

УДК 544.47
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/97/09>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА

- ©Сидоров А. И., ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-код: 4463-4071, канд. хим. наук,
Тверской государственной технической университет,
г. Тверь, Россия, sidorov_science@mail.ru
- ©Косивцов Ю. Ю., ORCID: 0000-0002-7414-3253, SPIN-код: 4677-5039, д-р хим. наук,
Тверской государственной технической университет,
г. Тверь, Россия, kosivtsov@science.tver.ru
- ©Матвеева В. Г., ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-код: 8005-3995, д-р хим. наук,
Тверской государственной технической университет,
г. Тверь, Россия, matveeva@science.tver.ru
- ©Молчанов В. П., ORCID: 0000-0003-3038-0406, SPIN-код: 7265-3331, д-р хим. наук,
Тверской государственной технической университет,
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru
- ©Долуда В. Ю., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, д-р хим. наук,
Тверской государственной технической университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

MODELLING OF PHENOL BIOCATALYTIC OXIDATION TUBULAR REACTOR

- ©Sidorov A., ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-code: 4463-4071, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, sidorov_science@mail.ru
- ©Kosivtsov Yu., ORCID: 0000-0002-7414-3253, SPIN-code: 4677-5039, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, kosivtsov@science.tver.ru
- ©Matveeva V., ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-code: 8005-3995, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, matveeva@science.tver.ru
- ©Molchanov V., ORCID: 0000-0003-3038-0406, SPIN-code: 7265-3331, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru
- ©Doluda V., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

Аннотация. Окисление органических субстратов с получением востребованных продуктов является важной частью современной химии и химической технологии. 1,4-бензохинон широко применяется для получения красителей, лекарственных препаратов, а также в качестве промежуточного продукта в основном химическом синтезе. Традиционно 1,4-бензохинон синтезируется окислением анилина сильными окислителями, что является малоэкологичным и требует использования дополнительной очистки конечного продукта. Применение ферментосодержащих катализаторов может существенно повысить экологические показатели данного процесса. В качестве фермента, возможно использование оксидоредуктаз различного строения, в том числе пероксидаз, катализирующих окисление органических субстратов пероксидом водорода. В настоящее время проблеме ферментативного окисления органических субстратов посвящено большое количество работ, однако вопрос их применения в реакторах большого объема рассмотрен недостаточно подробно, в связи с чем моделирование подобных систем является актуальной задачей

современной химии и химической технологии. В статье приведены результаты моделирования проточного реактора окисления фенола пероксидом водорода с получением 1,4-бензохинона. Моделирование проводилось в среде COMSOL Multiphysics 5.3 с учетом кинетических закономерностей окисления фенола, процессов переноса вещества, а также тепловых процессов, происходящих внутри реактора. Показана возможность достижения выхода 1,4-бензохинона в 94% при длине реакционной зоны реактора в 4 м, увеличение диаметра реакционной зоны с 0,05 до 0,15 м приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 50%, а увеличение температуры греющей стенки с 30°C до 40°C приводит к увеличению выхода на 15%. Увеличение начальной концентрации фенола с 0,1 моль/л до 0,8 моль/л приводит к уменьшению выхода продукта реакции 1,4-бензохинона с 94% до 50%. Что показывает необходимость добавления дополнительных реакционных зон в случае необходимости использования концентрированных растворов.

Abstract. The oxidation of organic substrates to obtain popular products is an important part of modern chemistry and chemical technology. 1,4-benzoquinone is widely used for the preparation of dyes, pharmaceutical substances, and also as an intermediate product in basic chemical synthesis. Traditionally, 1,4-benzoquinone is synthesized by the oxidation of aniline with strong oxidizing agents, which is not very environmentally friendly and requires additional purification of the final product. The use of enzyme-containing catalysts can significantly improve the environmental performance of this process. As an enzyme, it is possible to use oxidoreductases of various structures, including peroxidases that catalyze the oxidation of organic substrates with hydrogen peroxide. Currently, a large number of works are devoted to the problem of enzymatic oxidation of organic substrates, but the issue of their use in large-volume reactors has not been considered in sufficient detail, and therefore modeling of such systems is an actuarial task of modern chemistry and chemical technology. The article presents the results of modeling a flow reactor for the oxidation of phenol with hydrogen peroxide to produce 1,4-benzoquinone. The simulation was carried out in the COMSOL Multiphysics 5.3 environment, taking into account the kinetic patterns of phenol oxidation, substance transfer processes, as well as thermal processes occurring inside the reactor. The possibility of achieving a yield of 1,4-benzoquinone of 94% with a reactor reaction zone length of 4 m has been shown; an increase in the diameter of the reaction zone from 0.05 to 0.15 m leads to a decrease in the yield of the target product to 50%, and an increase in the temperature of the heating wall from 30°C to 40°C leads to a 15% increase in yield. An increase in the initial concentration of phenol from 0.1 mol/L to 0.8 mol/L leads to a decrease in the yield of the reaction product 1,4-benzoquinone from 94% to 50%. This shows the need to add additional reaction zones if it is necessary to use concentrated solutions.

Ключевые слова: моделирование, проточный реактор, фенол, окисление, 1,4-бензохинон.

Keywords: modelling, tubular flow reactor, phenol, oxidation, 1,4-benzoquinone.

1,4-бензохинон является важным полупродуктом основного органического синтеза, широко используемым при получении красителей, лекарственных препаратов, полимеров, он также широко применяется в качестве дубильного вещества [1]. При том его промышленное получение основывается на окислении анилина в среде серной кислоты двуокисью марганца [2], что сопровождается образованием большого количества отходов, а выход

целевого продукта не превышает 83%. Применение фермент содержащих катализаторов может существенно повысить экологические показатели получения органических соединений [3–5]. В качестве фермента, возможно использование оксидоредуктаз различного строения, в том числе пероксидаз, катализирующих окисление органических субстратов пероксидом водорода [6, 7]. В настоящее время проблеме ферментативного окисления органических субстратов посвящено большое количество работ [3, 4, 6, 7], однако вопроса их применения в реакторах большого объема рассмотрен недостаточно подробно, в связи с чем моделирование подобных систем является актуальной задачей современной химии и химической технологии.

Методы исследования

Для моделирования потока жидкости в трубчатом реакторе было использовано модифицированное уравнение Навье-Стокса.

$$\rho(u\nabla)u = \nabla \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla u)I \right] \quad (1)$$

$$\nabla(\rho u) = 0 \quad (2)$$

где ρ — плотность раствора, кг/м³, u — вектор скорости элементарных объемов жидкости (м/с), p — давление в системе (Па), μ — динамическая вязкость раствора (Па с), I — матрица идентичности свойств системы, T — температура (°C), ∇ — оператор набла для трехмерного пространства исследуемой системы.

Материальный баланс для рассматриваемой реакции может быть выражен системой уравнений (3–5)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_{\text{фен}}) + \nabla n_{\text{фен}} = W_{\text{фен}} \quad (3)$$

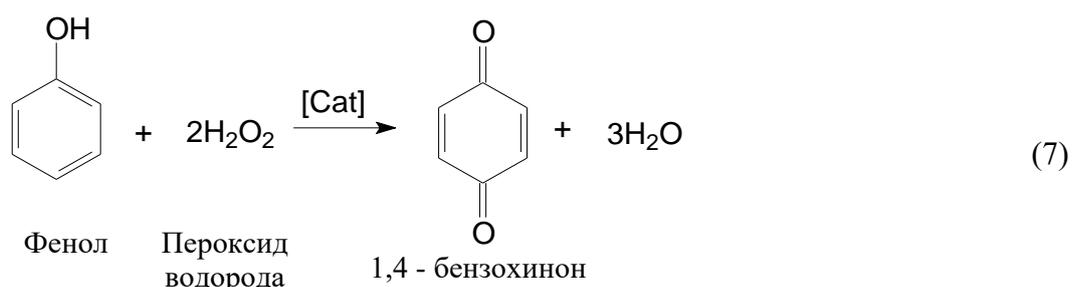
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_{\text{перокс}}) + \nabla n_{\text{перокс}} = W_{\text{перокс}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_{\text{бензохин}}) + \nabla n_{\text{бензохин}} = W_{\text{бензохин}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_{\text{воды}}) + \nabla n_{\text{воды}} = W_{\text{воды}} \quad (6)$$

где n — вектор переноса массы соответствующего вещества, ω — скорость потока жидкости (м/с).

С учетом уравнения трансформации фенола (7), кинетически уравнения для расходования исходных веществ и образования продуктов реакции могут быть представлены в виде (7–10).



$$W_{\text{фен}} = -kC_{\text{фен}}^n M_{\text{фен}} \quad (8)$$

$$W_{\text{пероксид}} = -kC_{\text{пероксид}}^n M_{\text{пероксид}} \quad (9)$$

$$W_{\text{бензохин}} = kC_{\text{бензохин}}^n M_{\text{бензохин}} \quad (10)$$

$$W_{\text{воды}} = kC_{\text{вода}}^n M_{\text{вода}} \quad (11)$$

где k — константа скорости реакции трансформации фенола в бензохинон ($\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$), C — концентрация соответствующего вещества $\text{моль}/\text{м}^3$, M — молекулярная масса соответствующего вещества ($\text{кг}/\text{моль}$).

Совмещая уравнения (3–6) получим объединенное уравнение 12 материального баланса.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(\omega_{\text{фен}} + \omega_{\text{перокс}} + \omega_{\text{бензохин}} + \omega_{\text{воды}})) + \nabla(n_{\text{фен}} + n_{\text{перокс}} + n_{\text{бензохин}} + n_{\text{воды}}) = W_{\text{фен}} + W_{\text{перокс}} + W_{\text{бензохин}} + W_{\text{воды}} \quad (12)$$

В состоянии равновесия сумма скоростей потоков равна нулю, так же как и сумма массовых скоростей образования и расходования соответствующих веществ, в связи с чем уравнение 12 может быть преобразовано к более простому виду 13.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla(n_{\text{фен}} + n_{\text{перокс}} + n_{\text{бензохин}} + n_{\text{воды}}) = 0 \quad (13)$$

Для учета влияния температуры также было использовано уравнение Аррениуса 14.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (14)$$

где k_0 — предэкспоненциальный фактор активности; E_a — энергия активации ($\text{кДж}/(\text{моль})$), R — газовая постоянная $8,314$ ($\text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$). В качестве геометрической составляющей модели была использована двумерная осесимметричная модель (Рисунок 1).

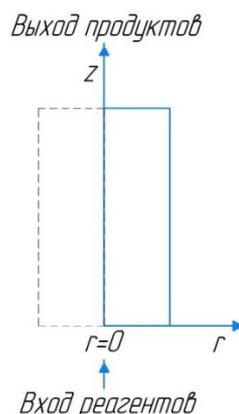


Рисунок 1. Геометрическая схема используемой модели

Граничные условия включали выходное давление равное атмосферному давлению ($p=p_{\text{атм}}$), пристеночный слой характеризуется отсутствием переходного слоя, скорость жидкости у стенки равна 0, вектор скоростей по соответствующим осям $u=0$. Для решения уравнения Навье-Стокса была сгенерирована структурированная сетка элементарных площадей поверхности реактора. Решение представленной модели было получено с

использованием прикладного пакета программного обеспечения COMSOL Multiphysics 5.3.

Результаты и обсуждение

При протекании исходного потока реагентов в трубчатой реакционной зоне (Рисунок 2) наблюдается закономерное увеличение выхода 1,4-бензохинона. При этом максимальный выход продукта наблюдается в пристеночных областях реакционной зоны. Уменьшение диаметра реакционной зоны с 0,15 м до 0,05 м приводит к увеличению выхода продукта с 14 до 40%. Таким образом, диаметр реакционной зоны, наряду с высотой реакционной зоны является основополагающим параметром, определяющим высокий выход целевого продукта.

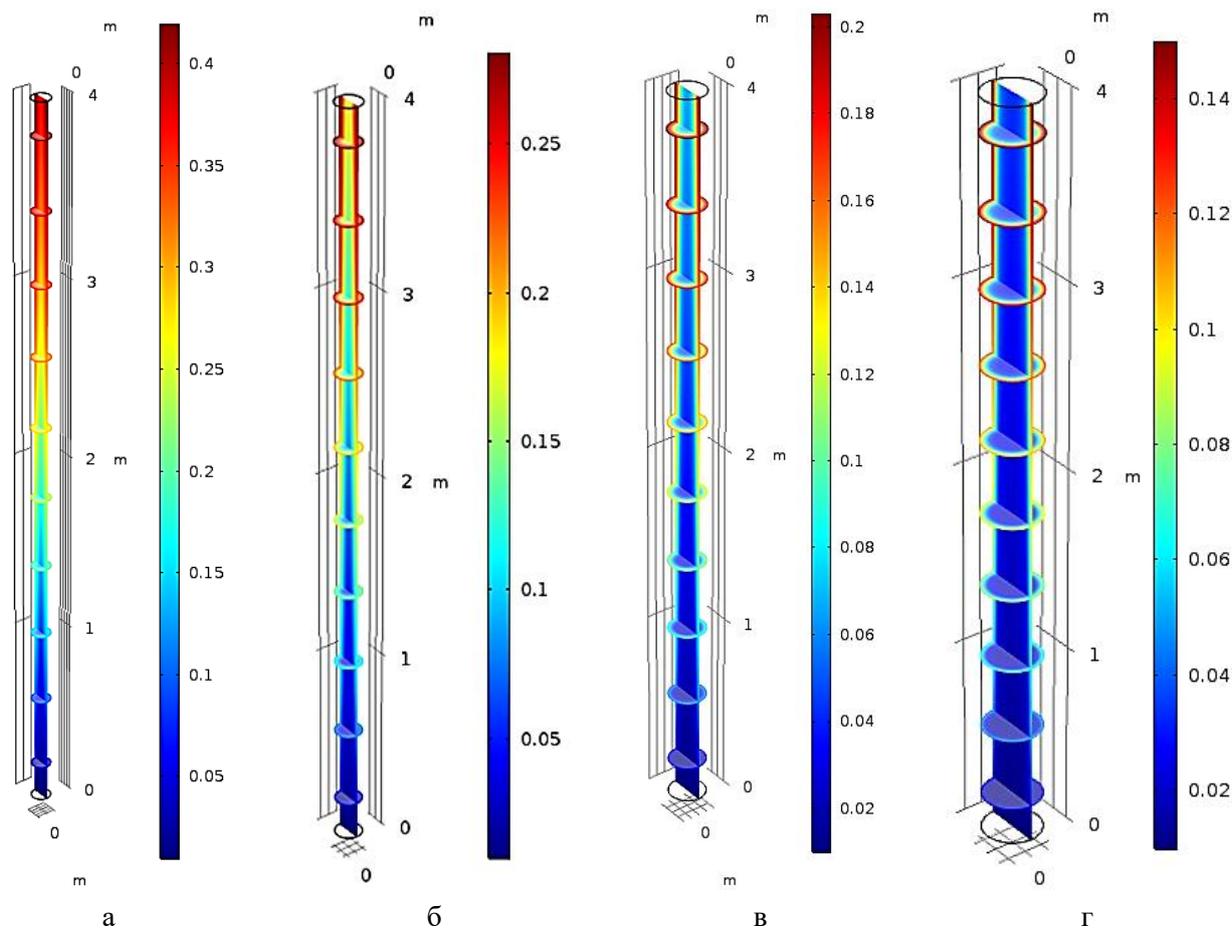


Рисунок 2. Зависимость выхода 1,4-бензохинона от длины реакционной зоны при различном начальном диаметре реакционной зоны а) 0,05 м, б) 0,07 м, в) 0,10 м, г) 0,15 м (температура реакционного потока на входе в реакционную зону 20°C, температура стенки реакционной зоны 30°C)

Увеличение начальной концентрации фенола (Рисунок 3) с 0,1 моль/л до 0,8 моль/л приводит к уменьшению выхода продукта реакции 1,4-бензохинона с 94% до 50%. Что показывает необходимость добавления дополнительных реакционных зон в случае необходимости использования концентрированных растворов.

Увеличение температуры греющей стенки реакционной зоны с 30°C до 35°C и 40°C (Рисунок 4) способствует существенному увеличению выхода 1,4-бензохинона, из чего следует необходимость проведения реакции окисления при наибольшей возможной температуре. Невозможность дальнейшего увеличения температуры выше 40°C связана с дезактивацией фермента.

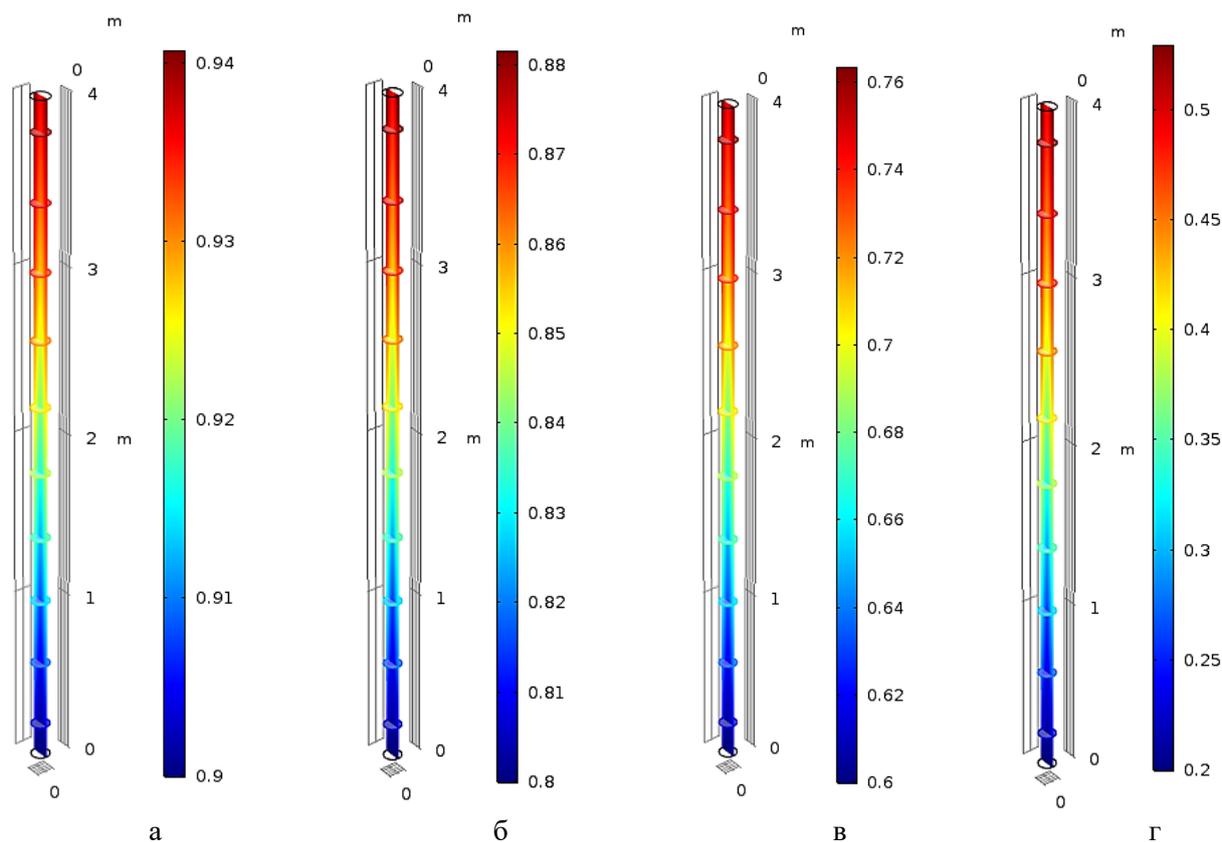


Рисунок 3. Зависимость выхода 1,4-бензохинона от длины реакционной зоны при различном начальном содержании фенола а) 0,1 моль/л, б) 0,2 моль/л, в) 0,4 моль/л, г) 0,8 моль/л (диаметр реакционной зоны 0,05 м, температура реакционного потока на входе в реакционную зону 20°C, температура стенки реакционной зоны 30°C)

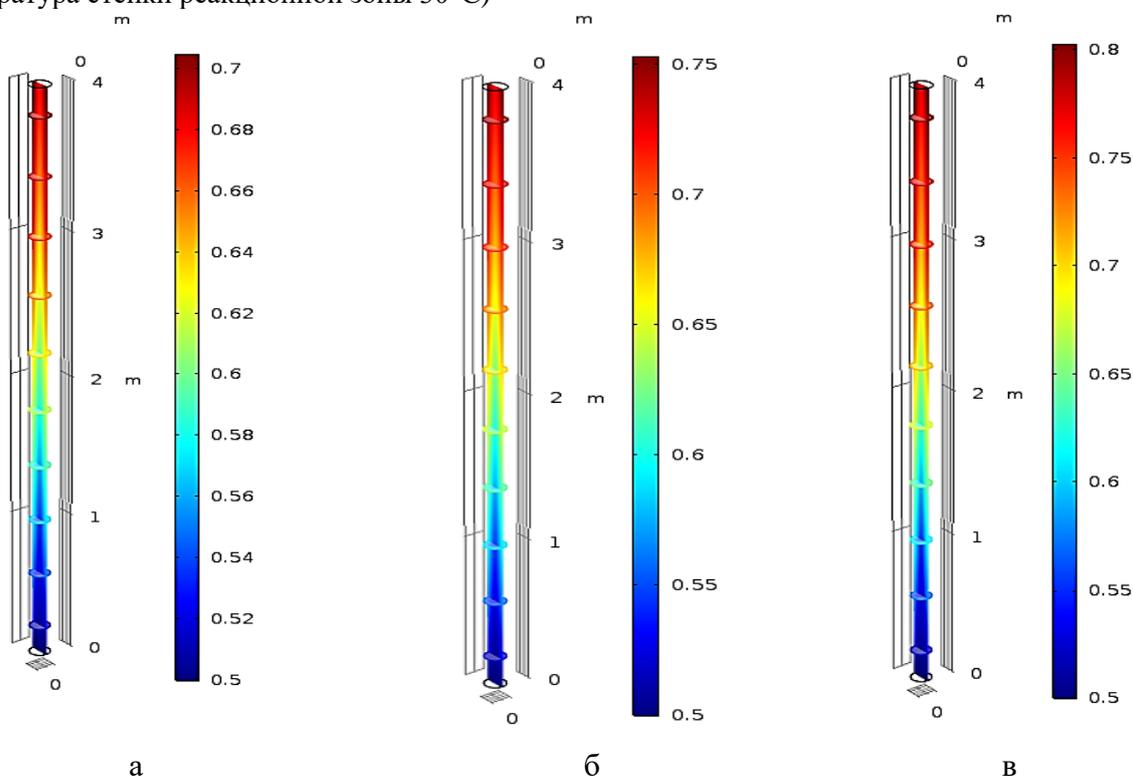


Рисунок 4. Зависимость выхода 1,4-бензохинона от длины реакционной зоны при различном температуре стенки а) 30°C, б) 35°C, в) 40°C (диаметр реакционной зоны 0,05 м, температура

реакционного потока на входе в реакционную зону 20°C, начальная концентрация фенола 0,5 моль/л.

Заключение

Проведено моделирование биокаталитического окисления фенола с получением 1,4-бензохинона с использованием программного комплекса COMSOL Multiphysics 5.3. Показана возможность достижения выхода 1,4-бензохинона до 94% при длине реакционной зоны 4 м, при этом увеличение диаметра реакционной зоны с 0,05 до 0,15 м приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 50%, а увеличение температуры греющей стенки с 30°C до 40°C приводит к увеличению выхода на 15%.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ 21-19-00192.

Список литературы:

1. Bizet V., Cahard D. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2020.
2. Patent CN 102976914, Method for preparing p-benzoquinone, 2012. Publication 2013-03-20.
3. Kalaiarasan E., Palvannan T. Removal of phenols from acidic environment by horseradish peroxidase (HRP): Aqueous thermostabilization of HRP by polysaccharide additives // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. V. 45. №2. P. 625-634. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.07.003>
4. Razzaghi M., Karimi A., Ansari Z., Aghdasinia H. Phenol removal by HRP/GOx/ZSM-5 from aqueous solution: artificial neural network simulation and genetic algorithms optimization // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2018. V. 89. P. 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.040>
5. Wang S., Fang H., Yi X., Xu Z., Xie X., Tang Q., Xu X. Oxidative removal of phenol by HRP-immobilized beads and its environmental toxicology assessment // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2016. V. 130. P. 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.022>
6. Weber A. C., da Silva B. E., Cordeiro S. G., Henn G. S., Costa B., Dos Santos J. S. H., Hoehne L. Immobilization of commercial horseradish peroxidase in calcium alginate-starch hybrid support and its application in the biodegradation of phenol red dye // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. V. 246. P. 125723. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125723>
7. Tawaki S., Uchida Y., Maeda Y., Ikeda I. HRP-catalyzed polymerization of sugar-based phenols in aqueous organic solvents // Carbohydrate polymers. 2005. V. 59. №1. P. 71-74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.024>

References:

1. Bizet, V., & Cahard, D. (2020). Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.
2. Patent CN 102976914, Method for preparing p-benzoquinone, 2012. Publication 2013-03-20.
3. Kalaiarasan, E., & Palvannan, T. (2014). Removal of phenols from acidic environment by horseradish peroxidase (HRP): Aqueous thermostabilization of HRP by polysaccharide additives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 625-634. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.07.003>
4. Razzaghi, M., Karimi, A., Ansari, Z., & Aghdasinia, H. (2018). Phenol removal by HRP/GOx/ZSM-5 from aqueous solution: artificial neural network simulation and genetic algorithms optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 1-14.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.040>

5. Wang, S., Fang, H., Yi, X., Xu, Z., Xie, X., Tang, Q., ... & Xu, X. (2016). Oxidative removal of phenol by HRP-immobilized beads and its environmental toxicology assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 130, 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.022>

6. Weber, A. C., da Silva, B. E., Cordeiro, S. G., Henn, G. S., Costa, B., Dos Santos, J. S. H., ... & Hoehne, L. (2023). Immobilization of commercial horseradish peroxidase in calcium alginate-starch hybrid support and its application in the biodegradation of phenol red dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 246, 125723. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125723>

7. Tawaki, S. I., Uchida, Y., Maeda, Y., & Ikeda, I. (2005). HRP-catalyzed polymerization of sugar-based phenols in aqueous organic solvents. *Carbohydrate polymers*, 59(1), 71-74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.024>

Работа поступила
в редакцию 10.11.2023 г.

Принята к публикации
18.11.2023 г.

Ссылка для цитирования:

Сидоров А. И., Косивцов Ю. Ю., Матвеева В. Г., Молчанов В. П., Долуда В. Ю. Моделирование проточного реактора биокаталитического окисления фенола // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №12. С. 69-76. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/97/09>

Cite as (APA):

Sidorov, A., Kosivtsov, Yu., Matveeva, V., Molchanov, V., & Doluda, V. (2023). Modelling of Phenol Biocatalytic Oxidation Tubular Reactor. *Bulletin of Science and Practice*, 9(12), 69-76. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/97/09>