



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ  
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ  
(51)<sup>19</sup> C07B 43/00; C07D 295/24; C07C 291/04 (13) B

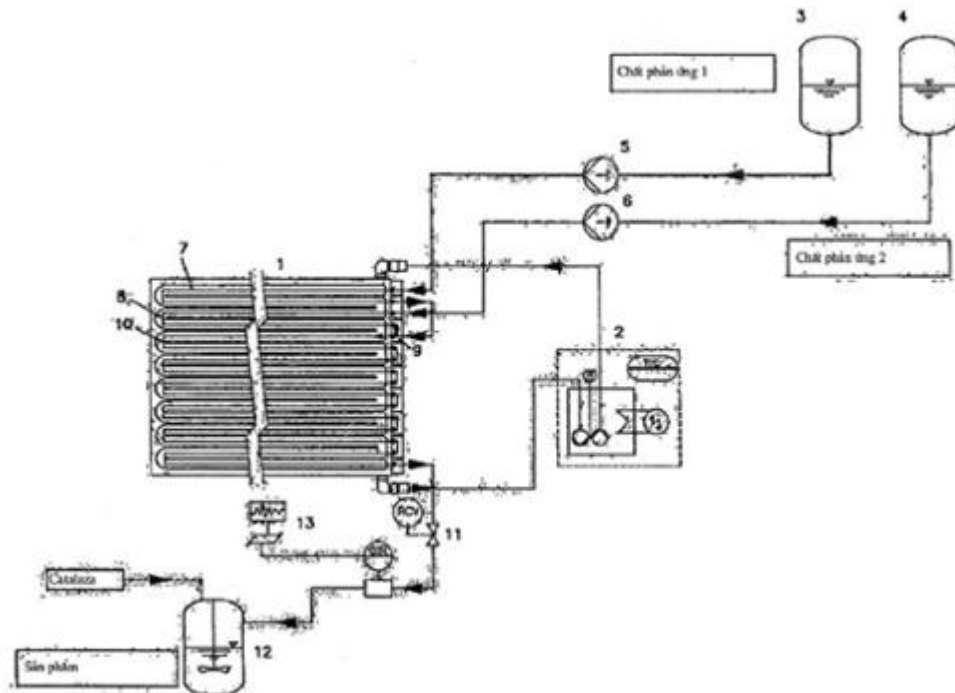


1-0039578

- (21) 1-2019-02171 (22) 22/12/2017  
(86) PCT/EP2017/084391 22/12/2017 (87) WO2018/115443 28/06/2018  
(30) 16206623.7 23/12/2016 EP  
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/12/2019 381A  
(73) AUROTEC GMBH (AT)  
Seestrasse 11, 4844 Regau, Austria  
(72) ZIKELI Stefan (AT); KITZLER Hannes (AT); FOSODEDER Verena (AT);  
BAUMEISTER Tobias (DE).  
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT AMIN OXIT BẰNG CÁCH OXY HÓA AMIN BẠC BA BA

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất amin oxit bằng cách oxy hóa amin bạc ba trong thiết bị phản ứng với việc đưa vào liên tục amin bạc ba trong chất lỏng phản ứng và dòng ra amin oxit, trong đó tỷ lệ thích hợp giữa diện tích bề mặt và thể tích và/hoặc vận tốc dòng chảy thích hợp cùng với các lượng hỗn hợp chất phản ứng tương ứng tính theo diện tích bề mặt/thể tích được chọn trong quy trình liên tục này. Chất lỏng phản ứng thường được cho phản ứng trong thiết bị phản ứng này theo kiểu dòng chảy tầng.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực oxy hóa amin bậc ba để tạo ra amin oxit.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Xenluloza có thể được hoà tan trong các dung dịch nước chứa amin oxit, ví dụ, dung dịch N-metylmorpholin N-oxit (NMMO hoặc NMMNO), để tạo ra các sản phẩm kéo sợi, như tơ filamăng, các dạng sợi bền, màng mỏng, v.v..., từ dung dịch kéo sợi đã được tạo ra này (WO 2013/030400, US 2 179 181, US 3 447 939). Do vậy, hiện vẫn đang có nhu cầu phát triển các amin oxit như NMMO. Các ứng dụng khác của các oxit amin bậc ba là để làm các chất có hoạt tính bề mặt, các chất kháng khuẩn, dầu gội và chất tẩy rửa.

DE 2557456 A1 mô tả phương pháp sản xuất amin oxit, trong đó amin bậc ba được cho phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của nước. Với nồng độ amin oxit cao hơn 30%, độ nhớt của sản phẩm sẽ gia tăng đáng kể, dẫn đến khó khăn cho việc gia công tiếp theo. Đã thấy rằng mức tối thiểu của độ nhớt sẽ đạt được với nồng độ amin oxit cao hơn 60%.

US 3 447 939 mô tả việc sản xuất kiểu từng mẻ được vận hành không liên tục N-metylmorpholin N-oxit (NMMONO), trong đó chất phản ứng N-metylmorpholin (NMM) được cho phản ứng với sự có mặt của nước và 35% hydro peroxit ở nhiệt độ phản ứng được chọn nằm trong khoảng từ 67 đến 72°C trong thời gian từ 4 tới 5 giờ để tạo ra oxit amin bậc ba NMMNO tương ứng. Hydro peroxit dư bị phân huỷ bởi enzym catalaza. Sản phẩm phản ứng đã được tạo ra được tinh chế bằng cách chưng cất đồng sôi với benzen-nước và tái kết tinh.

Trong DD 246997 A1, phương pháp kiểu từng mẻ tương tự được mô tả, trong đó hydro peroxit (45-50%) được đưa vào chất phản ứng NMM thông qua đĩa phun hoặc cơ cấu phun ở dạng được phân tán mịn với việc khuấy mạnh.

Theo phương pháp nêu trong DE 3618352 A1, peroxit bất kỳ còn lại sau khi oxy hóa bằng hydro peroxit trong 4 tới 6 giờ sẽ bị phân huỷ bởi catalaza.

EP 0 307 184 A2, có dẫn chiếu tới patent US 4 247 480, đề cập đến vấn đề tạo ra nitrosamin trong quá trình phản ứng của amin bậc ba để tạo ra amin oxit

tương ứng, và đề xuất rằng với việc sử dụng môi trường cacbon đioxit (0,03 tới 3MPa), phản ứng này cần được thực hiện ở nhiệt độ thấp < 45°C và áp suất thường.

Do việc tạo ra nitrosamin cũng có thể liên quan tới các nitơ oxit có trong không khí, mà có mặt ở khắp nơi, nên US 4 994 614 A đề xuất việc bao trùm không gian trống của thùng phản ứng bằng cacbon đioxit để sao cho các nitơ oxit có trong không khí không có mặt. Biện pháp sục và bao trùm kiểu này là rất phức tạp, do thùng phản ứng phải được sục hoặc được cho tiếp xúc với cacbon đioxit trước khi đưa vào các chất phản ứng, trong khi phản ứng, sau khi phản ứng và trong quá trình xả hết hỗn hợp ra khỏi thùng này.

US 5 216 154 A đề xuất rằng để làm giảm lượng nitrosamin đã được tạo ra, việc chuyển hóa hợp chất N-metylmorpholin bậc ba (NMM) thành NMMNO cần phải được thực hiện trong thùng có khuấy, với thành phần hỗn hợp phản ứng đặc biệt và các thông số xử lý đặc biệt.

DE 12 21 645 B đề xuất việc oxy hóa amin bậc ba trong quy trình không liên tục. Nhân đây, việc oxy hóa liên tục bằng quy trình chảy rối đã được nêu.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình để mở rộng quy mô để sản xuất amin oxit có thể đạt được hiệu suất cao, làm giảm lượng hoặc không có các sản phẩm phụ và các sản phẩm thoái biến, và chuyển hoá có hiệu quả.

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất amin oxit bằng cách oxy hóa amin bậc ba trong thiết bị phản ứng có vùng phản ứng là một hoặc nhiều thân rỗng dài, ví dụ, có dạng ống, trong đó tốt hơn là thiết bị phản ứng này có dạng ống phản ứng, với việc đưa vào liên tục amin bậc ba trong chất lỏng phản ứng và dòng ra amin oxit. Nhằm mục đích này, các thông số xử lý thích hợp, đặc biệt là tỷ lệ thích hợp giữa diện tích bề mặt và thể tích hoặc vận tốc dòng chảy thích hợp cùng với lượng hỗn hợp chất phản ứng theo diện tích bề mặt/thể tích tương ứng được chọn trong quy trình liên tục này. Cụ thể, i) tỷ lệ giữa diện tích bề mặt với thể tích là  $0,5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn - ít nhất là trên chiều dài của thân rỗng mà trong đó amin được oxy hóa tới mức độ 50%, ii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ  $1\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$  đến  $40\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$ , và/hoặc iii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng nằm trong khoảng từ  $1000\text{ l}/\text{m}^3\text{giờ}$  đến

30000 l/m<sup>3</sup>giờ được tạo ra trong thân rỗng này. Ba đặc tính i), ii) và iii) chủ yếu liên quan đến các phương án khác nhau của phương pháp theo sáng chế. Theo một số phương án, tất cả các thông số i), ii) và iii) đều khả thi. Phần mô tả chi tiết dưới đây và cụ thể là các phương án được ưu tiên đều liên quan đến cả ba thông số i), ii) và iii). Tất cả các phương án và các khía cạnh theo sáng chế có thể được kết hợp với nhau, và như được thể hiện trong các ví dụ thực hiện sáng chế.

### Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện mối liên quan giữa thời gian lưu trong thân rỗng và mức độ chuyển hoá trong trường hợp oxy hóa NMM.

Fig.2 thể hiện vi thiết bị phản ứng 1 với việc cấp các chất phản ứng 3, 4 bằng các bơm 5, 6 và tháo ra sau van duy trì áp suất 11 vào thùng chứa sản phẩm 12.

Fig.3 thể hiện biểu đồ hiệu suất với việc bổ sung các lượng CO<sub>2</sub> khác nhau.

Fig.4 thể hiện biểu đồ chuyển hoá với việc bổ sung các lượng CO<sub>2</sub> khác nhau.

Fig.5 thể hiện mức độ chuyển hoá trong thiết bị phản ứng được làm bằng hợp kim thép Hastelloy® C-22.

Fig.6 thể hiện khả năng làm ổn định hydro peroxit bằng axit phosphoric để cải thiện phản ứng.

Fig.7 thể hiện sự ảnh hưởng của nồng độ CO<sub>2</sub> đến tốc độ phản ứng.

Fig.8 thể hiện sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến tiến trình phản ứng, đường cong mức độ chuyển hoá-hiệu suất với 30% khối lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1% khối lượng CO<sub>2</sub>, và 0,1% khối lượng H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Fig.9 thể hiện sự ảnh hưởng của nồng độ hydro peroxit đến năng suất.

Fig.10 thể hiện các kết quả với thiết bị phản ứng thể tích lớn.

Fig.11 thể hiện vi thiết bị phản ứng tương tự với thiết bị được thể hiện trên Fig.2 có cấp bổ sung chất phản ứng thứ ba (ví dụ, CO<sub>2</sub>).

Fig.12 thể hiện các kết quả trong trường hợp cấp CO<sub>2</sub> riêng biệt.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất amin oxit bằng cách oxy hóa amin bậc ba trong thiết bị phản ứng với việc đưa vào liên tục amin bậc ba trong chất lỏng phản ứng và dòng ra amin oxit, trong đó tỷ lệ thích hợp giữa diện tích bề mặt và thể tích và/hoặc vận tốc dòng chảy thích hợp cùng với lượng hỗn hợp chất phản ứng theo diện tích bề mặt/thể tích tương ứng được chọn trong quy trình liên tục này. Quy trình liên tục này được thực hiện trong thân rỗng dài, có vùng kéo dài nằm giữa cửa vào và cửa ra. Các thông số và các dấu hiệu kết cấu theo sáng chế được thiết lập nằm giữa cửa vào và cửa ra, điều đó có nghĩa là trong vùng phản ứng hoặc trong thiết bị phản ứng. Đặc biệt là, thiết bị phản ứng này là thiết bị hoặc thiết bị phản ứng có cấu trúc nhỏ hoặc vi nhỏ. Đặc biệt tốt, nếu thân rỗng này có dạng ống. Cụ thể, i) tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích là  $0,5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn, ít nhất là trên chiều dài của thân rỗng này mà trong đó amin được oxy hóa tới mức độ 50%, ii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ  $1\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$  đến  $40\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$ , và/hoặc iii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng nằm trong khoảng từ  $1000\text{ l}/\text{m}^3\text{giờ}$  đến  $30000\text{ l}/\text{m}^3\text{giờ}$  được tạo ra trong thân rỗng này.

Trước đây, các oxit amin bậc ba đã được sản xuất với lượng nhỏ với quy mô trong phòng thí nghiệm hoặc với lượng lớn trong các quy trình kiểu từng mẻ. Một mục tiêu đối với các nhà máy quy mô lớn là có thể áp dụng phương pháp cho phép sản xuất liên tục với mức độ lớn nhất có thể, do điều đó cho phép thực hiện phản ứng một cách hiệu quả hơn và năng suất cao hơn nhờ có các khoảng thời gian chết ngắn hơn, do việc không cần phải có bước làm sạch trước quy trình kiểu từng mẻ tiếp theo. Điều cũng đã được nhận thấy là các chất khí trơ ( $\text{CO}_2$ ) là cần thiết trong các quy trình kiểu từng mẻ và phải được nạp cùng với chất lỏng phản ứng. Trong thiết bị có cấu trúc nhỏ hoặc vi nhỏ theo sáng chế, việc này đã được loại trừ, do khí trơ có thể được đưa thẳng vào ống mà không cần phải tạo ra một vùng khí hoặc không có một vùng khí gây hại. Theo sáng chế này, cả áp suất lẫn nhiệt độ có thể đều có thể kiểm soát được một cách tốt hơn.

Ngoài ra, trong một thiết bị phản ứng liên tục có thể phân chia chất lỏng phản ứng được dịch chuyển liên tục vào các vùng riêng biệt, trong đó phản ứng được thực hiện với các giai đoạn phản ứng khác nhau. Các vùng này có thể được xử lý khác nhau liên quan đến áp suất và/hoặc nhiệt độ hoặc việc kiểm soát nhiệt

độ. Cụ thể là, các vùng như vậy gồm vùng thứ nhất, trong đó tối đa 50% (% mol) amin bậc ba được oxy hóa (phản ứng nhanh chóng, có bản chất tỏa nhiệt mạnh) và vùng thứ hai, trong đó phần còn lại của amin bậc ba (nằm ngoài hiệu suất được mong muốn) được oxy hóa (phản ứng chậm, có bản chất tỏa nhiệt kém).

Thuật ngữ phản ứng "liên tục" hoặc quy trình khống chế có nghĩa là nguyên liệu ban đầu, tức là nói tới chất lỏng chứa amin bậc ba, được nạp liên tục trong quá trình phản ứng và sau đó được oxy hóa liên tục trong thiết bị phản ứng. Thuật ngữ "liên tục" không có nghĩa rằng quy trình này có thể không được dừng, mà chỉ đơn thuần có nghĩa là trong quy trình sản xuất amin oxit, các chất phản ứng đều được nạp đều nhiều hay ít mà thôi. Tốt hơn, nếu việc cấp liên tục này được gián đoạn trong quá trình phản oxy hóa. Theo cách khác, nhưng ít được ưu tiên, việc cấp từng mẻ và/hoặc theo chu kỳ cũng có thể được chọn. Các phương án liên quan đến việc cấp nêu trên cũng có thể áp dụng đối với việc tháo sản phẩm, tức là amin oxit.

Thiết bị phản ứng thường là thiết bị có cấu trúc nhỏ hoặc vi nhỏ và/hoặc thiết bị phản ứng có thân rộng dài làm thân phản ứng, tốt hơn là vi thiết bị phản ứng dạng ống. Vi thiết bị phản ứng thích hợp đã được mô tả, ví dụ, trong WO 2010/055034. Thiết bị phản ứng có thể có một hoặc nhiều thân rộng dài song song, trong đó phản ứng xảy ra. Các định nghĩa về thuật ngữ "thân rộng" sẽ có thể được sử dụng để mô tả cho các tất cả các thân rộng dùng cho phản ứng, trừ khi được dùng cho các mục đích khác, như làm nóng sơ bộ. Chất lỏng phản ứng được chuyển trong các thân rộng này, việc này được kiểm soát bởi cửa vào vật liệu ban đầu (hoặc các vật liệu ban đầu). Chất lỏng sẽ được gọi là chất lỏng phản ứng ngay khi tất cả các điều kiện cần thiết cho quá trình oxy hóa được đáp ứng (tất cả các chất dùng cho phản ứng có mặt, nhiệt độ, áp suất).

Thân rộng hoặc các thân rộng của một thiết bị phản ứng thích hợp có thể được thu nhỏ tùy theo kích thước cần thiết. Tuy nhiên, trong trường hợp quá trình oxy hóa tỏa nhiệt các amin bậc ba, việc kiểm soát nhiệt độ cần thiết, tức là sự phát thải nhiệt, phải được lưu ý. Nhằm mục đích này, thiết bị phản ứng trong đó chất lỏng kiểm soát nhiệt độ phun xung quanh thân rộng là thích ứng nhất. Thiết bị phản ứng loại này đã được mô tả trong WO 2010/055034. Đã phát hiện ra rằng, trong trường hợp phản ứng oxy hóa theo sáng chế, các kích thước đặc biệt là có lợi. Cụ thể, đường kính trong của thân rộng của thiết bị phản ứng được ưu tiên là nằm

trong khoảng từ 0,25mm đến 10mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5mm đến 6mm, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8mm đến 4mm. Tốt hơn, nếu độ dài của thân rỗng của thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5m đến 20m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10m, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 2m đến 5m. Các dạng hình học khác cũng khả thi. Trong trường hợp các thân rỗng càng dày thì cần phải có bề mặt càng lớn dùng để trao đổi nhiệt ở nhiệt độ cao. Việc trao đổi nhiệt của chất lỏng phản ứng được dẫn bên trong cũng có thể được cải thiện bởi việc cấp các chất phản ứng ở nồng độ thấp, hoặc bởi các vận tốc dòng chảy lớn của chất lỏng phản ứng, hoặc thông qua chất lỏng kiểm soát nhiệt độ được dẫn bên ngoài bằng cách làm tăng vận tốc dòng chảy, hoặc lựa chọn chất lỏng kiểm soát nhiệt độ có hiệu suất nhiệt cao.

Để oxy hóa amin bậc ba, chất oxy hóa có thể được nạp. Nhóm các chất oxy hóa được cấu thành, ví dụ, bởi các peroxit, trong đó hydro peroxit là được ưu tiên nhất. Các peroxit khác gồm, ví dụ, các axit percarboxylic. Các chất oxy hóa khác, ví dụ, oxy hoặc ozon, cũng có thể được sử dụng. Amin bậc ba được ưu tiên sử dụng với tỷ lệ mol tính theo chất oxy hóa nằm trong khoảng từ 1:0,9 đến 1:1,3, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:1,1.

Các phương án được ưu tiên đặc biệt về amin oxit là N-metylmorpholin N-oxit, nó có thể được tạo ra bằng cách oxy hóa N-metylmorpholin. N-metylmorpholin do đó là amin bậc ba được ưu tiên.

Đã phát hiện ra rằng việc oxy hóa chất lỏng phản ứng theo sáng chế có thể được thực hiện ngay cả trong các loại thiết bị phản ứng nhỏ hoặc vi nhỏ có tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích là  $0,5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn, ít nhất là trên chiều dài của thân rỗng này mà trong đó amin bậc ba được oxy hóa tới mức độ 50% (% mol) (vùng thứ nhất, như được giải thích ở trên). Diện tích bề mặt có thể được xác định bởi diện tích bề mặt bên trong của thân rỗng. Tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích được tính toán số học bằng cách chia diện tích bề mặt ( $\text{m}^2$ ) cho thể tích ( $\text{m}^3$ ), như thấy rõ từ Phân mô tả với thứ nguyên " $\text{m}^2/\text{m}^3$ ". Kích thước ở phía trong của thân rỗng (ống phản ứng) được mô tả. Các trích dẫn khác liên quan đến biến số này có thể là tìm thấy trong ấn phẩm: Nemethne et al. (Materials Science and Engineering 39(2), 2014: 89-101). Tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích lớn, ví dụ, bằng  $1\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn,  $1,5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn, hoặc  $2\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn

là đặc biệt được ưu tiên. Với các kích thước này, các thông số quy trình như vận tốc dòng chảy và nhiệt độ trong quy trình oxy hóa amin bậc ba có thể được kiểm soát một cách rất hiệu quả trong quy trình liên tục. Nhờ có tỷ lệ cao như vậy giữa diện tích bề mặt và thể tích so với các phương pháp kiểu từng mẻ, các thông lượng nhiệt theo thể tích lớn (làm nguội và gia nhiệt các chất phản ứng và chất lỏng phản ứng) và mức độ trộn mạnh có thể đạt được. Việc trộn mạnh này lại đảm bảo rằng phản ứng được thực hiện rất đặc biệt và hoàn toàn. Vùng "trên chiều dài của thân rỗng trong đó amin được oxy hóa tới mức độ 50% (% mol)" theo phương pháp của sáng chế liên quan tới vùng trong thân rỗng trong đó ít nhất một phần hai amin được oxy hóa. Việc này có thể kiểm soát được một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng cách lựa chọn vận tốc dòng chảy và nồng độ các chất phản ứng được sử dụng (amin bậc ba, tùy ý là chất oxy hóa như peroxit).

Một thông số khác đặc trưng cho phương pháp theo sáng chế là lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng, cần phải nằm trong khoảng từ 1 l/m<sup>2</sup>giờ đến 40 l/m<sup>2</sup>giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 l/m<sup>2</sup>giờ đến 30 l/m<sup>2</sup>giờ hoặc nằm trong khoảng từ 10 l/m<sup>2</sup>giờ đến 20 l/m<sup>2</sup>giờ. Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng là một trị số đặc tả khác hoặc tiếp theo của phương pháp theo sáng chế, và cần phải nằm trong khoảng từ 1000 l/m<sup>3</sup>giờ đến 30000 l/m<sup>3</sup>giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1500 l/m<sup>3</sup>giờ đến 25000 l/m<sup>3</sup>giờ, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2000 l/m<sup>3</sup>giờ đến 20000 l/m<sup>3</sup>giờ. Các lượng hỗn hợp chất phản ứng riêng này, tùy thuộc vào thể tích trong thân rỗng hoặc bề mặt trong của thân rỗng, biểu thị kích thước của thiết bị phản ứng hoặc của chất lỏng được vận chuyển trong nó so với bề mặt của thiết bị phản ứng, nhờ chúng các điều kiện phản ứng trong chất lỏng phản ứng có thể được kiểm soát. Các thuật ngữ "lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng" (l/m<sup>2</sup>giờ) và "lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng" (l/m<sup>3</sup>giờ) là đã biết mà đã được làm rõ hơn nữa trong phần mô tả về các đơn vị này. Thuật ngữ "lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt" (còn được gọi là lượng hỗn hợp chất phản ứng giữa thể tích và diện tích bề mặt hoặc lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt thể tích) được sử dụng trong ấn phẩm công bố của Hoffmann et al. (Combination of Anaerobic Treatment and Nutrient removal of Wastewater in



Brazil, 2010) và trong Hessel et al. (Micro Process Engineering, comprehensive Handbook, Wiley-VCH, 2009) còn được gọi là lượng hỗn hợp chất phản ứng giữa khối lượng và diện tích bề mặt ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ). Sự mô tả chi tiết khác liên quan đến biến số lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích có thể tìm thấy trong ấn phẩm: Margesin et al. (publisher), Praxis der biotechnologischen Abluftreinigung (Biotechnological Waste Air Treatment Practices), Springer 1996, page 29). Các biến số này đặc tả mức tiêu thụ của chất lỏng phản ứng (trong đó  $l = 10^{-3} \text{ m}^3$ ) đi qua thân rỗng tính theo thể tích (tính theo  $\text{m}^3$ ) hoặc theo diện tích bề mặt của thân rỗng (tính theo  $\text{m}^2$ ) và tính theo thời gian (tính theo giờ).

Các thông số (lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng và lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng và cả tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích) được chọn sao cho, thậm chí cả theo kiểu dòng chảy tầng, phản ứng và mức độ chuyển hoá hiệu quả đã đạt được theo sáng chế trong thân rỗng - đặc biệt là trong thiết bị phản ứng dạng ống cấu trúc nhỏ hoặc vi nhỏ đối với việc vận hành liên tục. Tất nhiên, các thông số này có thể được kết hợp, ví dụ, tất cả 3 thông số hoặc tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích (là biến số kích thước của thân rỗng) cùng với lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng hoặc lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng, tốt hơn là cùng với lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng.

Phản ứng có hiệu quả trong thiết bị phản ứng dạng ống có đường kính nhỏ hoặc có tỷ lệ đặc biệt giữa diện tích bề mặt và thể tích không dễ dàng tối ưu hoá. Một mặt, đường kính ống nhỏ (các ống mao dẫn) là một lợi thế của phản ứng có hiệu quả (hiệu suất và tốc độ bởi vì có bề mặt lớn). Mặt khác, các ống nhỏ hoặc ống mao dẫn có đường kính nhỏ lại làm hạn chế mức tiêu thụ chất lỏng cùng với các tổn thất áp suất do chất lỏng sinh ra xuất hiện trong các ống mao dẫn này. Tóm lại, phản ứng tiến triển một cách đáng ngạc nhiên cùng với các thông số đã được xác định một cách đáng ngạc nhiên theo sáng chế khi xem xét đến các ưu điểm và nhược điểm này.

Chất lỏng phản ứng được chuyển hóa một cách thông thường trong thiết bị phản ứng có dòng chảy tầng. Tốt hơn, nếu chất lỏng phản ứng được dẫn theo kiểu dòng chảy tầng trong thân rỗng. Dòng chảy tầng là khác biệt với dòng chảy rối. Dòng chảy rối là sự dịch chuyển của các chất lỏng trong đó sự chảy rối xảy ra với

mức độ rất rộng. Ở đây, sự ma sát lớn và các tổn thất áp suất xảy ra, dẫn đến sự sinh nhiệt lớn, đặc biệt là trong thiết bị phản ứng dạng cấu trúc nhỏ hoặc vi nhỏ theo sáng chế. Trái lại, trong trường hợp dòng chảy tầng không có sự chảy rối. Dòng chảy rối và dòng chảy tầng có thể được kiểm soát bởi độ nhớt của chất lỏng được dịch chuyển, kích thước ống (độ dài đặc trưng, đường kính tiết diện), và vận tốc dòng chảy được chọn. Số đo về chỉ số Reynolds, như đã biết là được xác định theo công thức  $Re = \rho vd/\eta$  hoặc  $Re = vd/\nu$ , trong đó  $\rho$  là tỷ trọng của chất lỏng,  $v$  là vận tốc dòng chảy của chất lỏng,  $d$  là độ dài đặc trưng của thân rỗng (đường kính, độ rộng hoặc chiều cao),  $\eta$  là độ nhớt động, và  $\nu$  là độ nhớt động học. Chỉ số Reynolds nằm trong khoảng từ 2300 đến 2500 thường là tương ứng với vùng chuyển tiếp giữa dòng chảy rối và dòng chảy tầng, trong đó các dòng chảy tầng có chỉ số Reynolds thấp hơn. Do vậy, tốt hơn nếu chất lỏng phản ứng theo sáng chế được dẫn để chảy qua thân rỗng với chỉ số Reynolds là 2300 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là với chỉ số Reynolds là 2000 hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn là với chỉ số Reynolds nằm trong khoảng từ 1500 đến 1, hoặc nằm trong khoảng từ 1200 đến 10. Trong các ví dụ sau đây, các chỉ số Reynolds thậm chí là nằm trong khoảng từ 2 đến 30 hoặc nằm trong khoảng từ 3 đến 11 được áp dụng, chúng có thể là các khoảng được ưu tiên. Các chỉ số Reynolds có thể khác là 800 hoặc nhỏ hơn, 500 hoặc nhỏ hơn, 300 hoặc nhỏ hơn, ví dụ, kết hợp với các trị số dưới nêu trên.

Các trị số được đưa ra làm ví dụ để tính toán các chỉ số Reynolds là các biến số đã biết của vật liệu. Ví dụ, NMM của hãng Alfa Aesar (catalog No. A12158) có thể được sử dụng, mà tùy thuộc vào bảng số liệu, có độ nhớt động  $\eta$  ở 20°C là 0,91mPas. Tỷ trọng  $\rho$  0,92g/cm<sup>3</sup>, là > 920kg/m<sup>3</sup> ở 20°C. Với đường kính ống mao dẫn trong thiết bị phản ứng rỗng, ví dụ, là 1mm và vận tốc chất lỏng nằm trong khoảng từ 0,21 đến 0,62m/phút, chỉ số Reynolds nằm trong khoảng từ 3 đến 10 được đề xuất. Tất cả các thông số này là các biến số được ưu tiên của các chất lỏng, các thông số thân rỗng và quy trình theo sáng chế, không phụ thuộc vào nhà sản xuất và các chất được đưa ra làm ví dụ.

Tốt hơn, nếu chất lỏng phản ứng có độ nhớt động nằm trong khoảng từ 0,1mPas đến 10mPas ở 20°C hoặc trong các điều kiện phản ứng. Tốt hơn, nếu chất lỏng phản ứng có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,1g/cm<sup>3</sup> đến 2g/cm<sup>3</sup> ở 20°C hoặc ở nhiệt độ phản ứng.

Do quá trình oxy hóa amin bậc ba thành amin oxit là một phản ứng toả nhiệt mạnh, nên trong trường hợp NMM thành NMMO với sự tăng nhiệt độ đoạn nhiệt tối đa là 400 K (126,85°C) và entanpy phản ứng riêng tối đa là -1600kJ/kg, nên nó có thể được thực hiện theo cách đặc biệt hiệu theo phương pháp của sáng chế. Việc vận hành các phản ứng toả nhiệt cực kỳ mạnh như vậy, như quá trình oxy hóa NMM thành NMMNO, đòi hỏi các dòng nhiệt riêng theo thể tích và theo mức tiêu thụ cực kỳ lớn. Điều này có nghĩa là, với phương pháp theo sáng chế, có thể tránh được sự quá nhiệt ở các điểm đặc biệt (các đống nóng), mà có thể rất dễ xảy ra và không kiểm soát được trong các thiết bị phản ứng kiểu từng mẻ. Việc tiêu tán năng lượng mạnh theo phương pháp của sáng chế cho phép tốc độ oxy hóa từ amin bậc ba thành amin oxit được tăng cùng với việc thiết lập nhiệt độ và áp suất tương ứng, mà không xuất hiện sự chênh lệch nhiệt độ đáng kể trong thiết bị phản ứng dạng ống ở các vùng khác nhau, mà khi xem xét một cách kỹ lưỡng, có thể có "vết nhiệt" của phản ứng và có thể cũng ảnh hưởng bất lợi đến độ chọn lọc của phản ứng. Với phương pháp theo sáng chế, đã phát hiện ra rằng amin oxit có thể được tạo ra dưới các áp suất cao hơn và nhiệt độ xử lý được kiểm soát chặt chẽ hơn so với các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Trong vùng thứ hai, tức là vùng nằm ngay sau khi 50% (% mol) amin bậc ba đã được oxy hóa, tỷ lệ thấp giữa diện tích bề mặt và thể tích có thể được chọn, trong đó các trị số nằm trong khoảng chông lên khoảng thứ nhất cũng khả thi. Trong vùng thứ hai này, tốt hơn nếu tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích là  $5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn là  $4\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc nhỏ hơn,  $3\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc nhỏ hơn, hoặc là  $2\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc nhỏ hơn.

Tất nhiên, các kiểu phân chia vùng khác mà khác nhau về các điều kiện nhiệt, đặc biệt là khác nhau về việc kiểm soát nhiệt độ, tức là khác nhau về việc vận chuyển nhiệt (ra khỏi) khỏi chất lỏng phản ứng, cũng khả thi. Các kiểu phân chia vùng như vậy dựa trên cơ sở tiến trình của quy trình oxy hóa amin bậc ba, tức là, ví dụ, kiểu phân chia vùng thành các phần của chất lỏng phản ứng theo các giới hạn tiến trình phản ứng tối đa là 25 %, 33 % hoặc 50% amin bậc ba đã được oxy hóa.

Với thân rỗng có kích thước thích hợp, các thông số khác nhau có thể được điều chỉnh dựa trên cơ sở tốc độ chảy (hoặc vận tốc dòng chảy) của chất lỏng phản

ứng (với vật liệu ban đầu), ví dụ, thời gian lưu của amin bậc ba trong thiết bị phản ứng. Tốt hơn, nếu thời gian lưu nằm trong khoảng từ 0,4 phút đến 14 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 8 phút. Tiến trình phản ứng trong các vùng riêng biệt cũng có thể được kiểm soát bởi thời gian lưu. Mối liên quan giữa thời gian lưu và mức độ oxy hóa gần như tương ứng phản ứng hoá học hai cấp. Mức độ chuyển hoá và thời gian lưu của phản ứng hai cấp liên quan với nhau theo công thức sau:

$$X_A = \frac{\tau c_{A,0} k}{1 + \tau c_{A,0} k}$$

$k$  là hằng số tốc độ của phản ứng hoá học tính theo đơn vị  $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ;

$c_{A,0}$  là nồng độ ban đầu của chất phản ứng A (amin bậc ba) tính theo đơn vị  $\text{mol l}^{-1}$ ;

$\tau$  là thời gian lưu tính theo giây (s);

$X_A$  là mức độ chuyển hoá của chất phản ứng A (amin bậc ba) tính theo tỷ lệ phần trăm.

Mối liên quan giữa thời gian lưu và mức độ chuyển hoá liên quan tới trường hợp NMM được thể hiện trên Fig.1. Như đã nêu trên, thời gian lưu có thể được điều chỉnh thông qua vận tốc dòng chảy. Vận tốc dòng chảy cũng ảnh hưởng đến việc kiểm soát nhiệt độ và kiểu phân chia vùng của thiết bị phản ứng thành các vùng tương ứng, do, khi phản ứng xảy ra, amin bậc ba bị tiêu thụ, do đó nồng độ của nó giảm, và do đó phản ứng cũng chậm dần, vì vậy sau đó nhiệt được giải phóng ít hơn. Vận tốc dòng chảy được ưu tiên của chất lỏng phản ứng, mà đáp ứng mọi yếu tố, nằm trong khoảng từ 0,1m/phút đến 60m/phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10m/phút đến 40 m/phút, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20m/phút đến 25m/phút. Vận tốc dòng được ưu tiên hơn của chất lỏng phản ứng, mà cũng đáp ứng mọi yếu tố, nằm trong khoảng từ 0,1 m/phút đến 200 m/phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 m/phút đến 160 m/phút, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10 m/phút đến 120 m/phút.

Cũng có thể chọn các vận tốc dòng khác nhau trong các vùng khác nhau (cụ thể như được xác định ở trên, tùy thuộc vào tiến trình của phản ứng). Các vận tốc dòng khác nhau được đưa ra đối với các tiết diện thân rộng khác nhau trong các vùng khác nhau.

Ngoài việc kiểm soát vận tốc dòng này, tốc độ phản ứng khác nhau trong các vùng riêng biệt nhờ đó cũng có thể được kiểm soát theo cách khác hoặc kết hợp.

Tốt hơn, nếu nhiệt phản ứng riêng nằm trong khoảng từ 540kJ/kg đến 1610kJ/kg, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1110kJ/kg đến 1420kJ/kg. Trị số này đặc biệt được duy trì trong vùng thứ nhất (phản ứng tối đa 50% amin bậc ba, như được xác định ở trên).

Tốc độ phản ứng nhanh hơn nữa có thể đạt được trong quá trình tạo ra amin oxit bằng cách làm tăng nhiệt độ xử lý. Tuy nhiên, do bản chất toả nhiệt mạnh của quá trình chuyển hoá hoá học của amin bậc ba (như NMM) để tạo ra amin oxit (như NMMNO), nên sẽ có nguy cơ tự tăng tốc, đi kèm với sự gia tăng mất kiểm soát về nhiệt độ và áp suất. Một cách ngẫu nhiên, chất lượng sản phẩm trong khoảng nhiệt độ cao không kiểm soát được sẽ bị ảnh hưởng theo chiều hướng bất lợi. Độ chọn lọc của phản ứng chuyển hoá giảm, và các sản phẩm phụ không mong muốn có thể được tạo ra. Các sản phẩm phụ như vậy có thể là các sản phẩm phụ trên cơ sở N-metylmorpholin bậc ba (NMM), ví dụ, morpholin (M) và nitrosomorpholin (NMOR). Vì các lý do này, nhiệt độ phản ứng trong thân rỗng hoặc của chất lỏng phản ứng được ưu tiên nằm trong khoảng từ 20°C đến 70°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50°C đến 65°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 55°C đến 65°C, ví dụ, nằm trong khoảng từ 60°C đến 65°C. Nhiệt độ này có thể được điều chỉnh bởi áo nhiệt có kiểm soát nhiệt độ tương ứng của thân rỗng của thiết bị phản ứng.

Áp suất được ưu tiên trong thân rỗng nằm trong khoảng từ 1 bar ( $1.10^5\text{Pa}$ ) đến 200 bar ( $200.10^5\text{Pa}$ ), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 bar ( $5.10^5\text{Pa}$ ) đến 100 bar ( $100.10^5\text{Pa}$ ), tốt nhất là nằm trong khoảng từ 50 bar ( $50.10^5\text{Pa}$ ) đến 100 bar ( $100.10^5\text{Pa}$ ). Tốt hơn, nếu áp suất hoặc khoảng áp suất của phản ứng theo sáng chế là (tất cả tính theo đơn vị bar) 1 ( $1.10^5\text{Pa}$ ), 10 ( $10.10^5\text{Pa}$ ), 20 ( $20.10^5\text{Pa}$ ), 30 ( $30.10^5\text{Pa}$ ), 40 ( $40.10^5\text{Pa}$ ), 50 ( $50.10^5\text{Pa}$ ), 60 ( $60.10^5\text{Pa}$ ), 70 ( $70.10^5\text{Pa}$ ), 80 ( $80.10^5\text{Pa}$ ), 90 ( $90.10^5\text{Pa}$ ), 100 ( $100.10^5\text{Pa}$ ), 110 ( $110.10^5\text{Pa}$ ), 120 ( $120.10^5\text{Pa}$ ), 140 ( $140.10^5\text{Pa}$ ), 160 ( $160.10^5\text{Pa}$ ), 180 ( $180.10^5\text{Pa}$ ), 200 ( $200.10^5\text{Pa}$ ) hoặc các trị số nằm giữa các trị số áp suất này. Phản ứng nhanh chóng xảy ra ở các áp suất này.

Hơn thế nữa, CO<sub>2</sub> có thể hoà tan tốt hơn và do vậy trộn tốt hơn với chất lỏng sản phẩm ở áp suất cao.

Các thân rỗng có thể làm bằng các vật liệu khác nhau, ví dụ, các kim loại, gốm hoặc chất dẻo. Thành trong của thân rỗng có thể ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa. Tốt hơn, nếu thành trong của thân rỗng của thiết bị phản ứng được làm bằng một hoặc nhiều kim loại, tốt hơn là được chọn từ Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Nb, Au, Pt, Ti hoặc các hỗn hợp của chúng. Các loại thép cao cấp thuộc các nhóm 1.43, 1.44 và 1.45 đặc biệt thích hợp, do chúng có độ dẫn nhiệt rất cao kèm theo độ bền chống ăn mòn tốt đối với các môi trường oxy hóa mạnh (ví dụ, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Tốt hơn, nếu thành trong của thân rỗng làm bằng thép austenic. Ngoài ra, vật liệu làm thân rỗng cần phải chịu được áp suất tùy thuộc vào áp suất phản ứng được mong muốn. Việc đòi hỏi đồng thời phải có độ dẫn nhiệt cao, độ bền chống ăn mòn cao và độ bền chịu áp suất cao thường cần đến các vật liệu kim loại hoặc gốm. Các chất dẻo có thể được sử dụng cho các bộ phận nối (ví dụ, bộ trộn tĩnh) hoặc các lớp phủ bổ sung. Để làm các lớp lót hoặc bộ phận nối, chúng thường được sử dụng ở trên cho mục đích cải thiện việc trộn dung dịch phản ứng, chỉ cần có độ bền chống ăn mòn cao, trong đó các vật liệu như các vật liệu đã nêu trên, nhưng đặc biệt được sử dụng là sắt, titan, vàng, platin, gốm, thủy tinh, PTFE, PEEK, v.v..

Các thân rỗng này có thể có dạng tùy ý bất kỳ, ví dụ, mặt cắt ngang bên trong có thể là tròn, hình tròn, hình vuông, hình bán nguyệt, hình lục giác, hình bát giác, v.v.. Tốt hơn, nếu các thân rỗng này có dạng ống, cũng tốt hơn là mặt cắt ngang bên trong có dạng tròn, hình tròn, hình vuông, hình bán nguyệt, hình lục giác, hình bát giác, v.v.. Trong phần mô tả này, thiết bị phản ứng theo sáng chế còn được gọi là thiết bị phản ứng dạng ống. Ngoài ra, các bộ phận nối có thể có được bố trí ở các khoảng cách được chọn bất kỳ hoặc tùy ý. Các bộ phận nối kiểu này, ví dụ, các chỗ co thắt hoặc các điểm thắt để làm tăng sự chảy rối của dòng, đặc biệt là để cải thiện việc trộn chất lỏng trong ống. Ngoài ra, một hoặc nhiều bộ trộn tĩnh (ví dụ, các đĩa trộn) hoặc các đĩa lỗ có thể được bố trí. Thời gian trộn từ 1m giây tới 1 giây là được ưu tiên. Các đĩa lỗ thích hợp cho việc trộn đã được chỉ ra, ví dụ, trong Fig.14 của WO 2010/055034. Các điểm thắt thích hợp được thể hiện trên Fig.7 và Fig.8 của WO 2010/055034.

Amin bậc ba có thể được nạp vào thiết bị phản ứng với nồng độ nằm trong khoảng từ 40% đến 100%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50% đến 99,5%, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 60% đến 99%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 70% đến 99%, và cả nằm trong khoảng từ 60% đến 98 % hoặc từ 70% đến 97 % (tất cả các nồng độ % đều được tính theo % thể tích). Các nồng độ này cũng có thể có mặt lúc bắt đầu phản ứng, tùy ý được pha loãng tùy thuộc vào thể tích của chất lỏng được bổ sung vào cùng với chất oxy hóa hoặc các chất phụ gia khác.

Tốt hơn, nếu chất oxy hóa, đặc biệt là hydro peroxit, được nạp vào thân rỗng với nồng độ nằm trong khoảng từ 5% đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 70%, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 20% đến 60%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30% đến 55% (tất cả các nồng độ % này đều được tính theo % khối lượng). Lượng cần được kết hợp với amin bậc ba để sao cho các tỷ lệ nêu trên, đặc biệt là tỷ lệ 1:1 tính theo đương lượng mol giữa amin bậc ba và chất oxy hóa, đặc biệt là peroxit, phải được thoả mãn.

Chất lỏng phản ứng có thể được chuyển qua thiết bị phản ứng với chỉ số Bodenstein lớn hơn 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 200, tính theo công thức:

$$Bo = u * L / D_{ax}$$

trong đó  $Bo$  là chỉ số Bodenstein,  $u$  là vận tốc dòng chảy của chất lỏng phản ứng,  $L$  là độ dài của thân rỗng của thiết bị phản ứng, và  $D_{ax}$  là mức tiêu thụ phân tán dọc trục của chất lỏng phản ứng. Nhằm mục đích này, vận tốc dòng chảy thích hợp với một dạng hình thiết bị phản ứng/thân rỗng nhất định có thể được chọn. Chỉ số Bodenstein thể hiện mức độ trộn gián tiếp trong thiết bị phản ứng. Nó là tỷ lệ giữa dòng đối lưu ( $u*L$ ) và mức tiêu thụ phân tán dọc trục. Các giai đoạn trộn thích hợp cho việc đưa vào amin và chất oxy hóa nhằm tạo ra chất lỏng phản ứng và cho quá trình tiếp theo của quy trình oxy hóa được bố trí trong vùng có chỉ số Bodenstein được chọn.

Tốt hơn là,  $CO_2$  được đưa vào chất lỏng phản ứng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 20% khối lượng, tính theo amin bậc ba.  $CO_2$  có thể được đưa vào vi thiết bị phản ứng cùng với amin hoặc chất oxy hóa hoặc được đưa vào riêng biệt, tốt hơn là sau khi làm bão hoà trước trong dung dịch hoặc ít nhất ở nồng độ bão hoà 90% trong dung dịch trên, hoặc có thể được nạp trực tiếp vào vi

thiết bị phản ứng. Tốt hơn, nếu dung dịch  $\text{CO}_2$  có tính kiềm, ví dụ, với độ pH nằm trong khoảng 8 tới 11 hoặc 9 tới 10, nhằm làm tăng độ hoà tan của  $\text{CO}_2$ . Tốt hơn, nếu  $\text{CO}_2$  trong amin bậc ba, tùy ý được hòa tan bằng nước, hoặc được đưa thẳng vào chất lỏng phản ứng, ví dụ, chất lỏng dưới áp suất hoặc dưới dạng dung dịch trong nước.  $\text{CO}_2$  có thể làm tăng tốc một cách đáng kể quá trình oxy hóa amin bậc ba thành amin oxit, cụ thể là gấp 460 lần trong trường hợp chuyển hoá NMM thành NMMO. Về mặt cơ học, có phản ứng giữa peroxit ( $\text{RHO}_2$ , đặc biệt là  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) với  $\text{CO}_2$ , và peroxy monocarbonat  $\text{HCO}_4^-$  hoặc cả  $\text{RCO}_4^-$  đã tạo ra có tác dụng làm tăng tốc phản ứng của NMM thành NMMO, điều đó có nghĩa là chính nó là một chất oxy hóa có hoạt tính mạnh hơn so với dạng oxit đã được sử dụng (như  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Do đó, do bản thân  $\text{CO}_2$  có thể được sử dụng như một thành viên phản ứng, nên nồng độ cao có thể ảnh hưởng theo chiều hướng có lợi cho phản ứng. Trong các thử nghiệm với thiết bị phản ứng theo sáng chế, đã thấy rằng lượng  $\text{CO}_2$  có hiệu quả và đặc biệt cao (ví dụ, khi nó đã được hòa tan hoàn toàn hoặc đã được hòa tan gần như hoàn toàn) có thể được sử dụng. Tốt hơn, nếu  $\text{CO}_2$  được nạp dưới áp suất và ở dạng đã được hòa tan vào chất lỏng phản ứng. Lượng  $\text{CO}_2$  nêu trên của  $\text{CO}_2$  đã được hòa tan là được ưu tiên. Trong hệ thống liên tục theo sáng chế, lượng  $\text{CO}_2$  rất cao có thể đạt được, và chúng có tác động dương tính tới phản ứng. Ví dụ, lượng  $\text{CO}_2$  có thể là ít nhất là 0,5%, ít nhất là 1%, ít nhất là 2%, ít nhất là 4%, ít nhất là 6%, ít nhất là 8%, ít nhất là 10%, hoặc ít nhất là 15 %, tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng, tính theo amin bậc ba hoặc một dung dịch khác của  $\text{CO}_2$  được đưa vào chất lỏng phản ứng. Các hàm lượng tương tự như vậy có thể đều liên quan tới toàn bộ chất lỏng phản ứng.

Ngoài ra, chất tạo phức kim loại, tốt hơn là phosphat, có thể được bổ sung vào chất lỏng phản ứng, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03% đến 2%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,05% đến 1,5% (tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng). Các kim loại không được mong muốn trong chất lỏng có thể làm phân huỷ chất oxy hóa và do đó làm giảm hoạt tính phản ứng liên quan đến amin bậc ba. Do đó, chất tạo phức kim loại được đề xuất nhằm ngăn ngừa hoặc làm giảm tác dụng như vậy của các kim loại này. Chất tạo phức bất kỳ, ví dụ, chất cation hóa là khả thi (như đã nêu, ví dụ, để đưa vào). Điều ngạc nhiên đã nhận thấy là phosphat cũng có thể thích



hợp, đặc biệt là trong trường hợp các vật liệu làm thiết bị phản ứng chứa sắt, chúng có thể giải phóng sắt hoặc vỏ bọc sắt có thể có tác dụng tác động ở bề mặt tới chất lỏng phản ứng. Việc này có thể được hạn chế bằng các chất tạo phức, sao cho hiệu suất cao khoảng 10% có thể đạt được.

Tốt hơn, nếu oxit amin bậc ba được làm nóng sơ bộ trước khi nó được oxy hóa. Việc làm nóng sơ bộ được thực hiện cụ thể là tới nhiệt độ được mong muốn trong chất lỏng phản ứng, ví dụ, được chọn từ các nhiệt độ đã nêu trên. Việc làm nóng sơ bộ có thể được thực hiện trong thiết bị phản ứng hoặc thân rỗng, như nêu trên, và có thể được thực hiện tương đối nhanh chóng với tỷ lệ cao thích hợp giữa diện tích bề mặt và thể tích (ví dụ, với các tỷ lệ tương tự như các tỷ lệ trong phản ứng nêu trên). Việc làm nóng sơ bộ có thể được thực hiện, ví dụ, trong khoảng thời gian 5 giây tới 5 phút, tốt hơn là khoảng 1 phút. Thuật ngữ “khoảng” chỉ giá trị sai số +/- 20%.

Chất oxy hóa cũng có thể được làm nóng sơ bộ. Nhằm mục đích này, các số đo và các thông số được mô tả đối với amin bậc ba cũng có thể được chọn, ví dụ, làm nóng sơ bộ trong khoảng thời gian 5 giây tới 5 phút, tốt hơn là khoảng 1 phút.

Sau tiến trình phản ứng mong muốn, ví dụ, khi toàn bộ amin bậc ba hoặc hầu hết amin bậc ba (ví dụ, 99,5% hoặc lớn hơn) đã được oxy hóa, chất oxy hóa còn lại bất kỳ có thể được phân huỷ hoặc được loại bỏ. Trong trường hợp các peroxit, đặc biệt là hydro peroxit, việc sử dụng catalaza hoặc việc xử lý bằng một chất xúc tác khác, như  $MnO_2$  hoặc platin (ví dụ, niken đã được platin hoá) là thích hợp. Chất xúc tác này có thể được sử dụng dưới dạng cuộn hoặc hạt vón có bề mặt lớn (ví dụ, Katapak®) hoặc dưới dạng tấm chất xúc tác.

Thay vì làm sạch amin bậc ba, các hơi đã được cô đặc, mà đã được tạo ra trong quy trình sản xuất sợi xenluloza, cũng có thể được sử dụng. Việc cô đặc được thực hiện như được mô tả trong EP 0 448 924 bởi sự thẩm thấu ngược. Morpholin được chưng cất trong bước tiếp sau như được mô tả trong EP 0 448 924 và có thể được oxy hóa sau quá trình metyl hoá, như được mô tả, ví dụ, trong patent DE 3504899 A1.

Amin oxit được tạo ra theo sáng chế, tốt hơn là NMMO, có thể được sử dụng trực tiếp. Phương pháp liên tục theo sáng chế thích hợp để sử dụng cho việc sản xuất liên tục amin oxit trong một thiết bị nằm sau, có thể được vận hành liên

tục. Quy trình nằm sau liên hợp kiểu này, ví dụ, bao gồm việc hoà tan xenluloza trong NMMO hoặc các amin oxit khác. Như được nêu trong phần mở đầu, dung dịch xenluloza trong amin oxit có thể được sử dụng cho phương pháp kéo sợi (phương pháp lyocell). Theo sáng chế, tơ filamăng, các dạng sợi hoặc màng mỏng có thể được tạo ra và được tạo hình từ dung dịch xenluloza. Nó cũng có thể được kết hợp ở dạng ngoại tuyến hoặc trực tuyến với phương pháp theo sáng chế, tương tự với quy trình hoà tan.

Khi thích hợp, amin oxit được tạo ra theo sáng chế có thể được cô đặc hoặc được pha loãng, tốt hơn là sau khi phân huỷ hoặc loại bỏ chất oxy hóa. Tốt hơn, nếu nồng độ của amin oxit được tạo ra được thiết lập nằm trong khoảng từ 20% đến 60%, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30% đến 50% (tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng). Các chế phẩm kiểu này rất thích hợp để cất giữ hoặc vận chuyển (bao gồm vận chuyển qua các ống dẫn trong thiết bị được liên hợp). Tốt hơn, nếu các nồng độ cao được thiết lập để hoà tan xenluloza. Do vậy, amin oxit đã được tạo ra có thể được thiết lập ở nồng độ nằm trong khoảng từ 50% đến 95 %, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60% đến 90% hoặc 70% đến 80% (tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng). Nước hoặc chất lỏng có thể được khác bất kỳ có thể được sử dụng làm chất pha loãng.

Khi hoà tan và/hoặc dùng để kéo sợi xenluloza trong amin oxit đã được tạo ra, dung dịch có 4% tới 30%, tốt hơn là 8% tới 25% hoặc 10% tới 20% xenluloza được ưu tiên tạo ra (tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng). Dung dịch kéo sợi thích hợp, ví dụ, có thành phần sau: xenluloza 12,9%, NMMO 76,3%, nước 10,8%, tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng, (xem trong WO 2013/030400). WO 2013/030400 cũng mô tả kéo sợi phương pháp kéo sợi mà có thể được sử dụng theo sáng chế. Nói chung, dung dịch xenluloza có thể được ép đùn cùng với amin oxit được tạo ra theo sáng chế, trong đó các sản phẩm ép đùn đi qua khe khí và được đưa vào bể kết tủa. Bể kết tủa có thể chứa chất gây kết tủa, ví dụ, nước, với nồng độ để kết tủa xenluloza. Dòng khí có thể được dẫn trong khe khí, như đã biết thông thường.

Do đó, sáng chế cũng bao gồm phương pháp trong đó amin oxit được sản xuất theo sáng chế được đưa tới nồng độ để hoà tan xenluloza và hơn thế nữa tùy ý là xenluloza được hoà tan trong nó và hơn thế nữa tùy ý là xenluloza đã hoà tan

này được định hình thành khối dạng hình liên tục, ví dụ, tơ filamăng, sợi hoặc màng mỏng, ví dụ, bằng cách ép đùn, và sau đó xenluloza của khối đã định hình này được kết tủa.

#### Hệ thống thiết bị phản ứng

Thiết bị phản ứng theo sáng chế là một hệ thống thiết bị phản ứng được thể hiện trên Fig.2 và Fig.11. Vi thiết bị phản ứng 1 như được mô tả trong WO 2010/055034 được sử dụng. Hệ thống thiết bị phản ứng này có thiết bị phản ứng dạng ống (1), nó được sử dụng để dẫn chất lỏng phản ứng và để đun nóng sơ bộ hai chất phản ứng (amin bậc ba và chất oxy hóa). Các chất phản ứng được dẫn từ các thùng chứa lưu giữ 3, 4 bằng các bơm 5, 6 vào thiết bị phản ứng 1. Trong đó, các chất phản ứng được gia nhiệt sơ bộ trong các vùng 7 và 8. Môi chất kiểm soát nhiệt độ được dẫn xung quanh các thân rỗng dùng để gia nhiệt. Các môi chất kiểm soát nhiệt độ được làm nóng hoặc được làm lạnh trong bộ điều nhiệt 2. Các chất phản ứng đã được làm nóng sơ bộ được kết hợp ở vị trí 9, nhờ đó chất lỏng phản ứng được tạo ra và được dẫn qua các thân rỗng, ví dụ, các thiết bị phản ứng dạng ống 10. Áp suất được kiểm soát thông qua cả các bơm 5, 6 lẫn van duy trì áp suất 11. Sản phẩm được thu gom trong thùng chứa 12, nó có máy khuấy. Trong các thùng này, các phản ứng khác tùy ý có thể được thực hiện, ví dụ, oxy hóa hoàn toàn amin còn lại hoặc phân huỷ chất oxy hóa. Thiết bị đo có khoang dẫn dòng qua 13 có thể tùy ý giám sát việc tháo sản phẩm.

Sáng chế sẽ được giải thích tiếp và được mô tả một cách chi tiết hơn trong các ví dụ sau đây, mà không nhằm giới hạn ở các phương án theo sáng chế. Tất cả các thông số và các bộ phận thiết bị nêu trong các ví dụ cũng có thể được kết hợp với các khía cạnh nêu trên của sáng chế hoặc các phương án được ưu tiên mà không phụ thuộc vào các phần mô tả khác của các ví dụ này.

#### Ví dụ thực hiện sáng chế

##### Các hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để thực hiện các thử nghiệm được lấy với các độ tinh khiết khác nhau từ các nhà cung cấp khác nhau. Bảng 1 đưa ra danh sách các hóa chất được sử dụng để thực hiện các thử nghiệm này.

Bảng 1: Các hóa chất

Tên	Nhà cung cấp	Độ tinh khiết [%]	Số catalô	Chỉ số CAS
NMM	Alfa-Aesar	=99	A12158	109-02-4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	Sigma	-	216763	7722-84-1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%	Sigma	-	516813	7722-84-1
Catalaza (cất giữ ở -20°C)	Sigma	2000-5000 đơn vị/mg	C-9322	9001-05-2
CO <sub>2</sub> N45	Air Liquide	99,995 %		
Kali permanganat	Sigma	0,2 M	35184	7722-84-1
Axit phosphoric	Carl Roth	75%, siêu tinh khiết	2614,1	7664-38-2
Sulfuric axit	Bernd Kraft	2,5 M	03279,3000	
Nước làm mát/etylen glycol 1/1 thể tích/ thể tích				
HPLC-UV				
Morpholin	Sigma	= 99	252360	110-91-8
NMMNO <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O	Alfa-Aesar	98+	A15996	70187-32-5
NMMNO	Alfa-Aesar		A19802	7529-22-8
50% khối lượng trong H <sub>2</sub> O				

Hệ thống phản ứng theo Fig.2

Hoà tan CO<sub>2</sub> trong N-metylmorpholin

Nhằm làm tăng tốc độ phản ứng, chất phản ứng 1 được làm bão hoà bằng [F] % khối lượng CO<sub>2</sub>. Việc này đạt được, ví dụ, bằng cách đưa CO<sub>2</sub> vào dung dịch NMM thông qua ống cấp khí hoặc phương tiện có lỗ, đã được thiêu kết. NMM cũng được cho tiếp xúc với môi trường CO<sub>2</sub> để hoà tan CO<sub>2</sub> trong NMM cùng với việc khuấy với áp suất dư 0,1-20 bar (0,1.10<sup>5</sup>-20.10<sup>5</sup>Pa). Sau khi việc định lượng hoàn thành, dung dịch phản ứng đã được làm giàu bằng CO<sub>2</sub> được cân để kiểm tra và được sử dụng cho các thử nghiệm trong vi thiết bị phản ứng.

Thực hiện phản ứng trong vi thiết bị phản ứng

Hệ thống vi thiết bị phản ứng được sử dụng trong thử nghiệm này là dựa trên cơ sở WO 2010/055034 và được làm từ các vật liệu [A] theo bảng này. Các

thử nghiệm vi thiết bị phản ứng dùng để tổng hợp N-metylmorpholin N-oxit (NMMNO) từ 4-N-metylmorpholin (NMM) và hydro peroxit ( $H_2O_2$ ) được thực hiện trong các bộ phận nối khác nhau trong vi thiết bị phản ứng này. Dữ liệu đặc tả của thiết bị phản ứng được sử dụng (1) là như sau:

thể tích: biến số, tối đa là 26mL

đường kính ống mao dẫn: 1mm, ống có các điểm thắt

Do phản ứng của NMM với  $H_2O_2$  để tạo ra NMMNO là phản ứng tỏa nhiệt (mức gia tăng nhiệt độ đoạn nhiệt 335 K (61,85°C), nên điều phải được đảm bảo trong trường hợp phản ứng này là thiết kế kỹ thuật và các điều kiện của vi thiết bị phản ứng được chọn sao cho các điều kiện thích hợp thoả đáng để vận chuyển nhiệt, sao cho một mặt nhiệt có thể được nạp vào hệ thống phản ứng cho chất phản ứng NMM, và mặt khác nhiệt có thể được rút ra khỏi dung dịch phản ứng. Điều này đạt được bởi việc các bề mặt của vi thiết bị phản ứng có kích thước thoả đáng. Nhờ có diện tích trao đổi lớn giữa môi trường phản ứng và môi chất kiểm soát nhiệt độ, nhiệt có thể được rút ra theo cách thức kiểm soát được, và không đòi hỏi phải có thời gian định liều lâu, mà đối với các phương pháp kiểu từng mẻ nó sẽ kéo dài tới hàng giờ. Hơn thế nữa, do thể tích phản ứng trong vi thiết bị phản ứng là nhỏ, nên mức độ an toàn của phương pháp được tăng lên một cách đáng kể. Do việc kiểm soát quy trình được cải thiện, và cả thiện về chất lượng và độ chọn lọc, nên có thể đạt được hiệu suất cao. Hơn thế nữa, việc thiết lập thử nghiệm cho phép nó có thể thực hiện dưới áp suất cao, nhờ đó việc chuyển/vận chuyển vật liệu được cải thiện một cách đáng kể so với trường hợp thiết bị phản ứng kiểu từng mẻ.

Bộ điều nhiệt ECO SILVER RE415 hetating thermostat 2 của hãng Lauda được sử dụng để kiểm soát nhiệt độ của vi thiết bị phản ứng ở [B]°C. Hỗn hợp nước/etylen glycol theo tỷ lệ thể tích 1:1 được sử dụng làm môi chất làm lạnh và nung nóng.

Hai chất phản ứng được cất giữ trong hai thùng chứa lưu giữ 3, 4.

Bảng 2: Các chất phản ứng

	Chất phản ứng 1	Chất phản ứng 2
Mức tiêu thụ theo thể tích	[C] mL/phút	[D] mL/phút
Tỷ lệ mol		[E]
Thành phần	8,5M N-metylmorpholin đã được làm bão hoà trước bằng [F] % khối lượng CO <sub>2</sub>	[G] % khối lượng hydro peroxit có [H] CO <sub>2</sub> đã hoà tan và [I] % khối lượng H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Các mức tiêu thụ theo thể tích của các hóa chất được kiểm soát thông qua hai bơm được điều khiển bằng máy tính (5 và 6) loại SyrDos and HiTec Zang và được gộp lại sau các ống nung nóng trước (7 NA) thông qua buồng trộn T3 có bộ trộn tĩnh bên trong (ví dụ, đĩa trộn) (9), theo WO 2010/055034. Các vật chèn trộn khác nhau có thể được sử dụng trong buồng trộn này. Sau đó, hỗn hợp phản ứng này được dẫn vào ống phản ứng (10), nơi mà phản ứng sẽ xảy ra. Để làm tăng và điều chỉnh áp suất trong thiết bị phản ứng, van duy trì áp suất (11) trong khoảng 0-20 bar (0-20.10<sup>5</sup>Pa) được sử dụng nằm trước khoang dẫn dòng qua và được kiểm soát tới [J] bar. Một van duy trì áp suất khác có thể được lắp đặt nằm sau khoang dẫn dòng qua để tránh sự tạo khí trong khoang này. Việc kết hợp van duy trì áp suất được dự kiến để ức chế các phản ứng phân huỷ và các phản ứng thứ cấp ở mức độ nhiều nhất có thể, do có thể có khả năng sinh khí trong quá trình của các phản ứng không mong muốn này.

Sản phẩm mong muốn được thu gom trong bình có máy khuấy (12). Hydro peroxit dư được phân huỷ bằng cách bổ sung chậm vài giọt dung dịch 0,5% khối lượng catalaza và sau đó đưa hỗn hợp này vào thử nghiệm peroxit.

Mức tiêu thụ [K] mL/phút cùng với mức độ chuyển hoá [L] % và hiệu suất [M] % có thể đạt được.

Bảng 3: Các thông số xử lý

Vận tốc chất lỏng	[N] m/phút
Thời gian lưu thuỷ động trong vùng phản ứng	[O] phút
Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng	[P] l/m <sup>2</sup> giờ
Thiết bị phản ứng = lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng	[Q] l/m <sup>3</sup> giờ
Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích	[R]

### Phép phân tích

Chất lượng sản phẩm được ghi lại trên máy đo trực tuyến FT-IR (13) trong khoang dẫn dòng qua nhờ sử dụng quang phổ kế Alpha của hãng BRUKER. Pic ở 1045-1028 cm<sup>-1</sup> mà có thể là liên quan đến chất phản ứng được sử dụng để giám sát sự chuyển hoá. Các pic mà có thể liên quan đến NMMNO xuất hiện ở các bước sóng 1250-1215 cm<sup>-1</sup>, 995-960 cm<sup>-1</sup> và 960-920 cm<sup>-1</sup>. Pic ở 1250-1215 cm<sup>-1</sup> được sử dụng để đánh giá hiệu suất.

Các mẫu phản ứng cũng có thể được phân tích ngoại tuyến bằng HPLC/UV. Các mẫu được tách riêng bởi phép sắc ký lỏng và được đo thông qua bộ dò UV. Các thử nghiệm được đánh giá dựa trên cơ sở sắc ký đồ thu được. Thiết bị HPLC 1100 của hãng Agilent Technologies được sử dụng cho việc phân tích này.

Các sắc ký đồ thu được sau khi làm ổn định đã cho thấy NMMNO với thời gian lưu 1,940 phút, và NMM với thời gian lưu 17,341 phút, và morpholin với thời gian lưu 5,461 phút. Các sắc ký đồ của việc phun hỗn hợp chuẩn được tổng hợp (NMM, NMMNO, M) cho thấy rằng các chất đã được tách riêng và có thể là xác địnhhd from với nhau sạchly.

Để xác định sự tạo ra bất kỳ của N-nitrosomorpholin (NMOR) ở nồng độ < 100 ppb, sắc ký đồ khí kết hợp với phổ khối được áp dụng, do nằm trong các khoảng này độ chính xác của hệ HPLC/UV không thoả đáng. NMOR có thể được chiết ra khỏi sản phẩm bằng cách sử dụng các dung môi phân cực trung bình. Việc sử dụng hỗn hợp 1:1 giữa diclorometan (DCM) và etyl format (EF) đã được chứng minh là khả thi trong việc điều chế mẫu.

Sản phẩm có thể được xác định bằng phương pháp khúc xạ với các hệ số khúc xạ nằm trong khoảng 1,330 tới 1,449. Nồng độ NMMNO được tổng hợp có thể được tách riêng dựa trên cơ sở hệ số khúc xạ của cũng được xác định, thông qua tỷ trọng.

#### Việc bổ sung CO<sub>2</sub>

Các thử nghiệm được thực hiện nhằm mục đích chứng minh việc tại sao CO<sub>2</sub> cần được hòa tan để cho mức độ chuyển hoá và hiệu suất ở mức lớn nhất có thể. Đã thấy rằng việc bổ sung CO<sub>2</sub> vào NMM sẽ có tác dụng dương tính đến hiệu suất trong mọi trường hợp (+40-70%, Fig.3 và Fig.4). Nguyên nhân là ở chỗ độ tan của CO<sub>2</sub> là cao trong N-metylmorpholin.

Với thời gian lưu ngắn hơn, nhiệt độ cao có ảnh hưởng tốt hơn đến hiệu suất so với các trường hợp thời gian lưu lâu hơn. Do vậy, phản ứng xảy ra nhanh chóng hơn ở nhiệt độ cao, nó làm tăng tốc độ phản ứng do có thời gian lưu ngắn hơn tới mức có thể.

#### Làm ổn định hydro peroxit bằng axit phosphoric để cải thiện phản ứng

Do hydro peroxit dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, dẫn đến làm mất dung dịch phản ứng, nên việc này đã được hạn chế bằng axit phosphoric. Cũng đã thấy rằng mức độ chuyển hoá và hiệu suất được làm tăng bằng cách bổ sung H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> khoảng 5-10% (Fig.6). Tác dụng này tăng theo sự gia tăng của thời gian lưu. Axit phosphoric có tác dụng như một chất tạo phức, nó tạo phức các ion kim loại có tác động xúc tác mà có khả năng phân huỷ hydro peroxit.



Bảng 4: Các thông số thử nghiệm bổ sung CO<sub>2</sub>

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-metylmorpholin (NMM) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1:chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Hiệu suất NMMO [%]	Vận tốc chất lỏng [ml/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích
PTFE	40	0,23	0,2	1:1	0	29	0	0	6,89	0,43	26	25	0,21	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	40	0,34	0,3	1:1	0	29	0	0	6,89	0,64	26	26	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5
	40	0,67	0,58	1:1	0	29	0	0	6,89	1,25	16	15	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
	40	0,23	0,2	1:1	0,5	29	0	0	6,89	0,43	73	70	14,03	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	40	0,34	0,3	1:1	0,5	29	0	0	6,89	0,64	67	65	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5
	40	0,67	0,58	1:1	0,5	29	0	0	6,89	1,25	43	41	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
	40	0,23	0,2	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	0,43	8	5	14,03	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	40	0,34	0,3	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	0,64	18	15	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5
	40	0,67	0,58	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	1,25	12	10	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
	60	0,23	0,2	1:1	0	29	0	0	6,89	0,43	59	55	14,03	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	60	0,34	0,3	1:1	0	29	0	0	6,89	0,64	31	30	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5
	60	0,67	0,58	1:1	0	29	0	0	6,89	1,25	22	18	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
	60	0,23	0,2	1:1	0,5	29	0	0	6,89	0,43	86	85	14,03	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	60	0,34	0,3	1:1	0,5	29	0	0	6,89	0,64	89	85	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5
	60	0,67	0,58	1:1	0,5	29	0	0	6,89	1,25	87	86	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
	60	0,23	0,2	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	0,43	22	20	14,03	14,03	1,71	4.277,42	2,5
	60	0,34	0,3	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	0,64	20	18	9,42	9,42	2,55	6.366,39	2,5

	60	0,58	0,58	1:1	0	29	được nạp	0	6,89	1,25	12	10	4,83	4,83	4,97	12.434,35	2,5
--	----	------	------	-----	---	----	----------	---	------	------	----	----	------	------	------	-----------	-----

### Vật liệu làm thiết bị phản ứng

Việc tổng hợp NMMNO được thực hiện với các vật liệu ống mao dẫn khác nhau. Vật liệu có khả năng chống ăn mòn cao Hastelloy® C-22 cũng được thử nghiệm. Các hợp kim Hastelloy thuộc nhóm các hợp kim niken-molybden có khả năng chống ăn mòn cao và được đặc tả bởi các hàm lượng cao của niken, molybden và crom. Các chất này có đặc tính độ bền cao trong môi trường khử.

Như có thể thấy được trên Fig.5, sự gia tăng nhiệt độ tới 50°C-60°C có tác động dương tính đến sự chuyển hóa hợp chất NMM. Các thử nghiệm này được thực hiện mà không có mặt CO<sub>2</sub>. Với sự gia tăng hơn nữa, hydro peroxit ở thành của thiết bị phản ứng bị phân huỷ trước khi nó có thể phản ứng với NMM. Sản phẩm phản ứng có màu nâu-đỏ và có sự sinh khí mạnh. Hastelloy® C-22 không có lớp che bề mặt bằng kim loại là tương đối kém thích hợp để làm vật liệu làm thiết bị phản ứng dùng cho phản ứng này. Do phản ứng xảy ra mà không gặp khó khăn đối với các loại thép cao cấp nhóm 1.43, 1.44 và 1.45, nên một lý do có thể được đưa ra là nhờ có tỷ lệ cao của molybden và/hoặc niken, nó xúc tác cho việc phân huỷ hydro peroxit. Tốt hơn, nếu vật liệu Hastelloy® C-22 không được sử dụng theo phương pháp của sáng chế, hoặc nếu có mặt nó được che bề mặt.

Các loại thép có khả năng chống ăn mòn, không rỉ, thép austenic thuộc nhóm thép có chỉ số nằm trong khoảng từ 1.40xx đến 1.45xx là các vật liệu làm ống mao dẫn được ưu tiên.

Các kim loại quý, như vàng/platin, hoặc các kim loại nhóm chuyển tiếp titan/tantan và các loại polyme khác nhau, như PEEK, PTFE, PFA, PVDF, PMMA, PVC, PET cũng có thể thích hợp để làm các vật liệu làm thiết bị phản ứng, như các thân rỗng, đặc biệt là các ống mao dẫn, ống và đĩa trộn, dưới dạng vật liệu duy nhất hoặc dưới dạng kết hợp của các vật liệu, dùng để thực hiện phản ứng này. Các vật liệu làm thân rỗng, ống và ống mao dẫn cũng có thể được sử dụng ở dạng có lớp phủ bề mặt hoặc đã được tráng men.

Bảng 5: Các thông số của thử nghiệm bổ sung axit phosphoric

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	N	O	P	Q	R
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-methylmorpholin (NMM) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1 : chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	Áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Vận tốc chất lỏng [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> giờ]	Tỷ lệ điện tích bề mặt:thể tích
Hastelloy® C-22	30	0,18	0,16	1:1	0	32	0	0	6,89	0,34	40	0,43	12,13	1,24	4.947,59	4
	30	0,27	0,23	1:1	0	32	0	0	6,89	0,5	48	0,64	8,25	1,82	7.275,87	4
	30	0,54	0,47	1:1	0	32	0	0	6,89	1,01	55	1,29	4,08	3,67	14.697,26	4
	50	0,18	0,16	1:1	0,5	32	0	0	6,89	0,34	73	0,43	12,13	1,24	4.947,59	4
	50	0,27	0,23	1:1	0	32	0	0	6,89	0,5	67	0,64	8,25	1,82	7.275,87	4
	50	0,54	0,47	1:1	0	32	0	0	6,89	1,01	43	1,29	4,08	3,67	14.697,26	4
	60	0,18	0,16	1:1	0	29	0	0	6,89	0,34	8	0,43	12,13	1,24	4.947,59	4
	60	0,27	0,23	1:1	0	29	0	0	6,89	0,5	18	0,64	8,25	1,82	7.275,87	4
	60	0,54	0,47	1:1	0	29	0	0	6,89	1,01	12	1,29	4,08	3,67	14.697,26	4
	70	0,18	0,16	1:1	0	29	0	0	6,89	0,34	59	0,43	12,13	1,24	4.947,59	4
	70	0,27	0,23	1:1	0	29	0	0	6,89	0,5	31	0,64	8,25	1,82	7.275,87	4
	70	0,54	0,47	1:1	0	29	0	0	6,89	1,01	22	1,29	4,08	3,67	14.697,26	4
	80	0,18	0,16	1:1	0	29	0	0	6,89	0,34	86	0,43	12,13	1,24	4.947,59	4
	80	0,27	0,23	1:1	0	29	0	0	6,89	0,5	89	0,64	8,25	1,82	7.275,87	4
	80	0,54	0,47	1:1	0	29	0	0	6,89	1,01	87	1,29	4,08	3,67	14.697,26	4

Bảng 6: Các thông số của thử nghiệm bổ sung CO<sub>2</sub>

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-methylmorpholin (NMM) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1 : chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	Áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Hiệu suất NMMO [%]	Vận tốc chất lỏng [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> ·giây]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> ·giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích
1.4404	60	2,7	2,42	1:1,1	0,5	29	0	0	20	5,12	84	75	6,52	0,69	21,73	86.922,38	4
	60	2	1,79	1:1,1	0,5	29	0	0	20	3,79	86	75	4,83	0,93	16,09	64.342,94	4
	60	1,6	1,43	1:1,1	0,5	29	0	0	20	3,03	86	74	3,86	1,17	1,17	51.440,39	4
	60	0,8	0,72	1:1,1	0,5	29	0	0	20	1,52	87	74	1,94	2,33	2,33	25.805,08	4
	60	0,5	0,45	1:1,1	0,5	32	0	0	20	0,95	83	81	1,21	3,72	3,72	16.128,18	4
	60	4	3,58	1:1,1	0,5	32	0	0,1	20	7,58	69	68	9,65	0,47	0,47	128.685,87	4
	60	2,7	2,42	1:1,1	0,5	29	0	0,1	20	5,12	83	81	6,52	0,69	0,69	86.922,38	4
	60	2	1,79	1:1,1	0,5	29	0	0,1	20	3,79	90	90	4,83	0,93	0,93	64.342,94	4
	60	0,8	0,72	1:1,1	0,5	29	0	0,1	20	1,52	92	90	1,94	2,33	2,33	25.805,08	4
	60	0,5	0,45	1:1,1	0,5	29	0	0,1	20	0,95	91	90	1,21	3,72	3,72	16.128,18	4

#### Sự ảnh hưởng của nồng độ CO<sub>2</sub> đến tốc độ phản ứng

Tác dụng dương tính của việc bổ sung CO<sub>2</sub> đến dung dịch phản ứng sẽ được kiểm tra một cách chi tiết hơn. Để định lượng, các thử nghiệm được thực hiện với các hàm lượng % khối lượng CO<sub>2</sub> khác nhau (được hòa tan và liên quan tới amin). Như có thể thấy được trên Fig.7, tốc độ phản ứng tăng lên đáng kể theo hàm lượng % khối lượng CO<sub>2</sub> được hoà tan. Các thông số và các kết quả được thể hiện trong Bảng 6.

#### Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến tiến trình của phản ứng

Để đạt được tốc độ phản ứng cao nhất có thể, mà phản ứng vẫn có tính chọn lọc, các thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 70°C (Fig.8). Với nhiệt độ tối đa 60°C, mức độ chuyển hoá và hiệu suất của NMM tăng mạnh. Tuy nhiên, hiệu suất giảm ở 70°C, chứng tỏ phản ứng suy giảm và do đó sự phân huỷ của các chất phản ứng và cả của sản phẩm nằm trong khoảng từ 60 đến 70°C. Khác hẳn với phương pháp vận hành không liên tục, phương pháp liên tục theo sáng chế cho phép kiểm soát nhiệt độ chính xác với quy mô sản xuất lớn, và do đó các nhiệt độ được kiểm soát có thể được duy trì một cách có hiệu quả trong chất lỏng phản ứng. Các thông số và các kết quả được thể hiện trong Bảng 7.

#### Sự ảnh hưởng của nồng độ hydro peroxit đến năng suất

Để xác định nồng độ phù hợp của hydro peroxit trong dung dịch phản ứng, các thử nghiệm giống hệt nhau được thực hiện với 30 và với 50% khối lượng hydro peroxit (Fig.9). Việc sử dụng 50% khối lượng hydro peroxit đã được chứng tỏ là thích hợp hơn. Ngoài ra, NMMNO đã được cô đặc hơn có thể được tạo ra bằng cách này. Ưu điểm của hệ thống vi thiết bị phản ứng theo sáng chế đó là việc sử dụng hydro peroxit rất đặc mà không có vấn đề liên quan đến nhiệt của phản ứng. Các thông số và các kết quả được thể hiện trong Bảng 8.

Bảng 7: Biến số nhiệt độ

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-methylmorpholin (NMM) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1 : chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	Áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Hiệu suất NMMO [%]	Vận tốc chất lỏng [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích
1.4404	40	4,8	2,71	1:1,1	1	30	0	0,1	20	7,51	21	18	9,56	0,39	38,25	152.996,98	4
	40	3,2	1,81	1:1,1	1	30	0	0,1	20	5,01	27	26	6,38	0,59	25,52	102.065,89	4
	40	2,4	1,36	1:1,1	1	30	0	0,1	20	3,76	32	29	4,79	0,78	19,15	76.600,35	4
	40	1,2	0,68	1:1,1	1	30	0	0,1	20	1,88	38	37	2,39	1,57	9,58	38.300,18	4
	40	0,6	0,34	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,94	52	50	1,20	3,13	4,79	19.150,09	4
	40	0,47	0,27	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,74	57	55	0,94	3,98	3,77	15.075,60	4
	40	0,24	0,14	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,38	82	78	0,48	7,75	1,94	7.741,52	4
	50	4,8	2,71	1:1,1	1	30	0	0,1	20	7,51	30	30	9,56	0,39	38,25	152.996,98	4
	50	3,2	1,81	1:1,1	1	30	0	0,1	20	5,01	38	18	6,38	0,59	25,52	102.065,89	4
	50	2,4	1,36	1:1,1	1	30	0	0,1	20	3,76	43	42	4,79	0,78	19,15	76.600,35	4
	50	1,2	0,68	1:1,1	1	30	0	0,1	20	1,88	52	50	2,39	1,57	9,58	38.300,18	4
	50	0,6	0,34	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,94	69	68	1,20	3,13	4,79	19.150,09	4
	50	0,47	0,27	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,74	73	70	0,94	3,98	3,77	15.075,60	4
	50	0,24	0,14	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,38	90	90	0,48	7,75	1,94	7.741,52	4
	60	4,8	2,71	1:1,1	1	30	0	0,1	20	7,51	82	80	9,56	0,39	38,25	152.996,98	4
	60	3,2	1,81	1:1,1	1	30	0	0,1	20	5,01	83	83	6,38	0,59	25,52	102.065,89	4
	60	2,4	1,36	1:1,1	1	30	0	0,1	20	3,76	86	85	4,79	0,78	19,15	76.600,35	4
	60	1,2	0,68	1:1,1	1	30	0	0,1	20	1,88	84	85	2,39	1,57	9,58	38.300,18	4
	60	0,6	0,34	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,94	90	90	1,20	3,13	4,79	19.150,09	4
	60	0,47	0,27	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,74	88	87	0,94	3,98	3,77	15.075,60	4

	60	0,24	0,14	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,38	96	85	0,48	7,75	1,94	7.741,52	4
	70	4,8	2,71	1:1,1	1	30	0	0,1	20	7,51	35	30	9,56	0,39	38,25	152.996,98	4
	70	3,2	1,81	1:1,1	1	30	0	0,1	20	5,01	25	22	6,38	0,59	25,52	102.065,89	4
	70	2,4	1,36	1:1,1	1	30	0	0,1	20	3,76	28	15	4,79	0,78	19,15	76.600,35	4
	70	1,2	0,68	1:1,1	1	30	0	0,1	20	1,88	25	23	2,39	1,57	9,58	38.300,18	4
	70	0,6	0,34	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,94	33	24	1,20	3,13	4,79	19.150,09	4
	70	0,47	0,27	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,74	28	22	0,94	3,98	3,77	15.075,60	4
	70	0,24	0,14	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,38	25	16	0,48	7,75	1,94	7.741,52	4



Bảng 8: Các thông số bổ sung H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-methylmorpholin (NMMO) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1 : chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMMO [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	Áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Hiệu suất NMMO [%]	Vận tốc chất lỏng [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> -giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> -giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt/ thể tích
1.4404	60	4,8	2,71	1:1,1	1	30	0	0,1	20	7,51	39	38	9,56	0,39	38,2	152.997,0	4
	60	3,2	1,81	1:1,1	1	30	0	0,1	20	5,01	47	45	6,38	0,59	25,5	102.065,9	4
	60	2,4	1,36	1:1,1	1	30	0	0,1	20	3,76	51	45	4,79	0,78	19,2	76.600,4	4
	60	1,2	0,68	1:1,1	1	30	0	0,1	20	1,88	63	60	2,39	1,57	9,6	38.300,2	4
	60	0,6	0,34	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,94	79	75	1,20	3,13	4,8	19.150,1	4
	60	0,47	0,27	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,74	82	80	0,94	3,98	3,8	15.075,6	4
	60	0,24	0,14	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,38	93	90	0,48	7,75	1,9	7.741,5	4
	60	0,17	0,1	1:1,1	1	30	0	0,1	20	0,27	98	95	0,34	10,91	1,4	5.500,6	4
	60	4,8	2,71	1:1,1	1	50	0	0,1	20	7,51	47	45	4,79	0,39	38,2	152.997,0	4
	60	3,2	1,81	1:1,1	1	50	0	0,1	20	5,01	57	55	2,39	0,59	25,5	102.065,9	4
	60	2,4	1,36	1:1,1	1	50	0	0,1	20	3,76	63	60	1,20	0,78	19,2	76.600,4	4
	60	1,2	0,68	1:1,1	1	50	0	0,1	20	1,88	72	70	0,94	1,57	9,6	38.300,2	4
	60	0,6	0,34	1:1,1	1	50	0	0,1	20	0,94	86	84	0,48	3,13	4,8	19.150,1	4
	60	0,47	0,27	1:1,1	1	50	0	0,1	20	0,74	87	84	0,34	3,98	3,8	15.075,6	4
	60	0,24	0,14	1:1,1	1	50	0	0,1	20	0,38	97	97	4,79	7,75	1,9	7.741,5	4
	60	0,17	0,1	1:1,1	1	50	0	0,1	20	0,27	97	95	2,39	10,91	1,4	5.500,6	4
	60	4,8	2,71	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	7,51	38	34	4,79	0,39	38,2	152.997,0	4
	60	3,2	1,81	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	5,01	34	33	2,39	0,59	25,5	102.065,9	4
	60	2,4	1,36	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	3,76	54	53	1,20	0,78	19,2	76.600,4	4

	60	1,2	0,68	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	1,88	60	42	0,94	1,57	9,6	38.300,2	4
	60	0,6	0,34	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	0,94	70	69	0,48	3,13	4,8	19.150,1	4
	60	0,47	0,27	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	0,74	81	80	0,34	3,98	3,8	15.075,6	4
	60	0,24	0,14	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	0,38	90	90	4,79	7,75	1,9	7.741,5	4
	60	0,17	0,1	1:1,1	0,5	50	0	0,1	20	0,27	99	95	2,39	10,91	1,4	5.500,6	4

### Thiết bị phản ứng phản ứng quy mô lớn

Các thử nghiệm khác với các hóa chất tương tự và tiến trình thử nghiệm tương tự như ở các ví dụ trên được thực hiện, với thiết bị phản ứng lớn hơn.

Thiết kế của thiết bị phản ứng lớn này là tương tự với thiết kế đã nêu trên chỉ khác về các thông số sau. Độ dài của ống được sử dụng là 2,8m có đường kính nằm trong khoảng từ 1,5 đến 4mm, có và không có các điểm thắt. Số lượng ống được sử dụng ống là 40. Công suất sản xuất đạt được trong thử nghiệm này là 1kg/giờ tới 3kg/giờ NMMNO tính theo 100% NMMNO. Với công suất sản xuất này, đòi hỏi việc phải lắp đặt một thiết bị làm nguội thay cho bộ điều nhiệt nung nóng (xem sơ đồ thiết bị phản ứng 2) - (Lauda: ECO SILVER RE415)).

1% khối lượng  $\text{CO}_2$  được hòa tan trong NMM ở áp suất dư một chút (0,3bar ( $0,3 \cdot 10^5 \text{Pa}$ )), và sau đó NMM/ $\text{CO}_2$  được chuyển vào thùng chứa lưu giữ (3). Tiếp theo, 0,1% khối lượng  $\text{H}_3\text{PO}_4$  được bổ sung vào dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  và được đưa vào thùng chứa lưu giữ 4. Phần còn lại của thử nghiệm này là giống hệt như ở các ví dụ đã nêu trên.

Trong thử nghiệm này, điều được mong muốn là để đạt được công suất sản xuất cao nhất bởi thiết bị phản ứng quy mô lớn và bởi các mức tiêu thụ theo thể tích lớn nhất. Các kết quả được thể hiện trên Fig.10 và trong Bảng 9.

Bảng 9: Thiết bị phản ứng quy mô lớn

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	
Vật liệu	Nhiệt độ [°C]	Chất phản ứng 1 N-metylmorpholin (NMM) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	Tỷ lệ mol chất phản ứng 1 : chất phản ứng 2 [mol/mol]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	CO <sub>2</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trong H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [% khối lượng]	áp suất [bar]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [ %]	Hiệu suất NMMO [ %]	Vận tốc chất lỏng [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong chiều dài của thiết bị phản ứng của vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt-thể tích
1.4404	40	117,3	66,0	1:1,0	1	50,75	0	0,1	103	183,3	50	48	103,7	0,8	56,87	74445	1,5-4 mm được sử dụng. Điều này tương ứng với việc làm giảm tỷ lệ diện tích bề mặt/thể tích từ 2,7 xuống 1 so với độ dài
	40	83,8	47,1	1:1,1	1	50,75	0	0,1	68	130,9	62	57	74,1	1,1	40,61	53163	
	40	67	37,7	1:1,1	1	50,75	0	0,1	55	104,7	65	62	59,2	1,4	32,48	42523	
	40	50,3	28,3	1:1,1	1	50,75	0	0,1	43	78,6	75	70	44,5	1,9	24,39	31922	
	40	33,5	18,8	1:1,1	1	50,75	0	0,1	34	52,3	95	95	29,6	2,8	16,23	21241	
	50	117,3	66,0	1:1,0	1	50,75	0	0,1	95	183,3	65	62	103,7	0,8	56,87	74445	
	50	83,8	47,1	1:1,1	1	50,75	0	0,1	65	130,9	76	70	74,1	1,1	40,61	53163	
	50	67	37,7	1:1,1	1	50,75	0	0,1	52	104,7	80	75	59,2	1,4	32,48	42523	
	50	50,3	28,3	1:1,1	1	50,75	0	0,1	46	78,6	99	95	44,5	1,9	24,39	31922	
	50	33,5	18,8	1:1,1	1	50,75	0	0,1	32	52,3	100	99	29,6	2,8	16,23	21241	
	60	117,3	66,0	1:1,0	1	50,75	0	0,1	92	183,3	70	65	103,7	0,8	56,87	74445	
	60	83,8	47,1	1:1,1	1	50,75	0	0,1	65	130,9	98	95	74,1	1,1	40,61	53163	
	60	67	37,7	1:1,1	1	50,75	0	0,1	50	104,7	98	95	59,2	1,4	32,48	42523	
	60	50,3	28,3	1:1,1	1	50,75	0	0,1	41	78,6	100	100	44,5	1,9	24,39	31922	
	60	33,5	18,8	1:1,1	1	50,75	0	0,1	28	52,3	100	100	29,6	2,8	16,23	21241	

Hệ thống phản ứng theo Fig.11

Làm bão hoà CO<sub>2</sub> trực tiếp trong vi thiết bị phản ứng

Thử nghiệm này được thực hiện như nêu trên với thiết bị phản ứng quy mô nhỏ, khác biệt về việc NMM 99% không được pha loãng bằng chất phản ứng 1 được chuyển nhờ bơm được kiểm soát bằng máy tính 5 từ thùng chứa lưu giữ 3 vào vi thiết bị phản ứng 1 và được kiểm soát nhiệt độ tới 20°C nhờ sử dụng nước làm mát. Thể tích khí hoà tan tối đa, nó được xác định từ các thử nghiệm hoà tan, được cho đi qua van định lượng 14 từ bình khí 15 vào vi thiết bị phản ứng này. Áp suất trong phần đã bão hoà CO<sub>2</sub> được kiểm soát tới áp suất [A] bar.

Hai bộ điều nhiệt ECO SILVER RE415 hetating thermostat 2, 16 của hãng Lauda được sử dụng để kiểm soát nhiệt độ của vi thiết bị phản ứng này với T1=20°C hoặc T2=65°C. Hỗn hợp nước/etylen glycol với tỷ lệ thể tích 1:1 được sử dụng làm môi chất làm lạnh và nung nóng.

Trong thùng chứa lưu giữ hydro peroxit 4, chất phản ứng 2, hydro peroxit, được trộn với 0,1% khối lượng H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, lưu giữ, và được chuyển bằng bơm 6 vào vi thiết bị phản ứng 1. Sau khi khí ra khỏi ống làm bão hoà 7 và ống làm nóng sơ bộ 8, các chất phản ứng được kết hợp trong buồng trộn T3 9. Bộ trộn tĩnh (ví dụ, tám trộn) được sử dụng trong buồng trộn, như được mô tả trong WO 2010/055034. Sau đó, hỗn hợp phản ứng này được đưa vào ống phản ứng 10, ở đó phản ứng sẽ xảy ra. Nhằm làm tăng áp suất trong thiết bị phản ứng, van duy trì áp suất 11 ở 20 bar (20.10<sup>5</sup>Pa) được sử dụng nằm sau cửa ra của thiết bị phản ứng. Việc kết hợp van duy trì áp suất nhằm mục đích ngăn chặn các phản ứng phân huỷ và phản ứng phụ tới mức có thể, do có sự sinh khí trong tiến trình của các phản ứng không được mong muốn này.

Sản phẩm mong muốn được thu gom, sau bộ phận đo hồng ngoại 13, trong bình có máy khuấy 12. Hydro peroxit được phân huỷ bằng cách dẫn dung dịch phản ứng qua MnO<sub>2</sub> cố định.

Bảng 10: Các chất phản ứng của thử nghiệm cấp CO<sub>2</sub> riêng biệt:

	Chất phản ứng 1	Chất phản ứng 2	Chất phản ứng 3
Mức tiêu thụ theo thể tích	[B] mL/phút	[C] mL/phút	[D] % khối lượng tính theo chất phản ứng 1
Tỷ lệ mol		1:1,1	
Thành phần	99 % thể tích N-metylmorpholin	50% khối lượng hydro peroxit cùng với 0,1 % khối lượng H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>

Các mức tiêu thụ [E] mL/phút cùng với mức độ chuyển hoá [F] % và hiệu suất [G] % có thể đạt được. Các kết quả được thể hiện trên Fig.12 và trong Bảng 12.

Bảng 11: Các thông số và đơn vị:

Vận tốc chất lỏng	[H] m/phút
Thời gian lưu thuỷ động trong vùng phản ứng	[I] phút
Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng	[J] L/m <sup>2</sup> giờ
Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng	[K] l/m <sup>3</sup> giờ
Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích	[L]

Bảng 12: Các kết quả thử nghiệm cấp CO<sub>2</sub> riêng biệt:

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Áp suất trong phản bảo hoà [bar]	Chất phản ứng 1 N-metylmorpholin (NMMO) [ml/phút]	Chất phản ứng 2 hydro peroxit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [ml/phút]	CO <sub>2</sub> trong NMM [% khối lượng]	Mức tiêu thụ [ml/phút]	Mức độ chuyển hoá [%]	Hiệu suất NMMO [%]	Vận tốc chất lỏng tối đa [m/phút]	Thời gian lưu thủy động trong vùng phản ứng [phút]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>2</sup> giờ]	Lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng của thiết bị phản ứng [l/m <sup>3</sup> giờ]	Tỷ lệ diện tích bề mặt:thể tích
4	5,03	2,83	5	7,86	85	80	10,0	2,7	5,56	22457	4
4	3,35	1,88	5	5,23	88	83	6,7	4,0	3,70	14943	4
4	2,51	1,41	5	3,92	92	90	5,0	5,3	2,77	11200	4
4	1,68	0,9	5	2,6	96	93	3,3	8,0	1,85	7486	4
4	1,34	0,75	5	2,09	100	99	2,7	10,0	1,48	5971	4
6	5,03	2,83	7,5	7,86	90	85	10,0	2,7	5,56	22457	4
6	3,35	1,88	7,5	5,23	91	89	6,7	4,0	3,70	14943	4
6	2,51	1,41	7,5	3,92	97	94	5,0	5,3	2,77	11200	4
6	1,68	0,9	7,5	2,6	99	95	3,3	8,0	1,85	7486	4
6	1,34	0,75	7,5	2,09	100	100	2,7	10,0	1,48	5971	4
10	5,03	2,83	14	7,86	92	90	10,0	2,7	5,56	22457	4
10	3,35	1,88	14	5,23	95	93	6,7	4,0	3,70	14943	4
10	2,51	1,41	14	3,92	98	95	5,0	5,3	2,77	11200	4
10	1,68	0,9	14	2,6	100	100	3,3	8,0	1,85	7486	4
10	1,34	0,75	14	2,09	100	100	2,7	10,0	1,48	5971	4

### Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất amin oxit bằng cách oxy hóa amin bậc ba trong thiết bị phản ứng có thân rỗng dài, với việc đưa vào liên tục amin bậc ba trong chất lỏng phản ứng và dòng ra amin oxit, trong đó:

i) tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích là  $0,5\text{m}^2/\text{m}^3$  hoặc lớn hơn được tạo ra trong thân rỗng này, ít nhất là trên chiều dài của thân rỗng này mà trong đó amin được oxy hóa tới mức độ 50% (% mol);

ii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ  $1\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$  đến  $40\text{ l}/\text{m}^2\text{giờ}$  được tạo ra trong thân rỗng này; và/hoặc

iii) lượng hỗn hợp chất phản ứng tính theo thể tích riêng nằm trong khoảng từ  $1000\text{ l}/\text{m}^3\text{giờ}$  đến  $30000\text{ l}/\text{m}^3\text{giờ}$  được tạo ra trong thân rỗng này; và trong đó:

chất lỏng phản ứng được dẫn trong thân này theo kiểu dòng chảy tầng.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, amin bậc ba được ưu tiên sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,9 đến 1:1,3, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:1,1, tính theo hydro peroxit làm chất oxy hóa.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, amin oxit là N-metylmorpholin N-oxit và amin bậc ba là N-metylmorpholin.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, khác biệt ở chỗ, vận tốc dòng chảy của chất lỏng phản ứng trong thân rỗng được thiết lập với thời gian lưu của amin bậc ba nằm trong khoảng từ 0,4 phút đến 14 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 phút đến 8 phút.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, khác biệt ở chỗ, vận tốc dòng chảy của chất lỏng phản ứng nằm trong khoảng từ 0,1 m/phút đến 200 m/phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 m/phút đến 160 m/phút, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10 m/phút đến 120 m/phút.



6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, khác biệt ở chỗ, nhiệt độ chất lỏng phản ứng trong thân rỗng nằm trong khoảng từ 20°C đến 70°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 65°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 55°C đến 65°C.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, khác biệt ở chỗ, áp suất trong thân rỗng nằm trong khoảng từ 1 bar ( $1 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ) đến 200 bar ( $200 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 bar ( $5 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ) đến 100 bar ( $100 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ), tốt nhất là nằm trong khoảng từ 50 bar ( $50 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ) đến 100 bar ( $100 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ).

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, khác biệt ở chỗ, đường kính trong của thân rỗng, tốt hơn là có dạng ống, của thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 0,25mm đến 10mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5mm đến 6mm, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8mm đến 4mm.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, khác biệt ở chỗ, độ dài của thân rỗng, tốt hơn là có dạng ống, của thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5m đến 20m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1m đến 10m, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 2m đến 5m.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, khác biệt ở chỗ, thành trong của thân rỗng, tốt hơn là có dạng ống, của thiết bị phản ứng được làm bằng một hoặc nhiều kim loại, tốt hơn là được chọn từ Fe, Cr, Ni, Mo, Co, Mn, Nb, Au, Pt, Ti hoặc các hỗn hợp của chúng, trong đó thành trong của thân rỗng, tốt hơn là có dạng ống, đặc biệt được ưu tiên được làm từ thép austenit.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 10, khác biệt ở chỗ, amin bậc ba được nạp vào thân rỗng với nồng độ nằm trong khoảng từ 40% đến 100%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50% đến 99,5%, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 60 đến 99%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 70% đến 99% (tất cả các nồng độ % đều được tính theo % thể tích).

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11, khác biệt ở chỗ, chất oxy hóa, tốt hơn là hydro peroxit, được nạp vào thân rỗng với nồng độ nằm trong khoảng từ 5% đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 70%, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 20 đến 60%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30% đến 55% (tất cả các nồng độ % này đều được tính theo % khối lượng).

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 12, khác biệt ở chỗ, chất lỏng phản ứng được chuyển qua thân rỗng với chỉ số Bodenstein lớn hơn 10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 200, tính theo công thức:

$$Bo = u * L / D_{ax},$$

trong đó Bo là chỉ số Bodenstein, u là vận tốc dòng chảy của chất lỏng phản ứng, L là độ dài của thân rỗng, tốt hơn là có dạng ống, và  $D_{ax}$  là mức tiêu thụ phân tán dọc trục của chất lỏng phản ứng.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 13, khác biệt ở chỗ, CO<sub>2</sub> được nạp vào thân rỗng, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 20% khối lượng, tính theo amin bậc ba.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 14, khác biệt ở chỗ, chất tạo phức kim loại, tốt hơn là phosphat, được bổ sung vào chất lỏng phản ứng, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03% đến 2%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,05% đến 1,5% (tất cả các hàm lượng % đều được tính theo khối lượng).

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 15, khác biệt ở chỗ, việc oxy hóa amin bậc ba được thực hiện với chất oxy hóa và chất oxy hóa dư bị phân huỷ hoặc được loại bỏ.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 16, khác biệt ở chỗ, amin oxit được tạo nồng độ đủ để hoà tan xenluloza và hơn thế nữa tùy ý xenluloza được hoà tan trong nó, và hơn thế nữa tùy ý xenluloza đã hoà tan

này được định hình thành khối dạng hình liên tục và xenluloza của khối đã định hình này được kết tủa.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 17, khác biệt ở chỗ, chất lỏng phản ứng được dẫn thành dòng qua thân rỗng với chỉ số Reynolds là 2300 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là với chỉ số Reynolds là 1000 hoặc nhỏ hơn, đặc biệt tốt hơn là với chỉ số Reynolds nằm trong khoảng từ 1 đến 100.

Fig. 1

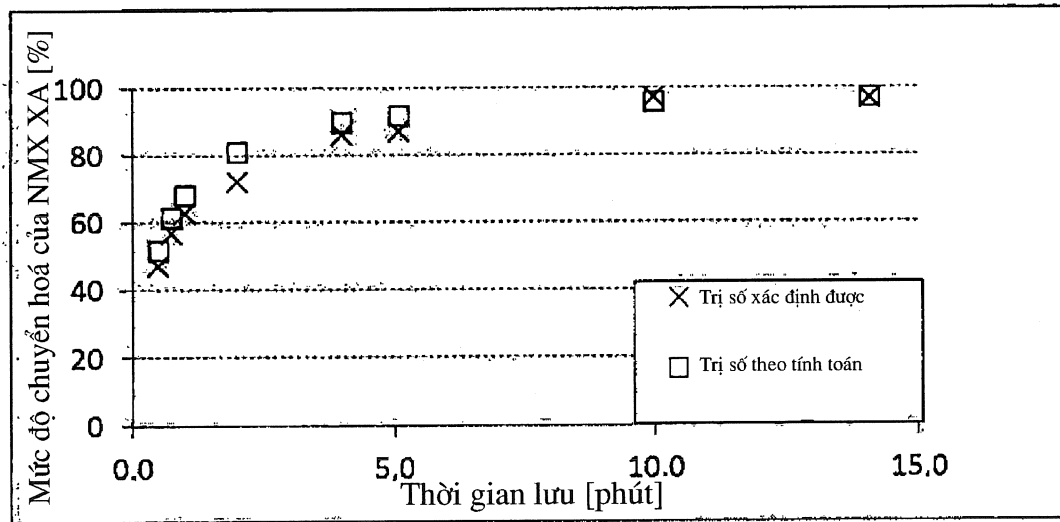
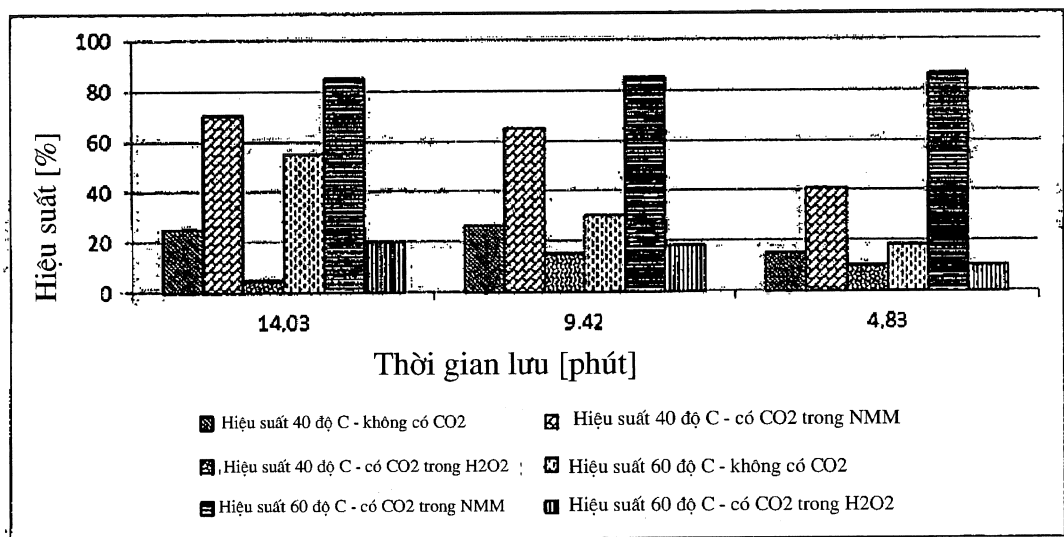


Fig. 3



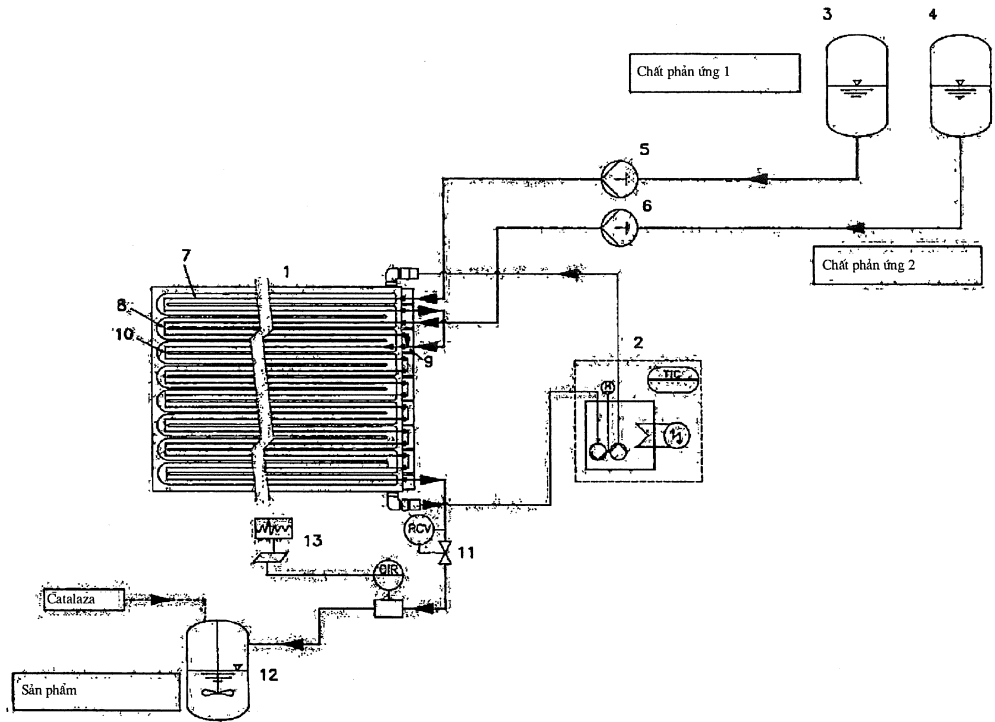


Fig. 2

Fig. 4

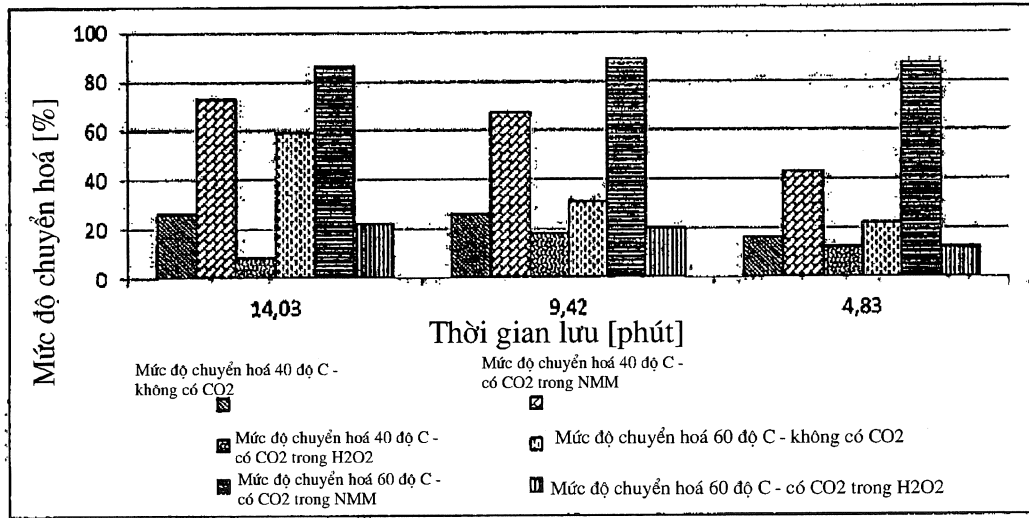


Fig. 5

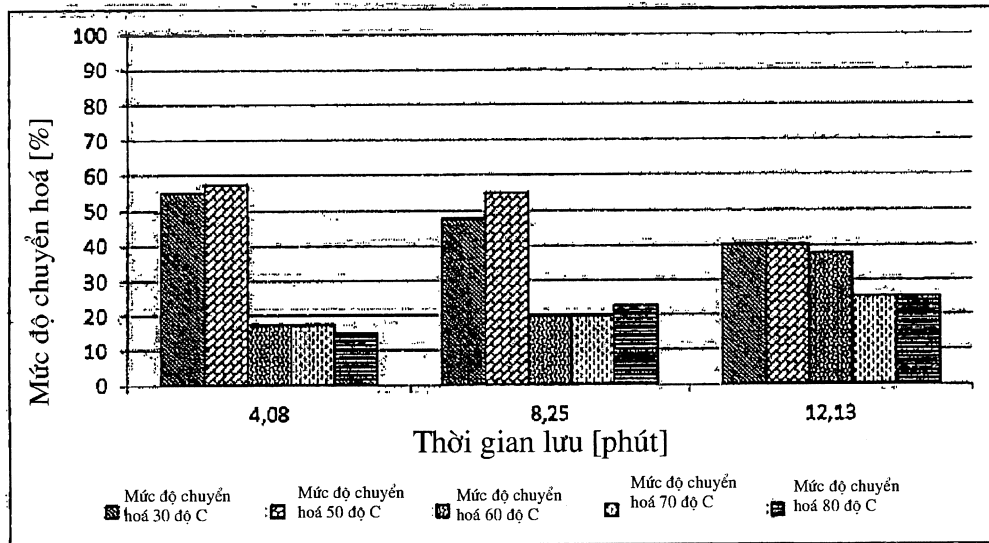


Fig. 6

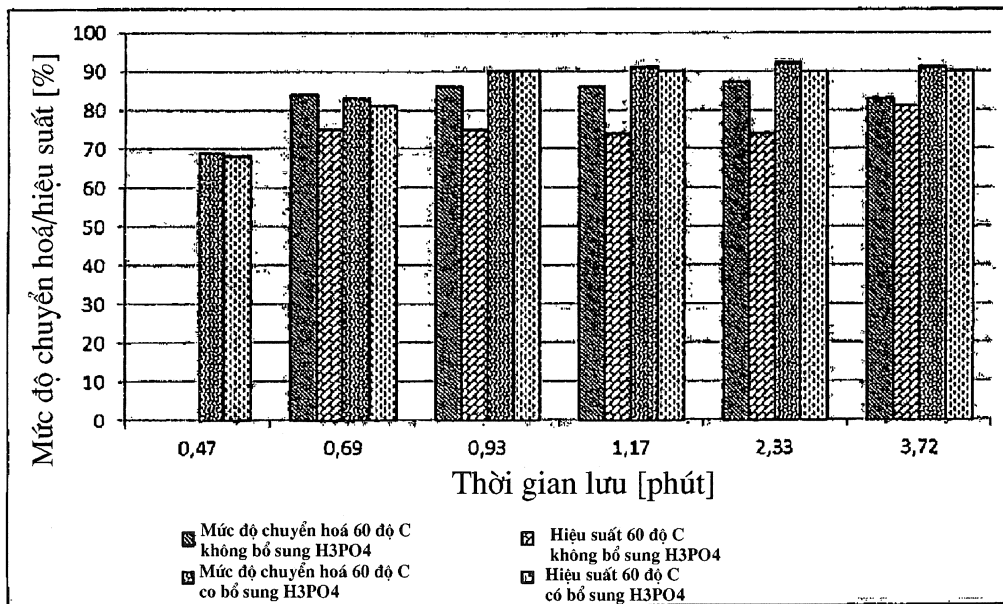


Fig. 7

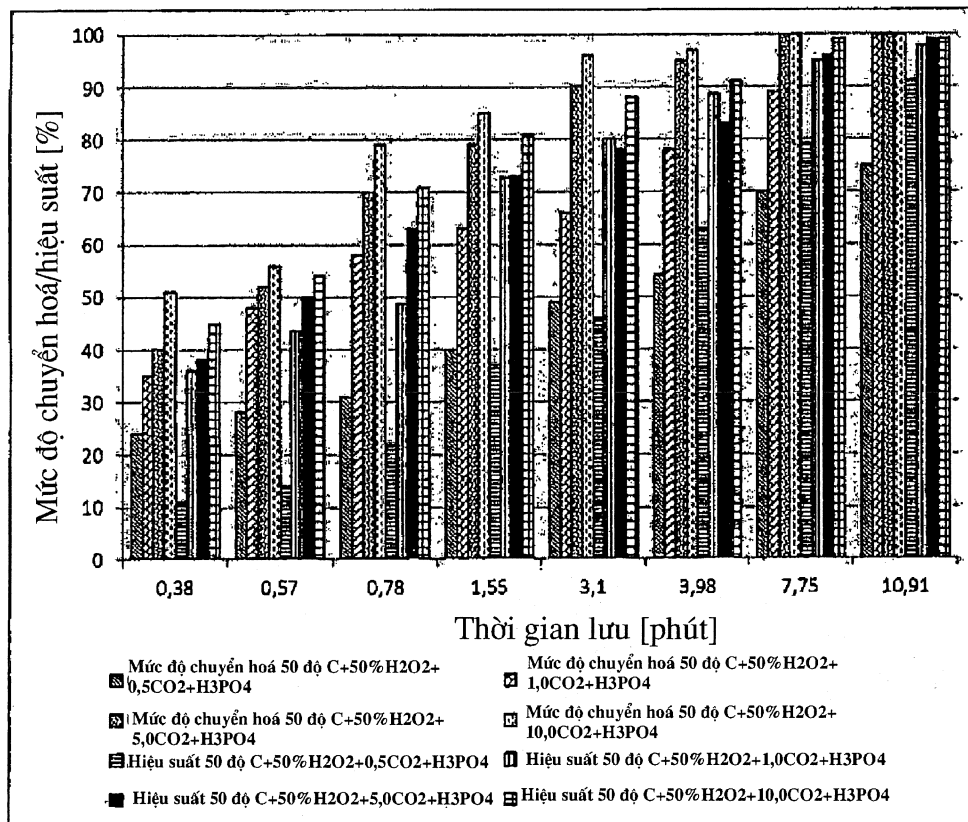


Fig. 8

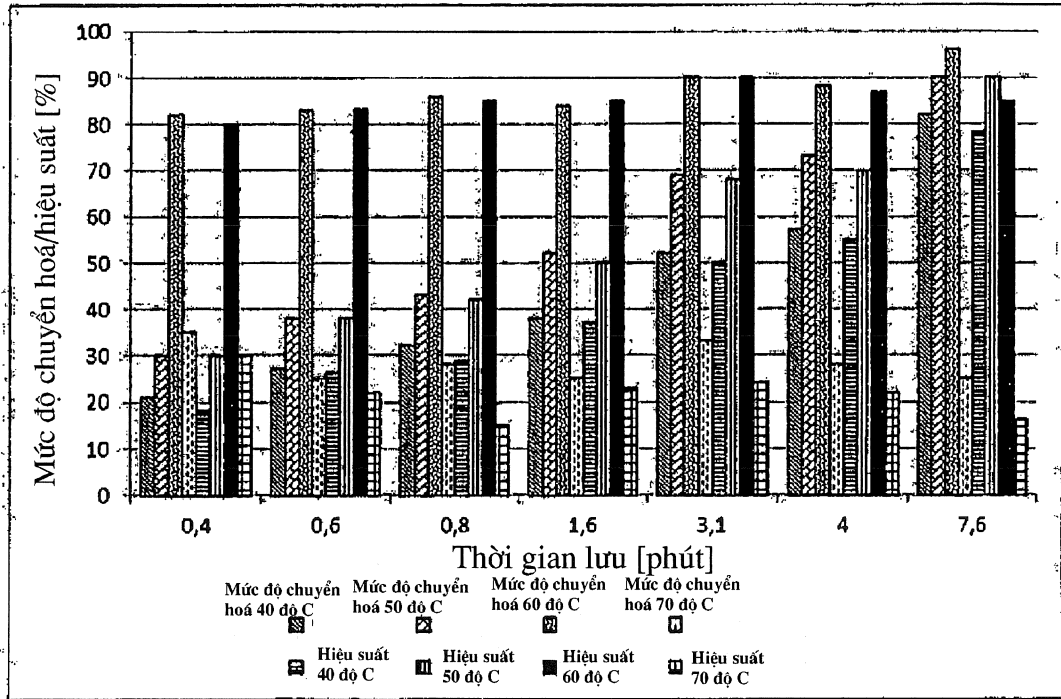


Fig. 9

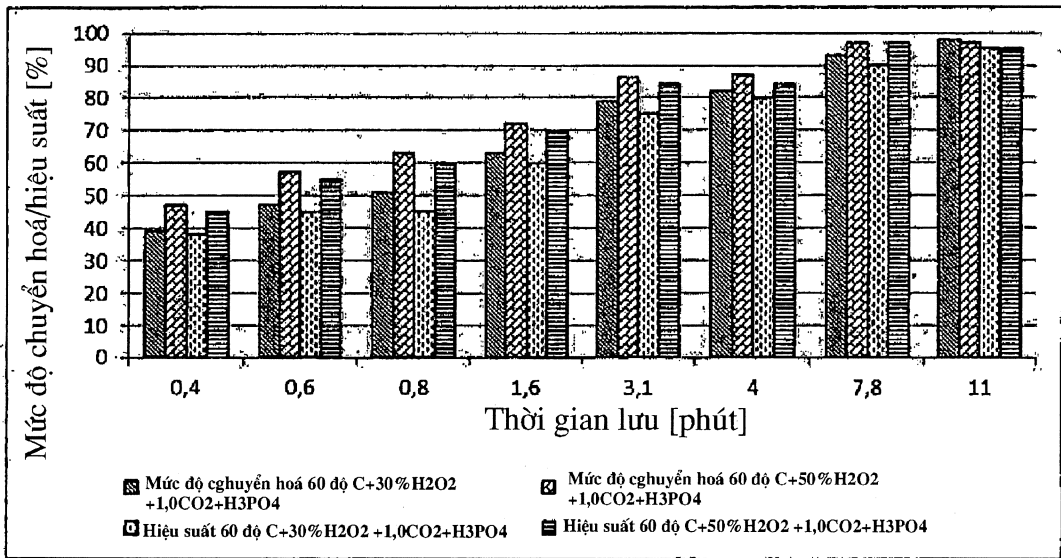




Fig. 10

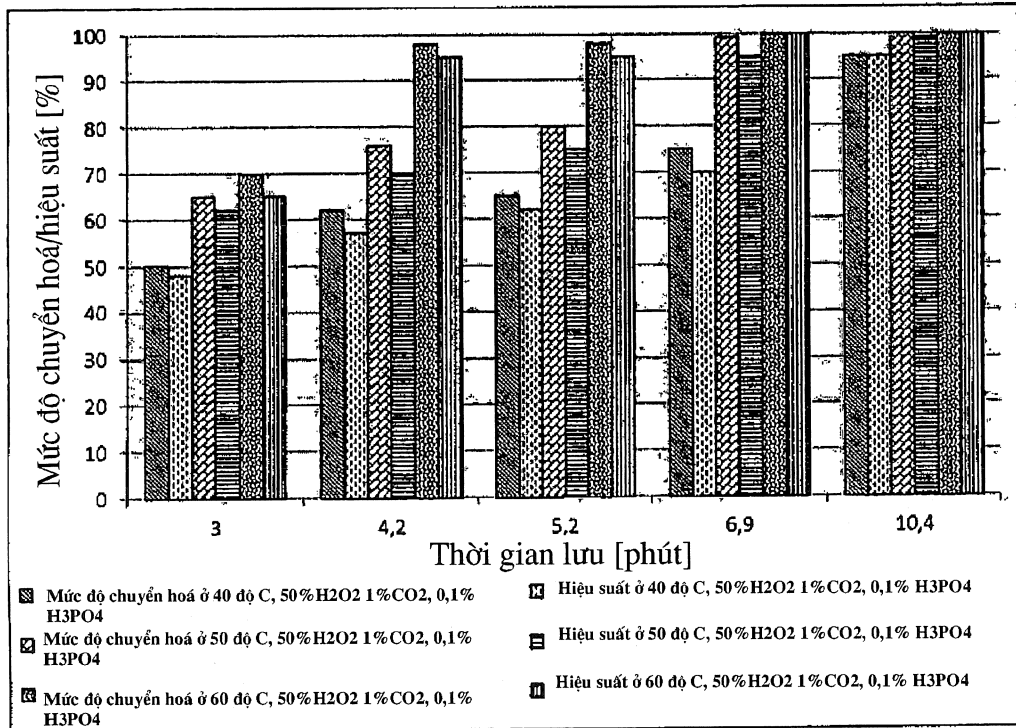
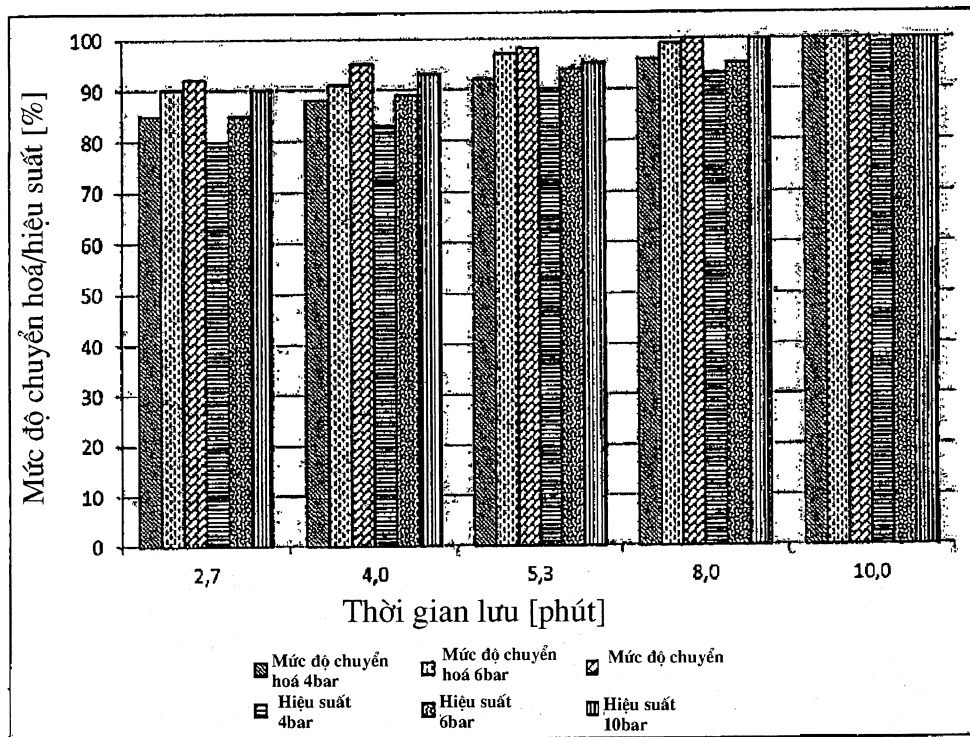


Fig. 12



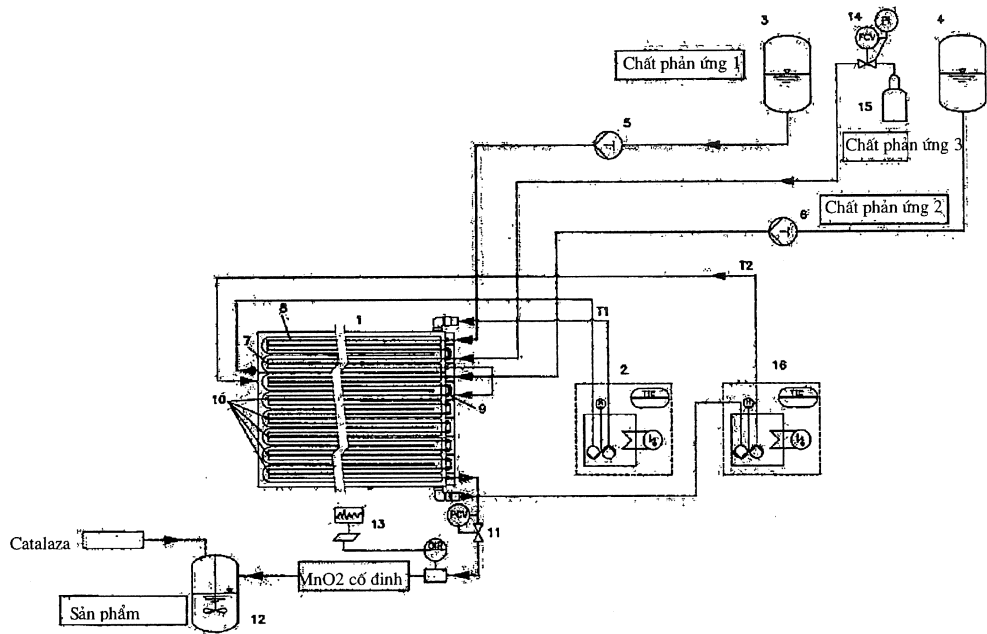


Fig. 11