

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091021** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.09.14

(22) Дата подачи заявки
2018.10.18

(51) Int. Cl. *C08F 20/56* (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
E21B 7/00 (2006.01)
C12P 13/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА**

(31) PCT/EP2017/077246

(32) 2017.10.25

(33) EP

(86) PCT/EP2018/078498

(87) WO 2019/081323 2019.05.02

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

Шпрафке Хазель, Остермайр
Маркус, Циммерманн Тобиас Ёахим,
Мекельнбург Дирк, Лёш Деннис, Эль-
Тоуфаили Файссаль-Али (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ получения водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом способ осуществляют в модульной мобильной установке. Установку предпочтительно размещают в месте использования водных растворов полиакриламида, например на нефтяном месторождении или в районе горных работ.

202091021
A1

202091021

A1

Способ получения водных растворов полиакриламида

Настоящее изобретение относится к способу получения водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом способ осуществляют в модульной мобильной установке. Установку предпочтительно размещают в месте использования водных растворов полиакриламида, например, на нефтяном месторождении или в районе горных работ.

Водорастворимые высокомолекулярные гомо- и сополимеры акриламида могут применяться в различных областях, например, в ходе добычи полезных ископаемых, на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги и в сельском хозяйстве. Примеры включают их применение при разведке и добыче нефти, в частности, в качестве загустителя в водных нагнетательных жидкостях для повышения нефтеотдачи или в качестве модификатора реологии для водных буровых растворов. Другие примеры включают их использование в качестве флокулянта для хвостов и шламов в горнодобывающей промышленности.

Общеизвестной технологией полимеризации для производства таких высокомолекулярных полиакриламидов является так называемая «гель-полимеризация». При гель-полимеризации осуществляют полимеризацию водного раствора мономера с относительно высокой концентрацией мономеров, например, с концентрацией 20 мас.% - 35 мас.%, с помощью подходящих инициаторов полимеризации практически в адиабатических условиях в реакторе без перемешивания в результате чего получают полимерный гель. Образованные полимерные гели преобразуют в полимерные порошки путем измельчения геля на более мелкие кусочки на одном или более этапах измельчения, высушивания таких кусочков геля, например, в сушилке с псевдооживленным слоем с последующим просеиванием, помолом и упаковкой. Затем полученные полиакриламидные порошки упаковывают и направляют потребителям.

Водный полиакриламидный гель, полученный путем гель-полимеризации, как правило, содержит 65% - 80% воды. Остаточное количество воды в

полиакриламидных порошках, как правило, составляет приблизительно 4 - 12 мас.%. Таким образом, «высушивание» таких полиакриламидных гелей не означает удаление лишь некоторой остаточной влаги в ходе сушки, скорее необходимо удалить около 0,55 - 0,75 кг воды на кг полимерного геля, или, другими словами, на кг порошка полимера также получают 1,5 - 2,5 кг воды.

Очевидно, что удаление такого большого количества воды из полимерных гелей в ходе сушки требует больших затрат энергии, таким образом, высушивание требует высоких эксплуатационных затрат. Кроме того, для высушивания требуются высокопроизводительные сушилки, а также оборудование для измельчения, просеивания и помола. Следовательно, относительно общих капитальных затрат на всю установку значительными являются капитальные затраты на все оборудование для последующей обработки, включая измельчение, высушивание, просеивание и помол.

Высокомолекулярные полиакриламиды обычно используют в качестве разбавленных водных растворов. Концентрации полиакриламидов, которые обычно используют при нефтяных и горных работах, варьируются в диапазоне 0,05 мас.% - 0,5 мас.%. Следовательно, перед использованием полиакриламидные порошки, изготовленные в соответствии с описанием выше, должны быть растворены в водных жидкостях. Растворение высокомолекулярных полимеров в водных жидкостях требует много времени и трудноосуществимо без разрушения полимеров и без образования комков. На месте выполнения работ необходимо наличие соответствующего оборудования для растворения полиакриламидных порошков.

Для применений на нефтяных месторождениях, например, для повышения нефтеотдачи или для добычи полезных ископаемых, в одном месте расположения, то есть на нефтяном месторождении или в районе добычи, должны быть доступны большие количества полиакриламидов. Например, для заводнения нефтяного месторождения даже среднего размера может быть необходимо закачать в нефтеносный пласт несколько тысяч м³ раствора полимера в сутки, при этом, как правило, процесс полимерного заводнения продолжают в течение месяцев или даже лет. Таким образом, чтобы обеспечить концентрацию полимера всего 0,2 мас.% при скорости закачки 5000 м³/сутки, необходимо 10 т полимерного порошка в сутки для растворения в водной жидкости.

Предлагается, не высушивать водные полиакриламидные гели после производства, а непосредственно растворять указанные полиакриламидные гели в воде, получая при этом разбавленные водные растворы полиакриламидов без высушивания и повторного растворения сухого порошка. Производство работ таким образом позволит сократить капитальные и эксплуатационные расходы на сушку и дальнейшую последующую обработку. Тем не менее, доставка потребителям разбавленных водных растворов полиакриламидов не является выходом из положения, поскольку в этом случае транспортные расходы чрезвычайно возрастают по сравнению с транспортировкой порошков. Поэтому предлагается производить водные растворы полиакриламида в месте выполнения работ.

В документе DE 2 059 241 описан способ получения водорастворимых полимеров, в том числе акриламидсодержащих полимеров, в ходе которого водный раствор, содержащий водорастворимые мономеры и инициаторы полимеризации, помещают в мобильные контейнеры для полимеризации. В мобильных контейнерах происходит полимеризация водного раствора, в результате чего образуется полимерный гель. Гель можно транспортировать конечным пользователям, которые могут изъять полимерные гели из контейнера и растворить их в воде. Транспортируемые контейнеры могут представлять собой, например, мешки, банки, бидоны или коробки объемом 2 л - 200 л.

В документе US 4,248,304 описан способ добычи нефти из подземных пластов, в ходе которого в пласт вводят эмульсию типа «вода-в-масле» акриламидного полимера в присутствии инвертирующего агента. Производство эмульсии типа «вода-в-масле» осуществляют на небольшой химической установке, расположенной рядом со скважинами, а процедура производства включает этап образования эмульсии типа «вода-в-масле» акрилонитрила, в ходе которого осуществляют конверсию части акрилонитрила с получением акриламида с использованием соответствующего катализатора, и этап полимеризации эмульсии типа «вода-в-масле» акриламида в присутствии катализатора свободнорадикальной полимеризации. Катализатор может представлять собой катализатор на основе меди.

В документе ZA 8303812 описан способ получения полиакриламидов, который включает полимеризацию акриламида и, при необходимости,

соответствующих сомономеров в месте выполнения работ и транспортировку образованного полимера в необходимое место его применения без высушивания или концентрации. Полимеризация может представлять собой эмульсионную полимеризацию, бисерную полимеризацию или полимеризацию в растворе/дисперсии. Полимер может перекачиваться из реактора полимеризации в место использования.

В документе WO 84/00967 A1 описано устройство и способ непрерывного производства водных растворов полимера, в частности, частично гидролизованного полиакриламида. Это устройство содержит реактор полимеризации, реактор гидролиза и разбавитель. Полимеризация может осуществляться в месте выполнения работ, и растворы могут применяться в ходе добычи нефти вторичными или третичными методами.

В документе US 4,605,689 описан способ производства водных растворов полиакриламида в месте выполнения работ для повышения нефтеотдачи. На первом этапе путем полимеризации акриламида и, предпочтительно, акриловой кислоты в качестве сомономера получают водный полиакриламидный гель. Полученный полиакриламидный гель пропускают вместе с небольшим количеством водного растворителя через, по меньшей мере, одно статическое режущее устройство, в результате чего получают густую суспензию мелких частиц геля в воде, затем частицы геля растворяют в водном растворителе, который образует однородный концентрат раствора, который затем легко разбавляют водным растворителем, в результате чего получают разбавленный водный раствор полиакриламида.

В документе US 4,845,192 описан способ быстрого растворения частиц гелей водорастворимых полимеров, включающий образование суспензии таких частиц геля в воде и подвергание указанной суспензии мгновенной высокой сдвиговой деформации для эффективного тонкого измельчения указанных частиц.

Наша старая заявка WO 2017/186567 A1 относится к способу получения водного раствора полимера, включающему этапы получения водного полиакриламидного геля, содержащего, по меньшей мере, 10 мас.% активного полимера, резки водного полиакриламидного геля с помощью струи воды под

давлением, по меньшей мере, 150 бар для уменьшения водного полиакриламидного геля и растворения водного полиакриламидного геля в водной жидкости.

Наша старая заявка WO 2017/186697 A1 относится к способу получения водного раствора полиакриламида, включающему гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, в результате чего получают раствор акриламида, прямую полимеризацию раствора акриламида, в результате чего получают полиакриламидный гель, и непосредственного растворения полиакриламидного геля путем добавления воды, в результате чего получают водный раствор полиакриламида. Указанный способ может осуществляться в месте выполнения работ.

Наша старая заявка WO 2017/186685 A1 относится к способу получения водного раствора полиакриламида, включающему гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, в результате чего получают раствор акриламида, прямую полимеризацию раствора акриламида, в результате чего получают полиакриламидный гель, и непосредственного растворения полиакриламидного геля путем добавления воды с помощью смешивающего устройства, включающего вращающуюся мешалку, в результате чего получают водный раствор полиакриламида. Указанный способ может осуществляться в месте выполнения работ.

Наша старая заявка WO 2017/186698 A1 относится к способу получения водного раствора полиакриламида, включающему гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, в результате чего получают раствор акриламида, прямую полимеризацию раствора акриламида, в результате чего получают полиакриламидный гель, и непосредственного растворения полиакриламидного геля путем добавления воды путем гидроабразивной резки, в результате чего получают водный раствор полиакриламида. Указанный способ может осуществляться в месте выполнения работ.

В документе WO 2016/006556 A1 описан способ получения соединения с использованием реактора непрерывного действия с резервуаром, который оборудован двумя или более реакционными резервуарами для получения соединения и трубой для подачи реакционной жидкости, через которую осуществляют подачу реакционной жидкости из реакционного резервуара,

расположенного ранее по ходу процесса, в расположенный далее по ходу процесса реакционный резервуар, причем указанный способ отличается тем, что число Рейнольда реакционной жидкости, которая поступает через трубу подачи реакционной жидкости, составляет 1800 - 22000. Корпусной реактор может быть установлен в мобильном контейнере. Соединение может представлять собой акриламид, полученный путем превращения из акрилонитрила с использованием биокатализатора.

WO 2017/167803 A1 раскрывает способ получения раствора полиакриламида повышенной вязкости путем получения водного раствора акриламида путем превращения акрилонитрила в акриламид с использованием биокатализатора, отделения биокатализатора от водного раствора акриламида таким образом, что оптическая плотность, измеренная при 600 нм (OD_{600}), водного раствора акриламида составляет 0,6, или менее, и путем полимеризации полученного таким образом водного раствора акриламида в полиакриламид.

WO 97/21827 A1 раскрывает способ получения раствора акрилата аммония путем ферментативного гидролиза акрилонитрила.

С одной стороны, производство раствора полиакриламида в месте выполнения работ позволяет снизить затраты на оборудование и эксплуатационные расходы на сушку и повторное растворение полиакриламидов. С другой стороны, со временем потребность в растворах полиакриламида на одном участке может исчезнуть. Например, при добыче нефти методами повышения нефтеотдачи водные растворы полиакриламидов могут закачиваться в подземные пласты в течение нескольких месяцев или даже нескольких лет, но, как правило – не дольше. Когда растворы полиакриламида более не нужны на одном участке, необходимо транспортировать разбавленные водные растворы на другой участок, что создает высокие транспортные расходы. Демонтаж установки на первоначальном участке и установка ее на другом участке также могут быть связаны с высокими затратами.

Целью настоящего изобретения является создание улучшенного способа производства водных растворов полиакриламидов в месте выполнения работ с использованием мобильной установки.

Соответственно, в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения предоставляется способ получения водного раствора

полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом способ осуществляют в модульной мобильной установке, причем этот способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

- [1] получение в мобильном блоке для подпитки мономерами водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и 5 - 45 мас.% водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора мономера, при этом указанные водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры содержат, по меньшей мере, акриламид,
- [2] инертзацию и радикальную полимеризацию водного раствора мономера, полученного на этапе [1], в присутствии соответствующих инициаторов радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем
 - полимеризацию осуществляют в мобильном блоке полимеризации объемом $1 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$,
 - температура T_1 водного раствора мономера не превышает 30°C до начала полимеризации, и
 - из-за тепла, которое вырабатывается в ходе полимеризации, температура смеси полимеризации поднимается до температуры T_2 , составляющей, по меньшей мере, 45°C ,в результате чего получают водный полиакриламидный гель с температурой T_2 , который остается в мобильном блоке полимеризации,
- [3] удаление водного полиакриламидного геля из мобильного блока полимеризации,
- [4] измельчение водного полиакриламидного геля путем подачи водного полиакриламидного геля через, по меньшей мере, одно измельчающее устройство, в результате чего получают кусочки водного полиакриламидного геля,

[5] и растворение кусочков водного полиакриламидного геля в водной жидкости в мобильном блоке растворения, в результате чего получают водный раствор полиакриламида.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения способ включает дополнительный этап [0], включающий гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в мобильном блоке биоконверсии, в результате чего получают водный раствор акриламида, и причем указанный водный раствор акриламида используют на этапе [1].

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения водного раствора полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом способ осуществляют в модульной мобильной установке, причем этот способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

[0] гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в результате чего получают водный раствор полиакриламида,

[1] получение в мобильном блоке для подпитки мономерами водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и 15 - 24,9 мас.%, водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора мономера, при этом указанные водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры содержат, по меньшей мере, акриламид;

[2] инертизацию и радикальную полимеризацию водного раствора мономера, полученного на этапе [1], в присутствии соответствующих инициаторов радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем

- полимеризацию осуществляют в мобильном блоке полимеризации объемом $1 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$,
- температура T_1 водного раствора мономера составляет $-5^\circ\text{C} - +5^\circ\text{C}$ до начала полимеризации, и

- из-за тепла, которое вырабатывается в ходе полимеризации, температура смеси полимеризации поднимается до температуры T_2 в диапазоне 50 - 70°C,

в результате чего получают водный полиакриламидный гель, который остается в мобильном блоке полимеризации,

- [3] удаление водного полиакриламидного геля из мобильного блока полимеризации,
- [4] измельчение водного полиакриламидного геля путем подачи водного полиакриламидного геля через, по меньшей мере, одно измельчающее устройство, в результате чего получают кусочки водного полиакриламидного геля,
- [5] и растворение кусочков водного полиакриламидного геля в водной жидкости в мобильном блоке растворения, в результате чего получают водный раствор полиакриламида.

В еще одном варианте осуществления изобретения настоящее изобретение относится к модульной мобильной установке для производства водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом указанная установка содержит, по меньшей мере, следующие компоненты:

- мобильный блок хранения водного раствора акриламида,
- при необходимости, мобильные блоки хранения водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, отличных от акриламида,
- мобильный блок хранения инициаторов полимеризации,
- мобильный блок для подпитки мономерами для получения водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и акриламид,
- мобильный блок полимеризации для полимеризации водного раствора мономера в присутствии инициаторов полимеризации,

- мобильный блок полимеризации для измельчения водного полиакриламидного геля с получением кусочков водного полиакриламидного геля,
- мобильный блок растворения для растворения кусочков водного полиакриламидного геля в водных жидкостях.

Предпочтительно, установка дополнительно содержит следующие блоки:

- мобильный блок хранения акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид,
- мобильный блок для удаления биокатализатора из водного раствора акриламида.

В еще одном варианте осуществления изобретения модульную мобильную установку предпочтительно размещают в месте использования водных растворов полиакриламида, например, на нефтяном месторождении или в районе горных работ.

Перечень фигур:

Фигура 1	Схематическое изображение блока хранения мономеров с блоком регулирования внутренней температуры.
Фигура 2	Схематическое изображение блока хранения мономеров с блоком регулирования наружной температуры.
Фигура 3	Схематическое изображение реактора биоакриламида.
Фигура 4	Схематическое изображение мобильного блока для подпитки мономерами.
Фигура 5	Схематическое изображение мобильного блока полимеризации P1.
Фигура 6	Схематическое изображение мобильного блока полимеризации P1, который соединен с блоком измельчения.
Фигура 7	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки.
Фигура 8	Схематическое изображение другого варианта осуществления блока гидроабразивной резки.

Фигура 9	Схематическое изображение другого варианта осуществления блока гидроабразивной резки.
Фигура 10	Схематическое изображение другого варианта осуществления блока гидроабразивной резки.
Фигура 11	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки, включающего дополнительные стационарные блоки резки.
Фигура 12	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации с перфорированной пластиной (одна форсунка).
Фигура 13	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации с перфорированной пластиной (несколько форсунок).
Фигура 14	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации с перфорированной пластиной (одна форсунка).
Фигура 15	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации с перфорированной пластиной (несколько форсунок).
Фигура 16	Схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации с ножом.
Фигура 17	Схематическое изображение блока растворения, содержащего одну емкость для растворения.
Фигура 18	Схематическое изображение блока растворения, содержащего две емкости для растворения.

В отношении изобретения, необходимо отдельно указать следующее:

С помощью способа по настоящему изобретению можно получить водные растворы полиакриламидов.

Полиакриламиды

Термин «полиакриламид» при использовании по тексту настоящего документа означает водорастворимые гомополимеры акриламида или водорастворимые сополимеры, содержащие, по меньшей мере, 10%, предпочтительно, по меньшей мере, 20%, более предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.% акриламида и, по меньшей мере, один дополнительный

водорастворимый, моноэтиленненасыщенный мономер, отличный от акриламида, при этом указанные количества относятся к общему количеству всех мономеров в полимере. Сополимеры являются предпочтительными.

Термин «водорастворимые мономеры» в контексте настоящего изобретения означает, что мономеры должны быть растворимы в водном растворе мономера, который используют для полимеризации, в концентрации, необходимой для использования. Таким образом, не является абсолютно необходимым, чтобы используемые мономеры могли смешиваться с водой без каких-либо оговорок; вместо этого достаточно, чтобы они отвечали минимальным указанным требованиям. Следует отметить, что присутствие акриламида в растворе мономера может повысить растворимость других мономеров по сравнению с ситуацией, когда в растворе присутствует лишь вода. В целом, растворимость водорастворимых мономеров в воде при комнатной температуре должна составлять, по меньшей мере, 50 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 100 г/л.

По существу, помимо акриламида могут быть использованы водорастворимые моноэтиленненасыщенные сомомеры любого типа и в любом количестве, при этом тип и количество таких сомономеров зависят от необходимых свойств и целевого использования полученных водных растворов полиакриламидов.

Нейтральные сомомеры

В еще одном варианте осуществления изобретения сомомеры могут быть выбраны из незаряженных водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров. Примеры включают метакриламид, N-метил(мет)акриламид, N,N'-диметил(мет)акриламид, N-метилол(мет)акриламид или N-винилпирролидон. Другие примеры приведены в WO 2015/158517 A1 стр. 7, строки 9 - 14.

Анионные сомомеры

В еще одном варианте осуществления изобретения сомомеры могут быть выбраны из водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, содержащих, по меньшей мере, одну кислотную группу или ее соли. Кислотные группы предпочтительно выбраны из группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их солей. Предпочтительными являются мономеры, содержащие COOH -группы

и/или $-\text{SO}_3\text{H}$ -группы или их соли. Подходящие противоионы содержат, в частности, ионы щелочных металлов, такие как Li^+ , Na^+ или K^+ , а также ионы аммония, такие как NH_4^+ , или ионы аммония с органическими радикалами. Примеры ионов аммония с органическими радикалами включают $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3]^{2+}$ или $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

Примеры мономеров, содержащих $-\text{COOH}$ -группы, включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту или их соли. Предпочтительной является акриловая кислота или ее соли.

Примеры мономеров, содержащих $-\text{SO}_3\text{H}$ -группы или их соли, включают винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АТБС), 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту. Предпочтительной является 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АТБС) или ее соли.

Примеры мономеров, содержащих $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -группы или их соли, включают винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-(мет)акриламидоалкилфосфоновые кислоты или (мет)акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, предпочтительно винилфосфоновую кислоту.

Предпочтительные мономеры, содержащие кислотные группы, включают акриловую кислоту и/или АТБС или их соли.

Катионные сомомеры

В еще одном варианте осуществления изобретения сомомеры могут быть выбраны из водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, содержащих катионные группы. Соответствующие катионные мономеры включают, в частности, мономеры с аммониевыми группами, в особенности, аммониевые производные N-(ω -аминоалкил)(мет)акриламидов или ω -аминоалкил(мет)акрилатов, такие как 2-триметиламмониетилакрилатхлорид $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Cl⁻ (DMA3Q). Другие примеры приведены в WO 2015/158517 A1 стр. 8, строки 15 - 37. Предпочтительно используют DMA3Q.

Ассоциативные сомомеры

В еще одном варианте осуществления изобретения сомомеры могут быть выбраны из ассоциативных мономеров.

Ассоциативные момеры придают полиакриламидам гидрофобные ассоциирующие свойства. Ассоциативные момеры, используемые в контексте настоящего изобретения, представляют собой водорастворимые моноэтиленненасыщенные момеры, имеющие, по меньшей мере, одну гидрофильную группу и, по меньшей мере, одну, предпочтительно концевую, гидрофобную группу. Примеры ассоциативных мономеров описаны, например, в WO 2010/133527, WO 2012/069478, WO 2015/086468 или WO 2015/158517.

Термин «гидрофобно-ассоциированные сополимеры» в указанной области означает водорастворимые сополимеры, которые имеют гидрофобные группы в боковом или концевом положении, помимо гидрофильных групп (в достаточном количестве для обеспечения растворимости в воде). В водном растворе гидрофобные группы могут ассоциировать друг с другом. Из-за этого ассоциативного взаимодействия наблюдается увеличение вязкости водного раствора полимера по сравнению с полимером того же типа, который не содержит каких-либо ассоциативных групп.

Примеры соответствующих ассоциативных мономеров включают момеры, имеющие общую формулу $H_2C=C(R^1)-R^2-R^3$ (I), где R^1 означает H или метил, R^2 представляет собой связывающую гидрофильную группу, R^3 представляет собой концевую гидрофобную группу. Другие примеры включают момеры с общей формулой $H_2C=C(R^1)-R^2-R^3-R^4$ (II), где R^1 , R^2 и R^3 имеют значения, указанные выше, а R^4 представляет собой гидрофильную группу.

Связывающая гидрофильная группа R^2 может представлять собой группу, содержащую единицы этиленоксида, например, группу, содержащую 5 - 80 единиц этиленоксида, которая соответствующим образом присоединена к группе $H_2C=C(R^1)-$, например, посредством одинарной связи или соответствующей связывающей группы. В еще одном варианте осуществления изобретения

гидрофильная связывающая группа R^2 может представлять собой группу, содержащую четвертичные аммониевые группы.

В одном варианте осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой мономеры общей формулы $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2CH_2O)_k-R^{3a}$ (III) или $H_2C=C(R^5)-(C=O)-O-(CH_2CH_2O)_k-R^{3a}$ (IV), где R^1 имеет значение, определенное выше, а k означает число 10 - 80, например, 20 - 40. R^{3a} означает алифатический и/или ароматический, разветвленный или неразветвленный гидрокарбильный радикал с 8 - 40 атомами углерода, предпочтительно с 12 - 32 атомами углерода. Примеры таких групп включают группы *n*-октила, *n*-децила, *n*-додецила, *n*-тетрадецила, *n*-гексадецила или *n*-октадецила. В еще одном варианте осуществления изобретения такие группы представляют собой ароматические группы, в особенности, замещенные фенильные радикалы, в частности, группы дистирилфенила и/или тритирилфенила.

В еще одном варианте осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой мономеры общей формулы $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2)_n-O-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^5)O)_y-(CH_2CH_2O)_zH$ (V), при этом R^1 употребляется в значении, определенном выше, а каждый из R^5 радикалов независимо выбран из гидрокарбильных радикалов, содержащих, по меньшей мере, 2 атома углерода, предпочтительно группы этила ил пропила. В формуле (V) n означает натуральное число 2 - 6, например, 4, x означает число 10 - 50, предпочтительно 12 - 40, и, например, 20 - 30, а y означает число 5 - 30, предпочтительно 8 - 25. В формуле (V) z означает число 0 - 5, например, 1 - 4, то есть, таким образом, при необходимости, присутствует концевой блок единиц этиленоксида. В еще одном варианте осуществления изобретения могут быть использованы, по меньшей мере, два мономера (V), где каждый из радикалов R^1 и R^6 и показателей n , x и y является одинаковым, однако в одном из мономеров $z = 0$, тогда как в другом $z > 0$, предпочтительно 1 - 4.

В еще одном варианте осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой катионные мономеры. Примеры катионных ассоциативных мономеров описаны в WO 2015/158517 A1, стр. 11, строка 20 - стр. 12, строки 14 - 42. В одном варианте осуществления изобретения могут быть использованы катионные мономеры общей формулы $H_2C=C(R1)-C(=O)O-(CH_2)_k-N^+(CH_3)(CH_3)(R6) X^-$ (VI) или $H_2C=C(R1)-C(=O)N(R1)-(CH_2)_k-N^+(CH_3)(CH_3)(R6)$

X⁻ (VII), при этом R¹ имеет значение, определенное выше, k означает 2 или 3, R⁶ представляет собой гидрокарбильную группу, предпочтительно алифатическую гидрокарбильную группу с 8 - 18 атомами углерода, а X⁻ представляет собой отрицательно заряженный противоион, предпочтительно Cl⁻ и/или Br⁻.

Другие сомомеры

Помимо водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, также могут быть использованы водорастворимые этилен-ненасыщенные момеры, имеющие более одной этиленовой группы. Момеры такого типа могут использовать в особых случаях для достижения легкой сшивки акриламидных полимеров. Как правило, их количество не должно превышать 2 мас.%, предпочтительно 1 мас.%, особенно предпочтительно 0,5 мас.%, из расчета на общее количество всех мономеров. Более предпочтительно, момеры, используемые в настоящем изобретении, представляют собой только моноэтиленненасыщенные момеры.

Композиция полиакриламидов

Конкретная композиция полиакриламидов, которые производят способом по настоящему изобретению, может быть подобрана в соответствии с целевым применением таких полиакриламидов.

Помимо, по меньшей мере, 10 мас.% акриламида, предпочтительные полиакриламиды содержат, по меньшей мере, один водорастворимый, моноэтиленненасыщенный сомономер, предпочтительно, по меньшей мере, один сомономер, выбранный из группы акриловой кислоты или ее солей, ATBS или ее солей, ассоциативных мономеров, в частности, мономеров формулы (V) или DMA3Q, более предпочтительно, по меньшей мере, один сомономер, выбранный из акриловой кислоты или ее солей, ATBS или ее солей, ассоциативных мономеров, в частности, мономеров формулы (V).

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 20 % - 90 мас.% акриламида и 10 % - 80 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей, при этом количества мономеров указаны относительно общего количества всех мономеров в полимере.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 20 % - 40 мас.% акриламида и 60 % - 80 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 55 % - 75 мас.% акриламида и 25 % - 45 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 45 % - 75 мас.% акриламида и 25 % - 55 мас.% АТБС и/или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 30 % - 80 мас.% акриламида, 10 % - 40 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей, и 10 % - 40 мас.% АТБС и/или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 45 % - 75 мас.% акриламида, 0.1 - 5 %, предпочтительно 0.1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общей формулы (I) или (II), указанного выше, и 10 - 54,9 мас.% акриловой кислоты и/или АТБС и/или их солей. Предпочтительно ассоциативные мономеры имеют общую формулу (V), включая предпочтительные варианты осуществления, указанные выше.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 60 % - 75 мас.% акриламида, 0.1 - 5 %, предпочтительно 0.1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общей формулы (V), указанного выше, включая предпочтительные варианты осуществления, и 20 - 39,9 мас.% акриловой кислоты или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 45 % - 55 мас.% акриламида, 0.1 - 5 %, предпочтительно 0.1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общей формулы (V) указанного выше, включая предпочтительные варианты осуществления, и 40 - 54.9 мас.% акриловой кислоты или ее солей.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 60 % - 99 мас.% акриламида и 1 % - 40 мас.% DMA3Q.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 10 % - 50 мас.% акриламида и 50 % - 90 мас.% DMA3Q.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 90 - 99.5 мас.% акриламида, 0.5 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного

мономера, и 0 % - 9.5 мас.% анионного мономера, например, ATBS или катионный мономер, например, DM3AQ. Предпочтительно ассоциативные мономеры имеют общую формулу (V), включая предпочтительные варианты осуществления, указанные выше.

Во всех вышеприведенных вариантах осуществления количества мономеров указаны относительно общего количества всех мономеров в полиакриламиде. Помимо конкретно указанных по тексту мономеров могут присутствовать и другие водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры, однако все варианты осуществления включают также один вариант осуществления, в соответствии с которым, помимо конкретно указанных мономеров, другие мономеры отсутствуют, то есть общее количество конкретно указанных мономеров составляет 100 мас.%.

Средневесовая молекулярная масса M_w производимых полиакриламидов, как правило, находится в диапазоне $1 \cdot 10^6$ г/моль - $50 \cdot 10^6$ г/моль, предпочтительно $1.5 \cdot 10^6$ г/моль - $40 \cdot 10^6$ г/моль, более предпочтительно $2 \cdot 10^6$ г/моль - $30 \cdot 10^6$ г/моль, и, например, $5 \cdot 10^6$ г/моль - $25 \cdot 10^6$ г/моль.

Модульная установка, содержащая мобильные блоки

Установка по настоящему изобретению представляет собой модульную мобильную установку, содержащую несколько мобильных блоков. В каждом мобильном блоке могут быть объединены несколько определенных функций в установке. Примеры таких мобильных блоков включают блоки для хранения и, при необходимости, охлаждения мономеров и другого сырья, для гидролиза акрилонитрила, для смешивания мономеров, для полимеризации и растворения геля. Более подробная информация приведена ниже. Для осуществления способа по настоящему изобретению отдельные блоки соединяют друг с другом соответствующим образом, в результате чего образуется производственная линия.

Термин «мобильный блок» означает, что блок не является стационарным, но может транспортироваться в другое место. Он может транспортироваться практически без демонтажа, т.е. для транспортировки не нужно разбирать весь блок на отдельные компоненты. Транспортировка может осуществляться грузовым автотранспортом, железнодорожным или морским транспортом.

Такая модульная конструкция установки позволяет легко перемещать установку из одного места в другое. Как будет подробно описано ниже, установка может устанавливаться на объектах, где необходимо использовать водные растворы полиакриламида, или рядом с такими объектами. Когда на таком объекте более нет необходимости в водных растворах полиакриламида, установка может быть перемещена в другое место, где нужны растворы полиакриламида.

В одном варианте осуществления изобретения такие модульные мобильные блоки представляют собой блоки контейнерного типа, которые могут транспортироваться таким же образом, что и закрытые контейнеры для смешанной перевозки, например, грузовым автотранспортом, железнодорожным или морским транспортом. Контейнеры для смешанной перевозки – это большие стандартизированные (в соответствии с ISO 668) транспортные контейнеры, которые, в частности, предназначены и построены для смешанных грузовых перевозок. Такие контейнеры также известны как ISO-контейнеры. Такие ISO-контейнеры могут иметь следующие внешние габариты: высота: ~ 2,59 м, ширина: ~ 2,44 м, длина: ~ 6,05 м. ISO-контейнеры большего размера могут иметь следующие внешние габариты: высота: ~ 2,59 м, ширина: ~ 2,44 м, длина: ~ 12,19 м.

В еще одном варианте осуществления изобретения мобильные блоки могут быть закреплены на тягачах или прицепах. Другими словами, в случае таких мобильных блоков на участке для модульной установки размещается не контейнер или что-то подобное, а весь тягач или прицеп, включая сам блок, который размещен на погрузочном пространстве тягача или прицепа. Тягачи или прицепы предпочтительно могут выступать в качестве платформы для размещения блоков. Кроме того, на тягаче или прицепе могут быть установлены два или более разных устройств.

Модульная мобильная установка для получения растворов полиакриламида в соответствии с настоящим изобретением может быть установлена практически в любом месте. Из такого места растворы полиакриламида могут транспортироваться в место их использования.

Тем не менее, установку предпочтительно размещают в месте использования водных растворов полиакриламида или, по меньшей мере, рядом с таким местом применения.

В одном варианте осуществления изобретения модульная мобильная установка может быть установлена на нефтяной и/или газовой скважине для обработки водными растворами полиакриламида или рядом с такой нефтяной и/или газовой скважиной. Примеры включают нефтяные скважины, в которые водные растворы полиакриламида закачивают для повышения нефтеотдачи, эксплуатационные скважины, производительность которых повышается за счет нагнетания жидкостей гидроразрыва, содержащих полиакриламиды в качестве понизителей трения, или скважины, при бурении которых водные растворы полиакриламида используют в качестве буровых растворов. В другом варианте осуществления установка может быть установлена между несколькими такими нефтяными и/или газовыми скважинами или возле одной из них, и водный раствор полиакриламида распределяют по всем нагнетательным скважинам, например, с помощью трубопроводов.

В горнодобывающей промышленности модульная мобильная установка может быть установлена на хвостохранилище, в котором осуществляют обезвоживание хвостов с использованием водных растворов полиакриламида, или рядом с ним. В одном варианте осуществления она может быть установлена в месте обработки красного шлама, побочного продукта производства алюминия по способу Байера.

В других вариантах осуществления она может быть установлена на объекте производства бумаги, на канализационно-очистных сооружениях или на установках опреснения морской воды, или на объектах производства сельскохозяйственных препаратов.

Расстояние между местом расположения модульной мобильной установки и местом, в котором используют полиакриламид, специально не ограничено. Тем не менее, чтобы ограничить расходы на транспортировку водных растворов полиакриламида, место расположения установки и место использования полиакриламида не должны быть расположены слишком далеко друг от друга. Например, расстояние между местом расположения модульной мобильной установки и местом (местами) использования растворов полиакриламида может варьироваться в диапазоне 0,1 - 500 км, например, 0,1 - 100 км, 0,2 - 10 км или 0,5 - 5 км.

Предоставление акриламида

Синтез акриламида может осуществляться путем частичного гидролиза акрилонитрила с использованием соответствующих катализаторов. Специалистам известны способы использования катализаторов на основе меди или других металлсодержащих катализаторов, а также известны способы использования биокатализаторов конверсии акрилонитрила в акриламид. Чистый акриламид представляет собой твердое вещество, однако акриламид, полученный в ходе биокатализа или катализа с использованием катализатора на основе меди, как правило, поставляется в виде водного раствора, например, в виде водного раствора, содержащего около 50 мас.% акриламида.

Акриламид, полученный с использованием биокатализаторов (который также зачастую именуют «биоакриламид»), можно отличить от акриламида, полученного с использованием катализатора на основе меди или других металлсодержащих катализаторов, поскольку акриламид, полученный с использованием катализатора на основе меди или других металлсодержащих катализаторов, все еще содержит, по меньшей мере, следовые количества меди или других металлов. Акриламид, полученный с использованием биокатализаторов, может все еще содержать следовые количества биокатализатора.

Для способа по настоящему изобретению предпочтительно используют водный раствор акриламида, который был получен путем гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид. Как более подробно описано ниже, для настоящего изобретения использование биокатализаторов для гидролиза акрилонитрила имеет существенные преимущества.

В одном варианте осуществления изобретения производство водных растворов биоакриламида, используемых в способе по настоящему изобретению, может осуществляться в другом месте, и они могут доставляться в место расположения модульной мобильной установки по настоящему изобретению.

Таким другим местом производства может быть стационарная химическая установка или модульная мобильная установка для производства биоакриламида, установленная в месте, отличном от места, где установлена установка по настоящему изобретению. Модульная мобильная установка для производства

биоакриламида может размещаться ближе к модульной мобильной установке по настоящему изобретению, чем стационарная химическая установка, например, в районе горных работ или на нефтяном месторождении, в результате чего могут быть снижены транспортные расходы. Из такого места расположения может осуществляться подача биоакриламида для одной или более модульных установок для производства водных растворов полиакриламида по настоящему изобретению. В одном варианте осуществления изобретения объект производства биоакриламида может находиться на расстоянии 1 - 200 км от модульной мобильной установки по настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения производство биоакриламида также осуществляют в модульной мобильной установке по настоящему изобретению с использованием соответствующего блока биоконверсии (который далее именуют этапом способа [0]).

Производство биоакриламида в модульной мобильной установке позволяет значительно сократить транспортные расходы. Акрилонитрил представляет собой жидкость и может транспортироваться в виде чистого соединения к месту, где расположена установка. Молекулярная масса акриламида на ~ 34% выше, чем молекулярная масса акрилонитрила, а акриламид, как правило, предоставляется в виде ~ 50%-ного водного раствора. Так, при транспортировке 50%-ного водного раствора акриламида масса примерно в 2,5 раза выше, чем при транспортировке чистого акрилонитрила. Транспортировка чистого акриламида в твердом виде означает транспортировку массы всего на ~ 34% больше по сравнению с транспортировкой чистого акрилонитрила, однако на месте установки необходимо дополнительное оборудование для обработки и растворения твердого акриламида.

Этап [0] – гидролиз акрилонитрила

Как указано выше, этап [0] не является обязательным для способа по настоящему изобретению, однако в предпочтительном варианте осуществления способ по настоящему изобретению включает этап [0]. На этапе [0] осуществляют гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в результате чего получают водный раствор акриламида.

Предоставление акрилонитрила

Акрилонитрил для этапа [0] может храниться в одном или более перемещаемых блоках хранения. Блок хранения содержит емкость для хранения. Объем емкости для хранения специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 50 м^3 - 150 м^3 , например, объем может составлять приблизительно 100 м^3 . Предпочтительно, емкость для хранения имеет двойные стенки и расположена горизонтально. При использовании такой конструкции обеспечивается возможность исключить установку ямы для сбора утечек, что позволяет более легко и быстро транспортировать блок хранения. Емкости с двойными стенками могут быть размещены на любом несущем нагрузку грунте. Кроме того, блок хранения содержит устройство для загрузки и разгрузки емкости, устройство для контроля давления в емкости, например, клапан для регулирования низкого или избыточного давления,

и устройство для регулирования температуры акрилонитрила, которая предпочтительно не должна превышать $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, он может содержать, при необходимости, устройства для измерения и контроля.

Примеры мобильных блоков хранения включают мобильную емкость кубической формы, резервуары для хранения, предпочтительно резервуары с двойными стенками. Кроме того, в контексте настоящего изобретения для хранения и/или подачи акрилонитрила могут быть использованы контейнеры любой формы и любого размера. В частности, для хранения и/или подачи акрилонитрила могут быть использованы стандартные ISO-контейнеры.

Другие примеры включают контейнеры-цистерны, имеющие раму кубической формы, предпочтительно раму в соответствии с вышеупомянутым стандартом ISO 668, и один или более резервуаров для хранения, установленных в раме. Такие стандартные контейнеры-цистерны могут складываться и перевозиться грузовым автотранспортом, железнодорожным или морским транспортом таким же образом, как закрытые контейнеры для смешанной перевозки.

По сути, регулирование температуры может осуществляться с использованием блока регулирования температуры любого типа. В зависимости от преобладающих климатических условий на площадке модульной установки, для регулирования температуры может потребоваться охлаждение или нагрев

содержимого блоков хранения. В отношении мономеров регулирование температуры обычно означает охлаждение, потому что следует избегать чрезмерного нагревания мономеров. В одном варианте осуществления изобретения для охлаждения или нагрева может использоваться внутренний теплообменник, то есть теплообменник, установленный внутри емкости для хранения. В теплообменник подают хладагент с помощью соответствующего блока охлаждения или нагрева, установленного снаружи емкости для хранения. В еще одном варианте осуществления изобретения для регулирования температуры используют цикл регулирования наружной температуры, например, цикл охлаждения, включающий насос, который закачивает мономер из емкости для хранения через теплообменник и обратно в емкость для хранения.

Цикл регулирования температуры может представлять собой отдельный мобильный блок регулирования температуры, включающий насос и теплообменник, который соединен с емкостью для хранения трубами или гибкими трубками.

В еще одном варианте осуществления изобретения, цикл регулирования температуры может быть встроен в мобильный блок для хранения. Например, он может быть расположен на одном конце блока, рядом с емкостью для хранения.

На Фиг. 1 схематически представлен один вариант осуществления блока хранения мономера, содержащего интегрированный цикл регулирования температуры. Указанный блок содержит раму (1). В частности, такая рама может представлять собой кубовидную раму, которая предпочтительно имеет стандартные размеры контейнера для того, чтобы облегчить транспортировку. Мобильный блок для хранения дополнительно содержит установленную на раму емкость с двойными стенками, включающую внешнюю стенку (2) и внутреннюю стенку (3). В соответствии с другими вариантами осуществления такая рама (1) отсутствует, а емкость для хранения является самонесущей. Емкость для хранения заполнена акрилонитрилом. Блок хранения дополнительно содержит цикл регулирования наружной температуры, включающий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры. Для охлаждения с помощью насоса (4) осуществляют циркуляцию акрилонитрила из емкости для хранения в блок (5) регулирования температуры и обратно в емкость для хранения. Количество акрилонитрила, которое циркулирует в цикле регулирования температуры для

регулирования температуры на необходимом уровне, например, ниже 25 °С, зависит, в частности, от температуры вне емкости и предполагаемой температуры внутри емкости. В одном варианте осуществления изобретения в емкости может осуществляться циркуляция 10% - 100 об.% акрилонитрила в час.

На Фиг. 2 схематически представлен еще один вариант осуществления блока хранения мономера. Этот блок содержит емкость (6) для хранения кубической формы, предпочтительно с двойными стенками. При необходимости, емкость (6) для хранения соединена с внешним мобильным блоком (7) регулирования температуры.

Акрилонитрил может быть доставлен в место расположения модульной установки с использованием автоцистерн, ISO-контейнеров или железнодорожного транспорта и закачан в мобильную емкость для хранения.

Акрилонитрил может быть удален из мобильной емкости для хранения через донный клапан под действием силы тяжести, или акрилонитрил может быть перекачан, например, через верх с использованием соответствующего насоса.

Биокатализаторы

В качестве биокатализатора для этапа [0] могут быть использованы ферменты, нитрилгидратазы, которые могут выступать в качестве катализатора гидролиза акрилонитрила с получением акриламида. Как правило, нитрилгидратазы могут вырабатываться различными микроорганизмами, например, микроорганизмами родов *Bacillus*, *Bacteridium*, *Micrococcus*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Xanthobacter*, *Streptomyces*, *Rhizobium*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Escherichia Coli*, *Erwinia*, *Aeromonas*, *Citrobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudonocardia* и *Rhodococcus*. В документе WO 2005/054456 описан синтез нитрилгидратазы внутри микроорганизмов, в нем описано, что было обнаружено, что различные штаммы видов *Rhodococcus rhodochrous* эффективно вырабатывают нитрилгидратазу, в частности, штамм *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 41164. Такие известные специалистам микроорганизмы, которые могут быть использованы в качестве биокатализатора для ферментативного превращения акрилонитрила в акриламид, могут применяться в мобильном блоке биоконверсии по настоящему изобретению. Кроме того, специалистам известны конкретные способы культивирования (или

выращивания или ферментации) и/или хранения таких микроорганизмов, а также соответствующих последовательностей полинуклеотидов, которые кодируют такой фермент, в частности, нитрилгидратазу, например, WO 2005/054456, WO 2016/050816, и которые могут быть использованы в контексте настоящего изобретения. В контексте настоящего изобретения могут быть использованы микроорганизмы, вырабатывающие нитрилгидратазу и амидазу, для превращения нитрильного соединения в соответствующее амидное соединение в соответствии с описанием, например, в WO 2016/050816.

Термины «микроорганизм, продуцирующий нитрилгидратазу (NHase)» или «микроорганизм» или «биокатализаторы», или другие подобные термины означают микроорганизмы, способные продуцировать (то есть кодировать и экспрессировать) фермент нитрилгидратазу (которую также именуют, например, NHase) сами по себе (в естественных условиях), или они являются генетически модифицированными, соответственно. Термин «генетически модифицированные» означает в отношении микроорганизмов, что эти микроорганизмы были модифицированы таким образом, что они приобрели способность экспрессировать соответствующий фермент NHase, например, путем включения природного и/или модифицированного гена нитрилгидратазы или кластера генов, или других подобных структур. Кроме того, настоящим изобретением предусмотрены также продукты, которые производятся такими микроорганизмами и которые могут быть использованы в контексте настоящего изобретения, например, суспензии, полученные путем частичного или полного разрушения клеток микроорганизмов.

Термины «микроорганизм, продуцирующий нитрилгидратазу (NHase)» или «микроорганизм» или «биокатализаторы», или другие подобные термины включают клетки и/или продукт, полученный в результате обработки клеток, сами по себе и/или суспензии, содержащие такие микроорганизмы и/или продукты, полученные в результате обработки клеток. Также предусматривается, что микроорганизмы и/или продукты, полученные в результате обработки клеток, могут подвергаться дальнейшей обработке перед их использованием в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Термин «дальнейшая обработка», таким образом, включает, например, этапы промывки и/или этапы получения концентратов микроорганизмов и т.д. Также предусматривается, что микроорганизмы, используемые в соответствии с

вариантами осуществления настоящего изобретения, могут подвергаться предварительной обработке, например, в ходе этапа высушивания. Также известны способы культивирования микроорганизмов и способы оптимизации условий культивирования, например, путем добавления мочевины или кобальта, описанные в WO 2005/054456, и они включены в варианты осуществления настоящего изобретения. Преимущественно микроорганизмы могут выращиваться в среде, содержащей ацетонитрил или акрилонитрил в качестве индуктора нитрилгидратазы.

Предпочтительно биокатализатор для превращения акрилонитрила в акриламид может быть получен путем культивирования микроорганизма в соответствующей среде для выращивания. Среда для выращивания, которую также именуют ферментационной (культурной) средой, ферментативным бульоном, ферментативной смесью и т.д., может содержать типичные компоненты, такие как сахара, полисахариды, которые описаны, например, в WO 2005/054489, и которые могут быть использованы для культивирования микроорганизмов по настоящему изобретению для получения биокатализатора. Для хранения микроорганизмов ферментативный бульон предпочтительно удаляют, чтобы предотвратить гниение, которое может привести к снижению активности нитрилгидратазы. В соответствии с настоящим изобретением могут быть использованы способы хранения, описанные в WO 2005/054489, для обеспечения достаточной стабильности биокатализатора в ходе хранения. Предпочтительно хранение не влияет на биокаталитическую активность или не приводит к снижению биокаталитической активности. Биокатализатор может храниться в присутствии компонентов ферментативного бульона. В контексте настоящего изобретения биокатализатор предпочтительно хранят в виде замороженной суспензии, и перед использованием может осуществляться его оттаивание. Кроме того, биокатализатор может храниться в высушенном виде, при этом высушивание может осуществляться путем лиофилизации, распылительной сушки, термической сушки, вакуумной сушки, сушки в псевдооживленном слое и/или грануляции распылением, при этом распылительная сушка и сублимационная сушка являются предпочтительными способами.

Добавление биокатализатора

Биокатализаторы, которые используют по настоящему изобретению в модульной мобильной установке, могут, например, культивироваться в любых соответствующих условиях согласно любому известному способу, например, в соответствии с описанием в настоящем документе согласно известному уровню техники. Биокатализатор может использоваться в качестве цельноклеточного катализатора для образования амида из нитрила. Биокатализатор может быть (частично) иммобилизован, например, заключен в гель или может использоваться, например, в виде суспензии свободных клеток. Для иммобилизации могут применяться известные стандартные методы, например, поперечная сшивка, такая как сшивка с использованием глутаральдегид-полиэтиленимина (GA-PEI), сшивка с матрицей и/или с носителем и т.д., включая различные вариации и/или комбинации вышеупомянутых способов. В качестве альтернативы, может осуществляться экстракция нитрилгидратазы, например, нитрилгидратаза может использоваться непосредственно в способе получения амида. При использовании инактивированных или частично инактивированных клеток такие клетки могут быть инактивированы термической или химической обработкой.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения микроорганизмы представляют собой целые клетки. Целые клетки могут подвергаться предварительной обработке на этапе сушки. Соответствующие способы и/или условия сушки описаны, например, в WO 2016/050816 и WO 2016/050861, и в контексте настоящего изобретения в мобильном блоке биоконверсии могут быть использованы способы в соответствии с известным уровнем техники.

Микроорганизмы, которые используют в контексте настоящего изобретения, в предпочтительном варианте осуществления используют в виде водной суспензии, а в более предпочтительном варианте осуществления они представляют собой свободные цельные клетки в водной суспензии. Таким образом, термин «водная суспензия» включает в себя все виды жидкостей, таких как буферы или культурная среда, которые подходят для получения суспензии микроорганизмов. Такие жидкости известны специалистам и включают, например, буферы для хранения при подходящем pH, такие как буферы для хранения, которые используют для осаждения микроорганизмов, буферы на основе TRIS, буферы на основе солевого раствора, вода всех классов качества, например, дистиллированная

вода, очищенная вода, водопроводная вода или морская вода, культурную среду, среду для выращивания, питательные растворы или ферментативные бульоны, например, ферментативный бульон, который использовали для культивирования микроорганизмов. Во время хранения, например, водную суспензию замораживают и оттаивают перед использованием, в частности, без потери активности.

Биокатализатор может быть в виде порошка или в виде водной суспензии. Если биокатализатор используют в виде порошка, зачастую перед добавлением катализатора в блок биоконверсии рекомендуется приготовить водную суспензию. В одном из вариантов осуществления изобретения суспензию биокатализатора можно получить путем суспендирования порошка биокатализатора в воде в емкости, содержащей, по меньшей мере, перемешивающее устройство, например, мешалку, одно или более входных отверстий для подачи воды, биокатализатор и, при необходимости, дополнительные добавки и одно выходное отверстие для отвода суспензии биокатализатора. Объем емкости может составлять, например, $0,1 \text{ м}^3$ - 1 м^3 . Концентрация биокатализатора в водной суспензии биокатализатора может составлять, например, 1% - 30 мас.%, например, 10 - 20 мас.%, из расчета на общее количество всех компонентов водной суспензии.

Суспензия биокатализатора может быть добавлена непосредственно в блок биоконверсии. В еще одном варианте осуществления изобретения концентрированная суспензия может разбавляться перед добавлением в блок биоконверсии.

Биоконверсия

Гидролиз акрилонитрила с получением акриламида с помощью биокатализатора осуществляют в соответствующем мобильном блоке биоконверсии.

В частности, биоконверсию осуществляют путем контактирования смеси, содержащей воду и акрилонитрил, с биокатализатором в мобильном блоке биоконверсии. Термин «контактирование» не является ограничительным и включает в себя, например, соприкосновение, добавление, перемешивание, встряхивание, вливание, протекание или введение. Таким образом, исключительно важно, чтобы указанные ингредиенты контактировали друг с другом, независимо

от способа контактирования.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения этап [0] включает следующие этапы:

- (a) добавление следующих компонентов (i) - (iii) в блок биоконверсии для получения композиции для биоконверсии:
 - (i) биокатализатор, способный превращать акрилонитрил в акриламид;
 - (ii) акрилонитрил;
 - (iii) водную среду; и
- (b) осуществление биоконверсии композиции, полученной на этапе (a).

Биоконверсия может, например, осуществляться в любых соответствующих условиях согласно любому известному способу, например, в соответствии с известным уровнем техники, например, WO 2016/050817, WO 2016/050819, WO 2017/055518.

Конверсия ацилонитрила в акриламид может осуществляться с использованием любого способа серийного производства и непрерывного способа; также, конверсия может осуществляться путем подбора соответствующей реакционной системы из таких реакционных систем как суспендированный слой, неподвижный слой, псевдооживленный слой и другие подобные системы или путем комбинирования различных реакционных систем в соответствии с формой катализатора. В частности, способ по настоящему изобретению может осуществляться в ходе полунепрерывного процесса. В частности, при использовании по тексту настоящего документа термин «полунепрерывный процесс» может включать в себя прерывистый способ получения водного раствора акриламида.

В качестве неограничительного примера такого полунепрерывного процесса в блок биоконверсии помещают воду, определенное количество акрилонитрила и биокатализатор. Затем в ходе биоконверсии добавляют дополнительное количество акрилонитрила до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое содержание акриламида в композиции. После достижения такого необходимого содержания акриламида полученную композицию, например,

частично или полностью извлекают из реактора до добавления новых реагентов в реактор. В частности, в любом из способов по настоящему изобретению подача акрилонитрила может осуществляться таким образом, чтобы практически постоянно поддерживалось необходимое содержание акрилонитрила на этапе (b). В целом, в любом из способов по настоящему изобретению содержание акрилонитрила и/или содержание акриламида на этапе (b) может контролироваться. Могут быть использованы любые способы контроля содержания акрилонитрила, и они включают инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (FTIR). В еще одном варианте осуществления изобретения для контроля процесса может использоваться тепловой баланс реакции. Следовательно, контроль методом теплового баланса осуществляют путем измерения тепловой энергии системы в ходе биоконверсии и путем расчета потерь тепловой энергии в ходе реакции для контроля процесса.

Несмотря на то, что конверсия акрилонитрила в акриламид предпочтительно может осуществляться при атмосферном давлении, она также может осуществляться при повышенном давлении для повышения растворимости акрилонитрила в водной среде. Поскольку биокатализаторы чувствительны к высоким температурам, а гидролиз является экзотермической реакцией, важно контролировать температуру реакции. Температура реакции конкретно не ограничена при условии, что она не ниже температуры замерзания водной среды. Тем не менее, как правило, конверсию предпочтительно осуществляют при температуре 0 - 50 °C, предпочтительно 10 - 40 °C, более предпочтительно 15 - 30 °C. Другие подходящие условия для биоконверсии по настоящему изобретению описаны, например, в WO 2017/055518, и они предпочтительно могут применяться в мобильном блоке биоконверсии для осуществления способа по изобретению.

Несмотря на то, что количество биокатализатора может варьироваться в зависимости от типа используемого биокатализатора, предпочтительно, чтобы активность биокатализатора, который вводят в реактор, предпочтительно в мобильный блок биоконверсии, находилась в диапазоне примерно 5 - 500 ед/мг высушенных клеток микроорганизма. Способы определения способности определенного биокатализатора (например, микроорганизма или фермента) катализировать конверсию акрилонитрила в акриламид известны специалистам. В контексте настоящего изобретения, например, способность определенного

биокатализатора действовать как нитрилгидратаза в значении, предусмотренном настоящим изобретением, может быть определена следующим образом: сначала осуществляют реакцию 100 мкл клеточной суспензии, лизата клеток, растворенного порошка фермента или любого другого препарата, содержащего предполагаемую нитрилгидратазу, с 875 мкл 50 мМ калий-фосфатного буфера и 25 мкл акрилонитрила при 25 °С на шейкере Эппендорфа со скоростью 1000 об./мин. в течение 10 минут. После реакции в течение 10 мин. может осуществляться отбор и немедленное резкое охлаждение образцов путем добавления того же объема 1,4% соляной кислоты. После смешивания образца клетки могут быть удалены центрифугированием в течение 1 мин. со скоростью 10000 об./мин, и определяют количество образованного акриламида путем анализа прозрачного супернатанта путем ВЭЖХ. Для подтверждения того, что фермент является нитрилгидратазой в контексте настоящего изобретения, концентрация акриламида должна, в частности, составлять 0,25 - 1,25 ммоль/л, при необходимости, образец соответствующим образом разбавляют, и превращение повторяют. Затем активность фермента можно определить по концентрации акриламида, путем деления концентрации акриламида, полученной из анализа ВЭЖХ, на время реакции, 10 мин., и умножения этого значения на коэффициент разведения между образцом ВЭЖХ и исходным образцом. Значения активности > 5 ед./мг сухого веса клеток, предпочтительно > 25 ед./мг сухого веса клеток, более предпочтительно > 50 ед./мг сухого веса клеток, наиболее предпочтительно > 100 ед./мг сухого веса клеток указывают на присутствие функционально экспрессированной нитрилгидратазы, и в контексте настоящего изобретения фермент рассматривается как нитрилгидратаза.

В ходе биоконверсии концентрация акрилонитрила предпочтительно не превышает 6 мас.%, например, концентрация акрилонитрила может быть в диапазоне 0.1 мас.% - 6 мас.%, предпочтительно 0.2 мас.% - 5 мас.%, более предпочтительно 0.3 мас.% - 4 мас.%, еще более предпочтительно 0.5 мас.% - 3 мас.%, еще более предпочтительно 0.8 мас.% - 2 мас.% и наиболее предпочтительно 1 мас.% - 1.5 мас.%, из расчета на общее количество всех компонентов водной смеси. Возможно, что в ходе реакции биоконверсии концентрация может изменяться во времени. Чтобы получить более концентрированные растворы акриламида, общее количество акрилонитрила не следует добавлять все сразу, а акрилонитрил следует добавлять постепенно или

даже непрерывно, с учетом указанных пределов концентрации. В документе WO 2016/050818 описан способ, когда осуществляют дозированное добавление дополнительных количеств акрилонитрила, который подходит для использования и применения в настоящем изобретении.

Концентрация акриламида в полученном растворе находится в диапазоне 10% - 80%, предпочтительно в диапазоне 20% - 70%, более предпочтительно в диапазоне 30% - 65%, еще более предпочтительно в диапазоне 40% - 60%, наиболее предпочтительно в диапазоне 45% - 55 мас.% мономеров акриламида. Реакция должна осуществляться таким образом, чтобы конечная концентрация акрилонитрила в полученном конечном растворе акриламида не превышала 0,1 мас.%, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора. Типичное время реакции может составлять 2 - 20 ч., в частности, 4 - 12 ч., например, 6 - 10 ч. После завершения добавления акрилонитрила содержимое реактора циркулирует далее в течение некоторого времени для завершения реакции, например, 1 - 3 ч. Остаточное содержание акрилонитрила предпочтительно должно составлять менее 100 ч./млн. АСН (ацетонитрила).

Соответствующие реакторы для биоконверсии известны специалистам. Примеры включают емкости любой формы, например, цилиндрические или сферические емкости, или трубчатые реакторы. В одном варианте осуществления изобретения для биоконверсии может использоваться реактор непрерывного действия с резервуаром в соответствии с описанием WO 2016/006556 A1.

В одном варианте осуществления изобретения мобильный блок биоконверсии представляет собой блок, схожий с мобильным блоком хранения акрилонитрила, в соответствии с описанием выше. Использование практически одного и того же оборудования для хранения акрилонитрила или других мономеров и для этапа биоконверсии обеспечивает экономичность способа производства водных растворов акриламида.

Мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость. Объем реакционной емкости специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 10 м³ - 150 м³, например, объем может составлять приблизительно 20 - 50 м³. Предпочтительно, реакционная емкость имеет двойные стенки и расположена горизонтально. При использовании такой конструкции обеспечивается

возможность исключить установку ямы для сбора утечек, что позволяет более легко и быстро транспортировать реакционный блок.

Блок биоконверсии дополнительно содержит устройство для смешивания реакционной смеси и устройство регулирования температуры содержимого емкости. Гидролиз акрилонитрила в акриламид является экзотермической реакцией, следовательно, тепло, выделяемое в ходе реакции, следует отводить, чтобы поддерживать оптимальную температуру для биоконверсии. Блок биоконверсии, как правило, дополнительно содержит устройство для измерения и контроля, например, устройство регулирования температуры или регулирования давления в емкости.

Для регулирования температуры предпочтительный блок биоконверсии содержит цикл регулирования наружной температуры, включающий насос, который закачивает содержимое водного реактора из емкости для хранения через теплообменник и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку.

В одном варианте осуществления изобретения используют мобильный блок регулирования температуры, включающий насос и теплообменник, который соединен с блоком биоконверсии трубами или гибкими трубками. В предпочтительном варианте осуществления изобретения цикл регулирования температуры встроен в мобильный блок биоконверсии. Например, он может быть расположен на одном конце блока, рядом с реакционной емкостью.

Реакционная емкость может также включать устройства для смешивания водной реакционной смеси, например, мешалку.

Неожиданно было обнаружено, что описанный выше цикл регулирования наружной температуры также может быть использован в качестве устройства для перемешивания. Поток водной реакционной смеси, который проходит через цикл регулирования температуры и впрыскивается обратно в реакционную емкость, вызывает циркуляцию водной реакционной смеси внутри реакционного сосуда, что достаточно для смешивания водной реакционной смеси.

Предпочтительно в мобильном блоке биоконверсии мешалку не используют. Мешалка является дополнительным механическим устройством, которое увеличивает техническую сложность блока. При использовании цикла

регулирования наружной температуры для перемешивания вместо мешалки техническая сложность может быть уменьшена, при этом можно обеспечить достаточное перемешивание в ходе биоконверсии. Преимущественно, без мешалки этап транспортировки осуществляют просто, так как нет необходимости демонтировать мешалку перед транспортировкой, в качестве дополнительного технического компонента. Кроме того, если блок биоконверсии не содержит мешалку, этим обеспечивается большая универсальность в отношении формы, требований к механической стабильности и размера блока биоконверсии. В частности, если мобильный блок биоконверсии не содержит мешалку и перемешивание осуществляют посредством цикла регулирования наружной температуры, проще установить мобильный блок биоконверсии горизонтально.

Добавление акрилонитрила к содержимому блока биоконверсии может быть осуществлено различными способами. Акрилонитрил может быть добавлен в реакционный сосуд или может быть добавлен в цикл регулирования температуры, например, после насоса и перед теплообменником или после теплообменника. Введение акрилонитрила в цикл регулирования температуры обеспечивает хорошее смешивание реакционной смеси со свежедобавленным акрилонитрилом. Предпочтительно, между насосом и теплообменником осуществляют добавление акрилонитрила.

На Фиг. 3 схематически представлен вариант осуществления мобильного блока биоконверсии с интегрированным циклом регулирования температуры. Блок биоконверсии содержит раму (10), установленную на раму реакционную емкость с двойными стенками, включающую внешнюю стенку (11) и внутреннюю стенку (12). Предпочтительные объемы реакционной емкости уже указывались. В соответствии с другими вариантами осуществления реакционная емкость является самонесущей, а рама (10) отсутствует. Реакционную емкость заполняют реакционной смесью. Блок биоконверсии дополнительно содержит цикл регулирования наружной температуры, включающий, по меньшей мере, насос (13) и блок (14) регулирования температуры. С помощью насоса (13) осуществляют циркуляцию реакционной смеси из реакционной емкости в блок (14) регулирования температуры и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку (16). В изображенном варианте осуществления изобретения акрилонитрил вводят в цикл регулирования температуры, в результате

чего обеспечивается эффективное перемешивание (15). Акрилонитрил может быть добавлен до или после блока регулирования температуры. На Фиг. 3 показан вариант осуществления, в котором акрилонитрил добавляют в цикл регулирования температуры между насосом и теплообменником. Поток реакционной смеси, впрыскиваемый обратно в реакционную емкость, вызывает циркуляцию реакционной смеси в реакционной емкости, в результате чего обеспечивается достаточное перемешивание компонентов реакционной смеси.

Количество реакционной смеси, которое рециркулируется в час в цикле регулирования температуры, подбирают таким образом, чтобы достигалось достаточное перемешивание с содержимым реактора, а также достаточное регулирование температуры. В одном варианте осуществления изобретения количество реакционной смеси, которое рециркулируется в час в цикле регулирования температуры, может составлять 100% - 1000%, из расчета на общий объем реакционной смеси в блоке биоконверсии, в частности, 200% - 1000% и, например, 500% - 800%.

Отходящие газы блока биоконверсии могут содержать акрилонитрил, акриловую кислоту и акриламид. При необходимости, в соответствии с применимыми правилами такие отходящие газы могут подвергаться обработке способами, известными специалистам. Например, отходящие газы могут сжигаться.

В одном варианте осуществления изобретения может осуществляться промывка всех отходящих газов, содержащих акрилонитрил, акриловую кислоту и акриламид, в скруббере. Объем емкости скруббера $1 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$, предпочтительно $5 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$, более предпочтительно $10 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$. Она может представлять собой, например, ISO-контейнер или мобильную емкость для хранения, предпочтительно емкость с двойными стенками. Вода для скруббера предпочтительно может собираться в резервуаре и может повторно использоваться при биоконверсии следующей партии материала.

Удаление биомассы

После биоконверсии реакционная емкость содержит водный раствор акриламида, который все еще содержит суспендированный в нем биокатализатор.

Биокатализатор предпочтительно перед полимеризацией удаляют полностью, практически полностью или частично, однако в каждом случае удаление биокатализатора может не быть необходимым. Необходимость удаления биокатализатора существенно зависит от двух факторов: влияет ли отрицательно оставшийся биокатализатор на полимеризацию и/или свойства полученного полиакриламида, и/или влияет ли отрицательно биокатализатор на применение полученного раствора полиакриламида. В одном варианте осуществления изобретения осуществляют удаление, по меньшей мере, 75%, предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% биомассы, из расчета на общее количество присутствующей биомассы.

Может использоваться любой способ удаления биокатализатора. Сепарация биокатализатора может осуществляться, например, путем фильтрации или центрифугирования. В соответствии с другими вариантами осуществления для сепарации может использоваться активный углерод.

С точки зрения процесса, в отношении удаления биокатализатора существует несколько вариантов.

В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор акриламида, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора, и после этого водный раствор акриламида подают в соответствующий блок для хранения акриламида, предпочтительно, мобильный блок хранения акриламида в соответствии с описанием выше.

В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор акриламида, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора, и после этого водный раствор акриламида подают непосредственно в блок для подпитки мономерами, т.е. без промежуточного хранения в блоке хранения акриламида.

В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор акриламида, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии и подают непосредственно в блок для подпитки мономерами, т.е. без удаления биокатализатора. В указанном варианте осуществления биокатализатор присутствует в растворе в ходе подпитки мономерами и удаляется лишь после получения водного раствора мономера (этап [1]) в соответствии с описанием ниже.

В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор акриламида, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора, и после этого водный раствор акриламида подают обратно в блок биоконверсии. Чтобы обеспечить полное удаление раствора из блока биоконверсии перед повторным заполнением раствором акриламида, блок для удаления биокатализатора должен содержать буферную емкость с объемом, достаточным для абсорбции содержимого блока биоконверсии.

Для частичного и/или полного удаления биокатализатора могут применяться, например, вышеуказанные способы удаления биокатализатора. Кроме того, предпочтительно, чтобы полностью или частично удаленный биокатализатор можно было повторно использовать в ходе последующей реакции биоконверсии.

Предоставление акриловой кислоты

В контексте настоящего изобретения в качестве сомономеров, помимо акриламида, может использоваться акриловая кислота или ее соли. По существу, для способа согласно настоящему изобретению может использоваться любой тип акриловой кислоты, например, акриловая кислота, полученная каталитическим окислением пропена.

В одном варианте осуществления изобретения аммонийакрилат, который может быть получен посредством ферментативного гидролиза акрилонитрила, может быть использован для осуществления способа по настоящему изобретению (далее также – «биоакрилат»).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения производство акрилата аммония путем ферментативного гидролиза акрилонитрила также осуществляют в модульном блоке, на объекте, где установлена модульная установка. Соответствующие ферменты описаны в WO 97/21827 A1 и в приведенных там ссылочных документах, кроме того, в указанной публикации описаны также соответствующие условия для проведения реакции. Производство биоакрилата может осуществляться с использованием реакторов с мешалкой или петлевых реакторов, в частности, также может использоваться мобильное устройство биоконверсии в соответствии с описанием выше.

Производство биоакрилата в месте выполнения работ также позволяет сократить транспортные расходы. Несмотря на то, что акриловая кислота может подаваться на объект, где установлена модульная установка в виде чистого соединения, ее молекулярная масса примерно на ~36% выше, чем у акрилонитрила.

Этап [1] – Получение водного раствора мономера

В ходе этапа [1] водный раствор мономера, содержащий, по меньшей мере, воду, акриламид и, при необходимости, другие водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры, получают в мобильном блоке для подпитки мономерами.

Хранение мономера

По существу, этап [1] может осуществляться как процесс с оперативной поставкой материалов по мере надобности (система управления запасами «точно в срок»), то есть поставку мономеров для мобильной установки осуществляют, когда в мономерах появляется потребность, и мономеры отводят непосредственно из емкостей, в которых осуществляют их транспортировку. Однако для обеспечения бесперебойной работы предпочтительно иметь в наличии, по меньшей мере, некоторые емкости для хранения мономеров в месте расположения модульной мобильной установки.

В зависимости от химической природы любые используемые водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры могут поставляться в виде чистых мономеров или в виде водных растворов для установки. Кроме того, в модульную установку может подаваться смесь двух или более водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров в водном растворе или в виде чистых мономеров.

В мобильных блоках хранения предпочтительно может осуществляться хранение акриламида и других водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, таких как акриловая кислота, АТBS или DM3AQ, или их смесей. За более подробной информацией о таких мобильных блоках хранения для мономеров мы ссылаемся на описание выше для акрилонитрила.

Мономеры могут доставляться в место расположения установки с использованием автоцистерн, ISO-контейнеров или железнодорожного транспорта и закачиваться в мобильные блоки для хранения.

В одном варианте осуществления изобретения для хранения мономеров может использоваться мобильный блок хранения со встроенным циклом регулирования температуры, показанный на Фиг. 1 выше.

В еще одном варианте осуществления изобретения для хранения мономеров может использоваться отдельный внешний блок хранения со встроенным циклом регулирования температуры, показанный на Фиг. 2 выше.

Как правило, температура моноэтиленненасыщенных мономеров, таких как акриламид, акриловая кислота, АТБС или ДМЗАQ, не должна превышать 25 °С - 30 °С.

Чистые ассоциативные мономеры в соответствии с описанием выше могут представлять собой воскообразные твердые вещества, а их хранение может осуществляться при комнатной температуре. Их хранение может осуществляться в виде водных растворов, например, в виде водных растворов, содержащих 25 мас.% ассоциативного мономера. Поскольку количества ассоциативных мономеров значительно меньше, чем количества других моноэтиленненасыщенных мономеров, могут быть использованы более мобильные блоки для хранения меньшего размера по сравнению с описанными выше.

Для полимеризации кислотные мономеры, такие как акриловая кислота или АТБС, зачастую частично или полностью нейтрализуют с помощью соответствующих оснований.

Хранение оснований, например, водных растворов NaOH, также может осуществляться в емкостях для хранения в соответствии с описанием выше. Цикл охлаждения не является обязательным. Напротив, в зависимости от климатических условий может потребоваться нагрев емкости, например, нагрев с помощью нагревательного элемента, поскольку концентрированный NaOH замерзает приблизительно при +15°C.

Добавление мономера

Водный раствор мономера для полимеризации, получение которого осуществляют в ходе этапа [1] в мобильном блоке для подпитки мономерами, содержит воду и 5 % - 45 мас.%, предпочтительно 15 % - 45 мас.% водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора мономера. Растворимые в воде моноэтиленненасыщенные мономеры содержат, по меньшей мере, акриламид, предпочтительно биоакриламид, который предпочтительно получают на этапе [0] также в месте расположения модульной мобильной установки.

Концентрация мономера может быть подобрана специалистом в соответствии с необходимостью. Более подробная информация о соответствующем подборе концентрации мономера приведена ниже.

В одном варианте осуществления изобретения концентрация мономера составляет 8 мас.% - 24.9 мас.%, предпочтительно 15 мас.% - 24.9 мас.%, например, 20 - 24.9 мас.%, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора мономера.

Для получения водного раствора мономера используемые водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры смешивают друг с другом. Все мономеры и, при необходимости, добавки могут смешиваться друг с другом на одном этапе, однако также можно смешивать некоторые мономеры на одном этапе, а дополнительные мономеры добавлять на втором этапе. Кроме того, для регулирования концентрации мономеров может быть добавлена вода. В качестве воды, которую используют для регулирования концентрации мономеров, может быть использована вода, которую в некоторых случаях используют для промывки линий в ходе переноса раствора мономера в установку полимеризации.

К водному раствору мономера могут добавляться дополнительные добавки и вспомогательные вещества.

Примеры таких дополнительных добавок и вспомогательных веществ включают основания или кислоты для регулирования значения pH. В определенных вариантах осуществления изобретения значение pH водного раствора регулируют до значений в диапазоне pH 5 - pH 7, например, pH 6 - pH 7.

Примеры других добавок и вспомогательных веществ включают комплексообразующие агенты, пеногасители, поверхностно-активные вещества или стабилизаторы.

В одном варианте осуществления изобретения, водный раствор мономера содержит, по меньшей мере, один стабилизатор для предотвращения разложения полимеров. Стабилизаторы для предотвращения разложения полимеров представляют собой так называемые «ловушки свободных радикалов», то есть соединения, которые могут реагировать со свободными радикалами (например, свободными радикалами, образующимися при нагревании, воздействии света, окислительно-восстановительных процессах), таким образом предотвращается агрессивное воздействие указанных радикалов, и, следовательно, разложение полимера не происходит. Специалистам известны способы применения стабилизаторов такого типа для стабилизации водных растворов полиакриламидов, описанных, например, в WO 2015/158517 A1, WO 2016/131940 A1 или WO 2016/131941 A1.

Стабилизаторы могут быть выбраны из группы неполимеризуемых стабилизаторов и полимеризуемых стабилизаторов. Полимеризуемые стабилизаторы содержат моноэтиленненасыщенную группу и встраиваются в полимерную цепь в процессе полимеризации. Неполимеризуемые стабилизаторы не содержат моноэтиленненасыщенных групп и не встраиваются в полимерную цепь.

В одном из вариантов осуществления изобретения стабилизаторы представляют собой неполимеризуемые стабилизаторы, выбранные из группы соединений серы, стерически затрудненных аминов, N-оксидов, нитрозосоединений, ароматических гидроксильных соединений или кетонов.

Примеры соединений серы включают тиомочевину, замещенные тиомочевины, такие как N,N'-диметилтиомочевина, N,N'-диэтилтиомочевина, N,N'-дифенилтиомочевина, тиоцианаты, например, тиоцианат аммония или тиоцианат калия, тетраметилтиурам дисульфид, и меркаптаны, такие как 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или его соли, например, соли натрия, диметилдитиокарбамат натрия, 2,2'-дитиобис(бензотиазол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-м-крезол).

Дополнительные примеры включают дициандиамид, гуанидин, цианамид, параметоксифенол, 2,6-ди-трет-бутил-4 -метилфенол, бутилгидроксианизол, 8-гидроксихинолин, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, 5-гидрокси-1,4-нафтохинон, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, димедон, пропил 3,4,5-тригидроксибензоат, N-нитрозофенилгидроксиламин аммония, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилоксипиперидин, (N-(1,3-диметилбутил)-N¹-фенил-п-фенилендиамин и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол.

Предпочтительными являются пространственно стесненные амины, такие как 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол и соединения серы, предпочтительно меркапто-соединения, в частности, 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или их соответствующие соли, например, соли натрия, и особенно предпочтительными являются 2-меркаптобензотиазол или его соли, например, соли натрия.

Количество таких неполимеризуемых стабилизаторов (если они присутствуют) может составлять 0,1 % - 2,0 мас.%, из расчета на общее количество всех мономеров в водном растворе мономеров, предпочтительно 0,15 % - 1,0 мас.%, более предпочтительно 0,2 мас.% - 0,75 мас.%.

В еще одном варианте осуществления изобретения стабилизаторы представляют собой полимеризуемые стабилизаторы с замещением моноэтиленненасыщенной группой. Примеры стабилизаторов, содержащих моноэтиленненасыщенные группы, включают сложные эфиры (мет)акриловой кислоты с 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидином или другие моноэтиленненасыщенные группы, содержащие группы 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ила. Частные примеры соответствующих полимеризуемых стабилизаторов описаны в WO 2015/024865 A1, стр. 22, строки 9 - 19. В одном варианте осуществления изобретения стабилизатор представляет собой сложный эфир (мет)акриловой кислоты с 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидином.

Количество полимеризуемых стабилизаторов (если они присутствуют) может составлять 0,01 % - 2 мас.%, из расчета на общее количество всех мономеров в водном растворе мономеров, предпочтительно 0,02 % - 1 мас.%, более предпочтительно 0,05 % - 0,5 мас.%.

В одном варианте осуществления изобретения, водный раствор мономера содержит, по меньшей мере, одно неполимеризуемое поверхностно-активное вещество. Добавление таких поверхностно-активных веществ целесообразно, в частности, при использовании ассоциативных мономеров. Для такого рода полиакриламидов использование поверхностно-активных веществ приводит к заметному улучшению свойств продукта. Примеры соответствующих поверхностно-активных веществ, включая их предпочтительные количества, описаны в WO 2015/158517 A1, стр. 19, строка, 23 - стр. 20, строка 27. Количество таких неполимеризуемых ПАВ (если они присутствуют) может составлять 0,1 % - 5 мас.%, например, 0,5 - 3 мас.%, из расчета на общее количество всех используемых мономеров.

Мобильный блок для подпитки мономерами может представлять собой оборудование любого типа для смешивания мономеров при условии, что оно является мобильным, например, оно может представлять собой мобильную емкость с устройством для перемешивания.

В одном варианте осуществления изобретения мобильный блок для подпитки мономерами представляет собой блок схожий с мобильным блоком биоконверсии в соответствии с описанием выше. Использование практически одного и того же оборудования для хранения акрилонитрила или других мономеров, для этапа биоконверсии и для подпитки мономерами обеспечивает экономичность способа производства водных растворов акриламида.

Мобильный блок для подпитки мономерами содержит емкость для подпитки мономерами, в которой осуществляют смешивание мономеров, воды и, при необходимости, других компонентов.

Объем емкости для подпитки мономерами специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 10 м^3 - 150 м^3 , например, объем может составлять приблизительно $20 - 90 \text{ м}^3$. Предпочтительно, емкость для подпитки мономерами имеет двойные стенки и расположена горизонтально. При использовании такой конструкции обеспечивается возможность исключить установку ямы для сбора утечек, что позволяет более легко и быстро транспортировать реакционный блок.

Мобильный блок для подпитки мономерами дополнительно содержит устройство регулирования температуры водного раствора мономера. Как правило,

температура водного раствора мономера должна составлять не более 5 °С, например, температура должна быть в диапазоне -5 °С - + 5 °С. Мобильный блок для подпитки мономерами дополнительно содержит устройство для измерения и регулирования температуры.

Для регулирования температуры мобильный блок для подпитки мономерами содержит цикл регулирования наружной температуры, включающий насос, который закачивает содержимое водного реактора из емкости для хранения через теплообменник и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку.

Цикл регулирования температуры может представлять собой отдельный мобильный блок регулирования температуры, включающий насос и теплообменник, который соединен с емкостью для подпитки мономерами трубами или гибкими трубками. В еще одном варианте осуществления изобретения, цикл регулирования температуры может быть встроен в мобильный блок для подпитки мономерами. Например, он может быть расположен на одном конце блока, рядом с емкостью для подпитки мономерами.

Емкость для подпитки мономерами может быть снабжена перемешивающим устройством для смешивания компонентов водного раствора мономера.

Тем не менее, как и в случае с биореактором, в качестве устройства для перемешивания может использоваться цикл регулирования наружной температуры. Поток водной смеси мономеров, который проходит через цикл регулирования температуры и впрыскивается обратно в емкость для подпитки мономерами, вызывает циркуляцию водной реакционной смеси внутри реакционного сосуда, что достаточно для смешивания водной реакционной смеси.

На Фиг. 4 схематически представлен один вариант осуществления мобильного блока для подпитки мономерами. Блок для подпитки мономерами содержит раму (20), установленную на раму емкость для подпитки мономерами с двойными стенками, включающую внешнюю стенку (21) и внутреннюю стенку (22). В еще одном варианте осуществления изобретения емкость для подпитки мономерами является самонесущей, и рама не требуется. Емкость для подпитки мономерами заполняют смесью мономеров. Блок для подпитки мономерами

дополнительно содержит цикл регулирования наружной температуры, включающий, по меньшей мере, насос (23) и блок (24) регулирования температуры. С помощью насоса (23) осуществляют циркуляцию смеси мономера из емкости для хранения в блок (24) регулирования температуры и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку (25). Добавление мономеров может осуществляться непосредственно в емкость для хранения или в цикл (26) регулирования температуры, как показано на Фиг. 4. Поток смеси мономеров, впрыскиваемый обратно в емкость для подпитки мономерами, вызывает циркуляцию смеси мономеров в емкости для хранения, в результате чего обеспечивается достаточное перемешивание компонентов смеси мономеров.

В еще одном варианте осуществления изобретения может использоваться отдельный цикл регулирования температуры.

Смешивание мономеров, которые должны смешиваться друг с другом и с водой, предпочтительно осуществляют в емкости для подпитки мономерами, тем не менее, в еще одном варианте осуществления можно добавлять мономеры в цикл регулирования температуры. Зачастую целесообразно добавлять в емкость для подпитки мономерами сначала воду, а затем один или более других мономеров и/или кислот или оснований, и/или других добавок. При использовании кислотных мономеров, таких как акриловая кислота, их необходимо нейтрализовать перед добавлением акриламида. В случае сополимеров, содержащих акриловую кислоту и акриламид, вначале в емкость может быть добавлено необходимое количество воды, затем NaOH, затем акриловая кислота и затем акриламид.

Другие, при необходимости, присутствующие добавки, такие как комплексообразующие агенты, пеногасители, поверхностно-активные вещества или стабилизаторы, как указано выше, могут растворяться в водных растворителях, предпочтительно в воде, с использованием соответствующих блоков растворения, а также в растворах, которые также добавляют в емкость для подпитки мономерами.

В еще одном варианте осуществления изобретения для подпитки мономерами может также использоваться блок биоконверсии.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения водный раствор акриламида более не содержит биокатализатор. Тем не менее, в другом варианте

осуществления раствор ациламида все еще содержит биомассу. В указанном варианте осуществления биокатализатор может удаляться после получения водного раствора мономера таким же образом, как описано выше, или может не удаляться. Критерии того, в каких случаях удаление биокатализатора может не осуществляться, уже упоминались выше.

После смешивания водный раствор мономера подают из мобильного блока для подпитки мономерами или из любого другого блока, выступающего в качестве емкости для подпитки мономерами, такого как блок биоконверсии, в блок полимеризации. Такое соединение для переноса водного раствора мономера в дальнейшем также называют «линией подачи мономера».

В одном варианте осуществления изобретения, в емкость для подпитки мономерами могут также добавляться ассоциативные мономеры. Тем не менее, в предпочтительном варианте осуществления в линию подачи мономера могут дозированно добавляться водные растворы ассоциативных мономеров, в частности ассоциативных мономеров, имеющих формулу (III), (IV) или (V).

В еще одном варианте осуществления изобретения для подпитки мономерами может также использоваться сам мобильный блок полимеризации. Как будет подробно описано ниже, мобильный блок полимеризации может соединяться с блоком регулирования температуры перед полимеризацией, таким образом, чтобы раствор мономера также охлаждался в блоке полимеризации до непосредственного начала полимеризации. Как будет подробно описано ниже, блок полимеризации может содержать впрыскивающие форсунки для азота или других инертных газов, чтобы инертировать содержимое блока полимеризации, и в результате такого впрыскивания инертных газов также происходит эффективное смешивание содержимого блока полимеризации. Кроме того, возможны различные комбинации, например, в отдельном мобильном блоке для подпитки мономерами может быть получен концентрат мономера, а разбавление водного раствора мономера может осуществляться в мобильном блоке полимеризации с использованием дополнительных количеств воды. В еще одном примере, в отдельный мобильный блок для подпитки мономерами кислоты или основания могут, при необходимости, не добавляться, а могут добавляться непосредственно в блок полимеризации.

Этап [2] – полимеризация

В ходе этапа [2] осуществляют полимеризацию водного раствора мономера, полученного на этапе [1], в присутствии соответствующих инициаторов радикальной полимеризации в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидый гель.

Такой метод полимеризации специалисты также кратко именуют «адиабатическая гель-полимеризация». Перемешивание в реакторах для адиабатической гель-полимеризации не осуществляют. Из-за относительно высокой концентрации мономера используемый водный раствор мономера в процессе полимеризации затвердевает, в результате чего получается водный полимерный гель. Определение термина «полимерный гель» приведено, например, L. Z. Rogovina et al., Polymer Science, Ser. C, 2008, том 50, № 1, стр. 85–92.

Термин «адиабатический» известен специалистам и означает процесс, при котором система не обменивается теплотой с окружающим пространством. Очевидно, что такие идеальные условия трудно осуществимы на практике в химическом производстве. Следовательно, в контексте настоящего изобретения термин «адиабатический» означает «практически адиабатический», т.е. означает, что реактор в ходе полимеризации не получает какого-либо тепла извне в ходе полимеризации, то есть не нагревается, и реактор не охлаждается. Тем не менее, специалисту понятно, что в соответствии с внутренней температурой реактора и температурой окружающей среды через стенку реактора определенные количества тепла могут выделяться или поглощаться из-за температурных градиентов, однако этот эффект естественно играет все меньшую роль с увеличением размера реактора.

При полимеризации водного раствора мономера выделяется тепло полимеризации. Из-за адиабатических условий реакции в ходе полимеризации температура смеси полимеризации поднимается.

Полимеризацию осуществляют в мобильном блоке полимеризации объемом $1 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$, в частности, $1 - 40 \text{ м}^2$, предпочтительно $5 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$, более предпочтительно $5 - 30 \text{ м}^3$.

Мобильный блок полимеризации может иметь цилиндрическую или коническую форму.

Предпочтительно блок полимеризации имеет цилиндрическую форму с коническим сужением в нижней части и отверстием в нижней части для удаления водного полиакриламидного геля. В одном варианте осуществления изобретения между нижней частью конического конуса и отверстием в нижней части может быть предусмотрена дополнительная цилиндрическая секция. Внутренняя стенка мобильного блока полимеризации предпочтительно может иметь антиадгезионное покрытие. В целом, антиадгезионные покрытия известны специалистам из уровня техники. Примеры включают полипропилен, полиэтилен, эпоксидные смолы и фторсодержащие полимеры, такие как политетрафторэтилен или перфторалкокси полимеры.

На Фиг. 5 схематически показан один вариант осуществления блока полимеризации (в дальнейшем также именуемого «блок полимеризации P1»), используемого в соответствии с настоящим изобретением. Мобильный блок полимеризации P1 содержит цилиндрическую верхнюю часть (30) и коническую часть (31) снизу. В нижней части находится нижнее отверстие (32), которое можно открывать и закрывать. После полимеризации через отверстие (32) осуществляют удаление образовавшегося полиакриламидного геля. Кроме того, блок содержит устройство (33), например, ножки или подобные элементы, которые позволяют установить мобильный блок полимеризации вертикально. Объем мобильного блока для полимеризации P1, описанного в настоящем документе, может варьироваться в диапазоне 5 м^3 - 40 м^3 , предпочтительно 20 - 30 м^3 .

Диаметр (D) блока полимеризации P1 в цилиндрической секции может составлять, в частности, $1,5$ - $2,5$ м, 2 - $2,5$ м, а длина (L) цилиндрической секции может составлять 4 - 6 м, предпочтительно 5 - 6 м. Угол конуса α в конической части (см. также Фиг. 4) может составлять 15° - 90° , предпочтительно 20° - 40° . Помимо отверстия (32), мобильный блок полимеризации P1 содержит один или более отверстий для подачи водного раствора мономера, растворов инициатора, газов, таких как азот, или других добавок. Внутренняя стенка мобильного блока полимеризации P1 может иметь антиадгезионное покрытие. Диаметр нижнего отверстия (32) может составлять, например, $0,2$ - $0,8$ м, в частности, $0,4$ - $0,7$ м, предпочтительно $0,5$ - $0,7$ м.

Функционирование мобильного блока полимеризации P1 осуществляют в вертикальном положении, как показано на Фиг. 5. Для транспортировки его предпочтительно можно разместить горизонтально.

Для полимеризации водный раствор мономера, полученный на этапе [1], подают в мобильный блок полимеризации, в частности, в блок полимеризации P1. Для этой цели мобильный блок для подпитки мономерами или любой другой блок, выступающий в качестве блока для подпитки мономерами, такой как блок биоконверсии, соединяют с блоком полимеризации с помощью линии подачи мономера.

Как указано выше, в еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор мономера может быть получен в самом блоке полимеризации. В таком варианте осуществления блок полимеризации уже заполнен водным раствором мономера, и больше нет необходимости подавать раствор мономера в мобильный блок полимеризации.

Полимеризацию осуществляют в присутствии соответствующих инициаторов радикальной полимеризации. Соответствующие инициаторы радикальной полимеризации, в частности, адиабатической гель-полимеризации, известны специалистам.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения для инициации полимеризации используют окислительно-восстановительные инициаторы. Окислительно-восстановительные инициаторы могут инициировать свободнорадикальную полимеризацию даже при температурах менее +5 °C. Примеры окислительно-восстановительных инициаторов известны специалистам и включают системы на основе $Fe^{2+}/Fe^{3+} - H_2O_2$, Fe^{2+}/Fe^{3+} -алкилгидропероксидов, системы на основе алкилгидропероксидов-сульфита, например, трет-бутилгидропероксид-сульфит натрия, пероксидов-тиосульфата или алкилгидро-пероксидов-сульфинатов, например, алкилгидропероксиды/ гидроксиметан-сульфинаты, например, трет-бутилгидропероксид- гидроксиметан-сульфинат натрия.

Кроме того, могут быть использованы водорастворимые азоинициаторы. Азоинициаторы предпочтительно являются полностью растворимыми в воде, но достаточно, чтобы они растворялись в растворе мономера в необходимом количестве. Предпочтительно, могут быть использованы азоинициаторы с

температурой, при которой период полураспада инициатора составляет 10 часов (10 ч. $t_{1/2}$), 40°C - 70°C в воде. Температура, при которых период полураспада азоинициаторов составляет 10 ч. (10 ч. $t_{1/2}$) – это параметр, известный специалистам. Этот параметр описывает температуру, при которой через 10 ч. происходит распад половины от первоначально присутствующего количества инициатора.

Примеры соответствующих азоинициаторов с температурой 10 ч. $t_{1/2}$ в диапазоне 40 - 70°C включают 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан] дигидрохлорид (10 ч. $t_{1/2}$ (вода): 44°C), 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (10 ч. $t_{1/2}$ (вода): 56°C), 2,2'-азобис[N-(2-карбоксиэтил)-2-метилпропионамидин гидрат (10 ч. $t_{1/2}$ (вода): 57°C), 2,2'-азобис{2-[1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолин-2-ил]пропан} дигидрохлорид (10 ч. $t_{1/2}$ (вода): 60°C), 2,2'-азобис(1-имино-1-пирролидино-2-этилпропан) дигидрохлорид (10 ч. $t_{1/2}$ (вода): 67°C) или азобис(изобутиронитрил) (10 ч. $t_{1/2}$ (толуол): 67°C).

В одном варианте осуществления изобретения используют комбинацию, по меньшей мере, одного окислительно-восстановительного инициатора и, по меньшей мере, одного азоинициатора. Окислительно-восстановительный инициатор эффективно инициирует полимеризацию уже при температуре менее + 5 °C. Когда реакционная смесь нагревается, азоинициаторы также разлагаются и также инициируют полимеризацию.

Инициаторы предпочтительно добавляют к водному раствору мономера в виде водных растворов. Исходное сырье инициатора может храниться в контейнере для холодильного хранения продуктов. Растворение инициаторов в воде может осуществляться с использованием соответствующих мобильных емкостей для разбавления инициатора. Емкость для разбавления инициатора может включать цикл регулирования температуры. Вместо собственного цикла регулирования температуры для растворения инициаторов может использоваться холодная вода, например, вода с температурой менее +5 °C. Емкости для разбавления инициатора могут также содержать устройство для смешивания, например, мешалку. Тем не менее, смешивание также может осуществляться путем барботирования инертного газа через водную смесь, в результате чего осуществляют одновременное смешивание и инертнизацию водной смеси. Перед использованием может осуществляться фильтрование раствора.

Когда водный раствор мономера подают из мобильного блока для подпитки мономерами в мобильный блок полимеризации, в линию подачи мономера могут добавляться растворы азоинициаторов. В еще одном варианте осуществления изобретения растворы азоинициаторов могут добавляться в емкость для подпитки мономерами заранее, при условии, что раствор мономера уже был охлажден до температуры ниже обычной, предпочтительно до температуры менее +5 °С, и что температура 10 ч. $t_{1/2}$ инициатора достаточно высока, чтобы разложение инициатора не происходило преждевременно.

Растворы окислительно-восстановительных инициаторов могут добавляться в линию подачи мономера или в мобильный блок полимеризации.

Перед полимеризацией необходимо удалить кислород из реактора и реакционной смеси, подлежащей полимеризации. Дезоксигенацию также именуют инертированием.

В одном варианте осуществления изобретения инертизацию осуществляют в мобильном блоке полимеризации. Для этой цели в реактор, заполненный раствором мономера, впрыскивают инертные газы, такие как азот или аргон. Предпочтительно форсунки для впрыскивания инертных газов расположены в нижней части блока полимеризации. В мобильном блоке полимеризации P1 они могут быть расположены, например, в конусовидной секции. Пузырьки инертных газов, поднимающиеся в реакторе, удаляют кислород и одновременно эффективно перемешивают содержимое реактора. Растворы инициатора, дозированно добавляемые в реактор, смешивают с водным раствором посредством впрыскивания инертного газа.

В еще одном варианте осуществления изобретения инертизация может осуществляться в линии подачи мономера. Инертные газы, такие как азот или аргон, могут вводиться в линию подачи. Чтобы обеспечить эффективное перемешивание вводимого газа и вводимых водных газов, зачастую желательно, чтобы линия подачи мономера дополнительно содержала статическую смесь. Газ, впрыскиваемый в линию подачи мономера, может удаляться перед подачей в реактор с помощью соответствующего блока дегазации, такого как блоки дегазации, описанные в WO 2003/066190 A1 или в CN 202492486 U. В еще одном варианте осуществления изобретения отдельный блок дегазации не используют, а

дегазацию раствора осуществляют после подачи в блок полимеризации. В одном варианте осуществления изобретения раствор мономера подают в реактор с помощью распылительной форсунки для удаления газа.

Очевидно, можно комбинировать два варианта осуществления в отношении дегазации, т.е. продувка мобильного блока полимеризации инертными газами и дегазация мономерной смеси.

Радикальная полимеризация начинается после добавления растворов инициатора, предпочтительно растворов окислительно-восстановительных инициаторов, к водному раствору мономера, в результате чего образуется водный полиакриламидный гель. Из-за тепла полимеризации, которое вырабатывается в ходе полимеризации, и адиабатических условий реакции температура в блоке полимеризации поднимается.

Далее по тексту настоящего документа температура водного раствора мономера до начала полимеризации обозначается как T_1 , а температура водного полимерного геля непосредственно после полимеризации обозначается как T_2 . Очевидно, что $T_2 > T_1$.

В контексте настоящего изобретения температура T_1 не должна превышать $30\text{ }^\circ\text{C}$, в частности, температура T_1 не должна превышать $25\text{ }^\circ\text{C}$. Предпочтительно, температура T_1 не превышает $10\text{ }^\circ\text{C}$, более предпочтительно не превышает $+5\text{ }^\circ\text{C}$. В одном варианте осуществления изобретения температура T_1 может составлять $-5\text{ }^\circ\text{C} - +30\text{ }^\circ\text{C}$, например, $-5\text{ }^\circ\text{C} - +25\text{ }^\circ\text{C}$, предпочтительно $-5\text{ }^\circ\text{C} - +5\text{ }^\circ\text{C}$, более предпочтительно $-5\text{ }^\circ\text{C} - +5\text{ }^\circ\text{C}$. Температура T_1 раствора мономера может регулироваться в соответствии с описанием выше, то есть раствор мономера в емкости для подпитки мономерами может быть надлежащим образом охлажден заранее. Разумеется, блок регулирования температуры для регулирования T_1 также может быть расположена в линии подачи мономера, или мобильный блок полимеризации может соединяться с блоком регулирования температуры перед полимеризацией, таким образом, чтобы раствор мономера также охлаждался в блоке полимеризации до непосредственного начала полимеризации.

Поскольку полимеризацию осуществляют в адиабатических условиях, температура T_2 , достигнутая в ходе полимеризации, не зависит от внешнего нагрева или охлаждения, а зависит только от выбранных параметров

полимеризации. Однако опытный специалист сможет регулировать T_2 , подобрав соответствующим образом параметры полимеризации. Поскольку реакция является адиабатической, повышение температуры в ходе полимеризации в основном зависит от тепла полимеризации, вырабатываемого в ходе полимеризации, теплоемкости содержимого блока полимеризации и температуры T_1 раствора мономера, то есть температуры перед началом полимеризации. Из-за высокого содержания воды в смеси для полимеризации определяющим фактором в отношении теплоемкости смеси для полимеризации является теплоемкость воды, и очевидно, что ее можно измерить. Теплота полимеризации на моль (или на массу) для обычных моноэтиленненасыщенных мономеров известна специалистам, таким образом, ее можно узнать из научной литературы. Кроме того, ее также можно измерить. Таким образом, специалист сможет рассчитать, по меньшей мере, приблизительно, теплоту полимеризации для конкретных композиций мономеров и конкретных концентраций мономеров. Чем выше концентрация моноэтиленненасыщенных мономеров в водном растворе, тем больше тепла выделяется при полимеризации. T_2 можно грубо рассчитать по параметру, указанному выше по формуле $T_2 = T_1 + [(\text{теплота полимеризации}) / (\text{удельная теплоемкость})]$. Температура T_2 должна составлять, по меньшей мере, 45°C , предпочтительно, по меньшей мере, 50°C , например, $50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, например, $55^\circ\text{C} - 95^\circ\text{C}$. В одном из вариантов осуществления T_1 находится в диапазоне $-15^\circ\text{C} - +5^\circ\text{C}$, а $T_2 - 50^\circ\text{C} - 95^\circ\text{C}$.

В одном варианте осуществления изобретения T_2 не превышает 70°C , предпочтительно не превышает 65°C . С другой стороны, она не должна быть слишком низкой, чтобы обеспечить практически полную полимеризацию. В определенных вариантах осуществления изобретения T_2 должна составлять $45^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$, в частности, $50^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$, предпочтительно $50^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$. Например, она может составлять $55^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$. В одном варианте осуществления изобретения T_1 составляет $-15^\circ\text{C} - +5^\circ\text{C}$, а T_2 составляет $50^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$, предпочтительно $50^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$ и, например, $55^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$.

T_2 может быть ограничена до уровня $\leq 70^\circ\text{C}$ способами, указанными выше. В частности, целесообразно подобрать концентрацию мономеров в водном растворе полимера таким образом, чтобы она составляла 5 мас.% - 24,9 мас.%, из расчета на общую массу всех компонентов водного раствора, в частности, 8 мас.%

- 24,9 мас.%, например, 20 мас.% - 24,9 мас.%. Кроме того, T_1 может составлять -5°C - $+5^{\circ}\text{C}$.

Время полимеризации может составлять 2 - 24 ч., например, 3 - 6 ч.

Для более низких концентраций можно подобрать T_1 таким образом, чтобы она составляла более $+5^{\circ}\text{C}$. Для концентраций приблизительно 20 мас.%, можно подобрать T_1 таким образом, чтобы она составляла приблизительно $+10^{\circ}\text{C}$, чтобы обеспечить T_2 в диапазоне 50°C - 65°C . Для концентраций приблизительно 15 мас.%, можно подобрать T_1 таким образом, чтобы она составляла приблизительно $+25^{\circ}\text{C}$, чтобы обеспечить T_2 в диапазоне 50°C - 65°C .

Этап [3] – Удаление водного полиакриламидного геля

В ходе этапа [3] осуществляют удаление водного полиакриламидного геля из мобильного блока полимеризации. После удаления из блока полимеризации водный полимерный гель дополнительно обрабатывают путем измельчения и растворения в водной жидкости.

По сути, удаление водного полиакриламидного геля может осуществляться с использованием любой технологии. Выбор технологии зависит от конкретной конструкции емкости для полимеризации и технологического оборудования, которое подключено ниже по ходу процесса.

Предпочтительно водный полиакриламидный гель может удаляться путем нажатия на гель и выдавливания его через отверстие в мобильном блоке полимеризации. Например, давление может создаваться с использованием механических средств, таких как поршень, с использованием газов, например, сжатого воздуха, азота, аргона, или с помощью водных жидкостей, в частности, воды. Предпочтительно используют газы и/или водные жидкости.

Для удаления полиакриламидного геля из предпочтительного мобильного блока полимеризации Р1 функционирование мобильного блока полимеризации Р1 осуществляют в вертикальном положении. Удаление водного полиакриламидного геля осуществляют под давлением через открытое отверстие (26) в нижней части, давление прилагается с верхней части реактора. Давление может прилагаться с использованием газов и/или воды. Примеры газов включают сжатый воздух, азот или аргон. Может быть использован практически любой вид газа при условии, что он не реагирует с полиакриламидным гелем. В еще одном варианте осуществления

изобретения мобильный блок полимеризации может включать механическое устройство, например, поршень, для создания давления. Для удаления геля может применяться соответствующее давление, которое сможет подобрать специалист в данной области. Среди факторов, влияющих на выбор соответствующего давления – вязкость полиакриламидного геля, ширина нижнего отверстия (26), геометрия блока полимеризации и тип антиадгезионного слоя (если он имеется). Например, давление может варьироваться в следующих диапазонах: 110,000 Pa - 1,000,000 Pa, в частности, 150,000 Pa - 750,000 Pa, например, 200,000 Pa - 500,000 Pa (абсолютное давление). Удалению водного полиакриламидного геля может способствовать тонкая водяная пленка на внутренних стенках реактора, в частности, на стенках конической части реактора. Такая тонкая водяная пленка может быть создана путем введения в реактор воды или водной жидкости через тонкие отверстия в стенке реактора, в частности, через отверстия в конической части. Если некоторое количество полимерного геля остается в блоке полимеризации, для его удаления блок полимеризации можно промыть водой.

Нижнее отверстие (26) блока полимеризации P1 может быть соединено с блоком измельчения (если таковой имеется), или непосредственно с соответствующим блоком растворения, например, с емкостью с мешалкой. Указанное соединение может представлять собой просто трубу, но оно также может включать устройства для подачи геля, такие как, например, шнековые транспортеры или ленточные конвейеры.

В других вариантах осуществления подача полиакриламидного геля может осуществляться под давлением газа из реактора полимеризации в насос. С помощью такого насоса может обеспечиваться постоянная скорость подачи и постоянное давление для следующего этапа [4] измельчения и растворения полиакриламидного геля. В зависимости от характера оборудования, используемого на этапе [5], может быть трудно обеспечить постоянную скорость подачи и постоянное давление лишь с использованием давления газа. В частности, если предполагается пропускать полиакриламидный гель через измельчающее устройство в ходе этапа [4], в результате чего возникает значительный перепад давления, например, пропускать полиакриламидный гель через перфорированную пластину, и/или пропускать гель по относительно длинной трубе, может быть целесообразно использовать насос.

Могут быть использованы любые насосы, с помощью которых может осуществляться транспортировка полиакриламидного геля, в частности, могут быть использованы нагнетательные насосы, такие как винтовой насос кавитационного типа или насос с винтовым шпинделем.

Этапы [4] и [5] — Измельчение и растворение водного полиакриламидного геля

В ходе этапа [4] осуществляют измельчение водного полиакриламидного геля, а в ходе этапа [5] осуществляют растворение измельченного водного полиакриламидного геля в водной жидкости, в результате чего получают водный раствор полиакриламида.

Измельчение водного полиакриламидного геля перед растворением в водной жидкости является целесообразным, поскольку скорость растворения более мелких частиц геля в водной жидкости выше по сравнению с более крупными частицами геля. Следует помнить, что уже удаление водного полиакриламидного геля из блока полимеризации (т.е. этап [3]) может вызвать некоторое разделение геля на более мелкие кусочки геля.

Этапы [4] и [5] могут представлять собой отдельные последовательные этапы, или этапы могут комбинироваться друг с другом. В других вариантах осуществления часть полиакриламидного геля может быть растворена уже в ходе этапа [4], но растворение в основном осуществляют в ходе последующего этапа [5].

Как подробно описано ниже, уже этап [4] может включать добавление некоторой водной жидкости, предпочтительно воды, к водному полиакриламидному гелю, и определенное количество водного полиакриламидного геля может растворяться уже в ходе этапа [4], в результате чего образуются кусочки водного полиакриламидного геля, суспендированные в водном растворе полиакриламида.

Водная жидкость, используемая для растворения водного полиакриламидного геля, содержит воду. Термин «вода» включает любой вид воды, такой как опресненная вода, пресная вода или вода, содержащая соли, например, рассолы, морская вода, пластовая вода, промысловая вода или их смеси. Помимо воды, водная жидкость может содержать органические растворители, смешиваемые с водой, однако количество воды должно составлять, по меньшей

мере, 70 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 95 мас.%, из расчета на общее количество всех растворителей. В предпочтительном варианте осуществления изобретения водная жидкость содержит только воду в качестве растворителя. Кроме того, водная жидкость может также, при необходимости, содержать добавки, такие как, например, поверхностно-активные вещества, комплексообразующие агенты, основания, кислоты и другие подобные добавки. Тип и количества таких добавок могут быть подобраны в соответствии с целевым применением раствора водного полиакриламида. Очевидно, что добавки также могут добавляться на более позднем этапе, например, после полного растворения водного полиакриламидного геля.

Концентрация водного полиакриламидного раствора, который получают в ходе этапа [5], могут быть подобраны специалистом в соответствии с целевым применением раствора. Термин «водный раствор» включает не только разбавленные водные растворы, но также включает концентраты. Очевидно, что концентрация полиакриламида в водном растворе, полученном после этапа [5], обязательно ниже, чем концентрация водного полиакриламидного геля перед этапом [5]. Для получения более концентрированных растворов может потребоваться, в зависимости от вязкости таких растворов, воздействие давления, например, давления, которое создается насосами для транспортировки. Вязкость растворов полиакриламида принципиально зависит от различных факторов, таких как химический состав полиакриламида, химический состав водного растворителя, молекулярная масса, температура, значение pH или концентрация.

В частности, концентрации водных растворов полиакриламида могут составлять до 14,9 мас.%, например, 0,01 - 14,9 мас.%, предпочтительно 0,01 - 7 мас.%

Как правило, концентрация разбавленного водного раствора полиакриламида может составлять до 2 мас.%, например, 0,01 - 2%, предпочтительно 0,05 - 1,5%, зачастую 0,1% - 1%.

Водные концентраты полиакриламида могут иметь концентрацию 2,1 - 14,9 мас.%, в частности, 2,1% - 7 мас.%, например, 3,1 % - 6 мас.%. Очевидно, что для получения концентрата 14,9 мас.% необходимо, чтобы концентрация

полиакриламидного геля, используемого в качестве исходного материала на этапе 5, была более 14,9 мас. %.

Этап [4] — Измельчение водного полиакриламидного геля

В ходе этапа [4] осуществляют измельчение водного полиакриламидного геля путем подачи водного полиакриламидного геля через, по меньшей мере, одно измельчающее устройство, в результате чего получают кусочки водного полиакриламидного геля.

Мобильный блок измельчения может представлять собой отдельный мобильный блок измельчения. В еще одном варианте осуществления изобретения блок измельчения может быть прикреплен к мобильному блоку полимеризации таким образом, чтобы мобильный блок полимеризации и блок измельчения представляли собой один мобильный блок. Такой блок является мобильным в совокупности.

Размер частиц кусочков водного полиакриламидного геля, полученных в ходе этапа [4], определенно не ограничен. В одном из вариантов осуществления изобретения частицы водного полиакриламидного геля должны иметь такой размер, чтобы их размер, по меньшей мере, по двум измерениям составлял не более 1 см, предпочтительно не более 0,5 см. Предпочтительно, частицы водного полиакриламидного геля имеют размер по трем измерениям не более 1 см, предпочтительно не более 0,5 см. Нижний предел размера кусочков водного полиакриламидного геля отсутствует, поскольку чем меньше кусочки, тем легче осуществляют растворение полимера. Зачастую кусочки водного полиакриламидного геля могут иметь такой размер, что размер по сумме трех измерений составляет всего 0,1 см. Зачастую кусочки водного полиакриламидного геля имеют такой размер, что каждое из трех измерений составляет 0,1 см - 0,5 см.

По существу, для разрушения водного полиакриламидного геля на более мелкие частицы могут быть использованы любые виды измельчающих устройств. Примеры соответствующих устройств для измельчения водных полиакриламидных гелей включают режущие устройства, такие как ножи или перфорированные пластины, дробилки, месильные машины, статические смесители или устройства гидроабразивной резки.

В других вариантах осуществления мобильный блок измельчения может не быть напрямую связан с блоком полимеризации, но может быть удален от него, и водный полиакриламидный гель транспортируется в блок измельчения, например, с помощью шнековых транспортеров или ленточных конвейеров.

Когда используют предпочтительный блок полимеризации P1, нижнее отверстие (32) может быть предпочтительно соединено с блоком измельчения напрямую, или оно может быть соединено с расположенным между блоками насосом, как указано выше.

Такой вариант осуществления схематически изображен на Фиг. 6. Водный полиакриламидный гель (35) в блоке полимеризации поступает через нижнее отверстие (32) в насос (38). Насос транспортирует водный полиакриламидный гель в блок (34) измельчения, и измельченный полиакриламидный гель (36) покидает блок полимеризации для дальнейшей обработки.

Статическое режущее устройство

В одном варианте осуществления изобретения водный полиакриламидный гель проходит через статическое режущее устройство, такое как ножи или металлические решетки, в результате чего получают более мелкие частицы геля. Статическое режущее устройство предпочтительно может быть расположено непосредственно под нижним отверстием (32). В соответствии с другими вариантами осуществления насос в соответствии с описанием выше может транспортировать полиакриламидный гель в более удаленное статическое режущее устройство. Соответствующие статические режущие устройства включают перфорированные пластины или металлические решетки, такие как описаны, например, в документе US 4,605,689. В одном варианте осуществления изобретения водный гель подают через статическое режущее устройство или в соединительную линию между насосом и статическим режущим устройством вместе с водной жидкостью в соответствии с описанием выше, предпочтительно вместе с водой, в результате чего получают смесь частиц водного полиакриламидного геля в водной жидкости. Водную жидкость дозированно подают в соединительную линию между нижним отверстием (32) и статическим режущим устройством, то есть до подачи геля в статическое режущее устройство. Предпочтительно на этом этапе добавляют не все количество водной жидкости,

необходимое для полного растворения полиакриламидного геля и для достижения необходимой концентрации, а лишь часть водной жидкости. Неожиданно было обнаружено, что уже 1%, из расчета на общее количество водной жидкости, значительно улучшает транспортировку водного полиакриламидного геля через статическое режущее устройство. Очевидно, что уже некоторая часть полиакриламидного геля может растворяться в водной жидкости, в результате чего получают смесь водного полиакриламидного геля в разбавленном растворе полиакриламида. Смесь, содержащую кусочки водного полиакриламидного геля в водной жидкости/разбавленном растворе акриламида, подают в блок растворения, например, по трубе.

Перфорированная пластина

В еще одном варианте осуществления изобретения мобильный блок измельчения содержит перфорированную пластину, через которую подают водный полиакриламидный гель. Для создания давления, необходимого для подачи через перфорированную пластину, может использоваться экструдер или шнековый конвейер, или насос. При прохождении через перфорированные пластины образуется ряд отдельных нитей водного акриламидного геля. Они могут разрезаться вращающимся ножом, или может осуществляться их смывание струей воды и подача в блок растворения.

Статический смеситель

В еще одном варианте осуществления изобретения водный полиакриламидный гель подают вместе с водной жидкостью через статический смеситель, в результате чего получают смесь частиц водного полиакриламидного геля в водной жидкости. Конечно, также могут быть использованы несколько статических смесителей. Водную жидкость дозированно подают в соединительную линию между нижним отверстием (26) и статическим смесителем или в соединительную линию между насосом и статическим смесителем, то есть до подачи геля в статический смеситель. В одном из вариантов осуществления изобретения на этом этапе добавляют не все количество водной жидкости, необходимое для полного растворения полиакриламидного геля и для достижения необходимой концентрации, а лишь часть водной жидкости. Очевидно, что уже некоторая часть полиакриламидного геля может растворяться в водной жидкости,

смесь также может представлять собой смесь водного полиакриламидного геля в разбавленном растворе полиакриламида. Смесь, содержащую кусочки водного полиакриламидного геля в водной жидкости/разбавленном растворе акриламида, подают в блок растворения, например, по трубе.

Гидроабразивная резка

В предпочтительном варианте осуществления изобретения водный полиакриламидный гель нарезают на кусочки водного полиакриламидного геля с помощью блока гидроабразивной резки. В блоке гидроабразивной резки осуществляют нарезание водного полиакриламидного геля с использованием, по меньшей мере, одной струи воды при давлении, по меньшей мере, $150 \cdot 10^5$ Па, в результате чего получают смесь частиц водного полиакриламидного геля в водной жидкости. Очевидно, часть водного полиакриламидного геля может растворяться в водной жидкости уже в процессе гидроабразивной резки.

Предпочтительно секция с круговой стеной блока гидроабразивной резки имеет трубчатую форму, коническую форму или комбинацию трубчатой и конической формы. Водный полиакриламидный гель может затем поступать в блок гидроабразивной резки с одного конца, проходить через этап резки для измельчения водного полиакриламидного геля, и полученные таким образом кусочки водного полиакриламидного геля предпочтительно покидают блок через выпускное отверстие. Водная жидкость с этапа резки предпочтительно также покидает блок через выпускное отверстие. Таким образом, смесь кусочков водного полиакриламидного геля и воды, при необходимости, содержащей растворенный полимерный гель, может формироваться на этапе резки.

Секция с круговой стеной блока гидроабразивной резки может иметь любую подходящую ориентацию. Тем не менее, предпочтительно, чтобы секция с круговой стеной была расположена практически вертикально, с входным отверстием в верхней части и с выпускным отверстием в нижней части. Верхняя часть предпочтительно может быть соединена напрямую с нижним отверстием (3) блока полимеризации с использованием соответствующих устройств.

Подача водного полиакриламидного геля может осуществляться только под воздействием силы тяжести, или подача в блок гидроабразивной резки может осуществляться под давлением, например, с помощью насоса, механической

подачи, под давлением газа или под действием вакуума. Предпочтительно подачу водного полиакриламидного геля в блок гидроабразивной резки осуществляют с использованием давления газа или воды, которое воздействует на содержимое блока полимеризации P1, с образованием водного полиакриламидного геля. В качестве альтернативы или дополнительно, подачу водного полиакриламидного геля в блок гидроабразивной резки осуществляют с использованием механических устройств подачи, например, с помощью шнеков.

Давление, по меньшей мере, одной струи воды составляет, по меньшей мере, $150 \cdot 10^5$ Па. Давление может быть значительно выше, например, давление может составлять до $10\,000 \cdot 10^5$ Па. Тем не менее, как правило, давление может быть ниже, и, как правило, может использоваться более низкое давление, например, не более $7500 \cdot 10^5$ Па. В одном из вариантов осуществления изобретения давление струи воды в блоке резки составляет $150 \cdot 10^5$ Па - $5,000 \cdot 10^5$ Па, предпочтительно $200 \cdot 10^5$ Па - $2,000 \cdot 10^5$ Па, более предпочтительно $250 \cdot 10^5$ Па - $1000 \cdot 10^5$ Па.

Как правило, струя воды поступает из форсунки с отверстием соответствующего диаметра. Термин «форсунка» означает устройство, которое предназначено для управления направлением или характеристиками потока жидкости, в том числе для увеличения скорости на выходе. В целом, диаметр отверстия форсунки составляет 0,1 мм - 3,00 мм, например, 0,25 мм - 2,00 мм, или 0,25 мм - 1,00 мм, соответственно, 0,30 мм - 0,90 мм, предпочтительно 0,40 - 0,80 мм. Может быть предпочтительно использовано несколько форсунок на головке, где через каждую форсунку осуществляют подачу потока водной жидкости при вышеупомянутых давлениях, по меньшей мере, $150 \cdot 10^5$ Па. При использовании нескольких форсунок на головке количество форсунок может составлять, по меньшей мере, 2, например, 2 - 10 форсунок. Форсунки могут быть расположены в одной плоскости или в разных плоскостях и под разными углами. Форсунки могут быть расположены таким образом, например, над куполообразной поверхностью головки, чтобы несколько потоков расходились по разным осям. Такие несколько форсунок могут быть расположены таким образом, что потоки водной жидкости образуют решетку, и каждый поток поступает в разных направлениях.

По меньшей мере одна форсунка может вращаться или двигаться взад и вперед.

В одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одна форсунка двигается взад и вперед. Такое движение форсунки взад и вперед может создавать веерообразную форму струи воды. В этом варианте осуществления изобретения может особенно целесообразно использовать несколько форсунок, которые могут двигаться взад и вперед. Как правило, количество форсунок может составлять 2 - 8, предпочтительно 2 - 6. Также может быть целесообразно, чтобы несколько форсунок были расположены, по меньшей мере, на одной головке, при этом на каждой головке размещено 2 - 10 форсунок. Может быть целесообразно использование нескольких головок, например, 2 - 10 головок, при этом на каждой головке размещено несколько форсунок. В этом случае каждая из головок может двигаться взад и вперед по отдельности.

Такие несколько форсунок или несколько головок могут быть расположены вокруг водного полиакриламидного геля, так чтобы потоки воды были направлены внутрь. Такие несколько форсунок или несколько головок могут быть расположены равномерно, так чтобы расстояние между всеми смежными форсунками было одинаковым. В качестве альтернативы, расстояние между форсунками может быть не одинаковым.

Таким образом, когда несколько форсунок или несколько головок расположены по окружности, водный полиакриламидный гель затем проходит в пространство между расположенными по окружности форсунками и разрезается несколькими потоками водной жидкости. По меньшей мере, одна движущаяся форсунка или головка могут приводиться в движение с помощью соответствующего приводного механизма.

Кривая движения каждой движущейся форсунки может охватывать сектор до 180° . Как правило, сектор может составлять $30^\circ - 180^\circ$, например, $35^\circ - 75^\circ$. Точное значение для сектора зачастую будет зависеть от точного количества используемых форсунок. Частота движения должна составлять, например, до 50 сек.^{-1} (циклов в секунду), как правило, $0,5 \text{ сек.}^{-1} - 50 \text{ сек.}^{-1}$.

Когда, по меньшей мере, одна форсунка или, например, несколько форсунок или, по меньшей мере, одна головка или, например, несколько головок расположены по окружности относительно водного полиакриламидного геля, каждая из, по меньшей мере, одной форсунки или, по меньшей мере, одной головки

может вращаться по окружности вокруг водного полиакриламидного геля. Когда расположенные по окружности, по меньшей мере, одна форсунка или, по меньшей мере, одна головка вращаются, может быть целесообразно, чтобы каждая форсунка или каждая головка двигались независимо друг от друга, как указано выше. В качестве альтернативы может быть целесообразно, чтобы расположенные по окружности, по меньшей мере, одна форсунка или, по меньшей мере, одна головка не двигались. Вращение, по меньшей мере, одной форсунки или, по меньшей мере, одной головки может обеспечиваться с помощью соответствующего приводного механизма.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одна форсунка вращается, и поток образующейся водной жидкости образует круговую форму струи воды. По меньшей мере, одна форсунка может представлять собой несколько форсунок, размещенных, по меньшей мере, на одной головке. Вращение такой, по меньшей мере, одной вращающейся форсунки может осуществляться с использованием соответствующего электропривода.

Может быть целесообразно использовать более одной вращающейся форсунки, например, несколько форсунок, размещенных, по меньшей мере, на одной головке. Тем не менее, как правило, необходимо использовать лишь одну вращающуюся форсунку, или, если используют более одной форсунки, на одной головке расположены несколько форсунок.

В одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одна вращающаяся форсунка или, по меньшей мере, одна головка установлены центрально, и поток водной жидкости проходит практически перпендикулярно оси направления движения входящего водного полиакриламидного геля. При такой конфигурации струя воды имеет форму диска. В модификации этого предпочтительного аспекта через вращающуюся форсунку или головку, которые установлены центрально, может поступать, по меньшей мере, один поток жидкости, который не перпендикулярен направлению входящего водного полиакриламидного геля, а вместо этого расположен под таким углом, чтобы форма, по меньшей мере, одной струи водной жидкости имела форму конуса, например, вертикального конуса, при этом, по меньшей мере, один поток водной жидкости направлен вниз, или перевернутого конуса, при этом, по меньшей мере, один поток водной жидкости направлен вверх. Если, по меньшей мере, один поток

водной жидкости направлен под углом вверх или вниз, предпочтительно, чтобы угол не превышал 50° вверх или вниз от положения, которое перпендикулярно направлению входящего водного полиакриламидного геля. Предпочтительно этот угол составляет $5^\circ - 45^\circ$, более предпочтительно $10^\circ - 35^\circ$, в частности, $15^\circ - 25^\circ$.

В еще одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одна вращающаяся форсунка или вращающаяся головка установлены не точно по центру. Например, если этап резки находится в секция с круговой стеной, вращающаяся насадка может быть расположена на или рядом со стеной секции с круговой стеной. Как правило, форсунка или головка ориентированы так, чтобы они создавали, по меньшей мере, один эксцентричный рисунок струи водного потока.

Вращающаяся форсунка или вращающаяся головка могут вращаться с частотой до 3000 об./мин. (оборотов в минуту) (т.е. 50 сек.^{-1} циклов в секунду)). Частота вращения может быть подобрана специалистом в соответствии с необходимостью. При более высокой частоте вращения (например, при 500 - 3000 об./мин.) происходит разрыв водного полиакриламидного геля на более мелкие части, в то время как при меньшей частоте вращения, например, 10 об./мин. - менее 500 об./ мин., предпочтительно 20 - 200 об./мин. разрезание водного полиакриламидного геля происходит более правильно.

Предпочтительно, в блоке гидроабразивной резки происходит разделение водного полиакриламидного геля на множество кусочков меньшего размера. Кусочки водного полиакриламидного геля должны иметь такой размер, чтобы их размер, по меньшей мере, по двум измерениям составлял не более 2 см, предпочтительно не более 1 см, более предпочтительно не более 0,5 см. Предпочтительно, кусочки водного полиакриламидного геля имеют размер по трем измерениям не более 2 см, предпочтительно не более 1 см, предпочтительно не более 0,5 см. Нижний предел размера кусочков водного полиакриламидного геля отсутствует, поскольку чем меньше кусочки, тем легче происходит растворение полимера. В одном варианте осуществления изобретения кусочки водного полиакриламидного геля имеют такой размер, что каждое из трех измерений составляет 0,1 см - 1,5 см.

Блок гидроабразивной резки может также включать ситовый поддон под, по меньшей мере, одним потоком водной жидкости. Он необходим для того, чтобы кусочки водного полиакриламидного геля большего размера не проходили на следующий этап. Ситовый поддон должен иметь отверстия, размер которых соответствует максимальному размеру кусочков водного полиакриламидного геля, которые должны проходить на следующий этап. Соответствующий ситовый поддон может представлять собой сетку, образованную множеством проволочных сеток или стержней. В качестве альтернативы, ситовый поддон может быть выполнен в виде поверхности с множеством вырезанных отверстий, например, аналогично сити. Как правило, ситовый поддон является статическим устройством. Он должен закрывать всю область ниже, где происходит гидроабразивная резка водного полиакриламидного геля. Предпочтительно, ситовый поддон может крепиться к секции с круговой стеной.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения на поверхность ситового поддона направлены дополнительные потоки водной жидкости, чтобы способствовать уменьшению размера слишком больших кусочков водного полиакриламидного геля, которые попали на поддон. Может быть предпочтительно использовать один или более потоков водной жидкости под высоким давлением, например, по меньшей мере, $150 \cdot 10^5$ Па, чтобы облегчить резку кусочков водного полиакриламидного геля слишком большого размера так, чтобы водный полиакриламидный гель был разрезан на достаточно мелкие кусочки, чтобы пройти через отверстия в поддоне.

Желательно, чтобы внутри секции с круговой стеной была создана завеса водной жидкости. Такая завеса водной жидкости может предотвращать прилипание водного полиакриламидного геля к стенке секции с круговой стеной и снизить трение движущегося полимера, что позволяет уменьшить необходимое статическое давление или не использовать дополнительные механические устройства для перемещения полимера в область резки. Такая завеса водной жидкости может быть получена с помощью подачи вторичной водной жидкости. Как правило, давление водной жидкости составляет менее 30 бар, например, 3 бар - 20 бар, предпочтительно 5 бар - 10 бар. Вода может подаваться в кольцевую магистраль в форме кольцевого канала, которая монтирована на внутренней части секции с круговой стеной. Чтобы обеспечить наибольшую эффективность,

кольцевая магистраль или кольцевой канал должны быть установлены в верхней части секции с круговой стеной или рядом с ней, чтобы обеспечить максимальную защиту от водяной завесы. Желательно, чтобы водная жидкость стекала из кольцевой магистрали или кольцевого канала вниз по внутренней поверхности стенки секции с круговой стеной в качестве занавеса.

На Фиг. 7 - 10 схематически представлены несколько вариантов осуществления блока гидроабразивной резки в соответствии с настоящим изобретением.

На Фиг. 7 схематически представлен блок гидроабразивной резки для разрезания водного полиакриламидного геля. Устройство содержит секцию (101) с круговой стеной, в данном случае – трубчатую секцию, стена которой расположена вокруг форсунки (102), установленной в центре, которая вращается и приводится в движение электродвигателем (103) или приводится в движение потоком водной жидкости. Форсунка имеет неподвижное крепление (104). Поток водной жидкости (105) под высоким давлением выбрасывается перпендикулярно оси устройства и вращается при вращении форсунки. Поток водной жидкости образует круговую, дисковую струю воды при вращении форсунки. Жидкость подают в форсунку из линии (106) подачи водной жидкости, в которую ее подают из источника (107) водной жидкости высокого давления. Под потоком воды расположен ситовый поддон (108), который предотвращает прохождение кусочков полимера слишком большого размера. Вторичную водную жидкость (109) низкого давления подают в кольцевую магистраль (110) в виде кольцевого канала, расположенную в верхней части круговой стены. Водная жидкость поступает из кольцевого канала с образованием водяной завесы (111), которая предотвращает прилипание водного полиакриламидного геля к круговой стене. Водный полиакриламидный гель (113) поступает в круговую стену сверху и проходит вниз по устройству, где происходит его разрезание потоком воды под высоким давлением с образованием кусочков гидратированного полимера, которые имеют достаточно малый размер, чтобы пройти через ситовый поддон, а затем кусочки разрезанного водного полиакриламидного геля (114) выходят из нижней части устройства.

На Фиг. 8 показано устройство, аналогичное устройству, показанному на Фиг. 7, за исключением того, что через форсунку (102) поступает поток воды под высоким давлением, который направлен под углом вниз (105А), с образованием

конической струи при вращении форсунки. Ситовый поддон имеет форму вертикального конуса (108А). Все остальные признаки аналогичны признакам, представленным на Фиг. 7.

На Фиг. 9 показано устройство, аналогичное устройству, показанному на Фиг. 7, за исключением того, что через форсунку (102) поступает поток воды под высоким давлением, который направлен под углом вверх (105В), с образованием конической струи при вращении форсунки. Ситовый поддон имеет форму перевернутого конуса (108В). Все остальные признаки аналогичны признакам, представленным на Фиг. 7.

На Фиг. 10 показано устройство, аналогичное устройству, показанному на Фиг. 7, за исключением того, что форсунка (102) расположена не по центру, чтобы обеспечить эксцентричный рисунок струи воды высокого давления (105). Все остальные признаки аналогичны признакам, представленным на Фиг. 7.

Комбинации

Описанные способы измельчения водного полиакриламидного геля также могут сочетаться друг с другом.

В одном варианте осуществления изобретения мобильный блок измельчения содержит, по меньшей мере, устройство гидроабразивной резки и статическое режущее устройство. Указанное, по меньшей мере, одно статическое режущее устройство может представлять собой, например, один или более ножей, лезвий, режущих проволок или любую комбинацию указанных устройств. В одной конструкции, по меньшей мере, одно режущее устройство может состоять из нескольких ножей или лезвий, установленных на стенке круговой секции по окружности, при этом ножи или лезвия направлены внутрь. При другой конструкции, по меньшей мере, одно режущее устройство может представлять собой ножи или лезвия, установленными в центральном положении, при этом ножи или лезвия проходят радиально. При другой конструкции, по меньшей мере, одно режущее устройство может представлять собой сетку из ножей, лезвий или режущей проволоки. Как правило, статическое режущее устройство (если его используют), должно проходить через все поперечное сечение секции с круговой стеной. Соответственно, водный полиакриламидный гель может разрезаться путем контактирования, по меньшей мере, с одним статическим режущим устройством перед контактированием, по меньшей мере, с одним потоком водной жидкости.

На Фиг. 11 представлено схематическое изображение блока гидроабразивной резки в комбинации со статическим режущим устройством. Устройство содержит секцию (101) с круговой стеной (в этом случае с трубчатой стеной), в которую водный полиакриламидный гель (113) подают сверху. Сетка из режущих лезвий (112) первоначально разрезает поступающий вниз гидратированный полимер на нити. Потоки воды под высоким давлением (105) впрыскиваются из расположенных по окружности форсунок (102). Каждая из форсунок движется назад и вперед в поперечном направлении, и каждое создает веерообразную форму рисунка (115) водной струи, которая разрезает опускающиеся нити полимера. Форсунки в каждом случае приводят в действие с помощью привода (не показан). Кусочки (114) водного полиакриламида покидают устройство снизу.

В еще одном варианте осуществления изобретения гидроабразивная резка может комбинироваться со статическим смешиванием. Для этой цели водную смесь, содержащую кусочки полиакриламидного геля, покидающую блок гидроабразивной резки, пропускают через, по меньшей мере, один статический смеситель. К смеси может быть добавлена дополнительная водная жидкость до того, как она поступит в, по меньшей мере, один статический смеситель.

В еще одном варианте осуществления изобретения, гидроабразивную резку используют в комбинации одновременно со статическим режущим устройством и со статическим смесителем. Комбинация со статическим режущим устройством уже описана выше. После этого водную смесь, содержащую кусочки полиакриламидного геля, которые покидают блок измельчения, включающий этап гидроабразивной резки и этап статической резки, подают через, по меньшей мере, один статический смеситель. К смеси может быть добавлена дополнительная водная жидкость до того, как она поступит в, по меньшей мере, один статический смеситель.

В одном варианте осуществления измельчение водного полиакриламидного геля осуществляют с использованием, по меньшей мере, одного устройства, которые выбрано из вращающихся струй воды, вращающихся ножей или перфорированной пластины. Предпочтительно может использоваться комбинация, по меньшей мере, одной перфорированной пластины и вращающихся струй воды или, по меньшей мере, одной перфорированной пластины и вращающихся ножей.

В других вариантах осуществления блок измельчения содержит комбинацию гидроабразивной резки и перфорированной пластины. В перфорированной пластине проделаны отверстия. Отверстия могут быть любой формы. Примеры отверстий включают отверстия круглой формы, эллипсоидной, треугольной, четырехугольной формы, например, квадратные, прямоугольные или ромбические, пятиугольные отверстия, отверстия шестиугольной формы или отверстия в форме звезды, а также продольные отверстия, например, прорези. Отверстия могут быть цилиндрическими, однако отверстия также могут быть коническими.

Отверстия могут быть любых размеров. Тем не менее, предпочтительно размер отверстий, по меньшей мере, по одному измерению составляет 0,5 - 5 мм. В одном из вариантов осуществления изобретения, в перфорированной пластине имеются круглые отверстия диаметром 0,5 - 5 мм, например, 1 мм - 3 мм.

Водный полиакриламид подают из блока полимеризации через перфорированную пластину. Над или под перфорированной пластиной размещают одну или более вращающихся форсунок, из которых впрыскиваются струи воды.

Один вариант осуществления такой комбинации схематически показан на Фиг. 12. На Фиг. 12 схематически представлен блок полимеризации, имеющий верхнюю цилиндрическую часть (120), нижнюю коническую часть (121) и нижнее отверстие (125), которое может открываться и закрываться. В представленном варианте осуществления блок полимеризации напрямую соединен с блоком измельчения, включающим перфорированную пластину. В других вариантах осуществления для подачи водного полиакриламидного геля из нижнего отверстия (121) в блок измельчения может использоваться один насос, в соответствии с описанием выше. Под перфорированной пластиной установлена одна вращающаяся форсунка, из которой впрыскиваются струи воды. Водный полиакриламидный гель удаляют из блока полимеризации через открытое нижнее отверстие (125), при этом на верхнюю поверхность водного полиакриламидного геля воздействует давление. Полиакриламидный гель пропускается через открытое нижнее отверстие и отверстие перфорированной пластины. В других вариантах осуществления полиакриламидный гель подают через открытое нижнее отверстие в насос в соответствии с описанием выше, и из насоса он пропускается через перфорированную пластину. При прохождении геля через перфорированную

пластину образуются нити водного полиакриламидного геля («спагетти»), которые нарезаются струями воды на маленькие кусочки.

На Фиг. 13 показан аналогичный вариант осуществления за исключением того, что под перфорированной пластиной не установлено ни одной форсунки. Очевидно, что может также использоваться более двух форсунок, например, 4 форсунки.

На Фиг. 14 и 15 показаны аналогичные варианты осуществления, в которых форсунки для гидроабразивной резки установлены над перфорированной пластиной, а под перфорированной пластиной форсунки отсутствуют.

На Фиг. 16 показан альтернативный вариант осуществления, включающий вращающийся нож для резки, установленный под перфорированной пластиной. Его используют в соответствии с описанием выше (Фиг. 12 и 13), за исключением того, что для резки нитей полиакриламидного геля используют механический нож, а не струи воды. В этом варианте осуществления в пространство для резки под перфорированной пластиной добавляют воду (127). Вода может быть добавлена через одно или более входных отверстий для подачи воды. Количество воды в пространстве для резки может составлять до 50 мас.% от всего количества воды, необходимого для растворения водного полиакриламидного геля, например, 5 - 25 мас.%.

Этап [5] — Растворение

Растворение кусочков водного полиакриламидного геля, полученных в ходе этапа [4], в водной жидкости осуществляют в мобильном блоке растворения. По сути, может использоваться любой тип мобильного блока растворения.

Примеры соответствующих мобильных блоков растворения включают емкости с устройствами перемешивания. Блок растворения может включать лишь одну емкость или он может включать несколько емкостей, которые могут быть расположены последовательно или параллельно. Смешивание также может осуществляться путем подачи содержимого емкости для растворения через трубопровод, а затем рециркуляции обратно в емкость для смешивания. Другие примеры включают мобильные блоки растворения, включающие комбинацию статических смесителей с емкостями без устройств перемешивания или с устройствами поточного диспергирования, например, с роторно-статорными блоками.

Особенно целесообразно использовать емкости без устройств перемешивания или емкости без устройств перемешивания в комбинации с другим оборудованием, например, со статическими смесителями, когда необходимая концентрация раствора полиакриламида выше, например, когда водный раствор полиакриламида представляет собой концентрат в соответствии с описанием выше, например, концентрат с концентрацией 3,1 мас.% - 6 мас.%. Растворение может осуществляться путем подачи измельченного водного полиакриламидного геля через статический смеситель или несколько статических смесителей вместе с достаточным количеством водной жидкости, после чего смесь помещают в емкости без устройств перемешивания и оставляют для завершения растворения.

В одном из вариантов осуществления изобретения кусочки водного полиакриламидного геля растворяют в водной жидкости, пропуская кусочки водного полиакриламидного геля, полученные на этапе [4], предпочтительно смесь кусочков водного полиакриламидного геля в водной жидкости, в мобильный блок растворения, включающий, по меньшей мере, емкость для растворения и устройство для смешивания полиакриламидного геля с водной жидкостью. В емкость для растворения добавляют водную жидкость. Количество водной жидкости зависит от количества водной жидкости, которая была добавлена ранее к водному полиакриламидному гелю на предыдущем этапе измельчения, и от необходимой концентрации конечного раствора полиакриламида.

Примеры устройств для смешивания включают одну или более вращающихся мешалок или перемешивающих устройств, которые, при необходимости, могут комбинироваться со статическими смешивающими устройствами. Смешивание также может обеспечиваться путем подачи содержимого емкости для растворения через трубопровод и последующей рециркуляции обратно в смесительный резервуар. Блок растворения также может включать две или более емкостей для растворения, соединенных последовательно. Объем емкости для растворения специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 10 м^3 - 150 м^3 , например, объем каждой емкости может составлять приблизительно 20 - 50 м^3 .

На Фиг. 17 схематически представлен один вариант осуществления мобильного блока растворения. Такой блок содержит раму (40) и емкость для растворения (41), заполненную водной жидкостью и кусочками водного

полиакриламидного геля. Для смешивания содержимого емкости для растворения (51) блок для растворения содержит две мешалки (42) и (43). Очевидно, что может использоваться и другое количество мешалок и мешалки другой конструкции, отличные от мешалок, изображенных на Фиг. 14. Например, на одном вале мешалки могут быть расположены две мешалки в разных положениях.

Кусочки водного полиакриламидного геля, предпочтительно смесь кусочков водного полиакриламидного геля и водной жидкости/ водного раствора полиакриламида, подают в емкость для растворения через отверстие (44), а удаление раствора полиакриламида может осуществляться по линии (45).

В еще одном варианте осуществления изобретения, два или более блоков растворения могут быть соединены последовательно. В вариантах осуществления изобретения 2 - 15, например, последовательно могут быть соединены 5 - 12 блоков растворения. Кусочки водного полиакриламидного геля, предпочтительно смесь кусочков водного полиакриламида, подают в первую емкость для растворения и смешивают с водной жидкостью. Для дальнейшего растворения осуществляют непрерывную подачу смеси, по меньшей мере, во второй блок растворения. Оттуда смесь может подаваться в третий блок для растворения. Из последнего блока растворения водный раствор полиакриламида может удаляться.

Также могут быть использованы не отдельные мобильные блоки растворения, но на одной раме могут быть соединены последовательно две или более емкостей для растворения.

В еще одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, два мобильных блока растворения, предпочтительно, по меньшей мере, три мобильных блока растворения могут быть циклически связаны, то есть блоки соединены последовательно, и последний блок опять соединен с первым.

На Фиг. 18 схематически представлен вариант осуществления, в котором два мобильных блока растворения соединены последовательно. Содержимое первого блока (45) растворения добавляют в следующий блок растворения, а удаление раствора полиакриламида может осуществляться через линию (46). Во второй блок растворения также может быть добавлена дополнительная водная жидкость.

В еще одном варианте осуществления изобретения мобильный блок растворения представляет собой блок растворения, установленный на грузовом автомобиле.

В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор полиакриламида может дополнительно разбавляться для применения после этапа [5] на втором этапе разбавления.

После этапа [5] водный раствор полиакриламида может напрямую подаваться в место его использования, то есть к нефтяной нагнетательной скважине. В еще одном варианте осуществления изобретения перед использованием водный раствор может временно храниться в положении В.

Для такого временного хранения может использоваться емкость для хранения или несколько емкостей для хранения. Хранение раствора, в частности, может быть целесообразно для проведения необходимых анализов и контроля качества.

Существует несколько вариантов транспортировки к месту использования водного раствора полиакриламида, полученного на этапе [5], напрямую из блока растворения или из емкостей для временного хранения, в зависимости от места использования.

В одном варианте осуществления изобретения транспортировка может осуществляться по трубам или с использованием других соответствующих каналов.

Для транспортировки водного раствора полиакриламида в более удаленные места использования могут также использоваться трубопроводы. В еще одном варианте осуществления изобретения водный раствор транспортируется от модульной установки к месту использования с использованием соответствующего блока транспортировки. Примеры соответствующих блоков транспортировки включают, например, автоцистерны или контейнеры-цистерны.

В одном варианте осуществления изобретения этап [5] осуществляют таким образом, чтобы был получен концентрат в соответствии с определением выше, то есть получают водный раствор полиакриламида с концентрацией 2,1 - 14,9 мас.%, в частности, 2,1 - 7 мас.%, например, 3,1 % - 6 мас.%. Затем такой концентрат подают с использованием соответствующего блока транспортировки, например,

блока транспортировки в соответствии с описанием выше, к месту использования. В месте использования концентрат удаляют из блока транспортировки, например, путем откачивания, и концентрат используют без дополнительных операций или, в качестве альтернативы, концентрат используют после разбавления дополнительной водной жидкостью, в результате чего получают водный раствор полиакриламида с более низкой концентрацией, например, с концентрацией 0,01 мас.% - 2 мас.%. Транспортировка концентрата имеет то преимущество, что при этом транспортируют меньшее количество воды по сравнению с транспортировкой разбавленного раствора, что обеспечивает снижение транспортных расходов. Концентраты в соответствии с описанием выше могут представлять собой вязкие жидкости или даже твердые вещества, однако, как правило, концентраты поддаются перекачке насосом, таким образом, их легко удалять из блока транспортировки.

Например, в таком варианте осуществления модульная установка может быть расположена в центре нефтяного месторождения, и из нее осуществляют подачу полиакриламидного концентрата в несколько различных нефтяных скважин. Расстояние между модульной установкой и местами использования может составлять, например, 1 - 500 км или 10 - 300 км.

Модифицирование полиакриламидов

В одном из вариантов осуществления изобретения модифицирование полиакриламидов может осуществляться одновременно на этапах [4] и [5].

Для этой цели к водной жидкости, используемой для растворения водного полиакриламидного геля, могут добавляться соответствующие агенты для модификации полимеров. В других вариантах осуществления такие агенты могут добавляться по отдельности, предпочтительно в виде водного раствора.

В одном варианте осуществления изобретения полиакриламиды могут быть частично гидролизованы, в результате чего получают полиакриламиды, содержащие также $-COOH$ -группы или их соли. В некоторых вариантах осуществления до карбоксильных групп может быть гидролизовано приблизительно 30 мол.% амидных групп. Частично гидролизованные полиакриламиды известны специалистам из уровня техники. Для этого в водную жидкость добавляют основания, такие как NaOH.

В еще одном варианте осуществления к водной жидкости может быть добавлен гидроксилламин и основание, в результате чего получают полиакриламиды, в которых произошло превращение части амидных групп в группы гидроксамовой кислоты.

Измерение и контроль

В одном варианте осуществления изобретения модульная мобильная установка содержит центральный технологический блок измерения и контроля. Технологический блок измерения и контроля предпочтительно соединен со всеми блоками модульной мобильной установки, в результате чего обеспечивается возможность централизованного управления процессом, аналогично стационарным установкам. В одном варианте осуществления все соединения с измерительными и управляющими приборами определенного блока, например, блока растворения, блоков хранения мономера или блоков полимеризации, связаны в одну шину, например, с использованием технологии шинного соединения, чтобы их можно было легко соединить вместе. Очевидно, могут быть использованы и другие технологии связи, например, связь по радиоканалам.

Модульная мобильная установка

В еще одном варианте осуществления изобретения настоящее изобретение относится к модульной мобильной установке для производства водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом указанная установка содержит, по меньшей мере, следующие компоненты:

- мобильный блок хранения водного раствора акриламида,
- при необходимости, мобильные блоки хранения водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, отличных от акриламида,
- мобильный блок хранения инициаторов полимеризации,
- мобильный блок для подпитки мономерами для получения водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и акриламид,

- мобильный блок полимеризации для полимеризации водного раствора мономера в присутствии инициаторов полимеризации,
- мобильный блок полимеризации для измельчения водного полиакриламидного геля с получением кусочков водного полиакриламидного геля,
- мобильный блок растворения для растворения кусочков водного полиакриламидного геля в водных жидкостях,

Более подробная информация об отдельных блоках установки, включая предпочтительные варианты осуществления изобретения, была приведена выше, и мы напрямую отсылаем к соответствующим пунктам.

В одном предпочтительном варианте осуществления мобильный блок измельчения содержит, по меньшей мере, устройства, выбранные из вращающихся струй воды, вращающихся ножей и перфорированных пластин.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения модульная мобильная установка содержит мобильные блоки хранения водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, отличных от акриламида.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения акриламид также производят в модульной мобильной установке путем гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид.

Таким образом, настоящее изобретение относится к модульной мобильной установке для производства водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, при этом указанная установка содержит, по меньшей мере, следующие компоненты:

- мобильный блок хранения акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид,

- мобильный блок для удаления биокатализатора из водного раствора акриламида,
- мобильный блок хранения водного раствора акриламида,
- при необходимости, мобильные блоки хранения водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, отличных от акриламида,
- мобильный блок хранения инициаторов полимеризации,
- мобильный блок для подпитки мономерами для получения водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и акриламид,
- мобильный блок полимеризации для полимеризации водного раствора мономера в присутствии инициаторов полимеризации.
- мобильный блок полимеризации для измельчения водного полиакриламидного геля с получением кусочков водного полиакриламидного геля,
- мобильный блок растворения для растворения кусочков водного полиакриламидного геля в водных жидкостях.

Более подробная информация об отдельных блоках установки была приведена выше, и мы напрямую отсылаем к соответствующим пунктам. Как указано выше, блок измельчения может представлять собой отдельный мобильный блок измельчения или он может крепиться к блоку полимеризации.

Применение растворов водного полиакриламида

Водные растворы полиакриламида, которые производят в соответствии с настоящим изобретением, могут быть использованы для различных целей, например, в ходе добычи полезных ископаемых, на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги и в сельском хозяйстве.

Для применения водные растворы полиакриламида могут быть использованы сами по себе, или они могут быть использованы в виде композиций с добавлением дополнительных компонентов. Определенная композиция водных полиакриламидных растворов может быть подобрана специалистом в соответствии с целевым применением раствора полиакриламида.

Применение на нефтяном месторождении

Примеры применений на нефтяном месторождении водных растворов полиакриламида, которые производят в соответствии с настоящим изобретением, включают добычу нефти методами повышения нефтеотдачи, бурение нефтяных скважин или использование в качестве понизителей трения, например, понизителей трения для жидкостей гидроразрыва.

Методы повышения нефтеотдачи

В одном варианте осуществления изобретения водные растворы полиакриламида, которые производят в соответствии с настоящим изобретением, применяют для повышения нефтеотдачи.

Соответственно, настоящее изобретение также относится к способу добычи нефти из подземных месторождений нефти путем закачки водной жидкости, содержащей, по меньшей мере, водный раствор полиакриламида, в месторождение нефти через, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину и извлечения сырой нефти из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину, при этом водный раствор полиакриламида получают в соответствии со способом получения водного раствора полиакриламида согласно описанию выше. Более подробная информация о способе уже приведена выше.

Для повышения нефтеотдачи на месторождении нефти закладывают, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину и, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину. Как правило, на месторождении закладывают несколько нагнетательных скважин и несколько эксплуатационных скважин. Водную жидкость закачивают в залежь нефти, по меньшей мере, через, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину, и нефть извлекают из залежи через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину. В результате давления, которое создается закачиваемой водной жидкостью, в результате так называемого «заводнения», нефть поступает к эксплуатационной скважине и через нее идет на поверхность. Очевидно, что термин «нефть» в контексте настоящего изобретения означает не только однофазную нефть; напротив, он также включает обычные эмульсии неочищенной нефти и воды.

Водная жидкость для закачки содержит водный раствор полиакриламида, полученный способом по настоящему изобретению. Более подробная информация о способе уже приведена выше.

В одном варианте осуществления изобретения модульная установка по настоящему изобретению может быть установлена на нагнетательной скважине для обработки водными растворами полиакриламида или рядом с такой нагнетательной скважиной. В другом варианте осуществления модульная установка может быть установлена между несколькими такими нагнетательными газовыми скважинами или возле одной из них, и водный раствор полиакриламида распределяется оттуда по всем нагнетательным скважинам, например, с помощью трубопроводов.

Водный раствор акриламида может использоваться сам по себе, или он может использоваться в виде смеси с дополнительными компонентами. Другие компоненты для повышения нефтеотдачи может быть подобрана специалистом в соответствии с необходимостью.

Для повышения нефтеотдачи может использоваться гомополимер акриламида, тем не менее, предпочтительно используют водорастворимые сополимеры, содержащие, по меньшей мере, 10%, предпочтительно, по меньшей мере, 20%, более предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.% акриламида и, по меньшей мере, один дополнительный водорастворимый, моноэтиленненасыщенный мономер, отличный от акриламида. Соответствующие водорастворимые сомомеры указаны выше, и мы напрямую отсылаем к соответствующим пунктам.

В еще одном варианте осуществления изобретения водорастворимые сомомеры могут быть выбраны из водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, содержащих, по меньшей мере, одну кислотную группу или ее соли. Кислотные группы предпочтительно выбраны из группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их солей. Предпочтительными являются момеры, содержащие COOH -группы и/или $-\text{SO}_3\text{H}$ -группы или их соли. Соответствующие противоионы указаны выше. Примеры таких сомономеров включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АТБС), 2-метакриламидо-2-

метилпропан-сульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту, винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-(мет)акриламидоалкилфосфоновые кислоты и (мет)акрилоилоксиалкил-фосфоновые кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве сомономеров может использоваться акриловая кислота и/или АТBS или их соли.

В таких сополимерах количество акриламида обычно составляет 20 мас.% - 90 мас.%, а количество акриловой кислоты и/или АТBS или их солей составляет 10 мас.% - 80 мас.%, относительно количества всех мономеров в сополимере. Предпочтительно, количество акриламида составляет 60 мас.% - 80 мас.%, а количество акриловой кислоты и/или АТBS или их солей составляет 20 мас.% - 40 мас.%.

В еще одном варианте осуществления изобретения сополимеры, используемые для повышения нефтеотдачи, содержат, по меньшей мере, один водорастворимый моноэтиленненасыщенный мономер, содержащий, по меньшей мере, одну кислотную группу или ее соли, предпочтительно акриловую кислоту и/или АТBS или их соли и, по меньшей мере, один ассоциативный мономер. Примеры ассоциативных мономеров уже приведены выше. В одном варианте осуществления изобретения используют, по меньшей мере, один ассоциативный мономер общей формулы (III), (IV) или (V), предпочтительно, по меньшей мере, один ассоциативный мономер общей формулы (V). Предпочтительные варианты осуществления ассоциативных мономеров (III), (IV) и (V) описаны выше, и мы напрямую отсылаем к соответствующим пунктам.

В таких полиакриламидах количество акриламида, как правило, составляет 40 мас.% - 89,9 мас.%, количество акриловой кислоты и/или АТBS или их солей составляет 10 мас.% - 59,9 %, а количество ассоциативных мономеров составляет 0,1 - 5 мас.%, относительно количества всех мономеров в сополимере.

В одном варианте осуществления изобретения полиакриламиды для повышения нефтеотдачи включают 45% - 55 мас.% акриламида, 0,1 - 5%, предпочтительно 0,1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера

общей формулы (V), указанного выше, включая предпочтительные варианты осуществления, и 40 - 54,9 мас.% акриловой кислоты или ее солей.

Водная нагнетательная жидкость может разбавляться пресной водой или водой, содержащей соли, например, морской водой или пластовой водой. Как указано выше, вода, содержащая соли, может уже использоваться для растворения водного полиакриламидного геля. В качестве альтернативы, полиакриламидный гель может быть растворен в пресной воде, а затем полученный раствор может быть разбавлен водой, содержащей соли, до необходимой концентрации эффективной работы.

Кроме того, водная нагнетательная жидкость может содержать дополнительные компоненты. Примеры дополнительных компонентов включают биоциды, стабилизаторы, ловушки свободных радикалов, инициаторы, поверхностно-активные вещества, соразтворители, основания и комплексообразующие агенты.

Концентрация сополимера в нагнетательной жидкости является постоянной, чтобы водосодержащий состав имел вязкость, необходимую для конечного применения. Вязкость состава должна составлять в целом, по меньшей мере, 5 мПа•с (при 25 °С и скорости сдвига 7 с^{-1}), предпочтительно, по меньшей мере, 10 мПа•с.

Как правило, концентрация полиакриламида в нагнетательной жидкости составляет 0,02 – 2 мас.%, из расчета на общее количество всех компонентов в водном составе. Такое количество составляет предпочтительно 0.05 - 0.5 мас.%, более предпочтительно 0.1 - 0.3 мас.% и, например, 0.1 - 0.2 мас.%.

Понизители трения для гидроразрыва

В еще одном варианте осуществления изобретения водные растворы полиакриламида, которые производят в соответствии с настоящим изобретением, применяют в качестве понизителей трения в ходе методов гидравлического разрыва.

Гидроразрыв пласта включает закачку жидкости гидроразрыва через ствол скважины в пласт под достаточно высоким давлением для создания трещин, в результате чего создаются каналы, через которые пластовые флюиды, такие как

нефть, газ или вода, могут поступать в ствол скважины, после чего осуществляют их извлечение. Жидкости для гидроразрыва предназначены для создания или увеличения трещин и для одновременной подачи суспендированного расклинивающего агента (например, песчинок природного происхождения, покрытого смолой песка, спеченного боксита, стеклянной дроби, сверхлегких полимерных шариков и т.п.) в трещину, чтобы трещина оставалась открытой после понижения давления.

В одном варианте осуществления гидроразрыва используют жидкости для гидроразрыва с высокой вязкостью. Такая высокая вязкость может обеспечиваться сшитыми полимерами, такими как сшитый гуар. Такая высокая вязкость необходима для того, чтобы расклинивающие агенты оставались распределенными в жидкости для гидроразрыва и не оседали, например, уже в стволе скважины.

В еще одном варианте осуществления гидроразрыва, который также именуют «гидроразрыв с помощью скользкой воды», используют жидкости с низкой вязкостью. Такие жидкости содержат, в основном, воду. Чтобы обеспечить подачу расклинивающего агента в пласт, используют значительно более высокую скорость нагнетания и давление, чем для жидкостей с высокой вязкостью, в результате чего обеспечивается турбулентный поток. Турбулентный поток жидкости для гидроразрыва приводит к значительным потерям энергии из-за трения. Чтобы избежать или, по меньшей мере, минимизировать такие потери энергии из-за трения, могут быть использованы высокомолекулярные полиакриламиды, которые позволяют изменить турбулентный поток на ламинарный.

Соответственно, в еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу для гидроразрыва подземных пластов путем закачки водной жидкости гидроразрыва, содержащей, по меньшей мере, водную основную жидкость, предпочтительно воду, расклинивающие агенты и понизитель трения, через ствол скважины в подземный пласт под давлением, достаточным для ее подачи в пласт и для создания или расширения трещин в пласте, при этом понизитель трения содержит водный раствор полиакриламида, полученный способом производства водного раствора полиакриламида в модульной установке в соответствии с описанием выше. Более подробная информация о способе производства уже приведена выше. Примеры водных основных жидкостей

включают пресную воду, рассолы, морскую воду, очищенную пластовую воду или их смеси.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения водный раствор полиакриламида имеет концентрацию 2,1 - 14,9 мас.%, предпочтительно 2,1 - 10 мас.%, в частности, 2,1 % - 7 мас.%, и, например, 3,1 % - 6 мас.%. Концентрат может быть предпочтительно использован сам по себе, то есть без дальнейшего разбавления на месте. Например, он может подаваться в смесители, которые обычно используют для смешивания жидкостей для гидроразрыва. Подачу концентрата предпочтительно можно осуществлять путем заполнения концентратом соответствующего блока транспортировки, перевозки блока транспортировки к месту использования и удаления концентрата из блока транспортировки, например, путем откачки. Блок транспортировки может иметь объем $1 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$, в частности, $5 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$, например, $20 \text{ м}^3 - 30 \text{ м}^3$. Примеры соответствующих блоков транспортировки включают емкости, имеющие, по меньшей мере, одно отверстие, или контейнеры-цистерны.

Применение для добычи полезных ископаемых

В одном варианте осуществления изобретения способ получения водного раствора полиакриламида по настоящему изобретению осуществляют в зоне горных и/или металлургических работ или в зоне, где осуществляют обогащение полезных ископаемых. Следовательно, водный раствор полиакриламида, как продукт, полученный способом по настоящему изобретению, предпочтительно применяют в горнодобывающей, минералоперерабатывающей и/или металлургической промышленности, и способ получения водного раствора полиакриламида предпочтительно используют на установке соответствующей отрасли.

Предпочтительно добыча полезных ископаемых включает добычу ценных полезных ископаемых или других геологических материалов из определенных месторождений. Такие месторождения могут содержать руды, например, металлосодержащие руды, сульфидные руды и/или несulfидные руды. Руды могут содержать металлы, уголь, драгоценные камни, известняк или другой минеральный материал. Добычу полезных ископаемых обычно осуществляют для получения какого-либо материала, в частности полезных ископаемых, который

невозможно получить сельскохозяйственными процессами или который невозможно создать искусственно в лаборатории или на заводе. Водный раствор полиакриламида по настоящему изобретению предпочтительно используют для добычи полезных ископаемых, для обогащения руд и для дальнейшей переработки руд для получения необходимых минералов или металлов.

Как правило, в горнодобывающей, минералоперерабатывающей и/или металлургической промышленности осуществляют деятельность по активной переработке руд и по производству, например, глинозема, угля, железа, стали, недргоценных металлов, драгоценных металлов, алмазов, неметаллических минералов, при этом важную роль в этой области играют агрегаты. В таких отраслях промышленности способ по настоящему изобретению и полученный гомо- или сополимер акриламида могут быть использованы, например:

- на промышленных предприятиях по производству глинозема, где осуществляют извлечение глинозема из минерального боксита с использованием процесса щелочного выщелачивания Байера,
- на промышленных предприятиях, где для процесса мокрого обогащения угля требуется замкнутый контур воды и эффективное удаление хвостов для соответствия экономическим и экологическим требованиям,
- на промышленных предприятиях по производству железа и стали, где значительную сложность в железорудной промышленности представляет агломерация мелких концентратов железа для производства окатышей высокого качества,
- на промышленных предприятиях по производству недргоценных металлов, где флокулянты могут применяться различными способами,
- на промышленных предприятиях по производству драгоценных металлов, где реагенты используют для повышения эффективности процесса осветления хвостов, что позволяет повторно использовать очищенную воду,
- на промышленных предприятиях по добыче алмазов, где первостепенное значение в засушливых районах, где часто встречаются алмазы, имеет эффективная регенерация воды,
- на промышленных предприятиях, где осуществляют добычу нерудных

полезных ископаемых, где реагенты повышают эффективность регенерации воды или способствуют максимизации эффективности процессам фильтрации,

- на промышленных предприятиях, где производятся агрегаты, и необходимо использование флокулянтов и фильтрующих добавок для повышения эффективности сепарации твердого вещества и жидкости.

Соответственно, настоящее изобретение относится к применению водного раствора полиакриламида для добычи полезных ископаемых, обогащения полезных ископаемых и/или металлургических работ, включая применение для сепарации твердых веществ и жидкостей, для удаления хвостов, для осаждения полимерно-модифицированных хвостов, для обезвреживания хвостов, в качестве средства, модифицирующего вязкость и реологические свойства, в качестве средства для агломерации, в качестве связующего вещества и/или для транспортировки материалов, при этом получение водного раствора полиакриламида осуществляют на производственном объекте соответствующей отрасли, при этом способ получения, например, включает следующие этапы:

- гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в результате чего получают раствор полиакриламида,
- полимеризация раствора акриламида для получения полиакриламидного геля, и
- растворение полиакриламидного геля путем добавления воды для получения водного раствора полиакриламида.

В горнодобывающей, минералоперерабатывающей и/или металлургической промышленности может использоваться, например, гомополимер акриламида. Кроме того, предпочтительными являются также сополимеры акриламида. Такие сополимеры акриламида могут быть анионными, катионными или неионными. Анионные сополимеры представляют собой, например, сополимеры акриламида с увеличивающимися отношениями акрилатных групп, которые придают полимерам отрицательные заряды и, следовательно, анионный активный характер, в водном растворе. Анионные сополимеры акриламида, в частности, могут быть использованы для очистки сточных вод в металлургической промышленности, например, на железорудных заводах, сталелитейных заводов, в гальванических

цехах, для промывки угля или в качестве флокулянтов. Неионные полимеры и/или сополимеры акриламида могут быть использованы, например, в качестве неионогенных флокулянтов, которые могут применяться в качестве вспомогательных средств для осаждения в различных областях обогащения полезных ископаемых, особенно эффективны они могут быть использованы в условиях крайне низких значений pH, которые встречается, например, при операциях кислотного выщелачивания. Катионные сополимеры акриламида имеют, в частности, увеличивающуюся долю катионных мономеров. Таким образом, катионные группы, которые вводятся в полимер, имеют положительные заряды в водном растворе.

Полимер, полученный способом по настоящему изобретению, предпочтительно использовался в качестве флокулянта в процессе, в котором отдельные частицы суспензии образуют агрегаты. Полимерные материалы по настоящему изобретению образуют, например, мостики между отдельными частицами таким образом, что сегменты полимерной цепи адсорбируются на разных частицах и способствуют агрегированию частиц. Следовательно, полимеры по настоящему изобретению действуют в качестве средства для агломерации, которая может представлять собой флокулянт, который несет активные группы с зарядом и которая может уравнивать заряд отдельных частиц суспензии. Полимерный флокулянт также может адсорбироваться на частицах и может вызывать дестабилизацию за счет образования мостика или за счет нейтрализации заряда. Если полимер представляет собой анионный флокулянт, он может реагировать с положительно заряженной суспензией (положительный дзета-потенциал), например, в присутствии солей и гидроксидов металлов в качестве частиц суспензии. Если полимер по настоящему изобретению представляет собой, например, катионный флокулянт, он может реагировать с отрицательно заряженной суспензией (отрицательный дзета-потенциал), например, в присутствии оксида кремния и органических веществ в качестве частиц суспензии. Например, полимер, полученный способом по настоящему изобретению, может представлять собой анионный флокулянт, который агломерирует электроотрицательные глины.

Предпочтительно, способ по настоящему изобретению и полученный полимер и/или сополимер акриламида (полиакриламида) используют, например, в

ходе процесса Байера для получения кремнезема. В частности, полиакриламид может использоваться в качестве флокулянта на первом этапе процесса Байера, когда осуществляют промывку алюминиевой руды (боксит) с использованием NaOH, в результате чего получают растворимый алюминат натрия, а также красный шлам. Предпочтительно, флокуляция красного шлама усиливается и обеспечивается более высокая скорость осаждения при добавлении акриламидных полимеров и/или сополимеров. В качестве флокулянта для осаждения красного шлама, полученного при производстве алюминия, на глиноземных заводах может использоваться полиакриламид, который обеспечивает высокие скорости осаждения и более высокую эффективность разделения и значительно снижает содержание взвешенных частиц. Также повышается эффективность операций фильтрации суспензии, и благодаря этому обработка становится более экономичной. Кроме того, полиакриламиды предпочитают использовать в фильтрах-отстойниках, в устройствах промывки, для загущения гидратов, для фильтрации алюминатного раствора, в качестве модификаторов роста кристаллов, в качестве загустителей и/или в качестве модификаторов реологии.

Кроме того, способ по настоящему изобретению и полимеры акриламида предпочитают использовать в процессах сепарации твердых веществ и жидкостей, например, в качестве флокулянта или обезвоживающего средства, которые способствуют загущению, осветлению, фильтрации и центрифугированию, для повышения скорости осаждения, для повышения прозрачности и уменьшения объемов сливов. В частности, в процессах фильтрации гомо- или сополимер полиакриламида по настоящему изобретению увеличивает скорость фильтрации и выход фильтрации, а также снижает содержание влаги в осадке.

Кроме того, способ и полученный полиакриламид по настоящему изобретению предпочитают применять, в частности, для обработки материалов, а также в качестве связующего вещества. В горнодобывающей промышленности для обработки породы и/или руд, извлеченных из месторождений, требуется перемещение больших объемов материала. Обычный способ переработки породы и/или руды начинается, например, с извлечения руды, затем следует ее дробление и измельчение, переработка минералов (целевых материалов/ценных полезных ископаемых), затем, например, следует производство металла и, наконец —

удаление отходов или хвостов. Неожиданно было обнаружено, что способ по настоящему изобретению, в частности, при использовании полученного полиакриламида, позволяет улучшить процесс обработки минерального материала за счет повышения эффективности процесса и увеличения выхода, улучшения качества продукта и минимизации эксплуатационных расходов. В частности, настоящее изобретение может использоваться для создания более безопасных рабочих условий на руднике и для уменьшения выбросов в окружающую среду.

Предпочтительно способ и полиакриламид, полученный в соответствии с настоящим изобретением, могут, например, использоваться в качестве загустителя, в качестве модификатора плотности и/или реологических свойств, для обезвреживания хвостов. Полученный полиакриламидный полимер может модифицировать свойства хвостов, например, путем модификации реологических свойств. Полученные полиакриламидные полимеры способны придавать жесткость хвостам в месте их захоронения, инициируя мгновенное выделение воды из обработанной суспензии. В результате этого сокращается время сушки хвостов, обеспечивается уменьшение занимаемой хвостами площади и более быстрый возврат регенерированной воды в процесс. Такая обработка эффективна для улучшения свойств хвостов, например, при производстве глинозема, никеля, золота, железной руды, минеральных песков, нефтеносных песков или меди. Дополнительными преимуществами полимеров, полученных в соответствии с настоящим изобретением, являются, например, увеличение допустимого срока использования зоны захоронения, контроль размещения суспензии, отсутствие необходимости в повторной обработке отложений, совместная утилизация грубого и тонкоизмельченного материала, уменьшается срок, после которого поверхность отложения становится открытой для проезда, уменьшение потерь на испарение, повышение объема рециркуляции, устранение загрязнения мелкой фракцией, снижение потребности в пресной воде, снижение затрат на землеустройство, сокращение затрат на мобильное оборудование, сокращение затрат и времени на восстановление окружающей среды, снижение энергопотребления, ускорение и увеличение общей регенерации воды, повышение скорости уплотнения почвы, снижение интенсивности подъема, уменьшение постседиментационных изменений.

Предпочтительно, продукт, полученный способом по настоящему изобретению, используют для агломерации мелкодисперсных частиц и для подавления пыли. В частности, полиакриламидные полимеры или сополимеры используют в качестве органических связующих для агломерации широкого спектра минеральных субстратов. Например, полиакриламидные полимеры или сополимеры используют для гранулирования железной руды в качестве полной или частичной замены бентонита. Продукт, полученный способом по настоящему изобретению может использоваться в качестве связующего вещества, в частности, в качестве твердого и жидкого органического связующего при брикетировании, экструзии, таблетировании, сферонизации и/или гранулировании; он демонстрирует, например, превосходные смазывающие, формовочные и/или связующие свойства для таких процессов, как брикетирование угольной мелочи, углеродная экструзия, экструзия графита и/или брикетирование никеля.

Способ по настоящему изобретению, в частности, водный раствор полиакриламида, полученный способом по настоящему изобретению, предпочтительно используют для обогащения руд, содержащих, например, уголь, медь, глинозем, золото, серебро, свинец, цинк, фосфат, калий, никель, железо, марганец или другие минералы.

Преимущества способа по настоящему изобретению

Способом по настоящему изобретению обеспечиваются значительные преимущества по сравнению с известными способами изготовления порошков полиакриламида, а также по сравнению с известными способами изготовления растворов полиакриламида в месте выполнения работ.

Как указано выше, для сушки водного полиакриламидного геля, в результате чего получают полиакриламидные порошки, для транспортировки порошков к месту использования и повторного растворения сухих порошков в месте использования требуются большие затраты энергии. Следовательно, эксплуатационные затраты на сушку высоки. Кроме того, относительно общих капитальных затрат на всю установку значительными также являются капитальные затраты на все оборудование для последующей обработки, включая измельчение, высушивание, просеивание и помол.

По сравнению с известными способами производства водных растворов полиакриламида в месте выполнения работ путем полимеризации водных растворов акриламида и растворения полученных гелей способ по настоящему изобретению является преимущественным, поскольку в этом случае транспортировку всей установки осуществляют с меньшими затратами и усилиями, когда в месте выполнения работ, то есть на нефтяной скважине, исчезает необходимость в растворах полиакриламида, и они становятся нужны в другом месте, то есть на другой нефтяной скважине.

Формула изобретения

1. Способ получения водного раствора полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в воде, **отличающийся тем**, что способ осуществляют в модульной мобильной установке, причем этот способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

[1] получение в мобильном блоке для подпитки мономерами водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и 5 - 45 мас.% водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, из расчета на общее количество всех компонентов водного раствора мономера, причем указанные водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры содержат, по меньшей мере, акриламид;

[2] инертзацию и радикальную полимеризацию водного раствора мономера, полученного на этапе [1], в присутствии соответствующих инициаторов радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем

- полимеризацию осуществляют в мобильном блоке полимеризации объемом $1 \text{ м}^3 - 100 \text{ м}^3$,
- температура T_1 водного раствора мономера не превышает 30°C до начала полимеризации, и
- из-за тепла, которое вырабатывается в ходе полимеризации, температура смеси полимеризации поднимается до температуры T_2 , составляющей, по меньшей мере, 45°C ,

в результате чего получают водный полиакриламидный гель с температурой T_2 , который остается в мобильном блоке полимеризации,

[3] удаление водного полиакриламидного геля из мобильного блока полимеризации,

[4] измельчение водного полиакриламидного геля путем подачи водного полиакриламидного геля через, по меньшей мере, одно мобильное

измельчающее устройство, в результате чего получают кусочки водного полиакриламидного геля, и

- [5] растворение кусочков водного полиакриламидного геля в водной жидкости в мобильном блоке растворения, в результате чего получают водный раствор полиакриламида.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что акриламид, необходимый для способа, получают путем гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в результате чего получают водный раствор полиакриламида.

3. Способ по п. 2, **отличающийся тем**, что производство акриламида путем гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, осуществляют в другом месте, и водный раствор полиакриламида транспортируют к месту расположения модульной мобильной установки.

4. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что способ включает дополнительный этап [0], включающий гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид, в мобильном блоке биоконверсии, в результате чего получают водный раствор акриламида, и причем указанный водный раствор акриламида используют на этапе [1].

5. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость с двойными стенками, имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, устройство смешивания реакционной смеси и устройство регулирования температуры.

6. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит раму, реакционную емкость с двойными стенками, установленную в раму и имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, и цикл регулирования наружной температуры, включающий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры, причем циркулирование реакционной смеси из реакционной емкости в блок регулирования температуры и обратно в реакционную

емкость осуществляют с помощью насоса, в результате чего одновременно осуществляют регулирование температуры и смешивание реакционной смеси.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что количество реакционной смеси, рециркулируемое в час в цикле регулирования температуры, составляет 100% - 1000%, из расчета на общий объем реакционной смеси в блоке биоконверсии.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что мобильный блок для подпитки мономерами содержит емкость для подпитки мономерами с двойными стенками, имеющую объем 10 м^3 - 150 м^3 , и устройство регулирования температуры водного раствора мономера.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что объем мобильного блока полимеризации составляет 5 м^3 - 40 м^3 .

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что на этапе [2] используют, по меньшей мере, один окислительно-восстановительный инициатор и, по меньшей мере, один азоинициатор.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что температура T_1 составляет -5°C - $+5^\circ\text{C}$, а T_2 - 50°C - 95°C .

12. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что температура T_1 составляет -5°C - $+5^\circ\text{C}$, а T_2 - 50°C - 70°C .

13. Способ по п. 12, **отличающийся тем**, что концентрация мономера составляет 15 - 24,9 мас. %.

14. Способ по любому из пп. 1 - 13, **отличающийся тем**, что раствор мономера дополнительно содержит, по меньшей мере, один стабилизатор для предотвращения разложения полимеров.

15. Способ по п. 14, **отличающийся тем**, что стабилизаторы представляют собой неполимеризуемые стабилизаторы, выбранные из группы соединений серы, стерически затрудненных аминов, N-оксидов, нитрозосоединений, ароматических гидроксильных соединений или кетонов.

16. Способ по п. 15, **отличающийся тем**, что количество неполимеризуемых стабилизаторов составляет 0,1 % - 2 мас.%, из расчета на общее количество всех мономеров в водном растворе мономеров.

17. Способ по любому из пп. 1 - 16, **отличающийся тем**, что мобильный блок полимеризации представляет собой блок полимеризации P1, включающий верхнюю цилиндрическую часть (30) с длиной 4 м - 6 м и диаметром 1,5 м - 2,5 м, коническую часть (31) с углом конуса в нижней части в диапазоне 15° - 90°, каналы подачи для водного раствора мономера, нижнее отверстие (32) с диаметром 0,2 - 0,8 м для удаления полиакриламидного геля и устройство (33) для вертикальной установки блока P1.

18. Способ по п. 17, **отличающийся тем**, что объем мобильного блока полимеризации P1 составляет 20 м³ - 30 м³.

19. Способ по любому из пп. 1 - 18, **отличающийся тем**, что инертнизацию водного раствора мономера осуществляют путем подачи инертного газа в линию подачи мономера, соединяющую блок для подпитки мономерами с мобильным блоком полимеризации, и удаления газа с использованием блока дегазации.

20. Способ по любому из пп. 1 - 18, **отличающийся тем**, что инертнизацию водного раствора мономера осуществляют путем подачи инертного газа в линию подачи мономера, соединяющую блок для подпитки мономерами с мобильным блоком полимеризации, и удаления газа из блока полимеризации.

21. Способ по любому из пп. 1 - 18, **отличающийся тем**, что инертнизацию водного раствора мономера осуществляют в мобильном блоке полимеризации путем барботирования инертного газа через водный раствор мономера.

22. Способ по п. 21, **отличающийся тем**, что мобильный блок полимеризации представляет собой блок полимеризации P1, причем инертный газ вводят в водный раствор мономера через форсунки в конической части блока полимеризации P1 или дополнительной цилиндрической секции, соединяющей нижнюю часть конической секции и нижнее отверстие.

23. Способ по любому из пп. 1 - 22, **отличающийся тем**, что удаление водного полиакриламидного геля из мобильного блока полимеризации

осуществляют в ходе этапа [3] путем нажатия на гель и выдавливания его через отверстие в блоке полимеризации.

24. Способ по п. 23, **отличающийся тем**, что нажатие на гель осуществляют с помощью газов, выбранных из группы, состоящей из воздуха, азота или аргона и/или с помощью водных жидкостей.

25. Способ по п. 23, **отличающийся тем**, что используют мобильный блок полимеризации P1, и водный полиакриламидный гель удаляют через нижнее отверстие.

26. Способ по любому из пп. 1 - 25, **отличающийся тем**, что в ходе этапа [4] водный полиакриламидный гель подают через мобильный блок измельчения, и в указанный блок измельчения подают водную жидкость, в результате чего получают смесь кусочков водного полиакриламидного геля в водном растворе полиакриламида.

27. Способ по любому из пп. 1 - 26, **отличающийся тем**, что мобильный блок измельчения содержит устройство для измельчения водных полиакриламидных гелей, выбранное из статических режущих устройств, подвижных режущих устройств, перфорированных пластин, статических смесителей, устройств гидроабразивной резки или их комбинаций.

28. Способ по любому из пп. 1 - 27, **отличающийся тем**, что мобильный блок измельчения содержит, по меньшей мере, устройство гидроабразивной резки.

29. Способ по любому из пп. 1 - 28, **отличающийся тем**, что используют мобильный блок полимеризации P1, и мобильный блок измельчения (34) соединяют с нижним отверстием (32) блока полимеризации P1, и водный полиакриламидный гель подают из блока полимеризации P1 через блок измельчения.

30. Способ по любому из пп. 1 - 29, **отличающийся тем**, что мобильный блок растворения содержит, по меньшей мере, емкость для растворения, по меньшей мере, одну мешалку, устройство для заполнения блока растворения водной жидкостью и кусочками водного полиакриламидного геля и устройство для удаления водного раствора полиакриламида.

31. Способ по п. 30, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, два мобильных блока растворения соединяют последовательно.

32. Способ по пп. 1 - 31, **отличающийся тем**, что водный раствор полиакриламида, полученный в ходе этапа [5], транспортируют в блоке транспортировки от места, где расположена модульная мобильная установка в место, где осуществляют использование, которое находится на расстоянии от первого места расположения, и удаляют из блока транспортировки в месте, где осуществляют использование.

33. Способ по п. 32, **отличающийся тем**, что водный раствор полимера, транспортировку которого осуществляют в блоке транспортировки, представляет собой концентрат с концентрацией полиакриламидов 2,1 мас.% - 14,9 мас.%, из расчета на общую массу всех компонентов концентрата.

34. Способ по пп. 32 и 33, **отличающийся тем**, что место использования расположено в нефтяной скважине.

35. Способ по любому из пп. 1 - 31, **отличающийся тем**, что модульную мобильную установку размещают в месте использования водных растворов полиакриламида.

36. Способ по п. 31, **отличающийся тем**, что модульную мобильную установку размещают на нефтяном месторождении.

37. Способ по п. 31, **отличающийся тем**, что модульную мобильную установку размещают в районе горных работ.

38. Модульная мобильная установка для производства водных растворов полиакриламида путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид, с получением водного полиакриламидного геля, и путем растворения указанного водного полиакриламидного геля в водной жидкости, содержащая, по меньшей мере:

- мобильный блок хранения водного раствора акриламида,
- при необходимости, мобильные блоки хранения водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, отличных от акриламида,

- мобильный блок хранения инициаторов полимеризации,
- мобильный блок для подпитки мономерами для получения водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду и акриламид,
- мобильный блок полимеризации для полимеризации водного раствора мономера в присутствии инициаторов полимеризации,
- мобильный блок полимеризации для измельчения водного полиакриламидного геля с получением кусочков водного полиакриламидного геля,
- мобильный блок растворения для растворения кусочков водного полиакриламидного геля в водных жидкостях.

39. Модульная мобильная установка п. 35, **отличающаяся тем**, что установка дополнительно содержит следующие блоки:

- мобильный блок хранения акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, способного превращать акрилонитрил в акриламид,
- мобильный блок для удаления биокатализатора из водного раствора акриламида.

40. Модульная мобильная установка по п. 38 или п. 39, **отличающаяся тем**, что мобильный блок измельчения содержит, по меньшей мере, одно устройство, выбранное из вращающихся струй воды, вращающихся ножей и перфорированной пластины.

41. Применение водных растворов полиакриламида для применения в горном деле, применения на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги или в сельском хозяйстве, **отличающееся тем**, что водный раствор полиакриламида получают в соответствии со способом по любому из пп. 1 - 31.

42. Применение водных растворов полиакриламида для добычи нефти из подземных месторождений нефти путем закачки водной жидкости, содержащей, по

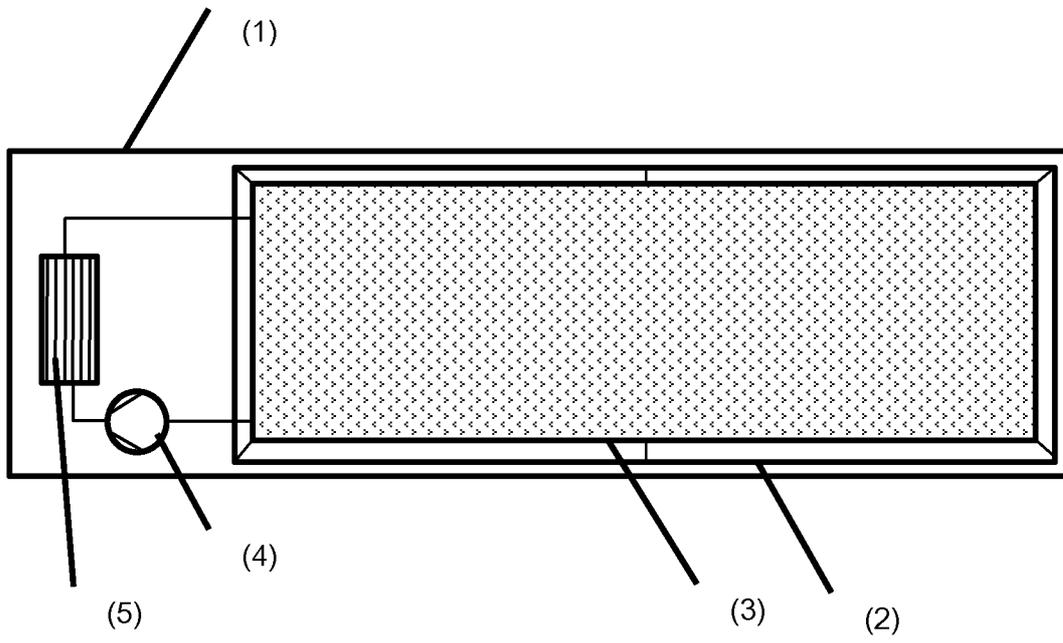
меньшей мере, водный раствор полиакриламида, в месторождение нефти через, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину и извлечения сырой нефти из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину, **отличающееся тем**, что водный раствор полиакриламида получают в соответствии со способом по любому из пп. 1 - 31.

43. Применение водных растворов полиакриламида для гидроразрыва подземных пластов путем закачки водной жидкости гидроразрыва, содержащей, по меньшей мере, водную основную жидкость, расклинивающие агенты и понизитель трения, через ствол скважины в подземный пласт под давлением, достаточным для ее подачи в пласт и для создания или расширения трещин в пласте, **отличающееся тем**, что понизитель трения содержит водный раствор полиакриламида, полученный способом по любому из пп. 1 - 31.

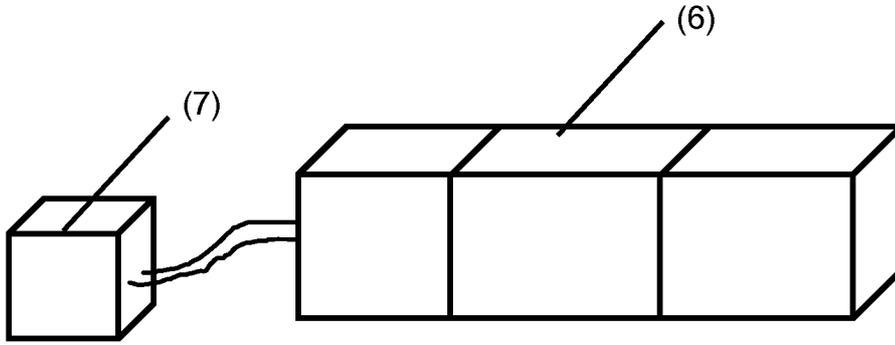
44. Применение по п. 43, **отличающееся тем**, что водный раствор полиакриламида, полученный с использованием модульной установки по пп. 1 - 31, подают в блок транспортировки в месте, где расположена модульная установка, транспортируют к стволу скважины для разрыва, удаляют из блока транспортировки и смешивают, по меньшей мере, с водной основной жидкостью и расклинивающими агентами, в результате чего получают водную жидкость для гидроразрыва.

45. Применение по п. 43 или п. 44, **отличающееся тем**, что водный раствор полимера имеет концентрацию 2,1 мас.% - 14,9 мас.%, из расчета на общую массу всех компонентов водного раствора.

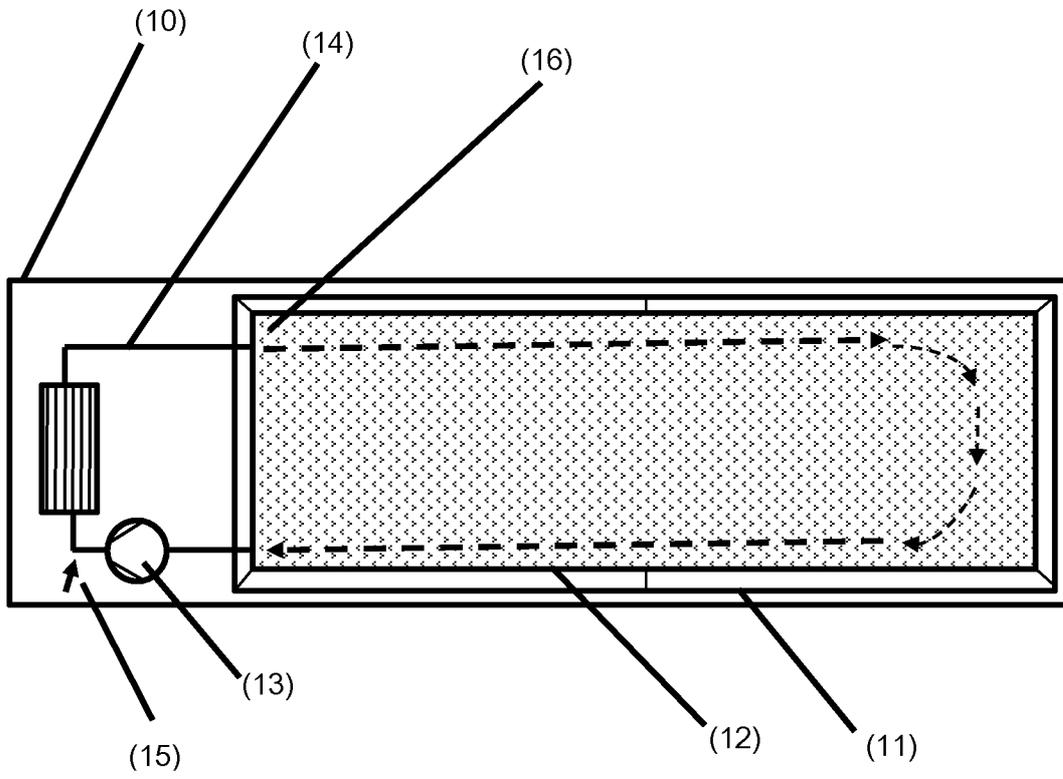
46. Применение водных растворов полиакриламида для добычи полезных ископаемых, обогащения полезных ископаемых и/или металлургических работ, включая применение для сепарации твердых веществ и жидкостей, для удаления хвостов, для осаждения полимерно-модифицированных хвостов, для обезвреживания хвостов, в качестве средства, модифицирующего вязкость и реологические свойства, в качестве средства для агломерации, в качестве связующего вещества и/или для транспортировки материалов, **отличающееся тем**, что водный раствор полиакриламида получают в соответствии со способом по любому из пп. 1 - 31.



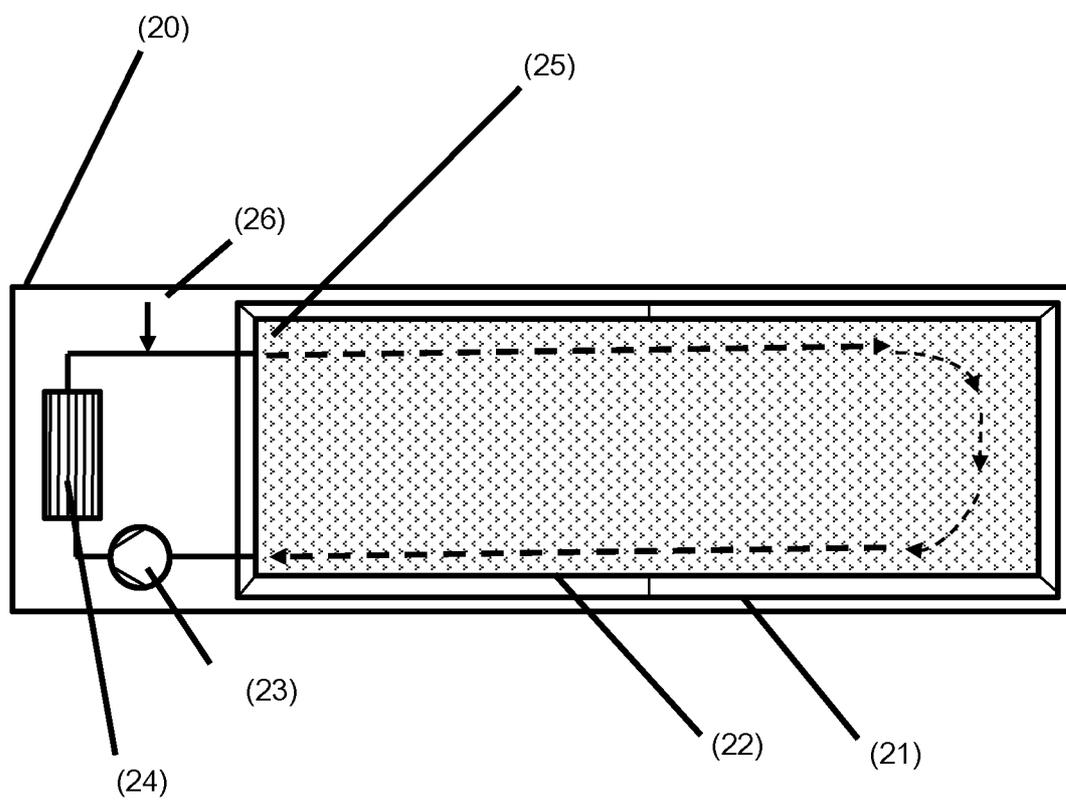
Фиг. 1



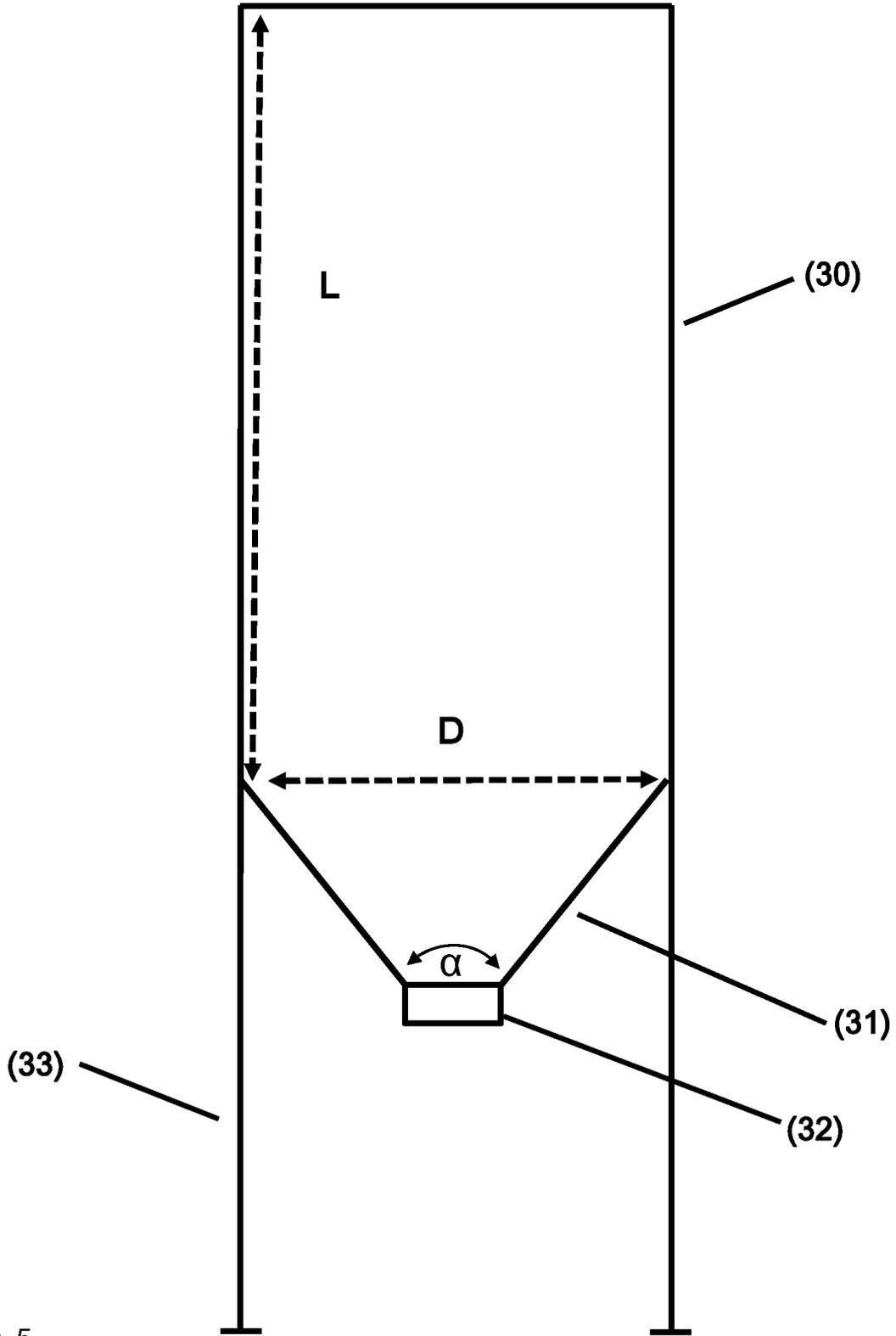
Фиг. 2



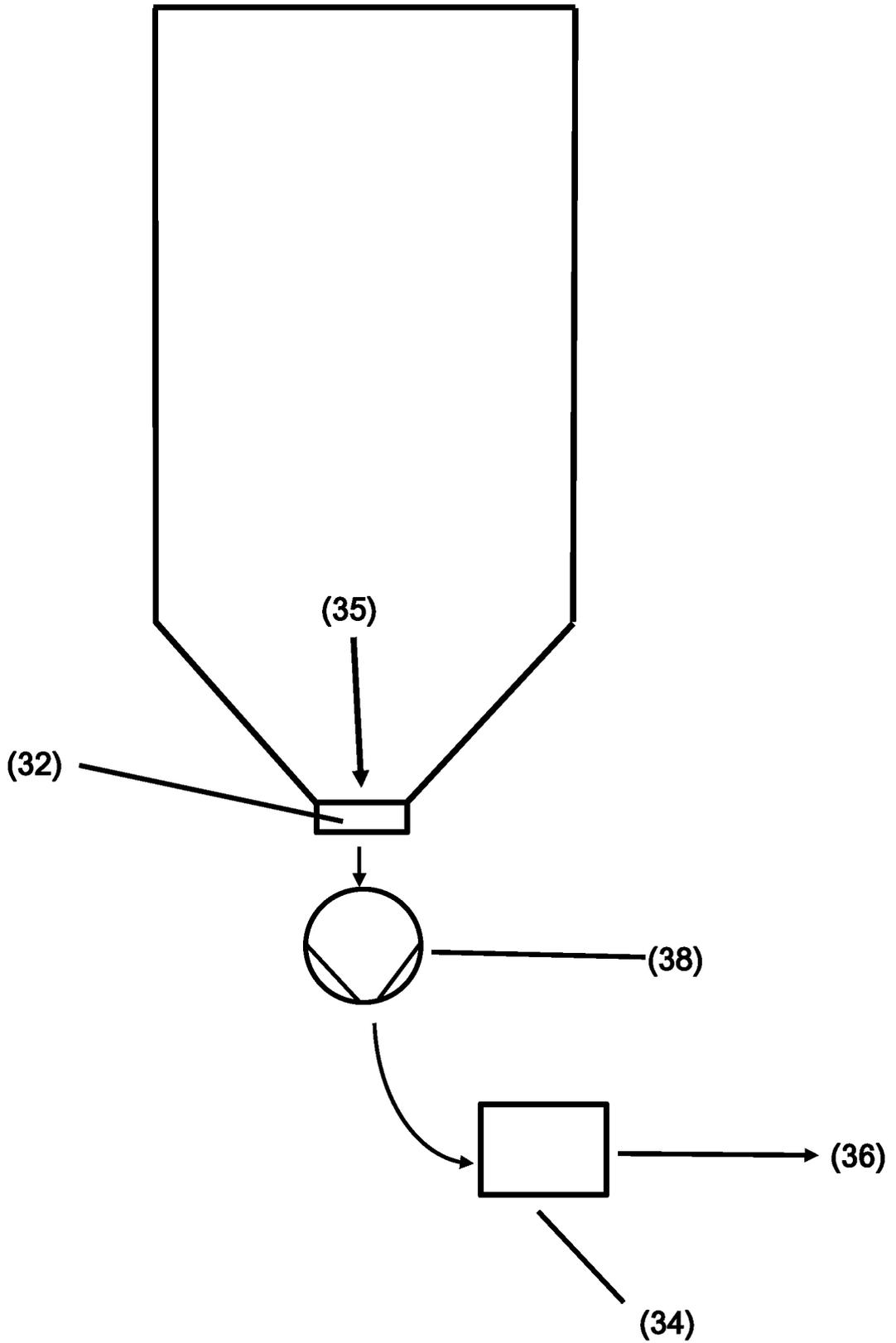
Фиг. 3



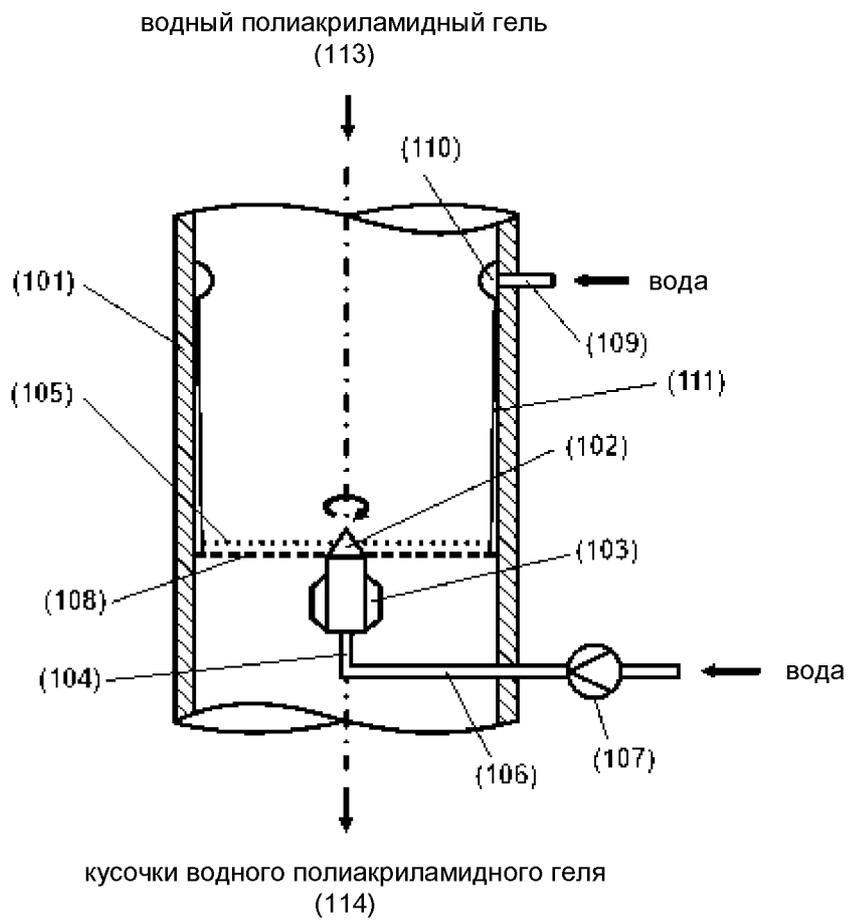
Фиг. 4



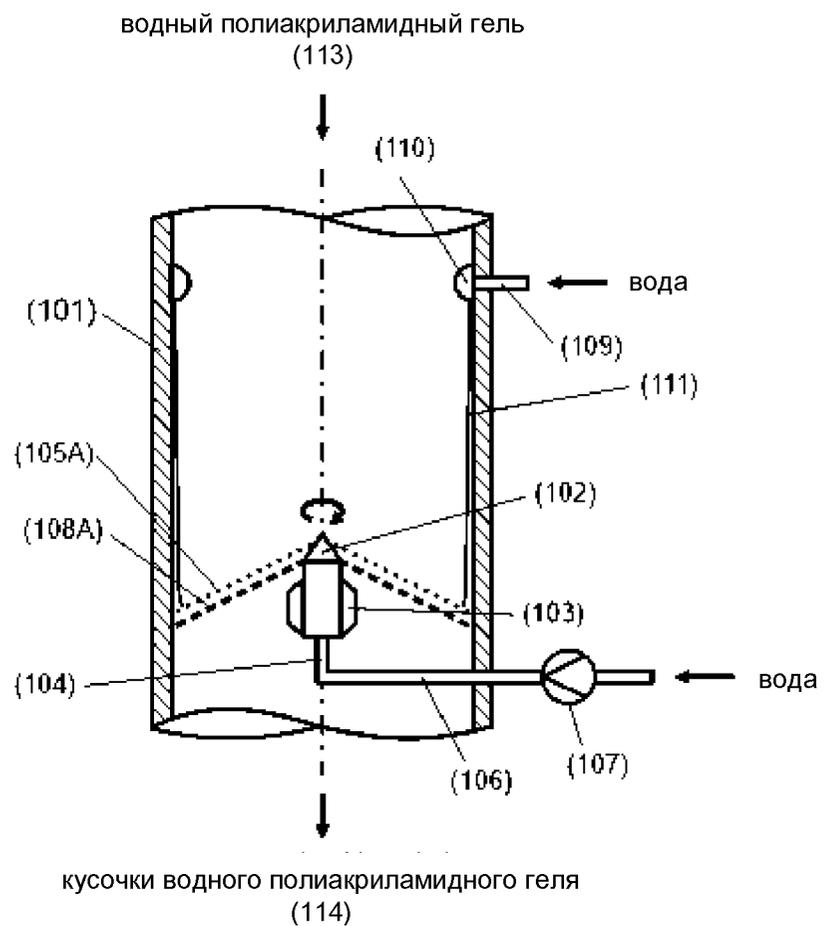
Фиг. 5



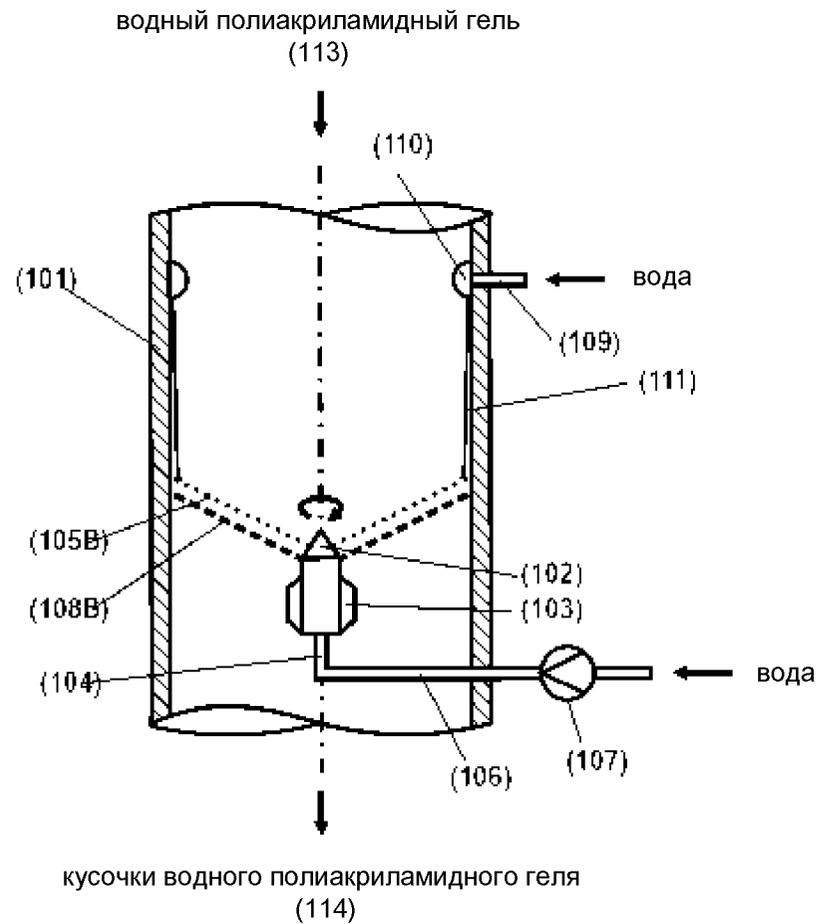
Фиг. 6



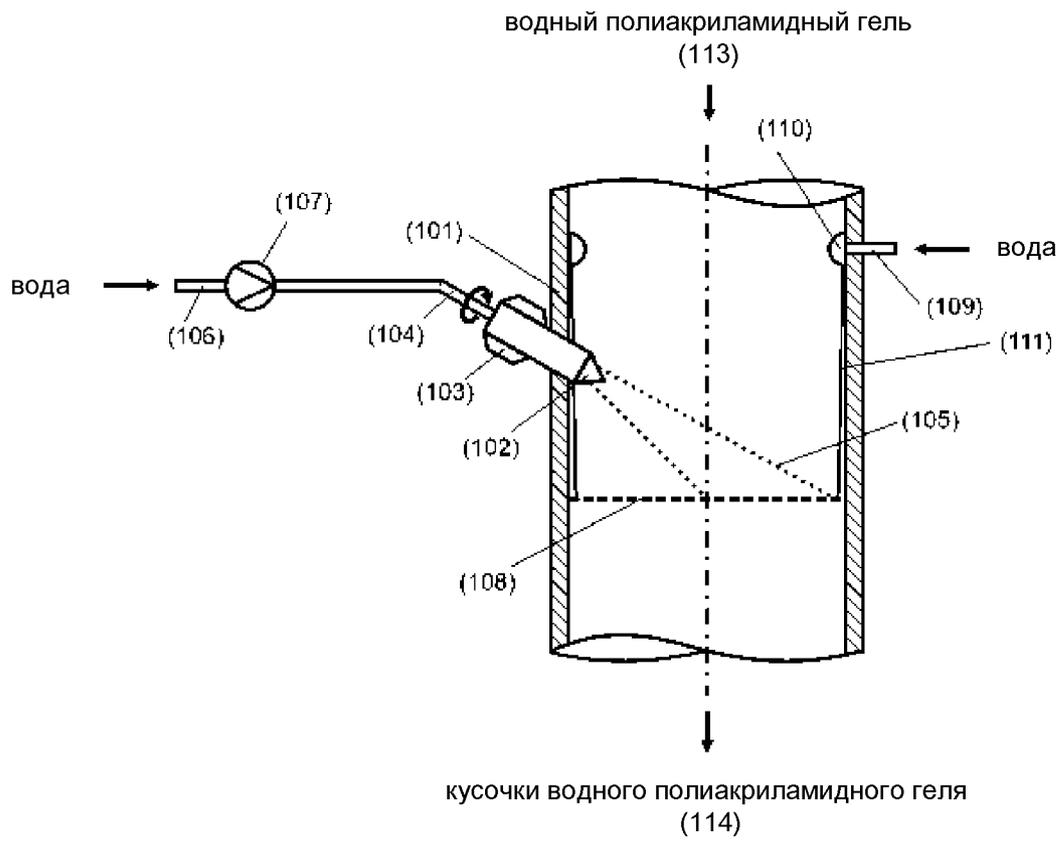
Фиг. 7



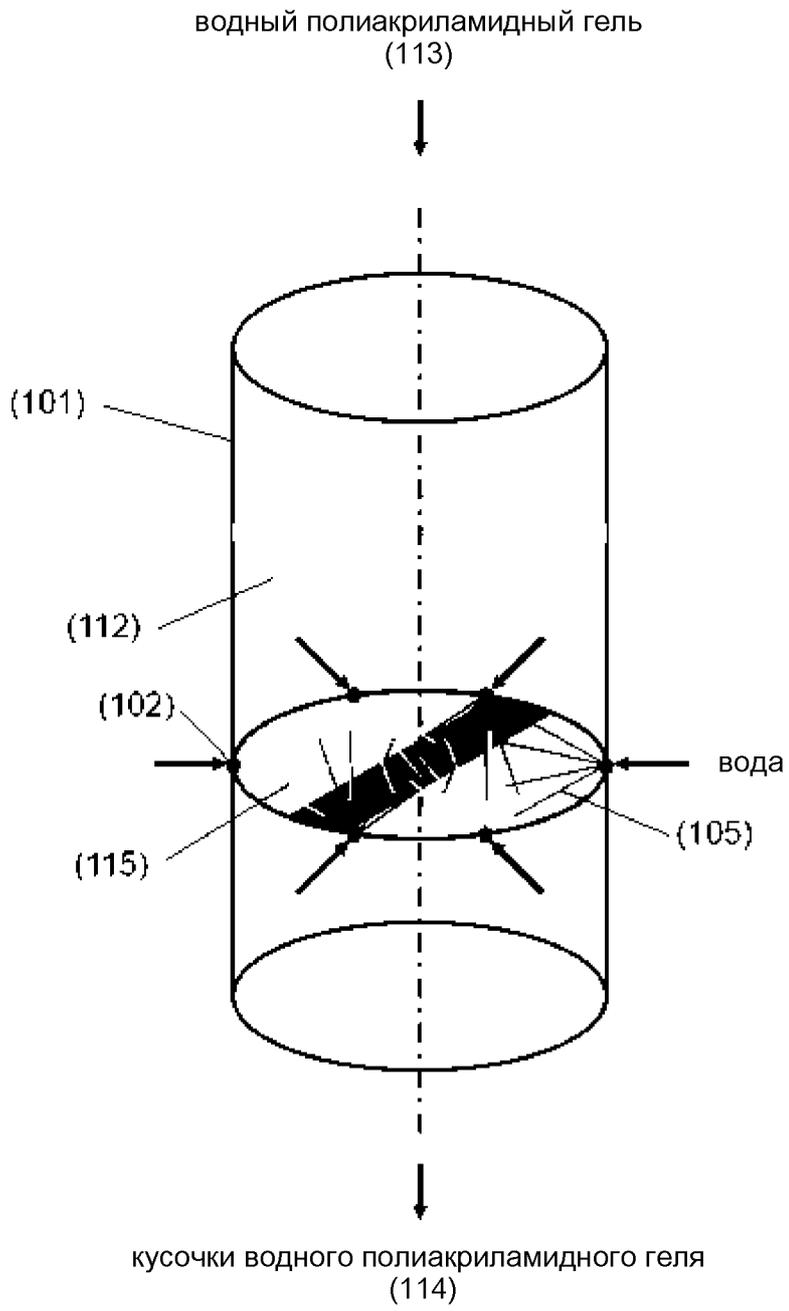
Фиг. 8



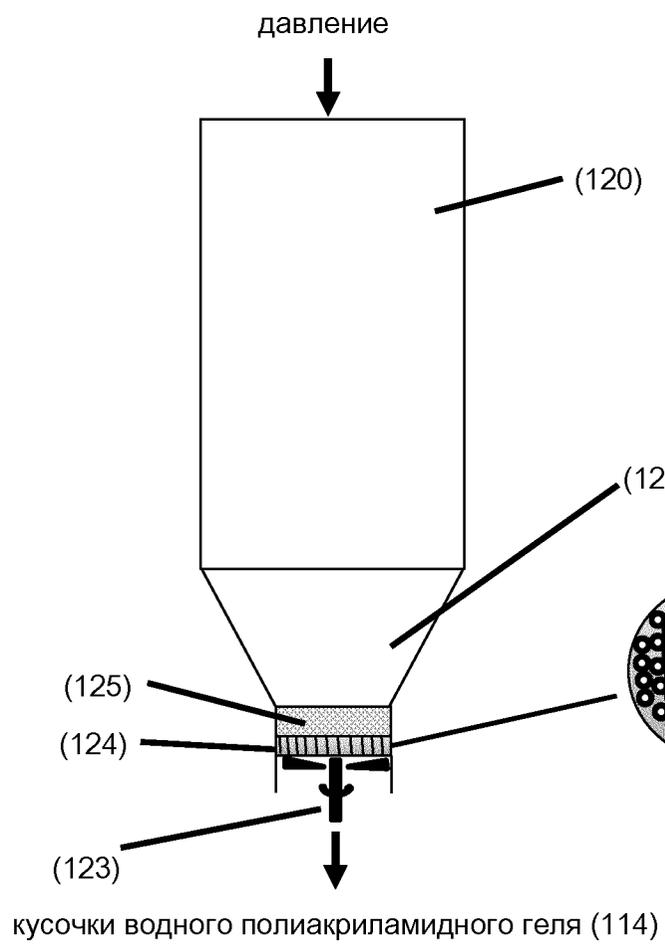
Фиг. 9



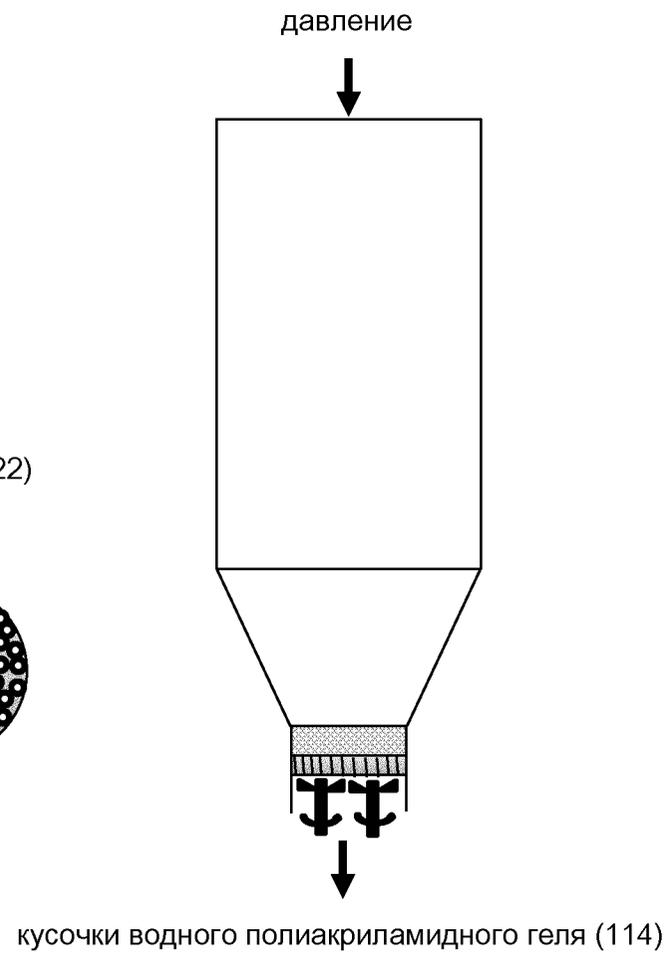
Фиг. 10



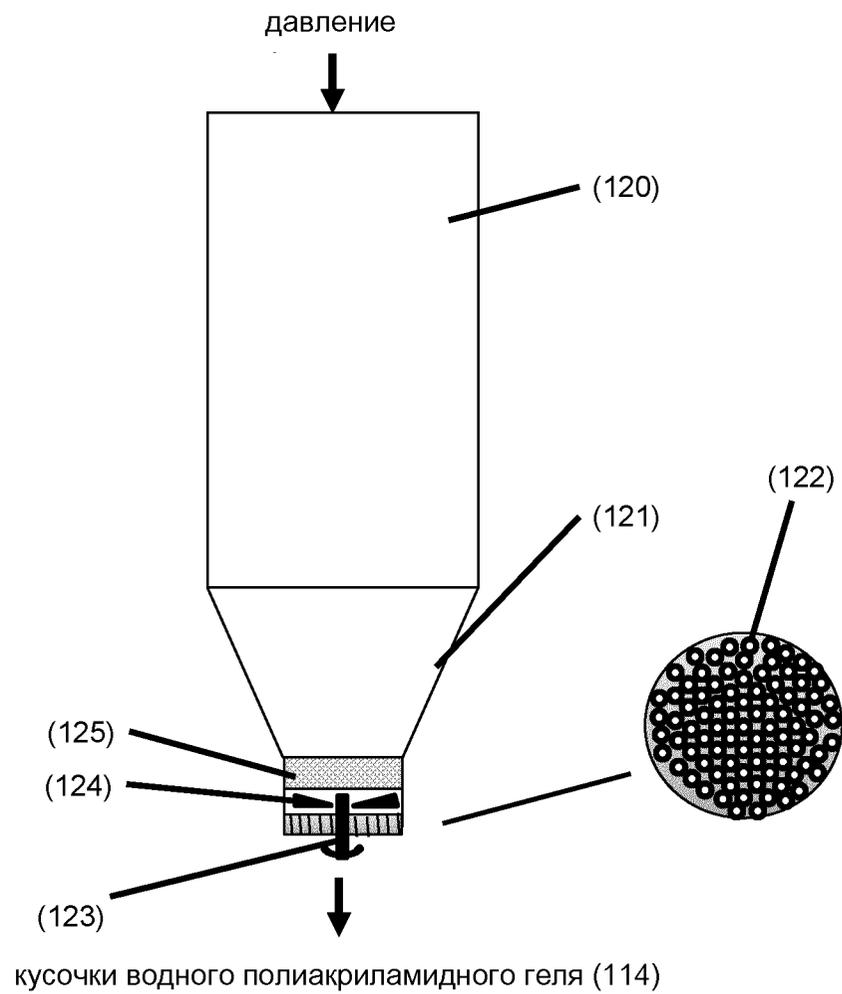
Фиг. 11



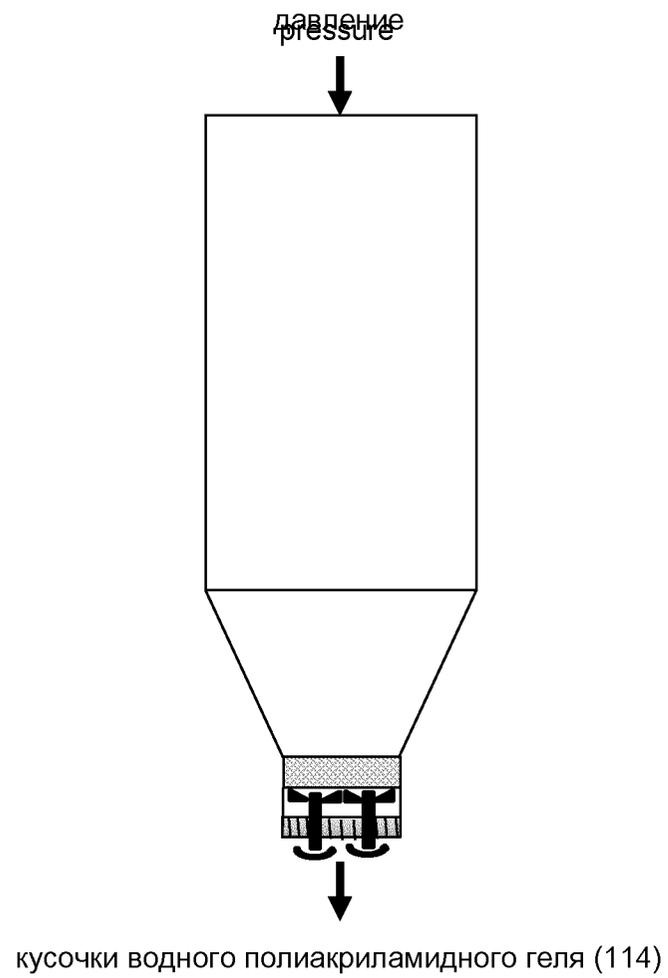
Фиг. 12



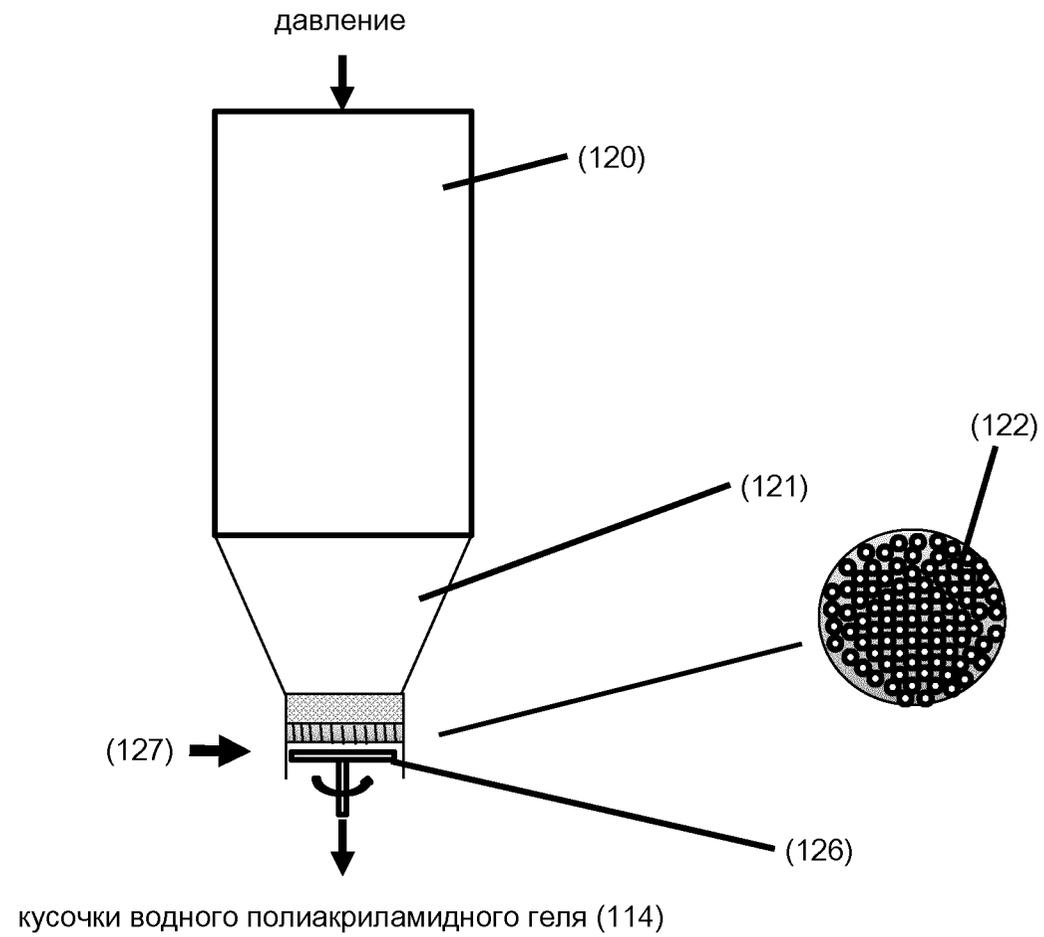
Фиг. 13



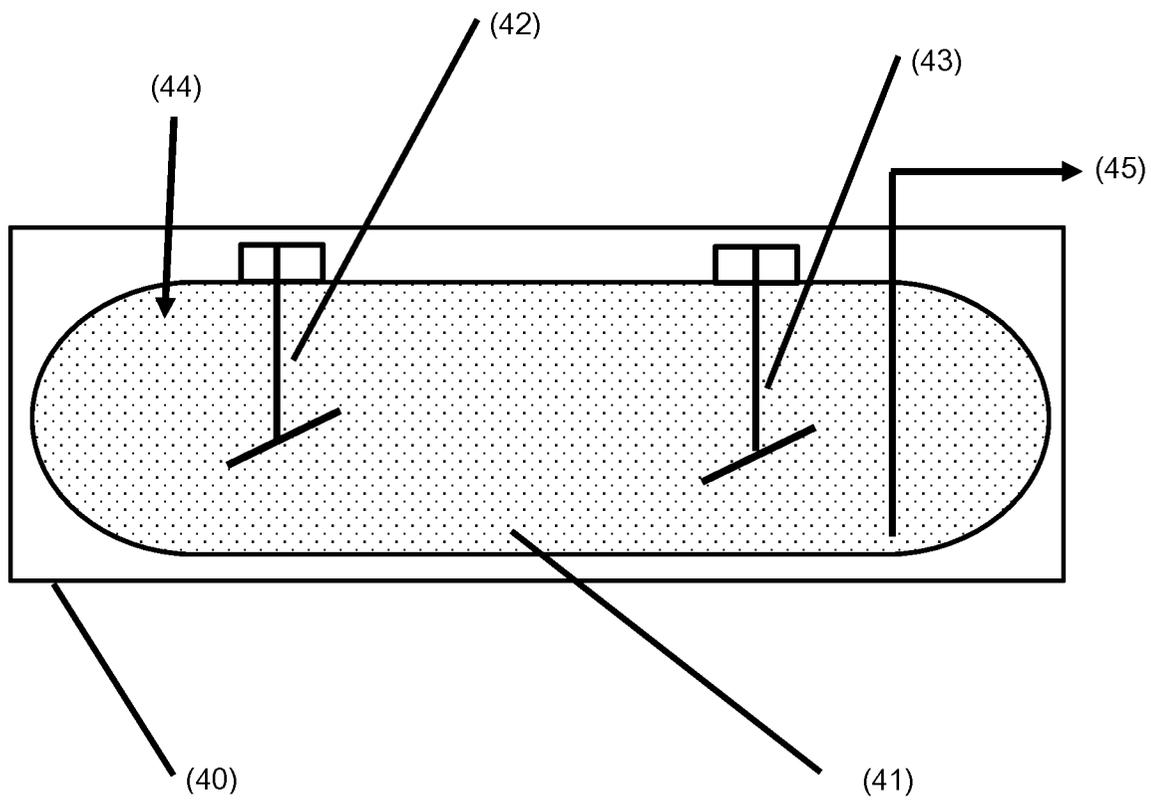
Фиг. 14



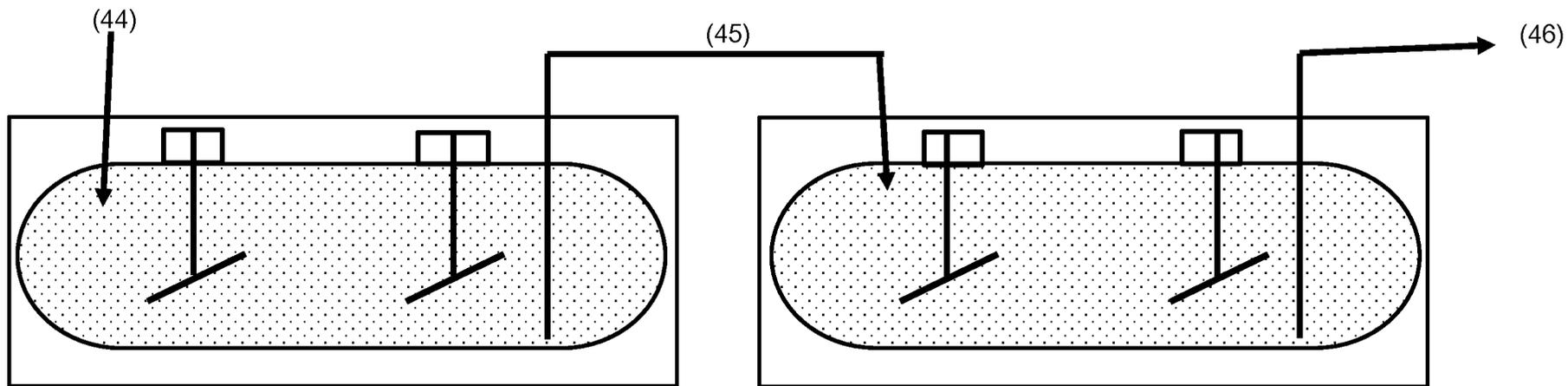
Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18