

大學叢書

石油化學品

華當斯著
朱樹恭譯



大學叢書

石油化學品

華當斯著
朱樹恭譯

中山學術文化基金會編譯
臺灣商務印書館發行

譯 序

石油化學品的發展，是近代工業的奇蹟。在理論上任何有機化學品都可以從石油製得，實際上也差不多有百分之九十的有機化學品是確已從石油原料製造，一般估計在本世紀來，將祇有 1—2% 的有機化學品，是利用其他原料製成。還有一部份在習慣上屬於無機化學範圍的，如硫、氮及其化合物，也可以從石油原料，或配合石油化學品製造方法製得。

石油化學品的歷史是比較短，但發展極快。最初起源在美國，開始有重要性，可以追溯到1920年代的中期，然後推廣到歐洲，日本，以及其他所有開發和開發中的國家。

石油化學品在本質上雖是有機化學品，但以品質的不斷改良，不但可以替代天然產品，甚至還可補正天然產品的缺點，更能適應需要，進而推廣用途。同時因為生產技術的改進，低廉成本，致在現代的衣食住行中，都有石油化學品的存在與應用，而且其地位日趨重要。

石油化學品的所以能在短期間，一躍而成為最重要的現代化工業，其原因在乎有計畫的研究發展，和不斷的研究改良，針對市場需要，改進產品品質，減低成本，並不斷創新，是高度的科學和技術的結晶。同時因為石油本身的特徵，原料生產地的依賴不大，而且石油化學品對國家社會民生關係太重，世界各國都在努力推動，所以競爭非常劇烈，成功失敗不僅在乎生產方法，產品品質優良，以及工業間互相配合良好，而且需要能把握將來，隨時可以應付新方法新產品的競爭。一個石油化學品從業人員，墨守陳法固不可以，還需要有足夠的智識，能充份瞭解石油化學研究動向，發展趨勢，如何的能使本身事業配合發展，趕上時代，更進一步的能居領先地位。

A. Lawrence Waddams 所著石油化學品概論一書，對石油化學品的製造與發展，雖僅屬汎論介紹，但對於石油化學品的發展途徑，工業型態（見第三部份），來龍去脈，確作了詳盡敘述，特別對於各類產品的優劣，將來發展，和工業間的關係，更有明確指示和預測。對於石油化學品從業人員，學校教員和學生，以及對石油化學品工業有興趣的各界人士，實為最有價值的參考資料，提供了石油化學品有關一切的基本認識。

石油化學品的範圍如此廣汎，對於各種產品的製造與應用，深入研究，每一種都可單獨書寫成冊，實非本書範圍所能包括，但根據本書指引的線索，追蹤查考，自應可以達到目的。

最後，譯者材疏學簡，譯文如有不週錯誤之處，敬請不吝指正為感。

朱樹恭

民國六十四年八月於新竹

第三版序

(Preface to the Third Edition)

在前幾版的序言中，要經指出過這本書的目的，是要對學生和學術界人士，對於這化學工業的一個重要部份，提供一個趕上時代(up-to-date)的圖案。同時這本書對於從事化學程序工業(Chemical Process Industries)人員，對世界石油化學品製產活動的範圍(scope)和功能作業(functioning)也提供一個介紹性的書籍。

因為寫作的方法，是在描述工業境象，所以使用的名詞是屬於工業的——但在需要時，也會加以解釋。

石油化學品的歷史，是比較短暫的，但經常的需要快速調整，在本書本版和前版之間，祇有四年間隔，但前版內容差不多有四分之三，需要完全重寫。

在1960年代，石油化學品的着重處，在乎長成和革新(innovation)，這些情形還是仍舊，在他們變化之間，有時不知不覺的(muted scale)在進行着。現在情形的顯著之處，包括有經濟氣氛的(economic climate)的變動，石油工業對於化學品製產間關係影響的重新調整，有二章全新的篇幅來討論這些題目。

當然這是不可能，要在書中指出過去三四年間，已經到達商業化重要性，許多完全新的方法。在本版中新的題目，包括有：從乙烯和丙酮製造異丁二烯(isoprene)；從乙烯發展製產一系列的氯化碳氧化合物溶劑(chlorinated hydrocarbon solvents)；分離二甲苯異構物(xylene isomers)的新方法；在塑膠範圍內(plastics field)的若干新發展，包括聚丁烯-1(polybutene-1)，nylon 12(尼隆12)，以及聚丁烯對二甲苯酸酯(polybutylene terephthalate)；包括烯烴和芳香屬類的互相稱反應(dispropor-

tiation reaction); 在合成紙漿 (synthetic pulp) 和乙烯烷化物 (ethylene alkylate) 中的乙烯潛在新出路; 從丁烯類原料製產順丁烯二酐 (maleic anhydride) 的發展; 以及許多聚烯方法 (polyolefin processes) 的改良辦法等等。有一大群的方法已經被改良和發展着, 都有詳細的敘述。

如同前幾版一樣, 所有的數字有機會都改正為最新的, 及在若干情形下, 把他們的趨勢調整為更合理化。對於許多主要原料品, 如同低級烯烴 (olefins), 芳香屬類 (aromatics) 和合成氣 (synthesis gas), 的生產及可用性 (availability), 他們的簡略歷史, 有更進一步的詳盡敘述。這一版的內容, 比起前一版, 約多百分之三十。

假使沒有 BP 化學國際公司 (BP Chemicals International Ltd) 的同意和鼓勵, 對於著者而言, 是很難着手計劃本書的新版本。謝謝公司方面給予著者各種的協助和支持, 同樣的, 也謝謝 BP 化學公司各位先生, 在許多場合所給予的協助。

本書中有許多圖表, 以及所牽涉到的典型方法, 是根據1971年十一月號的 Hydrocarbon Processing 中的流程圖而列, 謝謝 Houston 的 gulf 出版公司 (Gulf Publishing Co.) 的惠予同意使用, 各種資料來源的詳細情形見目錄第(4)頁。

最後 Mollie Baker 小姐 (Miss Mollie Baker) 對本書的供獻, 實無法估量, 她負責全部書稿的打字 (包括若干同心推測工作, 她可以打出著者不盡所寫出的, 而實是心中所想說的), 同時合力校對全部的打字稿以及全書的排字稿。

A.L.W. 一九七二年四月

目 錄

譯序

第三版序

第一部份 石油化學品的背景

第一章 引言	1
第二章 石油化學品製造的特徵	5
第三章 原料	16

第二部份 石油化學品產品和他們的性質

A. 依原料來區分石油化學品

第四章 乙炔衍生物	39
第五章 甲烷衍生物	53
第六章 高石蠟烴的衍生物	63
第七章 乙烯衍生物	78
第八章 C ₃ 丙烯衍生物	136
第九章 C ₄ 碳氫化合物的衍生物	180
第十章 高級烯烴的衍生物	210

B. 從各種雜石油原料製成的產品

第十一章 合成氣的衍生物	215
第十二章 石油芳香族類	245
第十三章 環化合物	280
第十四章 碳黑	298
第十五章 硫及硫酸	302

第三部份 工業型態

第十六章 和石油工業的關係	307
第十七章 石油化學品的工業影響	312
第十八章 石油化學品製造的經濟因素變遷	346

第十九章 石油化學品生產量的統計	351
參考文獻	359
用圖表示的主要反應	364
索引 英文索引	365
中文索引	380

圖 片 說 明

石油化學品的製造.....	56
精製化學品的製造.....	56
在捷克的乙烯工廠——低溫氣體分離.....	57
英國Hull地方，從石腦油製造乙酸的工廠.....	76
美國Texas州，Bishop 地方石蠟烴氧化工廠.....	77
從丁二烯製造氯五二烯單體的工廠.....	176
日本三井公司的酚 / 丙酮工廠.....	177
在Texas州一個石油化學品製造中心，用丁烷脫氯製造丁二烯的 氧化脫氯設施	197
世界上最大製氨工廠的一角.....	198
在Texas州Skellytown 地方的槽製碳黑工廠.....	269
在加拿大 Sarnia 地方油爐製造碳黑工廠.....	269
在英國Stanlow 地方，從高烯烴類製造清潔劑用醇的工廠.....	270
ICI 從苯製造環六烷的工廠.....	290
ICI 在 Wilton 地方聚烯工廠的一個控制室.....	291
土耳其Petkim 乙烯工廠的一個模型.....	291

圖表說明

用碳氫化合物製造乙烯和丙烯.....	24
用 Iso Siv 方法分離正石蠟烴類.....	72
環氧乙烷.....	93
用丙烯直接水化法製造異丙醇.....	141
從甲醇和一種 C ₄ 氣流製造異戊二烯.....	196
用壓力蒸汽方法重組碳氫化合物製造氨.....	217
低壓方法製造甲醇.....	235
從鄰二甲苯製造苯二甲酰.....	267
六內醯胺（低硫酸銨方法）.....	287

流程圖來源 (Sources of Flow Diagrams)

本書中的流程圖，經得到 Gulf Publishing Company 的同意，都取自 Hydrocarbon Processing, 1971 年 11 月號——Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1971。來源的詳細資料，如下：

- 第 24 頁 “乙烯” — C. F. Braun and Co.
- 第 72 頁 “正石蠟烴 (Iso Siv 方法—煤油範圍) —— Materials Systems Div, Union Carbide Corp.
- 第 93 頁 “環氧乙烷” — Scientific Design Co. Inc.
- 第 141 頁 “異丙醇” — Tokuyama Soda Co. Ltd.
- 第 196 頁 “異戊二烯 (USSR 方法)” — The Power Gos Corp, Ltd.
- 第 217 頁 “氨” — The M. W. Kellogg Co.
- 第 235 頁 “甲醇 (ICI 低壓法)” — I. C. I.
- 第 267 頁 “苯二甲酰” — B. A. S. F.
- 第 287 頁 “六內醯胺 (低硫酸法—DSM)” — Stamicarbon NV.

第一章 引言

(Introduction)

化學工業是個古老的作業，他們是建立在一個廣汎的原料基礎上。這些原料，最有歷史重要性的，有煤、糖蜜、脂肪、和油類（包括植物和動物來源）、鹽、鐵金屬礦、水和空氣。

石油的發現成為化學品的主要原料之一（假使把碳煙（carbon black）那特殊例子除外），他們的時期，祇能追溯到1920年代的中葉。從石油發展出化學品的早期，差不多完全在美國進行，他們的理由，將在下一章中討論；這種發展在美國繼續進行，差不多沒有停止，一直到現在。事實上也如此，美國的石油化學品生產，一直比整個西歐洲要大得多，而西歐是第二個最大的石油化學品製產中心。這種情形要維持到1980年，到那時候二者的生產能力，差不多成為相等。

石油化學品工業是化學工業的一部份，所以他們的主要發展，可以預料到，是在化學工業高度發展的地區進行。在美國以外地區，他們的發展，所以受到限制的，早期的原因，是在乎缺少原料的供應。在1939年以前，石油工業的政策，是把他們的煉油廠，位置在差不多和原油來源相同之處，1945年以後（因為有許多原因，那些原因不可能在本書的範圍內敘述），他們的政策有改變，他們把煉油廠的位置，靠近主要的市場。這樣的結果，在西歐洲煉油廠的規模，就有大大的擴充，同時使他們注意到，從這些煉油資源生產化學品的可能。從1950年起，在歐洲發展石油化學品製造成為特出的現象，甚至帶動了整個工業，使有巨大擴展。在本書最後一章中，將提供這些發展的統計數字。

此外，使用石油作為化學品生產的原料，現在已經發展到新的區域中。日本在1960年代石油化學品工業的發展情形，超過了歐洲在

1950年代的情形，是當代十分奇特驚人的事情。澳洲和墨西哥是在那些國家中的兩個國家，使用石油作原料，來生產化學品，已經有許多年歷史的。亞洲、南非和中東的國家，現在也有相當數的石油化學品工廠在操作，還有若干的在設計中。加拿大很早就有了石油化學品工業，同時他們也發現了美國巨大的工業發展潛力，一方面刺激了他們，另一方面也限制了他們的發展。利用北非洲的大量石油和氣的資源，來製造化學品，已經在推動中，但他們的程度尚停留在早期中。在南非還有一個競爭對象，就是在Sasolburg的大煤化學工業製產中心，正在發展製造有機化學品。

總之，用石油為原料的化學品製造工業，是全世界重視的工業之一。

因為石油差不多是一碳氫化合物的混合物，所以用以製造成的化學品，差不多都是有機化合物，他們偶然的，滲雜進無機化學的園地，也祇限於有特殊原因的。碳黑(carbon black)和氰化氫普通在任意選擇的標準下，是分類為無機化合物。在原油和天然氣中，存在着不受歡迎的硫，可以作為元素硫或硫酸的形式回收。在氨的生產中，他們的氫是從石油製得的。在此處還有一特別的影響，應用變移反應(shift reaction)，如同本書第(224)頁所簡述的，把石油中的碳成份可以，或實際上，用氫替代。這些例子勾劃出，從石油原料中，普通可以獲得有限無機化學品的範圍。

在理論上，任何有機化學品，都可以從石油製造出來，事實上，雖然他們的範圍是很大的，並不盡然。在有機化學領域中，已經有其他的原料，根深蒂固地在應用中，有若干情形下，這種生產還在發展中，發酵化學品在大部份地區中，是在萎縮中。這種情形，普通是屬經濟的，有許多情形，同樣一種化合物，可能有好幾種原料製成，很顯然的，一般情形，趨向於利用最經濟的原料。這種趨勢是慢慢進行的，第一因為相對的經濟情形，在某一地區和另一地區不同，第二在老工廠中生產，有他優點，就是他們的固定支出(fixed charge)

比較低（因為兩個原因，就是通貨膨脹的正常影響，以及在一定年限後，工廠折舊的影響）。此外，在整個化學品生產而論，有一般增加的情形，所以儘管某種原料，比起他們競爭者來，已失去了他們的地位，但因為生產的絕對數量關係，還能夠站得住，或他們的處境甚至有些改進的情形。

所以石油在有機化學品的生產方面，已明顯的處在日有增進為重要地位，世界上差不多已經有90%的有機化學化合物，是從石油碳氫化合物製得的，同時一般預測，在本世紀末，其他的有機原料，對於有機化學品製產而言，不會超過1—2%。

因為發展從石油製造各種石油化學品的衍生物，而滋生若干原動力，注意到產品的外表形式。在早期儘量的使他們能特別適宜於那樣的製造操作法（可用聚乙烯作為例子），可是後來一步一步的，自行發展成為大規模的商品。

醱酵在這時期，普通祇用來製造特殊類的化學品，那些化學品還沒有發現簡單的合成方法來製造。

歐洲的煤化學工業，在一個時期，是個巨大和顯赫的製造工業，特別對芳香族類和乙炔。一直到1960年代，大部份歐洲的苯，是從煤得來的，可是到1960年代後期，煤的焦化（coal carbonization）作業，那是從煤得苯的主要來源，證明不夠有彈性，不能適應苯的數量需要，特別在利用煤製造城市用煤氣銳減之後。苯現在是直接從煉油廠用觸媒重組法得來，以及用石腦油（普通也叫做輕油——譯者）裂解成乙烯時所得的汽油餾份萃取得來。另外，苯還可以間接的，從煉油廠製產的甲苯，用加氫脫烷方法製得。

用乙炔作為原料，在近年來，遭遇到許多利害的競爭者，同時不論在任何情形之下，大部份新的乙炔製造工廠，是採用高溫熱裂各種碳氫化合物，不論其為煉油廠產品或是天然氣。

對於化學工業，因為有廣範的石油原料可以供應，開展了許多新園地，其中若干屬於經濟的，若干化學的，若干是技術性的。這種機

會的成功發展，是對石油工業和化學工業二者都是種挑戰。這本書就是記錄這挑戰，是如何的去迎接應付的。

第二章 石油化學品製造的特徵

(Characteristics of Petroleum Chemical Manufacture)

石油化學品製造工業代表了部份的化學工業，是以石油作為基本的原料來生產化學產品。在這方面操作的，有將興趣伸展到化學品方面的石油公司，買進石油原料的化學公司，化學公司和石油公司合作投資的公司，以及許多其他公司（一個非常混雜的組織，包括有塑膠製造商、紡織公司、船公司，以及少量的政府事業機構）。故石油化學品製造工業可說是石油工業和化學工業的彙集地，他們從每種工業引進若干特徵，產生了一種事業是具有和他們父系工業稍有不同的特徵。

這些無需詳細闡述，但無可置疑的，石油化學品的製造，是應完全屬於化學工業範圍之中。

石油工業具有他們偏愛的傳統。總而言之，他們是一種大工業。一個中等規模的煉油廠，一般每年都能消耗 500 至 1,000 萬噸的原油，所以每個工廠的生產量，比起大部份其他工業標準來說，是夠巨大的，但是就他們銷售地區的各種石油產品的總銷售量而論，則僅佔着甚為有限的比例。

差不多所有的石油產品，可在液態狀況下處理。所以煉油廠為了處理他們的原料和成品，就呈現着一片嘆為觀止的管線和儲罐。石油技術也深深的受着這事實的影響：這些進步的技術，例如使用流體媒床（fluid catalyst bed）（在這流床中控制觸媒的移動，是靠反應物的流動來達成的）已在若干年前成功地做到。總之，整個的背景，是適宜發展大規模、連續性、且高度自動化的操作。高溫度及使用觸媒促進反應，是常常遇到的，但非常高的壓力以及有腐蝕危險的嚴重情形（有如在若干化學品製造中遇到的）則是少見的。

石油產品是種很難以辨認的化合物，他們通常是作成滲合產品，

必需符合一系列的物理性規範，偶而可用化學的說法，作為雜質。這種情況，使煉油廠操作富有彈性。許多這樣的滲合成品，銷售至市場上，具有大家都能接受的標準，他們是衆知所知，且已有長久的信譽。

在石油工業中，所謂性能規範 (performance specification) 的情形，大家並不生疏的，但在煉油廠區域內，油料產品的性能規範對於各種特殊技術操作的評估，是更為普通適用。(例如汽油的八(辛)烷值)。

化學工業的範圍較為廣汎，他們可以從大規模工廠(但對石油工業標準而言，還是小得可憐)，到小而不整齊的分批操作工場不等，在那裡似乎還可以聞得到煉丹術士的氣氛。化學工程師必須面對着各類的原料，包括有煤、鹽類物和金屬礦，他們的成品通常是純化合物，他們的規格是為明確的化學純度標準所控制着的。

石油化學品製造，對於典型的化學成品，普通需要應用典型的石油作業技術。在這樣的企業中，石油工業和化學工業二者，彼此都有若干方面，值得學習。

石油化學品製造單位，通常是連續、複雜、用觸媒來促進操作以及高度自動化的。所以他們需要大規模的操作，使能在經濟上有利可圖。將石油原料應用在化學工業中，除非是有經濟利益，否則在任何情況下沒有理由去發展。因為他們的特性，石油化學品生產單位都很注意的考慮到“最小經濟單位”(minimum economic size)，且必須經一段時期的冷靜考慮後，才能建立這種單位的正確觀念。

關於工廠規模的問題，在任何操作上都有其經濟重要性，而其中以折衷代表的工廠資本費用、工廠維護及其他等等，在最後產品成本上佔有很大的成份。這種情形，在石油提煉或石油化學品製造那裡都常碰着，但對於傳統化學工業的若干部份，則較少遇見，在此處他們的原料費用可能是特別重要的。決定最適合之工廠規模的經濟重要性，是從一事實獲得，即一個工廠的建立費用，簡單的說，並非和產量

成比例（事實上，常常假定工廠投資費用，是和生產量的 0.6 次冪成比例變動）。而其淨效果，簡單的表明，即建立一個雙倍產量的工廠，並不需要雙倍的費用。所以當工廠能在其最大產量下操作時，顯然的在經濟觀點上，是值得去設計成最大可能的規模。在生產規模的下一端，折舊率的影響是躍增的。所以在一特定的情況下可由互相競爭的公司操作他們的設備反映出來，確定任何計劃都能使生產設備不小於最小“經濟規模”（minimum economic size）那是很重要的。

在過去幾年中，對於構成一個工廠最小經濟規模的觀念，已有令人吃驚的修正。針對大噸位的基本化學品，例如乙烯和氨，每個生產工廠的規模已發展到驚人的程度。至1956年歐洲典型的乙烯工廠每年產量 30,000 噸，1962年增加到每年 70,000 噸，而現在每年100,000 噸以下的單位幾乎已成為不能想像的。正常的產量是每年大約 250,000 — 400,000 噸。而最高限度已超過每年 500,000 噸。已經有許多年，工業界都愉快的假定，新產品，新方法以及增加產量所得的經濟利益，在此通貨膨脹的世界中，還能使價格不斷降低。

實際上，對於大部份製造作業的規模，是有其經濟限度的。這些可能與工程上的機械方面因素有關，超過某種大小，若干種的設備就不可能造成，（同時單一項設備的重複，就破壞了從規模大小獲取利益的基本觀念）。另外有些項目若作為單件設備，事實上就無法運輸，因此需要部份在工廠區配裝，這樣就有了配合費用的不利。總之，當工廠的大小增加了，增加產量所得之經濟利益就變成不一定，偶爾當工廠有遲緩興工或錯誤作業，所導致的危險，至少是和工廠大小成算數性的增多。此外，暫時可推論的，在過去三年中，這種工廠的建廠費用已大大的增加。

由這些簡要說明，可以看出，通貨膨脹最後似乎對石油化學品緊隨不捨，任何從工廠規模所得的利益，將是相當微薄。

雖然我們發現，在某一時期，工廠規模的實際最大限制是為當代工程技術的能力所限制，另一更普遍的需要是所建立的工廠是最小經