

應用連續流技術將低成本原料轉化為有用的 石化產品、燃料和 API

簡介

如今，開發永續和綠色製程的重要性是化學和化學工程的關鍵點之一。連續流技術的優勢拓寬了在不斷發展的研究和工業領域工作的化學家的視野。在本應用說明中，我們重點介紹了 Carlos Afonso 團隊以糠醛為中心的工作（美國能源部生物基材料“10+4”頂級列表中的條目 1,2），以及 Carlos Afonso 教授的工作。Jeroen Anton van Bokhoven 博士的團隊介紹了 H 在還原催化劑再活化和將碳質沉積物轉化為高價值碳氫化合物方面的優勢 3。

儀器與風險評估

為了克服直接從糠醛合成 α -烯胺酮過程中對中間分離和純化步驟的需求，Afonso 集團將其連續式系統 4 與 H-Cube® Mini Plus 以順序配置結合。H-Cube® Mini Plus 是一種易於學習的一體化流動化學平台，可利用水電解提供需氫氣，考慮到燃料行業應用中的典型反應規模，反應器配置具有以下特點：Phoenix II 流動反應器和 H-Genie® 2.0 氫氣發生器可以為這些領域的化學家考慮。H-Genie® 2.0 消除了與在實驗室使用 H 鋼瓶相關的風險，能夠為放大合成平台提供由去離子水產生的氫氣，氣體流速高達 1 NL/min 和 100 bar 壓力。

在 Phoenix II 中可以像在 H-Cube® Mini Plus 中一樣輕鬆地進行反應優化和參數篩選，此外，由於反應器模組具有更大的溫度和壓力容差，因此可以添加更廣泛的參數範圍。在反應器中使用各種用戶可填充的金屬-金屬密封催化劑柱，可利用高達 450 °C 的最大加熱能力。高度模組化的反應器配置使化學家能夠設計合成平台，以在克-公斤範圍內安全、方便地進行反應規模化。預先包裝且封閉的催化劑盒 (CatCarts®) 可在 Phoenix II 流動反應器中無縫使用，最大限度地減少使用者與活性催化劑的接觸並消除催化劑過濾。在放大系統中，壓力模組負責將反應壓力建立到高達 200 bar，以避免容量為 10 ml/min 或 50 ml/min 的 HPLC 幫浦攜帶的溶劑過度沸騰。



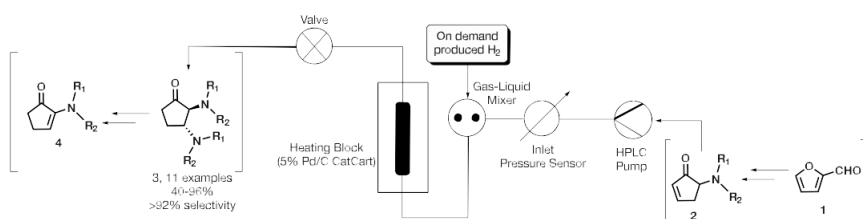
Bokhoven 的團隊設計了一種特殊的流動反應器，使用多個氣體模組，以在催化劑研究過程中實現準確且可重複的氣體劑量。借助內建質量流量控制器 (MFC)，氣體模組能夠精確調節 13 種不同氣體和氣體混合物的流量，流量高達 100 NmL/min，最大出口壓力為 135 bar。Gas Module Plus 擴大了實驗參數範圍，最大流速高達 1000 NmL/min，從而實現了擴展的放大能力。氣體模組與其他 ThalesNano 儀器無縫集成，能夠創建高度模組化的反應器配置。連接到多個 ThalesNano 儀器，如 Phoenix II、Flow Reactor、H-Genie® 2.0、THS System Controller®、壓力模組、氣體模組受益於整個車隊的自動化安全功能和自動化功能。在獨立模式下，按下緊急停止按鈕將立即安全地停止氣體流動並關閉裝置內的閥門。



討論

生物基環戊烯酮的可調連續流動氫化 1

在 RSC Reaction Chemistry & Engineering 最近發表的一篇論文中，Afonso 小組使用糠醛(1) 開發了一種多步驟連續流動技術，用於選擇性合成新型環戊烯酮(4) (方案 1)，這是一種高度相關的藥用基數中間體化合物 5。先前的大量實驗使用了大量過量的氧化劑，並且物理參數受到限制。該小組的連續流動方案成功地消除了這兩個問題，在 31 種化合物的合成中的 11 個例子中獲得了很高的產率和選擇性。



方案 1：多步驟連續流動製程合成新型環戊烯酮 4

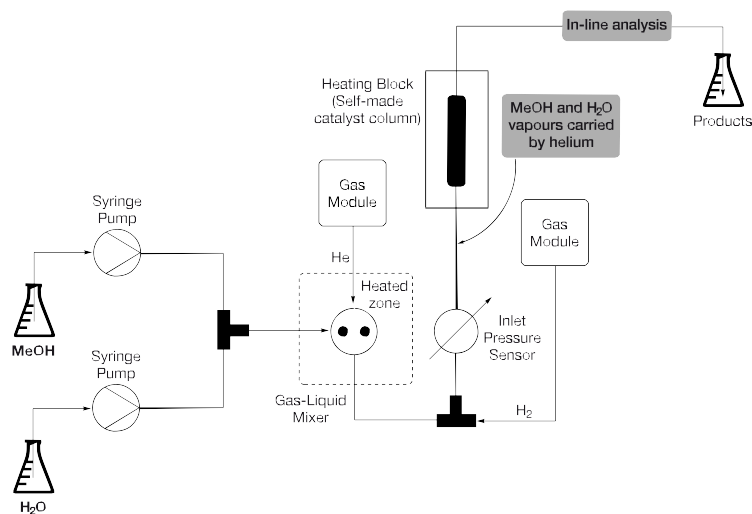
透過此技術實現的高催化劑與底物比率和更快的反應時間有利於更好的選擇性，同時透過小反應器體積固有地提高反應安全性。二氨基環戊烯酮連續流動氫化的催化劑和參數篩選在 H-Cube® Mini Plus 中進行。

優化實驗表明，5% Pd/C、20% Pd(OH)₂/C 和 10% Pd/Al₂O₃ CatCarts® 2.3 允許運行超過 40 個反應，耐受各種底物而不損失效率並且無交叉污染。5% Pd/C 被證明在產率（高達 96%）和選擇性（>92%）方面是最有效的。最佳條件是室溫和 10 bar 反應壓力，0.035 M 的乙醇溶液的流速為 0.5 mL/min。器設定 1。

以氫氣重新活化甲醇轉化為碳氫化合物的催化劑 3

除了糠醛之外，燃料產業中另一項非常重要的技術是將甲醇轉化為各種鍊長的碳氫化合物（MTH）。然而，在催化劑表面形成「焦炭」（成分複雜的固體碳質沉積物）是眾所周知的技術難題。在 Bokhoven 的工作中，研究人員將 ThalesNano 的一組氣體模組整合到其連續流裝置中，從而減少了催化劑中的焦炭沉積（方案 2）3。

為了研究催化劑再生，催化測試分兩個階段進行。將不同 Al 含量的 ZSM-5 沸石催化劑與 SiC 混合裝入內徑 5mm 的不鏽鋼反應器中。在使用 400°C 和 15 bar 的連續流動條件下，甲醇轉化為碳氫化合物的反應有意引發不同程度的催化劑失活。在第二階段，將失活的催化劑在 480°C 或 550°C 和 20 bar 下用 100 NmL/min 的 H₂ 流量進行氫氣處理。



方案 2：連續流動製程研究 MTH 沸石催化劑的失活與再活化

為了確定反應參數，透過 MS、GC-FID 和 GC-MS 分析反應器入口和出口。對於 ZSM-5 (ZMH·Si/Al 原子比：14)，催化劑的實際再活化為 15 mm 在 20 bar 壓力下實現，轉換率為 82%。將處理時間從 0.85 小時延長至 5 小時，並將溫度提高至 550°C，顯著改善了周轉率。在原始文章 3 中介紹了詳細的物理化學和 NMR 結果以及進一步的觀察結果。

對於鋁含量較高的沸石，H 處理被證明特別有效，可去除高達 96% 的焦炭沉積物。甲烷、乙烷、烷基苯和萘等產品證明了將不需要的焦炭沉積物轉化為用於石油工業的高價值碳氫化合物的巨大潛力。

總結與結論

本應用說明中的兩篇論文闡明了連續流動製程在生物基材料和燃料工業領域的重要性。從快速參數和催化劑篩選、提高生產率，到流動化學和 ThalesNano 設備的易用性、易於實施、固有安全特性，這兩個優秀的研究範例為所有對燃料和綠色化學領域感興趣的人提供了深刻的見解。

參考資料

1. Lídia A. S. Cavaca, Carlos A. M. Afonso et al., *React. Chem. Eng.*, 2023, 8, 482.
2. Joseph J. Bozell, Gene R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, 12, 539-554.
3. Vladimir Paunovic, Jeroen A. van Bokhoven et al., *Journal of Catalysis*, 2022, 407, 54-64.
4. Rafael F. A. Gomes, Carlos A. M. Afonso et al., *Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 16038-16043.
5. a. Vincenzo Calderone, Violetta Cecchetti et al., *J. Med. Chem.* 2008, 51, 16, 5085-5092.
6. b. Alma Martelli Violetta Cecchetti et al., *J. Med. Chem.* 2013, 56, 11, 4718-4728.

Utek 友德國際



官方line



官方網站



官方FB



台北：02-2799-3339 台南：06-311-3636

台中：04-2222-3998 高雄：07-555-5595



info@utekinco.co



www.utekinco.co