



普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第三版

上册 合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵

■ 陈五平 主编

■ 张 璠 主审



化学工业出版社
教材出版中心



937

[illegible]

02862

普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第三版

上册 合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵

陈五平 主编

张 璠 主审

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化工工艺学/陈五平主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2002.4

普通高等教育“九五”国家级重点教材

ISBN 7-5025-3414-8

I. 无… II. 陈… III. 无机化工-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 010634 号

普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第 三 版

上册 合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵

陈五平 主编

张 鑒 主审

责任编辑: 骆文敏

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 26 1/4 字数 648 千字

2002 年 5 月第 3 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3414-8/G·919

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第三版 前 言

本书第一、二版四个分册分别于1980年、1989年由化学工业出版社出版以来,受到广大读者好评,第一版获1987年化学工业部高等学校优秀教材奖,第二版获1998年部级化工优秀教材一等奖。各分册连续多次印刷共29万多册。

无机化学工业是与国民经济建设密切相关的重要行业,随着新世纪的来临,为跟上科学的发展和教学改革的需要,要求修订编写第三版新教材。本教材经国家教育部批准为普通高等教育“九五”国家级重点教材。本次修订在教材内容上力求反映世界先进水平以及新工艺、新设备、新进展。同时,对我国在该领域的科技成果有所反映。

全书由原四个分册调整为三个分册:上册合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵;中册硫酸、磷肥、钾肥;下册纯碱、烧碱。

全书由大连理工大学陈五平主编,天津大学张鑒主审(并担任上册合成氨审稿)。各篇、章的执笔人和审稿人如下。

各篇执笔人:陈五平修订上册合成氨篇(绪论,原料气制取和最终净化,氨的合成,生产综述)以及上册硝酸铵;方文骥修订上册合成氨篇(固体燃料气化,原料气脱硫)以及上册硝酸;俞裕国修订上册合成氨篇(原料气脱碳);袁一修订上册尿素;孙彦平、刘世斌修订中册硫酸;张允湘修订中册磷肥;吕秉玲修订中册钾肥,下册纯碱;钟本和修订下册烧碱。

各分册审稿人:上海化工研究院研究员沈华民审尿素,原化工部第一设计院教授级高工于秋蓉审硝酸,大连化学工业公司教授级高工程义镜审直接合成浓硝酸和硝酸铵,南京化学工业公司设计院教授级高工汤桂华审硫酸,郑州工业大学教授许秀成审磷肥,中国科学院盐湖研究所研究员宋彭生审钾肥,原化工部第一设计院教授级高工王楚审纯碱,中国化工信息中心教授级高工吕彦杰审烧碱。

为了适应拓宽专业、加强基础,培养素质高,有创新能力的优秀化工人才,本书作为化学工程及工艺专业的选修课教材,因此存在学时少、教材内容多的矛盾,建议富有经验的任课教师,根据自己的教学实践,妥善利用本教材安排授课和学生自学。本书也可供科研、设计、生产管理人员参考。

在本书修订过程中得到原化工部人事教育司的大力支持,在书稿完成之后,各位审稿人精心审查,提出了许多中肯的修改意见和建议,有力地提高了书稿质量,编者深表感谢。此外,也得到许多友人各方面的帮助。特此一并致谢。

限于水平,本书仍会有不妥之处,欢迎读者指正。

编 者

2000年10月

目 录

第一篇 合 成 氨

第一章 绪论	1
1.1 氨的发现与制取	1
1.1.1 氰化法制氨	1
1.1.2 直接合成法	1
1.2 合成氨生产技术的发展	3
1.2.1 原料构成变化	3
1.2.2 生产规模大型化	4
1.2.3 低能耗新工艺	5
1.2.3.1 理论能耗	5
1.2.3.2 节约能源的进展	6
1.2.4 生产自动化	6
1.3 中国合成氨工业发展概况	7
1.3.1 恢复老厂和新建中型氨厂	7
1.3.2 小型氨厂的发展	7
1.3.3 大型氨厂的崛起	7
1.4 合成氨生产的典型流程	8
1.4.1 以焦炭(无烟煤)为原料的流程	9
1.4.2 以天然气为原料的流程	9
1.4.3 以重油为原料的流程	9
1.5 氨的性质和用途	9
1.5.1 物理性质	9
1.5.2 化学性质	10
1.5.3 氨的用途	10
参考文献	11
第二章 粗原料气制取	12
2.1 气态烃蒸汽转化法	12
2.1.1 气态烃蒸汽转化的化学反应	12
2.1.2 甲烷蒸汽转化反应原理	13
2.1.2.1 甲烷蒸汽转化反应热力学	14
2.1.2.2 甲烷蒸汽转化反应动力学	16
2.1.2.3 烃类蒸汽转化过程的析炭	21
2.1.2.4 二段转化反应	25
2.1.3 转化催化剂	26

2.1.3.1	活性组分和助催化剂	26
2.1.3.2	载体	27
2.1.3.3	物理结构、外形及尺寸	27
2.1.3.4	主要型号的性能和选用	30
2.1.3.5	催化剂的装填	32
2.1.3.6	催化剂还原	32
2.1.3.7	镍催化剂的中毒和寿命	33
2.1.4	工业生产方法	35
2.1.4.1	工艺条件	35
2.1.4.2	工艺流程	39
2.1.5	主要设备	40
2.1.5.1	一段转化炉	40
2.1.5.2	二段转化炉	43
	参考文献	44
2.2	固体燃料气化法	45
2.2.1	概述	45
2.2.2	煤气化过程的基本原理	46
2.2.2.1	煤的干燥	46
2.2.2.2	煤加热分解	46
2.2.2.3	气化反应的化学平衡	47
2.2.2.4	煤气化反应速度	49
2.2.3	煤气化的工业方法	51
2.2.3.1	气化炉的床层类型	52
2.2.3.2	气化炉主要类型及其特征	52
2.2.3.3	半水煤气的制取	57
2.2.3.4	间歇式制半水煤气的工作循环	59
2.2.3.5	制半水煤气的工艺条件	60
2.2.3.6	气化炉的原料煤消耗及热能回收	62
2.2.4	间歇式煤气化工艺流程	66
2.2.4.1	典型工艺流程	66
2.2.4.2	热能回收新流程	66
2.2.5	煤、氧、蒸汽连续气化法的典型工艺流程	68
2.2.5.1	加压鲁奇炉连续制气流程	68
2.2.5.2	德士古气化流程及其关键技术	69
2.2.6	谢尔粉煤气化技术	72
2.2.6.1	工艺特点	72
2.2.6.2	工艺流程	73
2.2.6.3	主要设备	73
	参考文献	74
2.3	重油部分氧化法	74

2.3.1 重油气化的基本原理	75
2.3.1.1 气化反应	75
2.3.1.2 气化反应的化学平衡	76
2.3.1.3 炭黑生成的热力学	76
2.3.1.4 重油气化反应速率	77
2.3.2 重油部分氧化的工艺条件	77
2.3.2.1 温度	77
2.3.2.2 压力	78
2.3.2.3 氧油比	79
2.3.2.4 蒸汽/油比	79
2.3.2.5 原料油中杂质的影响	80
2.3.3 工艺流程	80
2.3.3.1 德士古激冷流程	81
2.3.3.2 谢尔废热锅炉流程	81
2.3.3.3 炭黑回收流程	83
2.3.4 主要设备	84
2.3.4.1 气化炉	84
2.3.4.2 喷嘴	85
参考文献	87
2.4 一氧化碳变换	87
2.4.1 变换反应热力学	87
2.4.1.1 热效应	87
2.4.1.2 变换反应的化学平衡	88
2.4.2 变换催化剂	89
2.4.2.1 高变催化剂	89
2.4.2.2 低变催化剂	94
2.4.2.3 耐硫变换催化剂	96
2.4.3 反应速率及动力学方程式	98
2.4.3.1 动力学方程式类型	98
2.4.3.2 扩散过程的影响	100
2.4.4 工艺条件	100
2.4.4.1 压力	100
2.4.4.2 温度	101
2.4.4.3 汽气比	103
2.4.5 工艺流程	103
2.4.5.1 中(高)变-低变串联流程	103
2.4.5.2 多段变换流程	104
2.4.5.3 全低变流程	105
参考文献	106
第三章 粗原料气的净化	107

3.1 硫化物的脱除	107
3.1.1 概述	107
3.1.1.1 硫化物的形态	107
3.1.1.2 几种主要硫化物的性质	108
3.1.1.3 脱硫方法的分类	108
3.1.2 湿法脱硫	110
3.1.2.1 湿法脱硫选择原则	110
3.1.2.2 湿法氧化还原脱硫的基本原理	110
3.1.2.3 两种典型湿法脱硫工艺	112
3.1.2.4 中国近年开发的脱硫方法	121
3.1.2.5 有机溶剂法脱硫	123
3.1.3 脱硫及再生设备	125
3.1.3.1 脱硫塔	125
3.1.3.2 再生设备	126
3.1.4 干法脱硫	127
3.1.4.1 活性炭法	127
3.1.4.2 氧化铁法	128
3.1.4.3 氧化锌法	130
3.1.4.4 钴钼加氢脱硫法	133
3.1.4.5 硫氧化碳水解催化法	139
参考文献	141
3.2 二氧化碳的脱除	141
3.2.1 概述	141
3.2.2 物理吸收与化学吸收的比较	143
3.2.3 化学吸收法	144
3.2.3.1 热碳酸钾法	144
3.2.3.2 活化 MDEA (a-MDEA) 法	157
3.2.4 物理吸收法	162
3.2.4.1 低温甲醇洗涤法 (简称甲醇洗)	162
3.2.4.2 聚乙二醇二甲醚 (Selexol 或 NHD) 法	175
3.2.4.3 脱碳方法的选择	178
参考文献	180
3.3 原料气的最终净化	180
3.3.1 概述	180
3.3.2 铜氨液吸收法	181
3.3.2.1 铜氨液的组成	181
3.3.2.2 铜氨液吸收一氧化碳的基本原理	183
3.3.2.3 铜氨液吸收二氧化碳、氧和硫化氢	186
3.3.2.4 铜洗操作条件	187
3.3.2.5 铜氨液的再生	188

3.3.2.6 工艺流程	190
3.3.3 甲烷化法	191
3.3.3.1 基本原理	191
3.3.3.2 甲烷化催化剂	196
3.3.3.3 工艺条件和流程	197
3.3.4 深冷分离法	198
3.3.4.1 基本原理	198
3.3.4.2 液氮洗涤一氧化碳	199
3.3.4.3 深冷脱除过量氮	204
参考文献	204
第四章 氨合成	205
4.1 氨的合成	205
4.1.1 热力学基础	205
4.1.1.1 氨合成反应的化学平衡	205
4.1.1.2 氨合成反应的热效应	207
4.1.2 氨合成催化剂	208
4.1.2.1 化学组成和结构	208
4.1.2.2 催化剂的还原和使用	211
4.1.3 氨合成反应动力学	212
4.1.3.1 反应机理和动力学方程式	212
4.1.3.2 内扩散对氨合成速率的影响	215
4.1.4 工艺参数的选择	216
4.1.4.1 温度	216
4.1.4.2 压力	218
4.1.4.3 空间速度	219
4.1.4.4 合成塔进口气体组成	220
4.1.5 工艺流程	220
4.1.5.1 氨的分离方法	220
4.1.5.2 氨合成回路流程	221
4.1.5.3 弛放气回收	223
4.1.6 氨合成塔	226
4.1.6.1 结构特点及基本要求	226
4.1.6.2 冷管式氨合成塔	227
4.1.6.3 冷激式氨合成塔	229
4.1.7 反应热的回收利用	231
参考文献	232
第五章 合成氨生产综述	233
5.1 生产总流程	233
5.1.1 三种原料制氨物料流程	233
5.1.2 大型氨厂的消耗	233

5.2 合成氨的能耗与节能	237
5.2.1 吨氨理论能耗	237
5.2.2 大型氨厂的节能措施	237
5.2.2.1 转化系统	237
5.2.2.2 降低气体压缩的动力消耗	238
5.2.2.3 脱碳系统	238
5.2.2.4 合成系统	239
5.2.2.5 蒸汽动力系统	239
5.3 节能型合成氨工艺	239
5.3.1 凯洛格工艺进展	239
5.3.1.1 低能耗工艺	239
5.3.1.2 KRES 和 KAAP 技术	240
5.3.2 布朗深冷净化工艺	241
5.3.3 ICI AM-V 工艺	241
5.3.4 LCA 工艺	243
5.3.5 KPK 工艺	244
5.4 对中国合成氨工业的展望	245
5.4.1 生产规模	245
5.4.2 原料结构	246
参考文献	246

第二篇 尿 素

第一章 绪 论	247
1.1 尿素的性质	247
1.2 尿素生产技术发展	249
1.3 尿素生产原则流程	250
第二章 尿素生产方法原理	253
2.1 尿素的合成	253
2.1.1 化学平衡	253
2.1.2 相平衡	260
2.1.3 合成工艺条件的确定	262
2.1.4 尿素合成塔结构的研讨	267
2.2 合成液未反应物的分离和回收	268
2.2.1 概述	268
2.2.2 高压气提分离和高压圈循环	269
2.2.3 中低压分离回收循环	274
2.3 尿素溶液的蒸发	278
2.4 尿素的结晶和造粒	281
2.4.1 尿素的结晶	281
2.4.2 尿素的造粒	281

2.5 尿素生产过程中副反应的防止	284
2.6 尿素生产过程中的三废处理	285
2.6.1 废液的处理	285
2.6.2 废气的处理	287
2.6.3 尾气的防爆	287
2.7 尿素生产中的腐蚀与防腐	291
第三章 尿素生产技术	293
3.1 不循环法和部分循环法	293
3.2 水溶液全循环法	293
3.2.1 传统水溶液全循环法	293
3.2.2 改良 C 法	295
3.2.3 热循环 (HR) 法	297
3.3 气提法	298
3.3.1 二氧化碳气提法	298
3.3.2 氨气提法	301
3.3.3 ACES 法	303
3.3.4 等压双气提法 (IDR 法)	305
3.4 联尿法	306
3.5 其它尿素生产技术	310
3.6 尿素新品种和新技术的开发	311
第四章 尿素的用途及产品规格	312
4.1 尿素的用途	312
4.2 尿素的产品规格	312
参考文献	313

第三篇 硝 酸

第一章 稀硝酸的生产	315
1.1 氨催化氧化	315
1.1.1 氨氧化反应	315
1.1.2 氨氧化用铂系催化剂	316
1.1.2.1 化学组成	316
1.1.2.2 物理性状	316
1.1.2.3 铂网的活化、中毒及再生	317
1.1.2.4 铂网损失和回收	318
1.1.3 氨催化氧化的反应动力学	318
1.1.4 氨氧化的物料和热量衡算	319
1.1.4.1 物料平衡	319
1.1.4.2 反应温升的计算	321
1.1.4.3 工艺条件	321
1.1.5 氨催化氧化的流程	325

1.1.6	氨催化氧化的设备	326
1.2	一氧化氮的氧化	329
1.2.1	一氧化氮反应化学平衡	329
1.2.2	一氧化氮氧化反应速度	330
1.2.2.1	反应机理	330
1.2.2.2	一氧化氮氧化时间的计算	331
1.2.3	一氧化氮氧化所需氧化空间	333
1.2.4	一氧化氮氧化的最适宜气体含量	334
1.2.5	一氧化氮氧化的工艺过程	335
1.3	氮氧化物的吸收	336
1.3.1	吸收反应的化学平衡	336
1.3.1.1	平衡常数	336
1.3.1.2	二氧化氮吸收的平衡含量的计算	338
1.3.2	氮氧化物的吸收速度	340
1.3.3	氮氧化物吸收条件的选择	341
1.3.4	二氧化氮吸收的主要设备	344
1.3.4.1	常压吸收塔	344
1.3.4.2	加压吸收塔	344
1.4	硝酸尾气的处理	346
1.4.1	碱液吸收法	347
1.4.2	催化还原法	350
1.5	稀硝酸生产综述	352
1.5.1	生产方法及技术经济指标	352
1.5.2	典型生产流程	354
1.5.2.1	全压法流程	354
1.5.2.2	双加压法流程	354
1.5.2.3	巴马格 (Bamag) 兼产两种不同 HNO_3 含量的稀硝酸流程	357
1.5.3	硝酸生产中的腐蚀与耐蚀材料	358
1.5.3.1	腐蚀	358
1.5.3.2	耐蚀材料	359
1.5.4	稀硝酸生产技术发展动向	360
	参考文献	363
	第二章 浓硝酸的制造	365
2.1	加脱水剂法	365
2.1.1	浓硫酸脱水法	365
2.1.2	硝酸镁脱水法	366
2.1.2.1	硝酸镁的性质	366
2.1.2.2	基本原理	367
2.1.2.3	工艺流程及主要设备	368
2.2	直接合成浓硝酸	371

2.2.1 直接法制硝酸工艺原理	372
2.2.1.1 氧的催化氧化	372
2.2.1.2 含氮氧化物气体冷却和过量水的分离	372
2.2.1.3 NO 的氧化	372
2.2.1.4 液态四氧化二氮制造	373
2.2.1.5 四氧化二氮合成硝酸	375
2.2.2 工艺流程	377
2.2.2.1 霍科法流程及主要设备	377
2.2.2.2 蒙特爱迪生法工艺流程	380
2.2.2.3 住友法工艺流程	381
2.3 超共沸酸精馏法制取浓硝酸	383
2.3.1 基本原理	383
2.3.2 工艺流程	383
2.4 几种浓硝酸生产方法的比较	385
参考文献	385

第四篇 硝 酸 铵

第一章 绪 论	387
1.1 硝铵的性质	387
1.1.1 硝铵的晶型	387
1.1.2 硝铵溶解度	388
1.1.3 硝铵水溶液的沸点	388
1.1.4 硝铵的吸湿性与结块性	388
1.1.5 硝铵的热分解	390
1.2 硝铵用途与质量要求	390
第二章 硝铵的生产方法	392
2.1 中和法制取硝铵	392
2.1.1 基本原理	392
2.1.2 利用反应热的中和器结构	393
2.1.3 利用反应热的中和流程	395
2.1.4 稀硝铵溶液的蒸发、结晶和干燥	397
2.1.4.1 稀硝铵溶液的蒸发	397
2.1.4.2 硝铵的结晶和干燥	398
2.2 转化法制取硝铵	400
2.3 多孔硝铵的制取	401
2.3.1 生产方法	402
2.3.1.1 流化床法	402
2.3.1.2 综合法	402
2.3.1.3 塔式法	402
2.3.2 法国 K-T 法生产流程	402

2.3.2.1	流程说明	404
2.3.2.2	工艺条件	404
2.3.2.3	产品性能	404
2.3.2.4	主要消耗定额 (60% HNO ₃ 时) /吨产品	404
参考文献		404

第一篇 合成氨

第一章 绪 论

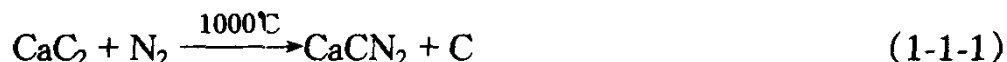
1.1 氨的发现与制取

氨是 1754 年由 J. 普里斯特利 (Priestley) 在加热氯化铵和石灰混合物时发现, 1784 年 C.L. 伯托利 (Berthollet) 确定氨由氮和氢组成。

19 世纪中叶, 炼焦工业兴起, 生产焦炭过程中制得了氨。煤中的氮约有 20% ~ 25% 转化为氨, 煤气中氨含量为 8~11g/m³, 因而可从副产焦炉气中回收氨^[1]。但这样回收的氨量不能满足需要, 促使人们研究将空气中的游离态氮变成氨的方法, 20 世纪初先后实现了氰化法和直接合成法制氨的工业方法。

1.1.1 氰化法制氨^[2]

早在 1898 年 A. 富兰克 (Frank) 和 N. 卡罗 (Caro) 发现碳化钙加热时与氮气反应生成氰氨化钙, 并获得专利。



CaCN₂ 在 200℃ 下碱性介质中水解成氨。



人们称氰氨化钙制得氨的方法为氰化法。1905 年在德国建成第一套工业装置, 一次大战期间德国、美国主要采用此法制氨, 用于制造炸药。每吨氨要消耗能量 190GJ, 能量利用率非常低, 与后来开发的直接合成法相比, 很不经济。

1.1.2 直接合成法^[2]

氮气与氢气合成氨的化学反应式为



第一位最早研究此反应的是 1901 年法国化学家吕·查得利 (Le Chatelier), 试验时在氮氢混合气中不幸混入了少量空气, 结果反应过程发生爆炸, 还没有查明爆炸原因, 他就草率地放弃这项研究。第二位研究者是德国物理化学家 W. 纳斯脱 (Nernst), 他通过计算, 认为氮氢合成氨反应不大可能。后来弄清楚是在计算时用了一个错误的热力学数据, 以致获得不正确的结果。

虽然化学家们在研究合成氨中遇到了挫折, 但德国化学家 F. 哈伯 (Haber) 并不气馁, 仍积极投入了研究, 开始在常温常压条件下进行反应, 但没有生成可以觉察到的氨, 后来在电火花下试验, 也只有少量的氨生成。1905 年哈伯在慕尼黑出版了《工业气体反应热力学》, 书中阐述对氮氢反应平衡的研究, 并计算了不同压力温度下氨的平衡含量 (见表 1-1-1)。

表 1-1-1 哈伯计算的氨平衡含量(体积分数)/%

温度/℃		300	500	700	900
压力/MPa	0.1	2.2	0.13	0.02	0.007
	10	52.1	10.4	2.14	0.68

哈伯认为, 高压条件最有可能实现氨合成反应, 便倾全力于反应速度的研究。哈伯得出结论: 即使氮氢转化率很低, 如果把生成的氨在高压下除去, 再将该高压气体进行循环, 这种方法还是可行的。1908 年哈伯在“循环法”的专利中作了简述, 在钨催化剂存在下, 氮气和氢气在压力 17.5~20MPa 和温度 500~600℃ 下可直接合成氨, 反应器出口氨含量达到 6%。并于 1909 年 7 月在卡尔斯鲁厄大学建立一个 80g/h 氨的试验装置。德国巴登苯胺纯碱公司 (BASF) 对哈伯的研究工作很感兴趣, 确信直接合成法有很高经济价值, 决定采用, 并聘请德国工业化学家 C. 博施 (Bosch) 参加工作, 促使哈伯发明的合成氨法实现工业化。当时博施意识到, 钨这种稀有金属, 当时世界上只有几公斤存货, 也就是 BASF 公司搞到的那些, 因而, 必须首先找到另一种有效的催化剂。哈伯推荐的第二种催化剂是铀, 也很昂贵, 微量氧和水分对铀又非常敏感。BASF 公司在德国化学家 A. 米塔施 (Mittasch) 的倡议下又开展了一系列的研究, 采用了 2500 种配方, 到 1911 年经过 6500 次的试验, 终于筛选出以铁为活性组分的氨合成催化剂。这种铁系催化剂比钨价廉、易得, 活性高, 而且耐用, 至今仍在工业生产中广泛应用。

接着遇到的难题是高压合成设备的研制。高温下, 和氢气接触的软钢反应器使用仅 80h 便损坏了。后来采用软铁衬里的软钢反应器解决了这个问题, 因为软铁不易受氢的脱碳作用 (氢脆)。工业化过程中碰到的其它一些问题, 例如大量生产廉价的氢氮气的制造方法, 都被博施解决了。此时, 德国国王威廉二世准备发动战争, 急需大量炸药, 而由氨制取硝酸是生产炸药的原料。

1912 年, BASF 公司在奥堡 (Oppau) 建成世界上第一座日产 30t 氨的全套装置, 1913 年 9 月 9 日开始运转, 氨产量很快达到设计能力。一次大战被用以生产炸药和氮肥硫酸铵。人们称这种合成氨法为哈伯-博施法, 它是化学工业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 年度和 1931 年度诺贝尔化学奖。

第一次大战结束, 德国战败而被迫公开合成氨技术。于是一些国家先后在哈伯-博施法的基础上开发了不同氨合成压力的其它方法 (见表 1-1-2)。

表 1-1-2 早期的合成氨法^[3]

名 称	合成压力/MPa	年 份	国 家
哈伯-博施 (Haber-Bosch) 法	20	1913	德 国
克劳特法 (Claude) 法	100	1917	法 国
卡塞莱 (Casale) 法	68~85	1918	意大利
福瑟 (Fauser) 法	30	1921	意大利
蒙特·塞尼斯 (Mont-Cenis) 法	10~15	1921	德 国
氮气工程公司 (NEC) 法	30	1921	美 国

哈伯-博施法生产的吨氨能耗为氰化法的一半, 在 30 年代以后即成为氨的主要方法。如表 1-1-3 所示为 1931~1932 肥料年度世界氨产量。