

# 2-甲基萘气固相催化氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌体系的模拟计算

张芳,李焕新,王龙,徐丽,刘国际\*

(郑州大学化工与能源学院,河南郑州450001)

**摘要:**以2-甲基萘气固相催化氧化制备2-甲基-1,4-萘醌体系为研究对象,设计了三塔连续减压精馏工艺,并利用 Aspen Plus 软件对整个分离过程进行了模拟计算。通过选择物性方法和组分的简化、DSTWU 模块的简捷设计和 RadFrac 模块的严格计算,应用模型分析工具优化得到了粗酚系统连续减压精馏的工艺参数。若各塔轻关键组分的回收率设为 98%,在一定的进料条件下,塔 1、塔 2、塔 3 的理论塔板数分别为 10、13 和 19;最佳进料位置分别在 6、9 和 10 块板;塔顶产品与进料的质量流中之比(D/F)分别为 0.293 3、0.191 2 和 0.647 6。得到 2-甲基萘、2-甲基-1,4-萘醌和苯酐产品的质量分数分别为 99.9%、99.0% 和 99.9%。该过程得到的结果对开发更为高效便捷的粗酚分离精制方法具有一定参考价值。

**关键词:**气固催化氧化;2-甲基-1,4-萘醌;减压精馏;Aspen Plus

**中图分类号:**TQ523.59

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)02-0168-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.044

## Simulations study on purification of 2-methyl-1,4-naphthoquinone prepared by vapor phase oxidation of 2-methylnaphthalene

ZHANG Fang, LI Huan-xin, WANG Long, XU Li, LIU Guo-ji\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A three-column continuous vacuum distillation process is designed to purify 2-methyl-1,4-naphthoquinone prepared by vapor oxidation of 2-methylnaphthalene. Aspen Plus is used to simulate the whole separation process. The parameters of continuous vacuum distillation process are obtained by choosing appropriate property method, simplifying the components, simulating with DSTWU and RadFrac model, and employing model analysis tools. The results show that, if the recovery rates of light key components for three columns are all 98%, their theoretical plate numbers are 10, 13 and 19, respectively, with corresponding feeding plate numbers of 6, 9 and 10, and ratio of the distillate to feed fraction of 0.293 3, 0.191 2 and 0.647 6. The purity of 2-methylnaphthalene, 2-methyl-1,4-naphthoquinone and phthalic anhydride can reach 99.9%, 99.0%, 99.9%, respectively. It is helpful to develop a simpler and more efficient method to separate the crude phenol products.

**Key words:** vapor catalytic oxidation; 2-methyl-1,4-naphthoquinone; vacuum distillation; Aspen Plus

2-甲基-1,4-萘醌是一种重要的化工原料中间体,具有广泛的应用前景。目前,国内制备2-甲基-1,4-萘醌主要利用液相氧化法,生产量小,不能满足国内市场的需要,另外其污染严重,不能满足现代化发展的需要。而气相法能够更简便、更易行地制备2-甲基-1,4-萘醌,适用于连续操作的大规模的工业化生产。当今国际上对于该产品气相法工业化生产虽有报道,但选择性仍然很低。所以对于这种方法的研究具有重要市场价值。近年来本课题组就气相法制备2-甲基-1,4-萘醌做了大量的工作<sup>[1-6]</sup>。2-甲基萘气相催化氧化法制备2-甲基-1,4-萘醌的产物中含有目的产物2-甲基-1,4-萘醌,副产物邻苯二甲酸酐和2-萘甲醛,以及未反应的2-甲基萘。产物中2-甲基萘的质量分数约35%,2-甲基-1,4-萘醌的质量分数约30%,邻苯二甲酸酐的质量分数约20%,2-萘甲醛的质量分数约10%,4-甲基苯酐

的质量分数约5%。为得到纯品2-甲基-1,4-萘醌,同时由于工艺需要将未反应的2-甲基萘返回系统中,须将2-甲基萘和2-甲基-1,4-萘醌提纯,而副产品邻苯二甲酸酐、2-甲基-1,4-萘醌的量占产物总量的50%,且这2种物质都是有用的化工产品,也应加以分离提纯利用,因此研究产物中各种物质的分离及利用是一项非常有实际意义的工作。

Aspen Plus 是在化工流程设计和新工艺开发中应用广泛的大型流程模拟与优化软件,结合利用这项新技术可以高效地实现化工工艺全流程的模拟与优化<sup>[7-8]</sup>。此外,Aspen 还具有齐全的物性数据库和热力学方法可供用户选择<sup>[9]</sup>。2-甲基萘气固相催化氧化制备2-甲基-1,4-萘醌的混合体系,由于其成分复杂,且所含异构体沸点性质相近,对其设计分析、计算造成很大困难<sup>[10]</sup>。因此,可以借助流程模拟软件 Aspen Plus 的精馏模块对其进行分离。

收稿日期:2015-07-09

作者简介:张芳(1984-),女,博士生;刘国际(1964-),男,博士,教授,研究方向为绿色化工技术,通讯联系人,0371-67781713,guojiliu@zzu.edu.cn。

## 1 原料的来源和组成

待分离的混合物由本实验室提供,该反应以2-甲基萘为原料,空气为氧化剂,催化剂为自制的复合式反催化剂,其活性组分为 $V_2O_5$ 。利用固定床反应器在 $390^\circ\text{C}$ 下,原料流量为 $2\ \mu\text{L}/\text{min}$ ,空气流量为 $200\ \text{mL}/\text{min}$ 制得2-甲基-1,4-萘醌,副产品为苯酐,2-萘甲醛,4-甲基苯酐,6-甲基-1,4-萘醌。采用气相色谱进行分析(天美 GC7890,上海)。实验条件为:色谱仪 GC7900, FID 检测器,柱温 $150^\circ\text{C}$ ,检测器温度 $200^\circ\text{C}$ ,气化室温度 $200^\circ\text{C}$ 。溶剂为1,4-二氧六环。混合体系组成见表1。

表1 原料组成

ID	名称	质量分数/%
$C_{11}H_8-01$	2-甲基萘	10
$C_8H_4O-01$	苯酐	10
$C_4H_8O-01$	1,4-二氧六环	10
$C_{11}H_8-01$	2-甲基-1,4-萘醌	30
$C_{11}H_8-02$	2-萘甲醛	20
$C_9H_6O-M$	4-甲基苯酐	20

从表1可知,原料2-甲基-1,4-萘醌质量分数30%,2-萘甲醛质量分数20%,苯酐及4-甲基苯酐质量分数共30%。这就为对其进一步的分离奠定了基础,可通过 Aspen Plus 计算,得到精馏相关的工艺参数<sup>[11]</sup>。

(上接第167页)

快,超调量小,要优于常规 PID 控制<sup>[7-8]</sup>。因此,采用多模态神经网络-PID 策略进行控温可以结合两者各自的优点,切实可行,不仅节省了时间,减少了工人的干预,同时也降低了超调量,使系统更加稳定,提高了生产效率。

## 4 结论

聚合釜控温系统具有滞后、时变与非线性等特点,用普通 PID 难以达到理想效果。基于 BP 神经网络超强的自学习和非线性逼近能力<sup>[9]</sup>,本文中提出了多模态神经网络-PID 控制算法。该方法可以提高响应速度、降低超调量、缩短调整时间。通过对普通 PID 策略及神经网络 PID 控制策略的对比,验证了这种控制方法的优势。最终采取多模态神经网络-PID 控制器对聚合釜进行控温,提高了生产效率、控制精度,从而为企业带来了利益,值得推广研究。

## 2 精馏工艺流程设计

流程如图1所示,其中 B1 为溶剂塔, B2 为原料塔, B3 为目标产品塔。

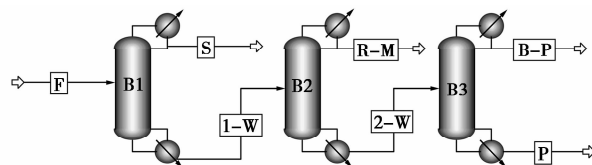


图1 三塔连续精馏工艺流程

采用液体进料,进料温度为 $50^\circ\text{C}$ ,压力 $100\ \text{kPa}$ ,原料进料量为 $100\ \text{kmol}/\text{h}$ 。冷凝器全部采用全凝器,塔顶、塔釜的压力分别为 $10, 30\ \text{kPa}$ <sup>[11]</sup>。

## 3 工艺参数简捷设计的模块 DSTWU

Aspen Plus 提供了 DSTWU、Distl 等多种模块可用于精馏塔的设计计算,如根据给定的加料条件和分离要求计算最小回流比、最小理论板数等,可采用 DSTWU 模型进行简捷设计性计算<sup>[12]</sup>。但该模块计算精度不高,常用于初步设计,其计算结果为严格精馏计算提供合适的初值<sup>[13]</sup>。

### 3.1 物性方法的选择和组分的简化

Aspen Plus 提供了多种物性方法和模型,选择合适的物性集是流程模拟计算结果正确与否的关键<sup>[12]</sup>。由于该体系物料组分复杂,属于极性非理想

## 参考文献

- [1] 谭永红. 基于 BP 神经网络的自适应控制[J]. 控制理论与应用, 1994, 21(1): 45-48.
- [2] 李建军. PVC 聚合釜温度控制方法[J]. 山西化工, 2007, 27(2): 64-66.
- [3] 许晓鸣, 杨煜普, 厉隽峰. 神经网络控制系统的控制结构[J]. 自动化与仪表, 1995, 22(5): 53-56.
- [4] 舒怀林. 基于 PID 神经网络的非线性时变系统辨识[J]. 自动化学报, 2002, 28(3): 474-476.
- [5] 李少远, 王群仙, 刘浩, 等. 神经网络在控制中的应用[J]. 控制工程, 1997, 16(4): 85-89.
- [6] 李奇, 李世华. 一类神经网络智能 PID 控制算法的分析与改进[J]. 控制与决策, 1998, (4): 12-14.
- [7] 王万召, 王增欣. BP 神经网络 PID 控制器在汽温控制中的应用[J]. 自动化仪表, 2006, 27(12): 31-33.
- [8] Martin T Hagan, Howard B Demuth. 神经网络设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [9] Shen J C. New tuning method for PID controller[J]. ISA Trans, 2002, 41(4): 473-484. ■

溶液;同时由于精馏在减压条件下进行,气相中无缔合现象,因此物性方法采用 PENG-ROB 方程<sup>[14]</sup>。将组分简化为三元体系,分别由轻、重关键组分和非关键组分组成。在简捷计算中根据组分沸点的差异划分各塔的轻重关键组分及质量回收率,结果见表 2。

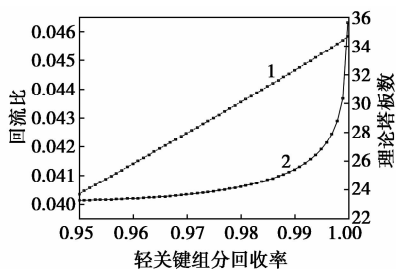
表 2 各塔轻、重关键组分及回收率

塔	轻关键组分	轻关键组分回收率(质量)	重关键组分
B1	1,4-二氧六环	0.995	2-甲基萘
B2	2-甲基萘	0.995	苯酚
B3	4-甲基苯酚	0.995	2-甲基萘醌

### 3.2 回收率与理论塔板数、最小回流比的关系

简捷计算过程需要事先确定目标产品的回收率来计算塔板数和回流比<sup>[15]</sup>。本设计方案是要确定最小回流比与理论塔板数之间的关系,进而确定一个合适的塔板数。现以 B1 溶剂塔为例进行分析。

从图 2 可以看出,随着轻组分回收率的增加,NTSTAGE 曲线斜率也逐渐增大,即实际塔板数迅速增大,而回流比的变化比较缓慢。由此可见,轻组分回收率对理论塔板数的影响较大,而对回流比的影响比较小。因此,为了更好地回收轻关键组分,确定 T1 塔轻、重关键组分的回收率分别为 0.98 和 0.005,并研究了不同塔板数与所需回流比之间的关系。



1—回流比;2—理论塔板数

图 2 T1 轻组分的回收率与回流比和塔板数的关系

由图 3 可以看出,随着理论塔板数的增加,回流比迅速减小。从第 5 块塔板增加到第 10 块塔板,该阶段的回流比骤然减小,从第 10 块塔板之后逐渐平稳,变化比较缓慢。在实验和设计中要想得到 0.98 和 0.005 的回收率,塔板数不应该低于 10,否则会造成过高的回流比。了解关键组分回收率对塔板数和回流比的影响有助于选取合适的回收率,最优值的确定需要综合考虑产品质量、设备投入、经济效益

等各方面的因素<sup>[5,14]</sup>。依次对各塔进行模拟,所得工艺参数结果见表 3。

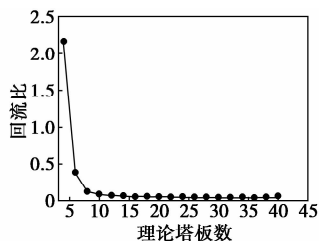


图 3 T1 回流比与理论塔板数的关系曲线

表 3 初步模拟所得工艺参数

塔	塔板数	回流比	进料位置	D/F
B1	10	0.09	6	0.2000
B2	13	2.40	9	0.2503
B3	19	0.92	10	0.66704

简捷计算所得股物流的详细信息见表 4。

表 4 简捷计算物流结果

流股	S	R-M	P
温度/°C	213.5	305.6	467.6
压力/KPa	10	10	30
质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	1948.87	3142.29	11379.24
焓/(kJ·h <sup>-1</sup> )	-3.22	0.79	-6.09
质量组成			
C <sub>11</sub> H <sub>1</sub> -01	4.99 × 10 <sup>-3</sup>	0.9864	5.70 × 10 <sup>-13</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O-01	5.72 × 10 <sup>-5</sup>	4.98 × 10 <sup>-3</sup>	9.38 × 10 <sup>-5</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O-01	0.9949	4.98 × 10 <sup>-3</sup>	0
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -01	0	2.75 × 10 <sup>-6</sup>	0.9955
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -02	5.95 × 10 <sup>-5</sup>	3.04 × 10 <sup>-3</sup>	1.12 × 10 <sup>-3</sup>
C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O-M	2.84 × 10 <sup>-5</sup>	5.63 × 10 <sup>-4</sup>	3.33 × 10 <sup>-3</sup>

## 4 工艺参数严格计算的模块 RadFrac

RadFrac 是用于精馏塔严格计算的模块,该模块适用于两相体系、三相体系、窄沸点和宽沸点物系以及液相表现为强非极性的物系等。对气-液两相存在强非理想性的物系和理想物系均能实现良好的模拟结果<sup>[16]</sup>。

### 4.1 工艺参数的调整

以简捷设计模块所得结果作为严格计算模块的初始值,运行程序,发现结果相差比较大(见表 4 和表 5)。如 C<sub>11</sub>H<sub>1</sub>-01 在简捷设计模块中的质量分数是 0.986,严格计算模块运行的结果是 0.498,因此

需要对各塔的参数进行调整。

表5 严格计算物流结果

流股	S	R-M	P
温度/°C	213.2	274.8	213.3
压力/KPa	10	10	30
质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	3887.86	6542.21	3887.86
焓/(kJ·h <sup>-1</sup> )	-6.47	-1.99	-6.47
质量组成			
C <sub>11</sub> H <sub>1</sub> -01	1.27 × 10 <sup>-3</sup>	0.4984	1.27 × 10 <sup>-3</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O-01	9.42 × 10 <sup>-8</sup>	0.1911	9.42 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -01	9.43 × 10 <sup>-8</sup>	0.1769	9.43 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -02	4.06 × 10 <sup>-12</sup>	9.53 × 10 <sup>-6</sup>	4.06 × 10 <sup>-12</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O-01	0.9987	1.27 × 10 <sup>-3</sup>	0.9987
C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O-M	1.39 × 10 <sup>-8</sup>	0.1323	1.39 × 10 <sup>-8</sup>

RadFrac 模块不仅可以进行校核计算,也可以进行设计计算,即通过 Design Specs 来规定塔的操作要求,如通过调节回流比或塔顶(底)产品与进料的流量比的大小来控制产品的质量。由此,可设置塔 B2 中邻甲酚的质量分数为 0.99, D/F 的变化范围暂定为 2~8,结果可得,回流比为 6.07,产品满足分离要求。

由 2-甲基萘气固相催化氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌成分复杂,在本流程下反复模拟后得到满足一定分离要求的工艺参数(表 6),得到溶剂、2-甲基萘、2-甲基-1,4-萘醌的质量分数分别为 99.9%、99.0% 和 99.9%。

表6 模拟计算工艺参数

参数	进料	T1		T2		T3	
		N=10 塔顶	R=0.09 塔釜	N=13 塔顶	R=5.00 塔釜	N=19 塔顶	R=0.95 塔釜
温度/°C	122.0	213.3	551.5	250.1	366.3	353.6	409.9
压力/kPa	100	10	30	10	30	10	30
质量流量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	220.46	44.09	176.37	22.04	154.32	103.39	50.93
焓/(kJ·h <sup>-1</sup> )	-27.72	-6.47	-15.87	0.73	-19.26	-14.22	-4.94
质量组成							
C <sub>11</sub> H <sub>1</sub> -01	0.1	0.0013	0.1247	0.9899	0.0011	0.0016	痕量
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O-01	0.1	痕量	0.1249	0.0038	0.1423	0.2124	痕量
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -01	0.1	痕量	0.1249	0.0032	0.1424	0.2125	痕量
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> -02	0.3	痕量	0.375	痕量	0.4286	0.1472	0.9999
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O-01	0.2	0.9987	0.0003	0.0025	痕量	痕量	痕量
C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O-M	0.2	痕量	0.25	4.7e <sup>-4</sup>	0.2856	0.4263	痕量

## 5 结语

利用 Aspen Plus 流程模拟软件对 2-甲基萘气固相催化氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌产物混合体系减压精馏工艺进行了初步的研究。通过组分的简化和物性方法的选择、DSTWU 模块简捷设计、RadFrac 模块严格计算,并结合应用模型分析工具,最终得到了满足分离要求的工艺参数,可为粗酚精馏设计所需的基本参数提供参考。但在实际设计中各参数的确定仍然需要综合考虑设备投资、操作管理、经济效益等各方面的因素<sup>[14]</sup>。

## 参考文献

- [1] 张芳,李小聪,徐丽,等. 2-甲基萘空气催化氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌研究[A]. 全国工业催化信息网、工业催化杂志社. 第十一届全国工业催化技术及应用年会论文集[C]. 全国工业催化信息网、工业催化杂志社,2014:2.
- [2] 王媛媛. 甲基萘气相催化合成甲基萘醌的研究[D]. 郑州:郑州大学,2008.
- [3] 崔铁兵. 一种制备萘醌用催化剂及制备方法:CN,101462066A [P]. 2009-06-24.
- [4] 崔铁兵,张晨,徐丽,等. 萘气相催化氧化制备 1,4-萘醌的放大试验研究[J]. 河南化工,2012,29(3):40-42.
- [5] 崔铁兵,张晨,徐丽,等. 萘催化氧化制备 1,4-萘醌催化剂活性组分研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2012,33(0):59-61.
- [6] 陈金钟. 萘气相催化氧化制备萘醌催化剂研究[D]. 郑州:郑州大学,2002.
- [7] 张哲,卢涛. 基于 Aspen Plus 的常压蒸馏装置流程优化[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(s1):109-112.
- [8] 张治山,杨超龙. Aspen Plus 在化工中的应用[J]. 广东化工,2012,39(3):77-78.
- [9] 吴建方. Aspen Plus 模型分析工具的应用[J]. 广东化工,2011,38(10):230-231.
- [10] More R K, Bularasa V K, Uppaluri R, et al. Optimization of crude distillation system using aspen plus: Effect of binary feed selection on grass-root design[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88:121-134.
- [11] 白效言,曲思建,王利斌,等. 低温热解煤焦油粗酚精馏的初步研究与模拟计算[J]. 煤炭学报,2011,34(6):659-663.
- [12] 张宇. 化工流程模拟在常减压装置的应用[D]. 大庆:大庆石油学院,2008.
- [13] 孙兰义. 化工流程模拟实训—Aspen Plus 教程[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [14] Vetere A. NRTL equation as a predictive tool for vapor-liquid equilibria[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 218(1):33-39.
- [15] 卫林,陈巍巍. Aspen Plus 在精馏塔工艺设计中的应用[J]. 科技致富向导,2013,(15):250-251.
- [16] Yang Y, Xu X J. Application of aspen plus in the complex components distillation[J]. Shang hai Chemical Industry, 2009, 34(12):24-27. ■