



合成氨工业史话

江苏省新海高级中学 222006 惠海涛

1918年德国化学家哈伯因发明合成氨的方法获得了诺贝尔化学奖,到今年已整整100周年。回望历史,从哈伯以来,化学家对合成氨的研究从未停过脚步,诺贝尔化学奖曾3次垂青与合成氨有关的研究。那么,合成氨工业的意义何在?百年以来,化学家在合成氨领域是如何步步前行的?这又会给我们带来怎样的思考呢?

一、合成氨工业的意义

氨是一种重要的无机化工产品,合成氨工业在国民经济中占有重要地位。除液氨可直接作为肥料外,农业上使用的氮肥,例如尿素、硝酸铵、磷酸铵、氯化铵以及各种含氮复合肥,都是以氨为原料制取的。目前世界每年合成氨产量已达到1亿吨以上,其中约有80%的氨用来生产化学肥料,20%作为其它化工产品的原料。虽然现在世界上每年的合成氨产量巨大,但如果没有一百多年前化学家对合成氨研究倾注的心血,如果没有哈伯、博施和埃特尔等化学家继往开来的研究,就没有

合成氨的今天,就没有足够多的肥料,没有足够多的粮食,人类的繁衍生息将会受到极大影响。

二、诺贝尔化学奖的3次垂青

1. 哈伯因发明合成氨的方法获1918年诺贝尔化学奖

19世纪后期,随着炼焦工业在欧洲各国的逐渐兴起,人们发现,用炼焦的副产品氨为原料可以制成硫酸铵,作为氮肥来使用。这样,廉价的炼焦副产品逐步成为氮肥的一个来源。但是,这还远远满足不了社会的需要。

1898年,英国物理学家克鲁克斯,最先意识到化肥对人类的重要性,他在布里斯特召开的大英科学协会上发表演说,在列举了大量事实之后警告人们说“由于人口增加,土地变得狭窄了,长此下去,粮食不足的时代就会到来,解决的办法是必须找到新的氮肥。”

新的氮肥从哪里寻找?科学家们自然而然地想到了空气。大家知道,在地球周围的空气中,氮

►无论是多媒体还是网络,一定要结合学科内容特点恰当地运用,才能相得益彰,否则喧宾夺主,削弱了师生、生生的课堂交流。

6. 教学评价——言语秀

目前的公开课,存在一个普遍现象:课堂上,几乎每一位教师都是和蔼可亲,对学生的回答都是“赞不绝口”,教师提出问题,某同学答对了,教师接二连三地称赞该同学答得“好”、“很好”;答错误的同学,为了鼓励学生,教师违心地对学生进行褒奖“你表达得好”“你能想到真不错”之类的评价;答出新意的同学,教师要求全体同学给予鼓掌。这样的称赞多了,也就无法起到激励学生的作用。评价不当则会压制学生学习热情,降低学生学习动机,弱化学生学习兴趣,最后使得学生有可能逐渐拒斥课堂参与。在教师一次又一次评价演戏的同时,人们会发现教师对学生的鼓励与表

扬似乎言不由衷,学生对类似的表扬与规律似乎已经麻木了。在某些情况下,可将评价形态由显在状态转化为隐性状态,反而倒能起到较好的效果。比如,对学生精彩的回答予以重复和强调,对某个表现出色的学生的一个微笑等等。

作秀的课堂一般都是上得环环相扣,如行云流水,一切都是在教师预先的设计中如期完成,教师为了把自己精心准备的内容——展示完,不惜缩短学生思考的时间,打断学生的回答,熄灭学生思维的火花,那或许是“完整”的课,但不是“完美”的课。一堂课只要整体上是从小教学对象的真正需要和长远发展出发,一切教学形式方式方法必须服务于教学内容,充分尊重学生,发挥教师的主导作用,调到学生的主体性,从而达成教学目标的实现,学生能力的提升,便可以算是“完美”。

(收稿日期:2017-10-15)

气占了相当大的一部分。但是,虽然空气中有大量的游离氮,但氮的化学性质却很不活泼,要直接利用它还是很困难的。科学家发现,在自然界中游离氮只能被一种在豆科植物上生长的细菌所直接利用,这种菌叫做根瘤菌。因此将空气中丰富的氮固定下来并转化为可被利用的形式,在20世纪初成为一项受到众多科学家注目的重大课题。

哈伯就是从事合成氨的工艺条件试验和理论研究的化学家之一。利用氮、氢为原料合成氨的工业化生产曾是一个较难的课题,从第一次实验室研制到工业化投产,约经历了150年的时间。1795年,希尔德布兰德试图在常压下进行合成氨,后来又有人在50个大气压下试验,结果由于反应过慢都失败了。19世纪下半叶,物理化学的巨大进展使人们认识到由氮、氢合成氨的反应是可逆的,增加压力将使反应推向生成氨的方向;提高温度会将反应移向相反的方向,然而温度过低又会使反应速率过小;催化剂对反应将产生重要影响。这实际上就为合成氨的试验提供了理论指导。当时物理化学的权威、德国的能斯特就明确指出:氮和氢在高压条件下是能够合成氨的,并提供了一些实验数据。法国化学家勒夏特列第一个试图进行高压合成氨的实验,但是由于氮氢混合气中混进了氧气,引起了爆炸,使他放弃了这一危险的实验。在物理化学研究领域有很好基础的哈伯决心攻克这一令人生畏的难题。哈伯首先进行一系列实验,探索合成氨的最佳物理化学条件。在实验中他所取得的某些数据与能斯特的有所不同,他并不盲从权威,而是依靠实验来检验,终于证实了能斯特的计算是错误的。在一位来自英国的学生洛森诺的协助下,哈伯成功地设计出一套适于高压实验的装置和合成氨的工艺流程,该流程是:在炽热的焦炭上方吹入水蒸汽,可以获得几乎等体积的一氧化碳和氢气的混合气体。其中的一氧化碳在催化剂的作用下,进一步与水蒸汽反应,得到二氧化碳和氢气。然后将混合气体在一定压力下溶于水,二氧化碳被吸收,就制得了较纯净的氢气。同样将水蒸汽与适量的空气混合通过红热的炭,空气中的氧和碳便生成一氧化碳和二氧化碳而被吸收除掉,从而得到了所需要的氮气。

氮气和氢气的混合气体在高温高压的条件下及催化剂的作用下合成氨。但什么样的高温和高压条件为最佳?什么样的催化剂为最好?这还必须花大力气进行探索。以锲而不舍的精神,经过不断的实验和计算,哈伯终于在1909年7月2日取得了鼓舞人心的成果。这就是在600℃的高温、200个大气压和钨为催化剂的条件下,能得到产率约为8%的氨,使合成氨取得重大突破。哈伯也因对合成氨方法的研究获得了1918年的诺贝尔化学奖,他被誉为“用空气制造面包”的圣人。

2. 博施因改进了合成氨的方法获1931年诺贝尔化学奖

哈伯申请了“高压”专利之后,德国巴登苯胺纯碱制造公司(BASF)布隆克经理和博施博士作为BASF公司的代表,前来验收哈伯的成果和小试装置。哈伯当场演示了他的合成氨装置,这种装置能以每小时0.08千克的速度生产氨。布隆克经理和博施亲眼看到了液氨从冷凝分离器的阀门流出,大家一致认为,用不了多长时间,它将成为日产几吨的设备,具有良好的工业化前景,BASF公司立即买下了哈伯合成氨的专利权。BASF公司内部很多工程师对哈伯合成氨小试装置没有信心,担心这套装置会在反应温度和压力下爆炸。事实上,他们的担心是有道理的。在示范表演后的第二天,哈伯那套合成氨小试装置发生了爆炸,全套设备顷刻之间变成一堆废铁。

爆炸没有阻挡BASF公司的决心。博施博士决定同时在反应釜材质和催化剂问题上开始全面系统的攻关,他安排米塔什博士负责研究一种效果好、价钱便宜的氨合成催化剂。自己亲自上阵解决反应釜材质问题。

米塔什博士是奥斯特瓦尔德的得意门生,在测试完所有的纯金属后,米塔什博士仍然没有找到满意的催化剂。此时,来自塞松公司的研究报告引起了米塔什博士的注意:少量的碱金属可以增强镍的催化能力,于是米塔什博士将催化剂研究重点转为含有少量杂质的铁。为了弄清楚哪些杂质可以增强或削弱铁催化剂的催化能力,米塔什博士在实验室中安装了30个可以方便装卸催化剂的实验用高压釜。到1910年1月初,米塔什博士对2500种样品进行6500次试验后,终于发

现,在天然磁铁矿中掺入少量碱金属和其他金属氧化物就能得到优良的催化剂。

博施遇到的困难更多。他采用 3 厘米壁厚碳钢制造高压反应釜,使用 3 天就破裂了。博施查看反应釜破片后大为吃惊,他发现在 100 至 200 个大气压下,氢气渗进钢材,与钢材中的碳发生甲烷化反应,生成的甲烷气体从钢材中逸出,破坏了钢材内部的珠光体结构,并生成质地很脆的氢化铁,因而发生破裂。为了找出防止氢气渗入钢材内部的办法,博施首先尝试在反应釜内壁衬上铜、青铜、纯银、低碳合金钢等各种金属进行试验,但都没有成功。博施的合成氨中试装置好像变成了战场,爆炸和失火此起彼伏。但是,试验工作一刻不停——反应釜炸坏了,立即换一个新的,研究工作照常进行。每天能生产 400 公斤氨,平均每生产一公斤的氨,就要报废一公斤的钢材。尽管如此,合成氨生产仍然有利润,因为氨的售价非常高。

1911 年 2 月的某个夜晚,连轴干的博施终于休假了。博施在俱乐部里一边喝酒一边思考着解决反应釜爆炸问题的办法。耐高压的碳钢不能和氢气接触,耐高温的低碳合金钢不耐高压,却不怕和氢气接触。借着酒精的作用,博施的解决方案逐步清晰了。将合成反应釜制成双层,内层用不怕氢气的低碳合金钢,外层用耐高压的碳钢,充分利用两种材料的优缺点。尽管内层的低碳合金钢不会因脱碳而变脆,但氢气渗透性能是无孔不入的,迟早氢气会穿过内层低碳合金钢腐蚀外层碳钢,干脆在碳钢外壳上采用特殊办法加工不影响强度的微孔,让氢气自由穿过微孔直接扩散到大气。

第二天清早,博施来到专利局,为他发明的双层反应釜申请了专利。全新设计的双层反应釜于 1911 年 3 月 5 日正式投入使用,一直连续工作到 4 月底也未出现任何毛病。问题终于解决了。1913 年,差不多经过 2 万次的反复实验,博施和米塔什终于成功地使哈伯的高压合成氨工艺达到了工业化应用的水平。1913 年 9 月 9 日,BASF 公司在德国奥堡建成的世界上第一座日产 30 吨合成氨的装置,开始运转,氨产量很快达到了设计能力。一百多年来无数科学家们合成氨的设计,

终于得以实现。为纪念哈伯和博施的贡献,人们将这种高压合成氨工艺称为哈伯-博施法。

3. 埃特尔因对哈伯-博施法合成氨反应催化机理的研究获 2007 年诺贝尔化学奖

自第一次世界大战以来,人类就开始应用哈伯-博施法合成氨,但是没有人能解释合成过程的作用机理。直到埃特尔成功揭示了氢原子、氮原子与金属催化剂表面的作用过程,解答了这个遗留了六十多年的古老谜题。

埃特尔 1936 年出生于德国的巴特坎施塔特,是一位德国化学家。埃特尔大学的专业是物理,大学期间不但系统地学习了专业知识,而且还有幸听了德布罗意、居里、海森伯等顶级物理学家的讲课。这些大师们的授课,让埃特尔的思想意识站到了科学的前沿,让他科研工作的起点站到了相当的高度。1965 年埃特尔拿到了博士学位,他研究的是锗的表面所发生的氧气和氢气的反应。

博士毕业后,埃特尔继续研究了氢气在钨、铂、镍、铁等金属表面的反应行为。但他的表面化学理论取得真正的突破,是从 1974 年他开始研究氢气和氮气在铁等作催化剂合成氨的反应中获得的。埃特尔用扫描探针显微镜等仪器,确定了首先是铁等催化剂使氮分子变成氮原子,氮原子再与氢反应生成氨。埃特尔的这个发现,使表面化学真正成了一门科学、一门有理论依据的科学,对化学和整个自然科学的发展起了很大的推动作用。2007 年埃特尔获得诺贝尔化学奖,获奖的一个重要理由是对哈伯-博施法合成氨反应催化机理的研究。

通过梳理百余年来化学家们对合成氨工业的研究,我们感受到科学研究的艰辛与不易,现有的成果可能是几代人孜孜以求、潜心钻研的结晶。化学作为一门以实验为基础的科学,探究实验的过程中危险与发现是并存的,轻易放弃冒险,也意味着放弃发现。从勒夏特列、能斯特的“半途而废”到哈伯的“知难而进”并取得成功,体现出了哈伯锲而不舍的科学精神;从哈伯到博施,再到埃特尔的研究,体现出人类对知识认识的进阶过程,也许与合成氨相关的第 4 个诺贝尔化学奖也会在不久的将来出现。

(收稿日期:2017-12-15)