

石化制程技术 开发与商业化

Petrochemical Process Technology Development
and its Commercialization

万其正 著



石油工业出版社

石化制程技术开发与商业化

Petrochemical Process Technology Development
and its Commercialization

万其正 著

石油工业出版社

内 容 提 要

石化制程技术（即石化工艺）的开发及商业化是十分复杂的系统工程。作者以其在国际著名的化工科技公司 Halcon 公司 20 余年的工作经验和亲身体会为基础，介绍石化制程技术的研究开发管理方法，并从技术与经济、技术与法律相结合的角度，对石化制程技术的开发及商业化过程的成败得失作了深入浅出的论述。书中还介绍了有代表性的石化产品的生产技术以及一些与化工科技有关的课题。本书可供石化行业的管理、科研、生产人员参考，也可作为高校相关专业师生的参考书。

图书在版编目（CIP）数据

石化制程技术开发与商业化/万其正著.

北京：石油工业出版社，2002.5

ISBN 7-5021-3774-2

I. 石…

II. 万…

III. ①石油化工-生产工艺-技术开发

②石油化工-生产工艺-技术管理

IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2002）第 031107 号

石油工业出版社出版

（100011 北京安定门外安华里二区一号楼）

北京顺达隆科贸有限责任公司排版

石油工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 7.75 印张 217 千字 印 1—2000

2002 年 5 月北京第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3774-2/TE·2753

定价：15.00 元

研究技术演进的历史经验

深化创新和竞争意识

(代序)

人类已经跨入了 21 世纪。新世纪的来临，为我们展示出了一个更加美好的未来。

刚刚过去的 20 世纪，是全球石化工业从建立、发展、成熟，并进而走向鼎盛的历史性世纪。中国的石化工业，也在短短的二三十年内，从一颗嫩弱的幼芽，茁壮成长为一个在国民经济中具有举足轻重地位的支柱产业。今天，我国石化工业的龙头乙烯生产能力，已经跃居世界第五位。

21 世纪，我们将面对世界性的“人口、资源、环境”三大挑战。作为与国计民生紧密相关的石化工业，必须抓住各种机遇，更加经济合理地来开发和使用有限的能源资源；更加快速及时地利用高新技术的发展，大力加强自身的技术创新，进一步提升研究开发和经营管理水平，克服由于全球性的竞争愈演愈烈，而导致盈利空间减少的困难；更加坚决有效地消除对环境的危害，处理好不断增长的需求与日益增强的环保呼声的矛盾。这些都直接关系到新世纪石化工业的繁荣和兴衰。

美籍华裔学者万其正博士，数十年来服务于美国和我国台湾省的石化界，长期从事石化技术的研究开发。世纪之交，他根据自己在工作实践中所积累的丰富知识和经验体会，围绕上述一系列人们普遍关注的问题，从技术与经济、技术与法律、技术与环保相结合的角度，对 20 世纪所逐步发展的一些有代表性的石化制程技术，以及其在实现商业化过程中的成败得失作了深入浅出、别具一格的论述。可以说，这是他奉献给广大读者，特别是国内读者的一件新世纪礼物。

我作为这本书在国内的首位读者，学习和浏览了他在书中所介绍

给我们的一些石化技术演进及其实现商业化的宝贵历史经验，深感茅塞顿开，拓宽了思维和视野。书中所描述的许多生动事例，我觉得不论是对刚在接受石化专业知识教育的学生，或是在研究、设计、生产单位为石化事业献身的专业人员和管理人员，都会从中受到不同程度的启迪和教益。我在这里略举数例，说明，了解这些历史，将会是何等有益！

——电灯的发明，使原来主要用作煤气灯燃料的乙炔，顿时陷入绝境；而随后由于找到了用作生产氯乙烯的新出路，使乙炔工业的火焰又重新燃起。直到后来发现用二氯乙烷消化氯乙烯制程中副产的氯化氢，最终才逐步以价廉丰沛的乙烯取代高能耗的乙炔，形成当今在PVC生产中普遍采用的氧氯化制程。

——从获得诺贝尔奖的 Haber-Bosch Process 的发现，利用业已掌握的高压合成氨生产制造技术，驾轻就熟，另辟蹊径，将其拓展到高分子化合物的聚合上，从而研究成功了高压低密度聚乙烯，并为日后许多重要石化和化工制程的问世，走出了一条康庄大道。

——通过从他人研究开发成功用 6 个碳的二元酸和 6 个碳的二元胺做尼龙 66 而获得启示，举一反三，及时总结自身失之交臂的教训，迅速在失败中奋起，终于触类旁通，扭转逆势，发现将己内酰胺自行两头聚合开环，可以制得另一种合纤材料尼龙 6。最后这两家专利商，通过相互交换技术专利，各自在商业化进程中取得了累累硕果。

——从具有划时代贡献的 Zeigler-Natta 催化剂，应用于乙烯的聚合，逐步把应用领域延伸到丙烯的聚合，以及高碳 α -烯烃和线状醇的生产。又再进一步通过四、五代的研制改良，在 Zeigler-Natta 触媒的基础上，实现了 20 世纪 90 年代茂金属技术的突破和应用。

书中的许多事例还揭示：一个技术的创新，不仅要有辛勤耕耘者持之以恒的努力，同时也还要善于把握和抓住一瞬即逝的宝贵机遇。如对苯二甲酸技术的开发，SD 公司在筛选触媒的过程中，几乎已到了搜肠刮肚、濒临绝境、准备放弃的地步。但偶然间，研究人员在试药架上发现了一个意想不到的试药罐。几个钟头后，就证实了这一基本配方的触媒，可得到高产率的对苯二甲酸。事后，SD 公司得知，ICI

公司也曾发现了同样的触媒，但只因落后了两个星期，而未能抢得先机。

这一个个翔实的举证，读来不仅饶有趣味，而且发人深省。此外，像书中阐述的美国 Halcon 公司在均相乙二醇制程商业化方面，尚未彻底解决工程设计中诸多问题的情况下，为抢夺商机贸然建厂而付出的沉重代价；以及许多大石化公司在制程商业化过程中，为解决专利诉讼与纠纷，如何面对现实，恰当处理竞争与合作、调整与重组等关系方面的许多范例，也都使人读后难忘，并具有很强的现实意义。

当然，随着时代的变迁，科学技术的进步，经营理念的提升，往日的旧事已不会再重现。但知往事，想未来，我们可以从中悟出许多真谛，从中吸取许多教训，从而使自身在今后的前进道路上少走许多弯路，少花许多学费。这可能也是作者出版本书的初衷吧！

创新和竞争是我们的事业永不枯竭和不断兴旺发达的源泉。只有不断创新，才能不断在激烈的市场竞争中取胜，这是技术演进的历史，留给我们最重要的财富。让我们共同努力，在新的世纪里，为我国石化工业的进一步发展，贡献自己的光和热。

钟 虹

2002 年 1 月于南京

前 言

石油化学工业是现代经济结构中的基础产业，欧美发达国家在工业化的过程中，石化工业担当了先驱者的重要角色。其产品使民生充裕，经济趋于繁荣。近年来，大宗石化产品在欧美市场已渐趋饱和，大型石化产业的投资减缓，转向塑料等高价位产品的发展。然而中国的工业化较迟，石化工业的发展方兴未艾。要达到富裕的境界，充分满足民生的需求，尚需大量的石化产业投资。欧美先进技术固然很多，但是价格昂贵。如能充分利用国内的研究机构，研发出所需要的技术，不仅有近期的经济效益，而且拥有自主知识产权，有助于中国石化等工业的长期发展。

中国改革开放 20 多年来，社会政治的改革和人民生活的富足，都有长足的进展。然而在石化工业的组织和规模，技术研发的管理等方面，仍有大幅改进的余地。本书的目的，即是想以笔者在国外工作多年的经验，通过整理，将其叙述出来，提供给国内石化业者，作未来发展的参考。同时，本书的化工理论与工业应用结合的实例，也可作为高等院校或研究院学生教学的优良材料。

本书分成三部分：第一篇简单介绍有代表性的石化产品生产技术，分析其特性及组织架构，并对化学工业及其技术的发展，论述了若干历史经验。第二篇是以美国 Halcon 公司研究开发的策略为例，叙述综合性化工科技，特别是制程技术等研究开发的管理方法。Halcon 公司是美国著名的化工科技公司，以研发速度快、效率高而闻名国际。笔者服务此公司 20 余年，将讲述从组织运作及管理等方面亲身体会的经验。第三篇则为一些与化工技术有关课题的探讨，包括触煤与制程技术的互动关系，最新的化工科技发展，如茂金属，以及环境保护和资源利用等内容。

在结构上，第一篇自成一个完整单元；第二篇和第三篇各章也都自成一个独立单元，各章还附了图和表。参考文献以第二篇第四章“制程开发的经济评估”所列最为齐备，均附于书尾。另外，第二篇各章

虽可独立讲述，但依序组织起来，则构成制程技术研究开发运作的完整说明。化工原理的应用对制程开发极为重要，然而，化工原理除应用于化学制程外，仍有许多其他的领域可以发挥。第三篇第三章的“环境保护和资源利用”即为一个较显著的例子。

书中有些词语及表述方式与大陆语言习惯存在差异，请读者注意辨析。为便于海外读者阅读，本书在书尾附有部分常用汉字简繁体对照表，请参阅。

龚祖遂先生对笔者出版本书给予了极大的鼓励和关怀，并提供了部分财务支援。对此，表示由衷的感谢。

钟虹先生为本书的出版做了大量的工作。钟虹先生的石化和化工知识丰富，处事认真而仔细。感谢钟虹先生对原文部分名词、译名、句法及章节结构所作的修改和补正。

万其正

2002年1月

目 录

第一篇 石化工业主要产品的制程技术

第一章 有机化工原料的发展	(5)
(一) 原料来源的转变	(5)
(二) 石化原料	(8)
(三) 原料供应系统	(10)
第二章 合成材料及有机中间原料的发展	(13)
(一) 塑料	(13)
(二) 合成纤维 (Synthetic Fibers)	(17)
(三) 有机中间原料	(20)
第三章 制程技术演进的举证	(25)
(一) 原料对技术的影响	(25)
(二) 合成氨制程	(26)
(三) ICI 的技术发展	(27)
(四) 工厂设备技术的进步	(27)
(五) 瓦克合成法 (Wacker Synthese)	(29)
(六) 碳一化学 (C_1 Chemistry)	(29)
(七) 甲酸 (Formic Acid)	(30)
(八) Ziegler-Natta 触媒	(30)
(九) 化工科技发展中的—些著名制程技术	(32)
(十) 技术的相似性	(33)
第四章 以乙烯为原料的制程	(35)
(一) 乙二醇和环氧乙烷 (Ethylene Glycol & Ethylene Oxide) ...	(35)
(二) 氯乙烯 (Vinyl Chloride)	(39)
(三) 苯乙烯 (Styrene)	(41)
(四) 醋酸 (Acetic Acid)	(42)
(五) 醋酸乙烯 (Vinyl Acetate)	(43)

(六) 乙醇 (Ethanol)	(45)
第五章 以丙烯为原料的制程	(47)
(一) 环氧丙烷 (Propylene Oxide)	(47)
(二) 丙烯腈 (Acrylonitrile)	(50)
(三) 丙烯酸及酯 (Acrylates)	(51)
(四) 苯酚 (Phenol)	(52)
(五) 丙醇 (Propanol)	(54)
(六) 正丁醇 (n-Butanol)	(55)
第六章 碳四石化产品的制程	(57)
(一) 丁二烯 (1,3-Butadiene)	(58)
(二) 1,4-丁二醇 (1,4-Butanediol)	(59)
(三) 顺丁烯二酸酐 (Maleic Anhydride)	(60)
(四) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA, Methyl Methacrylate)	(62)
第七章 芳香烃化合物的制程	(66)
(一) 苯胺 (Aniline)	(67)
(二) 邻甲酚及 2,6-二甲酚 (O-Cresol & 2,6-Xylenol)	(68)
(三) 环己醇和环己酮 (Cyclohexanol & Cyclohexanone)	(70)
(四) 己内酰胺 (Caprolactam)	(72)
(五) 己二酸 (Adipic Acid)	(76)
(六) 己二腈 (Adiponitrile)	(77)
(七) 对苯二甲酸 (Terephthalic Acid)	(79)
(八) 邻苯二甲酸酐 (Phthalic Anhydride)	(80)
(九) 间苯二腈 (Isophthadinitrile)	(82)
第八章 碳一化学品的制程	(83)
(一) 甲酸 (Formic Acid)	(83)
(二) 甲醇 (Methanol)	(85)
(三) 甲醛 (Formaldehyde)	(87)
(四) 醋酸 (Acetic Acid)	(88)
(五) 醋酸酐 (Acetic Anhydride)	(88)
(六) 关于费-托 (Fischer-Tropsch) 合成	(91)

第二篇 石化制程技术的研究和开发

第一章 石化制程研究和开发的综述	(96)
(一) 概论	(97)
(二) Halcon 公司的发展历程	(101)
(三) Halcon 公司的研究开发经验	(106)
(四) 反应和分离设备的设计	(114)
(五) 讨论和小结	(119)
第二章 制程概念设计的几个实例	(124)
(一) 原料的经济因素	(125)
(二) 二甲醚 (Dimethyl Ether) 的制程	(126)
(三) 醋酸甲酯的制程 (Esterification Process)	(128)
(四) 醋酸乙酯的制程	(131)
第三章 制程开发的经济评估	(134)
(一) 经济评估的功能	(135)
(二) 经济评估的要领	(137)
(三) 经济评估的若干名词简介	(141)
(四) 制程研究开发的经济评估方法	(144)
(五) 建厂成本估算 (GRCC Estimation)	(146)
(六) 几个有关问题的讨论	(147)
(七) 化工设备的设计和估价	(151)
(八) 小节	(155)
第四章 制程技术与专利事务	(157)
(一) 西方文明的产物——专利	(157)
(二) 知识产权与专利	(158)
(三) 专利的一些基本概念	(159)
(四) 专利的申请	(162)
(五) 研究专利信息的重要性	(165)
(六) 专利的商业运用	(168)
(七) 研究开发与专利事务	(170)

（八）专利与公司业务	(172)
（九）垄断与专利	(176)
（十）小节	(178)

第三篇 石化制程技术的一些相关课题

第一章 化学制程与触媒	(184)
（一）早期发展	(184)
（二）Halcon 公司的 PO 及 MEG 制程	(186)
（三）均相反应（Homogeneous Reaction）	(189)
（四）异相触媒（Heterogeneous Catalysts）	(190)
（五）展望	(192)
第二章 茂金属（Metallocene）技术的发展	(194)
（一）茂金属触媒的发展	(196)
（二）茂金属技术的主要应用	(205)
（三）最近的商业化情势	(212)
第三章 环境保护和资源利用	(218)
（一）可持续发展（Sustainable Growth）	(219)
（二）科技、管理、共识	(219)
（三）能源的利用	(222)
附录 部分常用汉字简繁体对照表	(230)
参考文献	(231)

第一篇 石化工业主要 产品的制程技术

石油化学工业是以技术为基础的制造业。然而从另一方面来看，技术没有市场，它就像是鱼脱离了水，生命的意义就会显得薄弱。所以要谈石化制程^❶技术，就必须了解石化工业及其市场和原料等情况，这样才能有一个比较完整的画面，才会清楚技术发展的来龙去脉和因果关系。本书的第一篇，即是将有代表性的石化制程技术，作一概括而全面的简略叙述；并以笔者的了解，作些分析和归纳。

化学工业的领域很广，发展的历史也可追溯久远。以石油为基础的化学工业，简称石化工业，则是在第二次世界大战之后才蓬勃发展起来的。它的发展带动了近代经济的快速成长，有人称之为第二次工业革命。

美国在 20 世纪 50 及 60 年代，工业年平均增长率各为 3.9% 及 5%，但是石化工业的年均增长率则各为 13% 及 12.8%。日本在 60 年代的高经济增长情形则更为显著：在这 10 年间，工业的年均增长率为 13.5%，而石化工业的年均增长率高达 44.5%。

为什么历史的发展遵循这样一个轨迹呢？因为化学工业是民生工业，是基础工业。最浅显的答案，就在我们老祖宗所昭示的开门七件事上（柴、米、油、盐、酱、醋、茶）。这七件事，没有一件不跟化学工业有关。化学工业与经济的发展错综复杂，所有的论述，大概都可从点和线上来解释。然而，化学工业的经济性受到政策与技术层面的影响，其发展有如三度空间，是立体性的架构。加上历史发展的影响，不就成了四度空间，具有生命力，有时间坐标，能生老病死的有机体了吗？

化学工业必须有技术才能落实于制造产品，而原料主导了技术发展的方向。当然，经济才是化学工业发展的最高指导准则。产品价格不仅要有竞争力，其价位必须能为购买者所接受，才会有市场。原料的来源及其价格，直接影响化学工业的经济结构，也是技术发展重要的考虑因素。一个化学制程的产品，常是另一个工厂的原料，制程技术的改进能使产品成本下降，也可使下游工厂的原料价格降低。所以

❶ 制造流程。

化学工业的原料、技术和产品相互之间都会有影响，形成了错综复杂的关系图。

本篇第一章首先简单介绍化学工业原料的转变，石化原料的种类和来源及其供应系统。第二章讨论石化合成产品及有机中间原料的发展。第三章则是笔者对有代表性的制程技术的一些综合性叙述，许多观点是个人工作经验积累的结果，提出来给读者作参考。从第四章到第八章是将七种主要石化原料：乙烯、丙烯、碳四烃、苯、甲苯、二甲苯及合成气的重要衍生化学品的用途以及制程技术，作一简单叙述。

第一章 有机化工原料的发展

化学工厂没有原料，可以说生机完全断绝，即使偶尔中断，也会造成重大的经济损失。所以有许多化学公司，如美国杜邦（DuPont）及 Tennessee Eastman Chemical Co. 等公司，常以垂直组合（Vertical Integration）的架构，将前段制造的产品作为后段工厂的原料，以确保每段化学制程的进料安全无缺。产品成本中原料常占二分之一以上，原料价格的变迁因而往往影响产品制造方法的选择；技术研究发展的目标，当然也就随市场价格的趋势而加以调整。这是研究工作者不可忽视的经济效益问题。

近代的有机化学工业，大约以 20 世纪 40 年代的第二次世界大战期间作为分界线。在此之前，以德国为首的化学工业，主要原料是由煤衍生出来的乙炔等有机化合物。当时的工厂，一般说来，规模都比较小，重视化学变化远甚于大型工程规划的考虑。第二次世界大战后，石油及天然气的大量开采和利用，大大降低了有机化学工业的原料成本。

在石化工业的发展过程中，美国因天时地利之便，担当了先驱者的重要角色。美国地大物博，有充沛价廉的石油和天然气，随着汽车工业的成长，建立了完整的炼油工业和石化原料供应体系。美国广阔的消费市场使石化工厂逐步趋向大型化发展，从而促进了成本的降低，提高了经济效益。与此同时，以美国为主的化学工程理论和教学的发展，奠定了现代化工技术的基础。许多化工科技随石化工业的开花而硕果累累。

（一）原料来源的转变

第二次世界大战前，德国的化学工业能称雄世界，一方面是政府的积极扶持，同时也得助于钢铁业的发达和煤资源的丰富。煤焦油和乙炔都是当时的主要有机化工原料，煤焦油是炼焦的副产物，产量有