

摘要

本项目对年产 3.5 万吨环己烷进行了工艺设计，通过比较主流的三种方式，选择了转化率高的气相苯加氢法。该法硅烷基的催化剂，选择性较高，萃取剂能循环利用，降低了原料消耗，提高了经济效益。运用 ASPEN PLUS 完成对物料和能量的衡算，并对工艺中涉及的主要设备进行优化和设计，制定出符合生产要求的 PID 流程图、设备设计图和车间布置图。同时，为保证环境 and 安全，进行了对厂址的选择、三废成分的处理以及对环境和生产安全的评价。最后对经济效益进行了经济核算，确保本项目在生产过程中的可行性和经济上的可行性。

关键词：苯；氢气；环己烷；气相法

Abstract

In this project, the process design of cyclohexane with an annual output of 35,000 tons was carried out. By comparing the three mainstream methods, the gas phase benzene hydrogenation method with high conversion rate was selected. The silicon alkyl catalyst of this method has high selectivity, the extractant can be recycled, the raw material consumption is reduced, and the economic benefit is improved. ASPEN PLUS is used to complete the balance of materials and energy, and the main equipment involved in the process is optimized and designed. The PID flow chart, equipment design diagram and workshop layout diagram that meet the production requirements are developed. At the same time, in order to ensure the environment and safety, the selection of the site, the treatment of the three waste components and the evaluation of the environment and production safety were carried out. Finally, the economic benefits are calculated to ensure the feasibility and economic feasibility of the project in the production process.

Key words: Benzene; Hydrogen; Cyclohexane; Gas phase method

目录

摘要	I
Abstract	II
目录	III
第一章 绪论	1
1.1 环己烷的应用及前景	1
1.2 环己烷的市场	1
1.2.1 国际市场	1
1.2.2 国内市场	2
1.3 苯加氢制备环己烷的生产工艺	2
1.3.1 国内外环己烷生产现状	2
1.3.2 工艺比较	3
1.4 设计概要	3
1.4.1 基本原则	3
1.4.2 工艺路线	3
1.4.3 设计内容	4
1.4.4 设计意义	4
第二章 工艺流程的简介	5
2.1 工艺生产方式	5
2.2 工艺生产流程	5
2.3 流程特点	6
2.4 产品环己烷技术规格	6
第三章 工艺流程的模拟与优化	7
3.1 设计条件	7
3.1.1 工艺数据	7
3.2 物料衡算和能量衡算	7
3.2.1 物料衡算的依据	7
3.2.2 能量衡算的依据	7

3.2.3 工艺过程的物料衡算与能量衡算.....	7
3.3 工艺优化.....	12
3.3.1 闪蒸罐 V-201 优化模拟.....	12
第四章 主体设备的计算与选型.....	16
4.1 反应器设备选型.....	16
4.1.1 催化剂的填充量.....	16
4.1.2 列管长度的计算.....	16
4.1.3 列管的排布.....	16
4.1.4 压力降的计算.....	17
4.1.5 设计的选材.....	18
4.1.6 封头尺寸计算.....	18
4.1.7 板厚计算.....	18
4.1.8 折流板.....	18
4.1.9 接管设计.....	18
4.1.10 支座设计.....	18
4.2 塔设备设计选型（设计示例-T-301）.....	19
4.2.1 塔形选择.....	19
4.2.2 T-0301 精馏塔工艺条件及水力学数据.....	19
4.2.3 设计条件.....	20
4.2.3 塔高的设计.....	21
4.2.4.接管设计.....	22
4.3 换热器选型.....	23
4.3.1 设计实例 E-103.....	23
第五章 三废处理.....	26
5.1 三废处理标准.....	26
5.2 三废的处理.....	26
5.2.1 废水处理.....	26
5.2.2 废气处理.....	26
5.2.3 废渣处理.....	26

第六章 厂址选择与车间布置.....	27
6.1 选厂要求.....	27
6.2 初步拟定厂址比较.....	27
6.3 项目开展优势总结.....	27
6.3.1 交通条件.....	27
6.3.2 基础条件.....	28
6.3.3 政策条件.....	28
6.4 车间布置.....	28
第七章 环境与安全.....	29
7.1 环境保护.....	29
7.1.1 环境保护标准.....	29
7.2 安全生产要领.....	29
7.3 主要安全隐患与防护措施.....	29
7.3.1 化学品泄漏和喷溅.....	29
7.3.2 火灾和爆炸.....	30
7.3.3 高温和压力.....	30
第八章 经济分析.....	31
8.1 直接费用预算.....	31
8.1.1 直接材料费.....	31
8.1.2 公用工程费.....	31
8.2 人员编制及费用预算.....	31
8.3 设备购置费.....	32
8.4 设备折旧成本.....	33
8.5 销售收入.....	33
结论.....	34
参考文献.....	35
致谢.....	36
附录.....	37

第一章 绪论

1.1 环己烷的应用及前景

环己烷 (C_6H_{12}) 也称六氢苯基, 主要应用于制备尼龙单体、环乙醇、环乙酮等, 而尼龙可生产的产品种类数量众多, 作为各种结构材料, 而且尼龙特别是尼龙 66 如图 1-1 是最重要的工程塑料, 其产量位于行业前列, 因此环己烷对于工业涂料溶剂的加工而言具有极大的作用和意义。同时, 环己烷也可以用作溶剂或者是使用于色谱分析上, 并且非常容易点燃, 在压缩空气或是蒸汽中也很容易产生爆炸性混合物, 正是由于这样的特点, 环己烷在制药中尤其是药用中介物质的制备上, 还有在当代生活产品中的应用领域也十分广阔在工业上的制备方法现在也是非常的方便, 而环己烷具有不可代替性, 市场需求量也急速的发展, 很多工业用途对于其的需求量已经超过了其制备生产的速度, 因此环己烷依旧持续得到有关科研机构或公司的研究支持投入, 其制作工艺必然会向高化经济化及产业化发展。



图 1-1 尼龙 66 图

1.2 环己烷的市场

随着己二酸和己内酰胺的需求增加。全世界范围内的环己烷生产也急速上升。

1.2.1 国际市场

从 2022 年到 2028 年环己烷的市场规模预计复合年增长率大于 3.5%。据不完全统计，2022 年世界环己烷生产能力如表 1-1。

表 1-1 2022 年世界环己烷生产能力表

地区	生产能力	占世界环己烷总生产能力
北美地区	10 240kt/a	28.83%
中南美地区	1 020kt/a	2.08%
西欧地区	9 800kt/a	18.21%
中东欧地区	7 190kt/a	13.09%
亚洲地区	18 910kt/a	45.80%
总计	47 160kt/a	100%

1.2.2 国内市场

基于己内酰胺的巨大需求，中国所处亚太地区是环己烷的第一大市场。加之中国是全球汽车生产的领跑者，16 年生产 8 万辆汽车，21 年生产了 25 万辆汽车，增长率达到 22%，导致制造轮胎、安全带、座套、尼龙制成的塑料部件的原料尼龙需求上升。并且环己烷及其衍生物还可以应用在建筑行业，进一步导致环己烷在国内需求持续增加，如下图所示价格也随之上升。

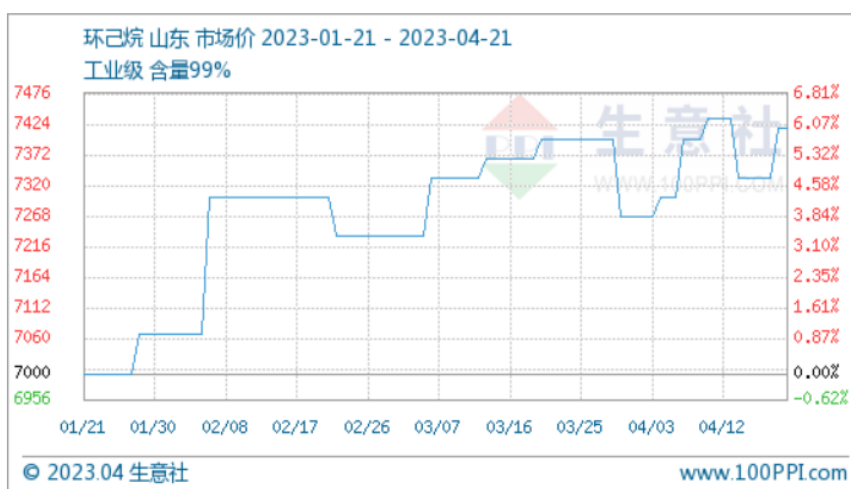


图 1-2 环己烷 2023 年 1 月到 4 月价格趋势图

1.3 苯加氢制备环己烷的生产工艺

1.3.1 国内外环己烷生产现状

国内外在环己烷制备工业生产和实操中主要分为二种方法。第一种为石油烯烃馏分氢化精制法：此工艺过程繁琐，投入资本大，环己烷纯度不够高，产量不够多。国内外使用此方法的不超过 5/1。第二种为苯加氢法：此工艺过程绿色环保，可以解决催化剂表面积碳使催化剂不稳定的问题，也可以提高加氢的程度。主要分为气相法、液相法、气液两相法。

1.3.2 工艺比较

(1) 液相法

该方法为将苯加压液化与完成甲烷化和干燥的氢气分别通入提前加入催化剂的主反应器中，再将所得液体进行充分冷却后在分离塔中进行高压闪蒸，气体回收循环到反应器，液体送达稳定塔纯化得到环己烷。此工艺优点是纯度高，过程平稳安全，缺点是原料利用率不高、工作时间过长，能量消耗高。典型工艺有英国的 BP 法其特点是催化剂的选择性高以及有主副双反应器；美国公司的 Arosat 法其特点为固定床苯加氢单独反应器；法国公司的 IFP 法其特点为换热方式是外循环温度易控制。

(2) 气相法

该方法为将汽化后苯和氢气混合后通入加热器，加热至过热后再通入带有高温特性催化剂的反应器。再通入带有低温特性的催化剂的反应器。之后产物经过冷凝分离等工段后得到纯度高的环己烷。此工艺的优点是收率与转化率都很高，反应终了时产物纯度高，催化剂能循环使用，缺点是反应温度高反应剧烈，会产生飞温现象，投入资金较大。典型工艺有美国的 UOP 法其特点是反应器为绝热；Houdry 法特点是杂质气体通过闪蒸分离；荷兰的 Brxane 法其特点是产物环己烷不需要再次提纯。

(3) 气液两相法

该方法为将液态的原料加入反应器进行反应，反应过程中释放的热量会导致部分液体汽化，但随着反应的进行气液相会不断转化，然后使用精馏提纯液相得到产物。

此工艺的优点：反应时气液相同时反应，能耗小效率高。设备费用低经济效益高。缺点是大型工厂生产实践还未成熟。

1.4 设计概要

1.4.1 基本原则

1、成熟的工艺比新工艺在实践操作中更加流程稳定安全。所以选择时尽量考虑已有的成熟工艺在其基础进行创新。

2、项目能获得要求的经济效益。

3、工艺流程必须绿色环保。

4、所选择方案能耗要求尽量低，在降低生产成本的同时满足国家法定要求。

1.4.2 工艺路线

采用气相法苯加氢合成环己烷，在 200℃，5bar 的条件下苯和氢气发生加成反应得到环己烷。

1.4.3 设计内容

1、查询苯加氢文献和专利，选择出最适合的制备环己烷的工艺流程和相关参数。

2、运用 ASPEN 进行工艺流程的模拟计算。

3、进行设备设计与选型。

4、运用绘图软件绘制设备设计图、车间布置图、工艺流程图。

5、根据原料来源、当地政策、当地环境选择厂址，进行三废处理以及经济计算。

6、编写工艺设计。

1.4.4 设计意义

本设计采用气相加氢法合成环己烷，得到更高的转化率和收率，同时产生三废较少对于环境很友好。对萃取剂进行回收利用，增大了经济效益。

第二章 工艺流程的简介

2.1 工艺生产方式

苯加氢在镍催化剂的条件下发生以下的反应：

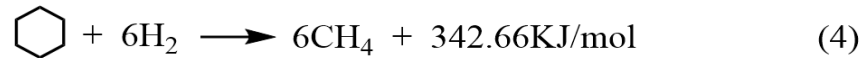
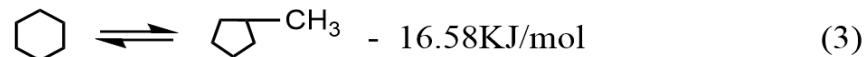
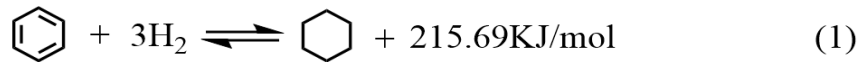


图 2-1 苯加氢化学方程式

由反应动力学可知，控制该反应的关键为温度，升温不利于环己烷的生成，所以在工艺流程中要严格控制温度。

2.2 工艺生产流程

此工艺分为三个工段。第一工段（反应工段）：上级工厂运输过来的苯经过泵（P-101）将压力加至 5bar 后进入苯预热器（E-101），升温至 170℃。上级工厂运输过来氢气通过压缩机（C-101）升压到 5bar 后进入热交换器(E-102)加热至 170℃。加热后苯和氢依次通入第一反应器（R-101）、换热器（E-103）、第二反应器（R-102）、换热器（E-104），在二个反应器中进行加成反应生成环己烷。第二工段（初分离工段）：反应后的物料通入去氢闪蒸罐（V-101）、去杂质闪蒸罐（V-102）进行初步分离得到气相混合物，将未参加反应的氢气和沸点高的杂质去除。第三工段（萃取分离工段）苯和环己烷的混合物进行萃取通过萃取分离塔（T-101）在萃取剂环丁砜的萃取下得到纯度较高的环己烷，环丁砜和苯的混合物通入萃取剂回收塔（T-102）回收环丁砜重复使用 **Error! Reference source not found.**

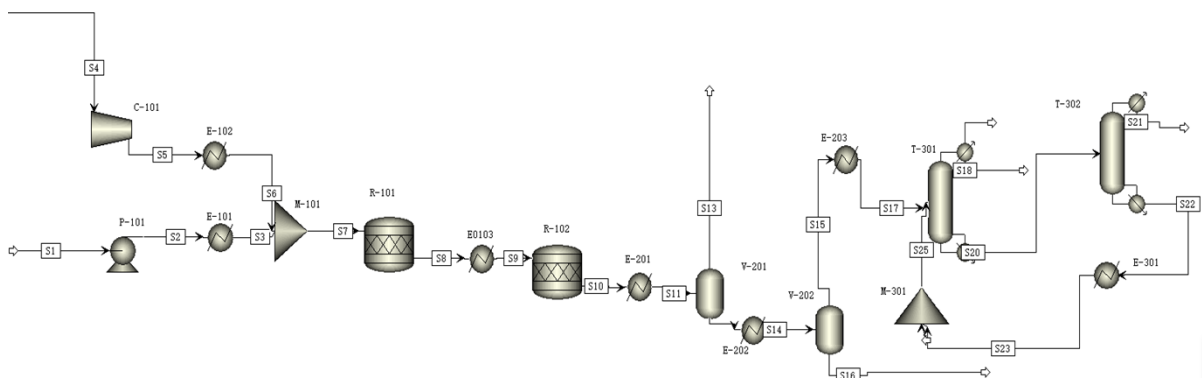


图 2-2 工业流程模拟图

2.3 流程特点

- 1、本设计选择气相苯加氢合成环己烷工艺，转化率高。
- 2、采用 DSC 控制系统对流程的控制更加简洁高效。
- 3、萃取剂循环使用经济效益更高。

2.4 产品环己烷技术规格

反应生成的环己烷质量优良，标准比较如下表2-3。

表 2-1 环己烷主要质量标准比较

指标参数	国标优级品	本工艺产品
色度 (Hazen)	≤15	≤10
比重 (20°C) (g/cm ³)	0.774~0.779	0.778~0.779
环己烷含量 (wt%)	99.65	99.80
芳烃含量 (wt%)	≤0.10	0.05
含水量 (wt%)	≤0.10	0.03
外观	无色透明液体、无机械杂质	

第三章 工艺流程的模拟与优化

3.1 设计条件

3.1.1 工艺数据

- 1、工艺要求：35000t/a 苯加氢合成环己烷的工艺设计
- 2、生产方式：采用气相苯加氢的方法制备环己烷
- 3、生产时间：每年工作 7200 小时
- 4、反应温度：200℃
- 5、反应压力：0.5bar

3.2 物料衡算和能量衡算

3.2.1 物料衡算的依据

化工过程计算中，通过质量守恒原理得到物料平衡方程^[12]。即：

进入系统的质量流量-排出系统的质量流量 = 系统内质量的积累

对于一些稳态过程，系统内质量的积累为零。

进入系统的质量流量 = 排出系统的质量流量

3.2.2 能量衡算的依据

在工艺计算时，通过能量衡算可以得到在化学反应过程中提供或移走的体系的热量，另外还可以通过了解一些化工产品设备的传热效率、热损失等而达到节省能耗的效果^[3]，可以更为有效地利用原料与能量。

根据热力学第一定律，能量衡算方程式一般为：

$$\Delta E = Q + W$$

$$\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U$$

其中， ΔE ——体系总能量的变化；

Q ——体系从环境中吸收的能量；

W——环境对体系所做的功。

3.2.3 工艺过程的物料衡算与能量衡算

各物料的代表方法：

苯： BEN

氢气： QQ

环己烷： HJW

碳： C

甲烷： JW

环丁砜： HDF

反应器 R-101 物料及能量衡算

(1): 第一反应器 R-101 的流程图示意如下图所示：

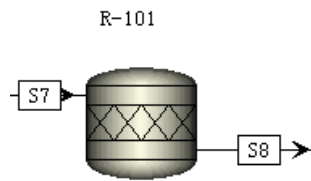


图 3-1 第一反应器 R-101 流程图

ASPEN 中反应器 R-101 的物料衡算模拟结果如下：

表 3-1 第一反应器 R-101 物料衡算表

流股		IN	OUT
		S7	S8
温度	°C	170	200
压力	bar	4.99	5
质量流量	kg/hr	4960.31	4960.31

BEN	kg/hr	4606	368.48
QQ	kg/hr	354.31	26.2367537295663
HJW	kg/hr	0	4466.3412191776
C	kg/hr	0	42.4939864535823
JW	kg/hr	0	56.7580406392532
HDF	kg/hr	0	0
质量分率			
BEN		0.928570997	0.07428568
QQ		0.071429003	0.005289338
HJW		0	0.900415744
C		0	0.008566801
JW		0	0.011442438
HDF		0	0
体积流量	cum/hr	1733.151487	573.9219878

$IN=OUT=4960.31\text{kg/h}$ ，故该第一反应器 R-101 的物料守恒。

ASPEN 中反应器 R-101 的能量衡算模拟结果如下：

表 3-2 第一反应器 R-101 能量衡算表

	$Q_{\text{入}}$	$Q_{\text{放}}$	$Q_{\text{出}}$
能量 kJ/hr	6.52025E+06	-3.8306E+06	-2.68964E+06

由表得入+放=出，因此第一反应器 R-101 的能量守恒。

(2): 换热器 E-201 物料及能量衡算

换热器 E-201 的流程示意图如下图所示：

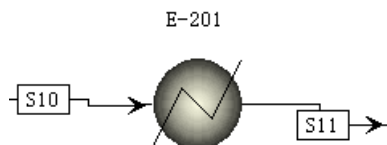


图 3-2 冷凝器 E-201 流程图

ASPEN 中冷凝器 E-201 的物料衡算模拟结果如下：

表 3-3 冷凝器 E-201 物料衡算表

流股		IN	OUT
		S10	S11
温度	C	200	30
压力	bar	150	149.98
质量流量	kg/hr	4960.31	4960.31
BEN	kg/hr	36.848	36.848
QQ	kg/hr	0.561456195	0.561456195
HJW	kg/hr	4823.648517	4823.648517
C	kg/hr	42.49398645	42.49398645
CH4	kg/hr	56.75804064	56.75804064
HDF	kg/hr	0	0
质量分率			
BEN		0.007428568	0.007428568
QQ		0.00011319	0.00011319
HJW		0.972449004	0.972449004
C		0.008566801	0.008566801
CH4		0.011442438	0.011442438
HDF		0	0
体积流量	cum/hr	8.402186036	6.229312705

IN==OUT=4960.31kg/h，故冷凝器 E-201 的物料守恒

ASPEN 中冷凝器 E-201 的能量衡算模拟结果如下：

表 3-4 第一反应器 R-101 能量衡算表

	Q _入	Q _放	Q _出
能量 kJ/hr	-4783801.779	-6907673.572	0.30746557

由表得入+放 = 出，因此冷凝器 E-201 的能量守恒。

(3): 闪蒸罐 V-201 物料及能量衡算

闪蒸罐 V-101 的流程图示意如下图所示：

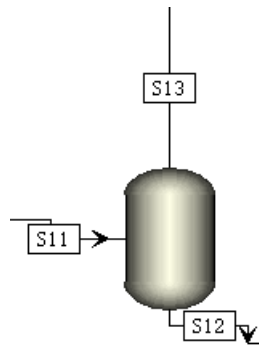


图 3-3 闪蒸罐流程图

ASPEN 中去氢闪蒸罐 V-101 的物料衡算模拟结果如下：

表 3-5 闪蒸罐 V-101 物料衡算表

		IN		OUT
单位		S11	S12	S13
温度	°C	30	30	30

压力	bar	149.98	1.5	1.5
质量流量	kg/hr	4960.31	4871.527139	88.78286083
BEN	kg/hr	36.848	36.49273216	0.355267838
QQ	kg/hr	0.561456195	0.000885669	0.560570526
HJW	kg/hr	4823.648517	4789.411207	34.23730997
C	kg/hr	42.49398645	42.49398645	1.19E-64
JW	kg/hr	56.75804064	3.128328148	53.62971249
HDF	kg/hr	0	0	0
质量分率				
BEN		0.007428568	0.007491025	0.004001536
QQ		0.00011319	1.82E-07	0.00631395

表 3-5 闪蒸罐 V-101 物料衡算表(续表)

	单位	IN		OUT	
		S11	S12	S13	
HJW		0.972449004	0.983143698	0.385629722	
C		0.008566801	0.008722929	1.34E-66	
JW		0.011442438	0.000642166	0.604054792	
HDF		0	0	0	
体积流量	cum/hr	6.2293127045761	5.970149698274	67.7567038757425	

$IN = 4960.31\text{kg/h} = OUT_4 + 871.527\text{kg/h} + 88.783\text{kg/h}$ ，故去氢闪蒸罐 V-101 的物料守恒。

ASPEN 中去氢闪蒸罐 V-101 的能量衡算模拟结果如下：

表 3-6 第一反应器 R-101 能量衡算表

$Q_{入}$	$Q_{放}$	$Q_{出}$
---------	---------	---------

能量 kJ/hr	-6.90767E+06	0.01345E+07	-6.89422E+06
----------	--------------	-------------	--------------

由表得入+放=出，因此去氢闪蒸罐 V-101 的能量守恒。

(4):精馏塔 T-301 物料及能量衡算

精馏塔 T-301 的流程图示意如下图所示：

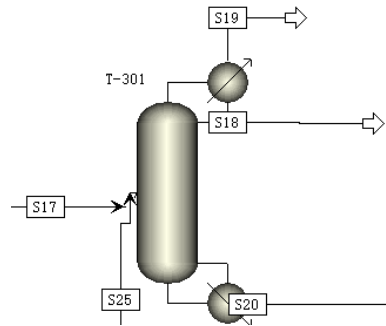


图 3-3 萃取精馏塔流程图

ASPEN 中去萃取精馏塔 T-301 的物料衡算模拟结果如下：

表 3-7 萃取精馏塔物料衡算表

		IN			OUT	
	单位	S17	S25	S18	S19	S20
温度	C	30	30.00000043	69.26538421	69.26538421	286.3034
压力	bar	1.5	1.1	1	1	1.24
质量流量	kg/hr	4823.183867	9163.1394	4770.705749	36.79498974	9178.822
BEN	kg/hr	36.45172455	0	21.21139542	0.212400039	15.02792

表 3-7 萃取精馏塔物料衡算表（续表）

		IN			OUT	
	单位	S17	S25	S18	S19	S20
QQ	kg/hr	0.000885666	0	6.05E-06	0.000879619	1.62E-12

HJW	kg/hr	4783.603019	0	4748.9227	33.902246	0.777986
C	kg/hr	8.86E-29	0	0	0	0
JW	kg/hr	3.128237071	0	0.448774054	2.679457587	5.43E-06
HDF	kg/hr	0	9163.1394	0.1227880	5.61E-06	9163.016
体积流量	cum/hr	6.381659921	7.270617262	6.515843834	16.31306865	8.973169830
质量分率	kg/hr					
BEN	kg/hr	0.007557606	0	0.003446176	0.005772526	0.001637
QQ	kg/hr	1.84E-07	0	1.27E-09	2.39E-05	1.77E-16
HJW	kg/hr	0.991793627	0	0.998434017	0.921382153	8.48E-05
C	kg/hr	1.84E-32	0	0	0	0
JW	kg/hr	0.000648583	0	9.41E-05	0.072821262	5.91E-10
HDF	kg/hr	0	1	2.57E-05	1.53E-07	0.998278

$IN = (4823.18\text{kg/h}) + S25(9163.14\text{kg/h}) = OUTS17(4770.70\text{kg/h}) + S18(36.79\text{kg/h}) + S20(9178.82\text{kg/h})$, 所以塔 T-301 物料守恒。

萃取精馏塔 T-301 在 ASPEN 中的能量数据如下：

表 3-7 萃取精馏塔能量衡算表

	$Q_{入}$	$Q_{放}$	$Q_{出}$
能量 kJ/hr	-4.25417E+07	0.47691E+07	-3.77726E+07

由表得入+放=出，因此萃取精馏塔的能量守恒。

3.3 工艺优化

3.3.1 闪蒸罐 V-201 优化模拟

运用 ASPEN 对闪蒸罐 V-201 进行温度和压力的优化得到产品质量最高时最适宜的温度和压力。

V-201 温度灵敏度分析数据如下表：

表 3-8 V-201 闪蒸罐温度灵敏度分析

闪蒸罐温度 (°C)	环己烷流量 kmol/hr
5	57.2027411
10	57.1677041
15	57.1232572
20	57.0671315
25	56.9964538
30	56.9075376
35	56.7955601
40	56.6540657
45	56.4741811
50	56.2433245
55	55.9429934
60	55.5447615
65	55.0025539
70	54.2364747
75	53.0952548
80	51.2564669
85	47.9116422
90	40.6320131
95	25.2467593
100	13.1862405

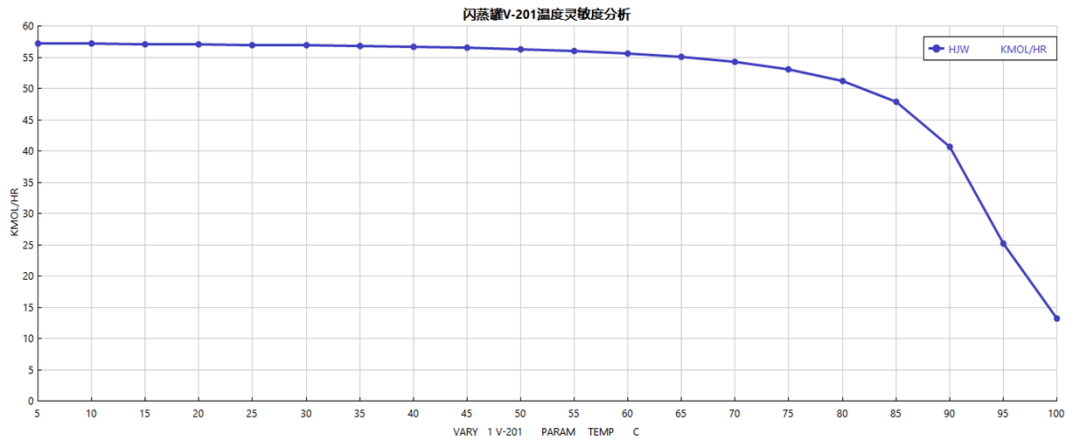


图 3-4 V-201 闪蒸罐温度灵敏度分析

从上图可得，V-201 的温度与环己烷的摩尔流量成负相关，综合考虑下选择 30°C 的温度为操作温度。

V-201 压力灵敏度分析数据如下表：

表 3-9 V-201 闪蒸罐压力灵敏度分析

闪蒸罐压力 (bar)	环己烷流量 kmol/hr
1.5	56.9075376
5	57.2179535
6	57.2383037
7	57.2526708
8	57.2633375
9	57.2715541
10	57.2780625
11	57.2833302
12	57.2876666

13	57.2912842
14	57.2943337
15	57.296925
16	57.2991402
17	57.301042
18	57.3026794
19	57.3040915
20	57.3053104
21	57.306363
22	57.3072722
23	57.3080577
24	57.3087368
25	57.3093247
26	57.3098345
27	57.3102777
28	57.3106641
29	57.3110021
30	57.3112989
31	57.3115605
32	57.311792

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要
下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/607104100124006062>