为触媒的低温低压合成氨技术，2013 年理化学研究所研究人员用多金属氢化物为触媒的低温低压合成氨技术，2017 年东京工业大学研究团队用氧化钙和氧化铝化合物为触媒的低温低压合成氨技术等。但是，这些新技术都存在着触媒寿命短，合成效率不高等缺点。到目前为止尚未能开发出在经济性上能够超过哈伯-波希法的新的合成氨方法。