

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202292482** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2023.01.23

(22) Дата подачи заявки  
2021.03.18

(51) Int. Cl. *C08F 2/01* (2006.01)  
*C08F 20/56* (2006.01)  
*C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 220/56* (2006.01)  
*C09K 8/588* (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ**

---

(31) PCT/EP2020/058565  
(32) 2020.03.26  
(33) EP  
(86) PCT/EP2021/056925  
(87) WO 2021/191041 2021.09.30  
(71) Заявитель:  
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:  
Эль-Тоуфайли Файссаль-Али,  
Баррера-Медрано Даниэль, Лоэш  
Деннис, Шмидт Анна-Корина, Гилл  
Кристан Александр, Циммерманн  
Тобиас Ёахим (DE)

(74) Представитель:  
Беляева Е.Н. (BY)

---

(57) Способ и установка для приготовления полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соли, в присутствии инициаторов для радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем акриламиды и акриловую кислоту хранят по месту нахождения установки в виде разбавленных водных растворов в резервуарах, устойчивых к давлению, а также смесительный сосуд для мономеров и полимеризационный сосуд являются устойчивыми к давлению. Сочетание использования разбавленных растворов мономеров и резервуаров, устойчивых к давлению, гарантирует, что даже в случае непреднамеренной и неконтролируемой полимеризации указанные сосуды не лопнут и не произойдет утечка из установки в окружающую среду.

**202292482**  
**A1**

**202292482**  
**A1**

## **Способ и установка для производства водных полиакриламидных гелей**

Настоящее изобретение касается способа и установки для производства полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соли, в присутствии инициаторов для радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем акриламиды и акриловую кислоту хранят по месту нахождения установки в виде разбавленных водных растворов в резервуарах, устойчивых к давлению, а также смесительный сосуд для мономеров и полимеризационный сосуд являются устойчивыми к давлению. Сочетание использования разбавленных водных растворов мономеров и прочных герметичных емкостей гарантирует, что даже в случае непреднамеренной и неконтролируемой полимеризации указанные сосуды не лопнут, и не произойдет утечка из установки в окружающую среду.

Водорастворимые высокомолекулярные сополимеры акриламида, акриловой кислоты и, при необходимости, дополнительные сомомеры могут использоваться в различных областях применения, таких как горнодобывающая промышленность и нефтяные месторождения, очистка воды, очистка сточных вод, производство бумаги и сельское хозяйство.

Так называемая «адиабатическая гель-полимеризация» представляет собой общеизвестную технологию полимеризации для производства таких высокомолекулярных сополимеров полиакриламида. При адиабатической гель-полимеризации водный раствор мономера с относительно высокой концентрацией мономеров, например, с концентрацией 20 мас.% - 50 мас.% полимеризуют с помощью подходящих инициаторов полимеризации практически в адиабатических условиях в реакторе без перемешивания, в результате чего получают водный полимерный гель. Полученные водные полиакриламидные гели можно высушить с получением полиакриламидных порошков. Из-за значительного содержания воды для сушки таких водных полиакриламидных гелей требуется очень много энергии, при этом также высоки и капитальные затраты на сушилки и дополнительное оборудование для последующей обработки. Для использования их необходимо повторно растворить в водных растворителях, что является дополнительным технологическим этапом, требующим подходящего оборудования.

Специалистам в данной области также известно, что можно производить растворение полученных гелей непосредственно в воде и использовать полученные таким образом водные растворы, например, как раскрыто в US 4,605,689.

WO 2017/186697 A1, WO 2017/186698 A1 и WO 2017/186685 A1 раскрывают несколько способов получения водного раствора полиакриламидов на объекте посредством гидролиза акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, в результате чего получают раствор акриламида, прямую полимеризацию раствора акриламида, в результате чего получают полиакриламидный гель, и непосредственное растворение полиакриламидного геля путем добавления воды.

WO 2019/081318 A1, WO 2019/081319 A1, WO 2019/081320 A1, WO 2019/081321 A1, WO 2019/081323 A1, WO 2019/081327 A1 и WO 2019/081330 A1 раскрывают производство водных растворов полиакриламида на объекте в модульных передвижных установках путем адиабатической гель-полимеризации водных растворов мономеров и растворения полученных водных полиакриламидных гелей. Эти процессы могут включать этап транспортировки гелей из одного места в другое. Такие модульные передвижные установки могут возводиться, например, на нефтяном месторождении. Если в некоторых местах водные растворы полиакриламида больше не нужны, установку можно легко перевезти в другое место и там возобновить производство.

Наши более ранние патентные заявки WO 2020/079119 A1, WO 2020/079152 A1 и WO 2020/079124 A1 раскрывают другие способы производства водных растворов полиакриламида или его водных концентратов на модульных передвижных установках.

Хранение, транспортировка, полимеризация акриловой кислоты и акриламида, а также обращение с ними требуют принятия мер предосторожности с учетом угроз безопасности.

Акриловая кислота вызывает раздражение и коррозию. Как правило, она предоставляется и хранится в виде чистого соединения. Хотя при этом она обычно ингибируется такими ингибиторами, как параметоксифенол, одна из самых больших опасностей при работе с акриловой кислотой – это непреднамеренная полимеризация. Непреднамеренная полимеризация, если ее вовремя не остановить, может привести к очень значительному росту температуры и давления (до

нескольких сотен бар), в результате чего могут происходить разрывы трубопроводов, сосудов и других емкостей. Для предотвращения неконтролируемого разрыва резервуара для хранения верхнюю часть такого резервуара для хранения акриловой кислоты, как правило, выполняют более слабой, чем боковые стенки, благодаря чему в случае непреднамеренной полимеризации взрыв происходит только в верхней части. Непреднамеренную полимеризацию можно выявить за счет наблюдения за температурой акриловой кислоты в сосуде. Если она начинает расти, можно принять меры противодействия, такие как охлаждение сосуда или разбавление акриловой кислоты водой.

Акриламид токсичен. Тогда как чистый акриламид имеет твердую форму, обычно он предоставляется в виде водного раствора, содержащего около 50 мас.% акриламида. Раствор обычно также стабилизируют ингибитором, таким как параметоксифенол. Непреднамеренная полимеризация такого раствора, если ее вовремя не остановить, может привести к очень значительному росту температуры и давления (до 15 бар), в результате чего могут происходить разрывы трубопроводов, сосудов и других емкостей. В резервуарах для хранения водных растворов акриламида обычно имеются большие люки, которые при превышении определенного уровня давления открываются, тем самым сбрасывая его.

Предотвращение происшествий в результате непреднамеренной полимеризации, а также опасностей для окружающей среды, которые связаны с ними, уже сейчас рассматривается как серьезная проблема на крупных закрытых химических предприятиях, где имеется необходимая инфраструктура безопасности, например, заводская пожарная бригада. В случае с вышеуказанными модульными передвижными установками, которые сооружаются на нефтяных месторождениях или в горнодобывающих районах, т.е. в районах, где отсутствует обычная инфраструктура безопасности, доступная в крупных закрытых химических зонах, устранение угроз безопасности требует особого внимания.

В рамках известного уровня техники имеются предложения по вопросам хранения и транспортировки акриловой кислоты.

DE 199 23 389 A1 раскрывает способ хранения и/или транспортировки акриловой кислоты, который заключается в добавлении к акриловой кислоте не

менее 5 мас.% воды и ограничении температуры при хранении и/или транспортировке до  $\leq 15^{\circ}\text{C}$ .

WO 2008/116840 A1 раскрывает способ транспортировки акриловой кислоты с использованием транспортных средств или трубопроводов, в которых акриловая кислота хотя бы частично нейтрализована.

WO 2009/021921 A1 раскрывает способ получения водопоглощающих смол, отличающийся тем, что акриловую кислоту производят на объекте для ее производства, полученную акриловую кислоту растворяют в воде на этом объекте, водный раствор акриловой кислоты транспортируют по трубопроводу в место производства акриловой кислоты и подвергают радикальной полимеризации на этом производственном объекте. Раствор акриловой кислоты предпочтительно содержит 25 - 65 мас.% акриловой кислоты, более предпочтительно 35 мас.% - 55 мас.%.

WO 2019/119248 A1 раскрывает способ получения сополимеров акриламида и акриловой кислоты путем приготовления раствора акриловой кислоты в воде, отличающийся тем, что массовое соотношение акриловой кислоты к воде составляет от 95:5 до 70:30, приготовления раствора биоакриламида в воде, отличающийся тем, что массовое соотношение биоакриламида к воде составляет от 60:40 до 10:90, смешивания двух растворов с частичной или полной нейтрализацией функциональных групп акриловой кислоты и полимеризацией полученной смеси.

Целью настоящего изобретения была разработка способа и установки для производства водных полиакриламидных гелей, предпочтительно в виде модульных передвижных установок, обеспечивающих возможность контроля рисков непреднамеренной полимеризации акриловой кислоты и акриламида.

Соответственно, в первом варианте осуществления, настоящее изобретение касается способа производства полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соли, в присутствии инициаторов для радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

[1] Предоставление водного раствора акриловой кислоты или ее солей в, по меньшей мере, одном резервуаре (1) для хранения, устойчивом к давлению, с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup>, и содержащем теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора, причем концентрация акриловой кислоты или ее солей составляет 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора, и причем этап [1] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы:

[1.1] подачу в транспортный блок первого жидкого химического продукта, выбранного из

- чистой акриловой кислоты, или
- водного раствора акриловой кислоты или ее соли с концентрацией более 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора,

[1.2] выгрузку первого жидкого химического продукта из транспортного блока и разбавление его водой таким образом, что полученный водный раствор акриловой кислоты или ее соли имеет концентрацию 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты или ее солей, относительно общего объема водного раствора, и

[1.3] перемещение указанного водного раствора акриловой кислоты или ее солей с концентрацией 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты или ее солей, в, по меньшей мере, один резервуар (1) для хранения мономеров, устойчивый к давлению, и

[2] предоставление водного раствора акриламида в, по меньшей мере, одном резервуаре (2) для хранения, устойчивом к давлению, с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и содержащем теплоизоляционный слой, средство для регулирования температуры водного раствора, причем концентрация водного раствора составляет 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриламида относительно общего объема водного раствора, и причем этап [2] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы:

- [2.1] подачу в транспортный блок второго жидкого химического продукта, который представляет собой водный раствор акриламида с концентрацией более 5 мол./кг акриламида, относительно общего объема водного раствора, и
- [2.2] выгрузку второго жидкого химического продукта из транспортного блока и разбавление его водой таким образом, что полученный водный раствор акриламида имеет концентрацию 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриламида относительно общего объема водного раствора, и
- [2.3] перемещение указанного водного раствора акриламида в, по меньшей мере, один резервуар (2) для хранения мономеров, устойчивый к давлению,
- [3] приготовление водной смеси мономеров, содержащей, по меньшей мере, воду, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту, в устойчивом к давлению смесительном сосуде (3) с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>, и содержащем теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора мономеров, причем этап [3] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы:
- [3.1] перемещение водного раствора акриловой кислоты или ее солей из резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- [3.2] перемещение водного раствора акриламида из резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- [3.3] при необходимости, добавление водного основания с смесительный сосуд,
- при смешивании компонентов в устойчивом к давлению смесительном сосуде (3), и регулирование температуры смеси в сосуде (3) для поддержания температуры не более 40°C,

причем количество всех мономеров в водной мономерной смеси составляет, по меньшей мере, 2 мол./кг относительно общего количества всех компонентов водной мономерной смеси, и

- [4] перемещение водной смеси мономеров, приготовленной в ходе этапа [3], в полимеризационную установку (5), устойчивую к давлению, с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>, добавление инициаторов для радикальной полимеризации и ее полимеризацию в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидный гель.

Предпочтительно, в способе согласно первому варианту осуществления

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.,
- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет объем 10 - 50 м<sup>3</sup> и расчётное давление, по меньшей мере, 8 бар и д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.

Во втором варианте осуществления, настоящая заявка касается установки для осуществления вышеуказанного способа.

В отношении данного изобретения можно конкретно указать следующее:

Способ согласно настоящему изобретению для получения полиакриламидов, описанный в настоящем документе, может быть охарактеризован, как «изначально более безопасный способ», а, соответственно, установка, как «изначально более безопасная установка». То есть непреднамеренная полимеризация акриламида и/или акриловой кислоты все же может произойти в ходе выполнения способа согласно настоящему изобретению и при использовании установки по настоящему изобретению, однако ее последствия можно контролировать: давление и тепло, которые образуются при непреднамеренной полимеризации в резервуарах для хранения мономеров, блоках смешивания мономеров, блоках нейтрализации или блоках полимеризации, не приводят к разрыву резервуаров, а смесь остается в резервуарах, и не происходит

утечка из установки в окружающую среду. Поскольку в способе используют только разбавленные водные растворы акриловой кислоты, нет необходимости рассматривать вопрос о воспламеняемости чистой акриловой кислоты.

Это, в частности, важно для производства полиакриламидов на модульных передвижных установках, которые могут возводиться вблизи объекта, где происходит использование полиакриламидов, например, на нефтяном месторождении или в горнодобывающем районе, т.е. на территориях, где отсутствует типичная инфраструктура безопасности, доступная в больших закрытых химических зонах.

### Полиакриламиды

При использовании в настоящем документе термин «полиакриламиды» означает водорастворимые сополимеры, содержащие, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соли.

При необходимости, полиакриламиды могут содержать дополнительные моноэтилен-ненасыщенные водорастворимые мономеры. Термин «водорастворимые мономеры» в контексте настоящего изобретения означает, что мономеры должны быть растворимы в водном растворе мономеров, который используется 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 мономеров 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.

В основном отсутствуют какие-либо ограничения по видам и количеству водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных сомономеров, которые могут быть использованы помимо акриламида и акриловой кислоты. Они могут выбираться в зависимости от желательных свойств и желаемой области применения водных растворов полиакриламидов, которые будут производиться.

Примеры моноэтилен-ненасыщенных водорастворимых мономеров включают нейтральные сомомеры, такие как метакриламид, N-метил(мет)-акриламид, N,N'-диметил(мет)акриламид, N-метилол(мет)акриламид или N-винилпирролидон. Примеры анионных мономеров включают метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту или их соли, винилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (ATBS) или их соли. В качестве примеров катионных мономеров, в частности, можно привести аммониевые производные N-( $\omega$ -аминоалкил)-(мет)акриламидов или  $\omega$ -аминоалкил(мет)акрилатов, такие как хлорид 2-триметиламмониеэтилакрилата  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$  (DMA3Q). Также можно привести такие ассоциативные момеры, которые можно использовать в качестве сомомеров. Ассоциативные момеры придают полиакриламидам гидрофобноассоциированные свойства. Ассоциативные момеры, используемые в контексте настоящего изобретения, представляют собой водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные 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.

В одном варианте осуществления, полиакриламиды, которые должны быть произведены в соответствии с настоящим изобретением, содержат 20 - 90 % мол.% акриламида и 10 % - 80 мол.% акриловой кислоты и/или ее солей, причем количества мономеров относятся к общему количеству всех мономеров в полимере. В одном варианте осуществления, количество акриламида и акриловой кислоты и/или ее солей составляет, по меньшей мере, 50 мол.%, предпочтительно, по меньшей мере, 70 мол.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 80 мол.% и в одном варианте осуществления, никакие дополнительные момеры не присутствуют, помимо акриламида и акриловой кислоты и/или ее солей.

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

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

В одном варианте осуществления, полиакриламиды содержат 30 - 80 мол.% акриламида, 10 - 40 мол.% акриловой кислоты и/или ее солей, и 5 - 20 мол.% АТБС и/или ее солей.

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

Средневесовая молекулярная масса  $M_w$  производимых полиакриламидов может быть подобрана специалистом в соответствии с целевым назначением полиакриламидов. Во многих случаях для некоторых вариантов применения необходимы высокие молекулярные массы. Высокая молекулярная масса соответствует высокой характеристической вязкости (ХВ) полиакриламидов. В одном варианте осуществления изобретения характеристическая вязкость может составлять, по меньшей мере, 15 децилитров на грамм (дл/г). В одном варианте осуществления изобретения характеристическая вязкость составляет 30 - 45 дл/г.

Упомянутые цифры относятся к измерению с помощью автоматического прибора Lauda iVisc® LMV830, оснащенного капиллярной трубкой Уббелоде и автоинжектором. Для измерений готовили водный раствор анализируемых полимеров с концентрацией 250 ч./млн. Значение рН доводили до 7 с помощью буфера, и раствор дополнительно содержал 1 моль/л NaCl. Следующие четыре разведения были сделаны автоматически. Производили измерения вязкости при пяти различных концентрациях при 25 °С. ХВ [дл/г] определяли обычным способом путем экстраполяции вязкости на бесконечное разбавление. Диапазон погрешности составляет приблизительно +/- 2 дл/г.

#### Модульная установка

Установка для осуществления способа согласно настоящему изобретению может быть стационарной. Тем не менее, в одном варианте осуществления

изобретения, установка представляет собой модульную, перемещаемую установку, а способ согласно настоящему изобретению реализуется с помощью такой модульной, перемещаемой установки.

С помощью такой модульной конструкции из мобильных блоков обеспечивается то преимущество, что установки могут быть легко перемещены, если полиакриламиды больше не требуются в одном из мест, но при этом нужны в другом. Например, при повышении нефтеотдачи водные растворы полиакриламида закачивают в подземные нефтеносные пласты через одну или несколько нагнетательных скважин, заглубленных в пласт. Такое закачивание может продолжаться в течение нескольких месяцев или даже нескольких лет. Однако в какой-то момент дальнейшая добыча нефти становится невозможна. После этого модульную установку можно легко переместить в другое место, например, на другое нефтяное месторождение. Кроме того, мощность установки можно легко увеличить или уменьшить.

Примеры таких мобильных блоков включают блоки для хранения и, при необходимости, охлаждения мономеров и другого сырья, смешивания мономеров или полимеризации. Для осуществления способа согласно настоящему изобретению отдельные блоки соединяют друг с другом соответствующим образом, в результате чего образуется производственная линия.

Термин «мобильный блок» означает, что блок может транспортироваться практически без демонтажа, т.е. для транспортировки не нужно разбирать весь блок на отдельные компоненты. Транспортировка может осуществляться автомобильным, железнодорожным или морским транспортом.

В одном варианте осуществления такие модульные мобильные блоки представляют собой блоки контейнерного типа, которые могут транспортироваться таким же образом, что и закрытые контейнеры для смешанной перевозки, например, автомобильным, 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. Они 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. Конечно, существуют и другие стандарты, например, блоки, имеющие модульные размеры 12 футов (~ 3,66 м) x 12 футов (~ 3,66 м) x 12 футов (~ 3,66 м) или размеры кратные им, например, 12 футов (~ 3,66 м) x 12 футов (~ 3,66 м) x 48 футов (~ 14,63 м).

В другом варианте осуществления мобильные блоки могут закрепляться на тягачах или прицепах. Другими словами, в случае таких мобильных блоков размещается не контейнер или что-то подобное, а весь тягач или прицеп, включая сам блок, который находится на погрузочном пространстве тягача или прицепа. Тягачи или прицепы предпочтительно могут выступать в качестве платформы для размещения блоков. Таким образом, на тягаче или прицепе могут устанавливаться два разных устройства или более.

#### Подробное описание способа и установки

Способ производства полиакриламидов согласно настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, этапы [1] – [4].

Одной из основных особенностей настоящего изобретения является то, что акриловую кислоту и акриламид разбавляют водой после их подачи на установку, и что их хранят в виде водных растворов. Это выполняется в рамках этапов [1] и [2] способа. Этап [3] описывает смешивание раствора мономера для полимеризации, а этап [4] описывает полимеризацию путем адиабатической гелеполимеризации. При необходимости, способ может включать дополнительные этапы способа.

#### Этап [1] – Предоставление водного раствора акриловой кислоты

В ходе этапа [1] способа согласно настоящему изобретению, предоставляется водный раствор акриловой кислоты или ее солей в, по меньшей мере, одном резервуаре (1) для хранения, устойчивом к давлению, по месту нахождения установки. Для обеспечения бесперебойной работы установки целесообразно наличие определенной емкости для хранения мономеров, доступных по месту нахождения установки.

Устойчивый(е) к давлению резервуар(ы) (1) имеет(ют) объем  $10 \text{ м}^3 - 500 \text{ м}^3$ , в частности,  $10 - 200 \text{ м}^3$ , предпочтительно  $30 \text{ м}^3 - 180 \text{ м}^3$ , например,  $60 - 80 \text{ м}^3$  или  $120 - 180 \text{ м}^3$ , или  $120 - 160 \text{ м}^3$ . Их размер ограничен в связи с тем, что они должны быть устойчивы к давлению. Использование резервуаров более крупного размера представляется технически возможным. Однако по экономическим причинам их размер лучше ограничить. Если необходима более крупная емкость для хранения, можно использовать несколько резервуаров для хранения.

Что касается вышеупомянутых модульных мобильных установок, объем устойчивого(ых) к давлению резервуара(ов) (1) должен быть в диапазоне  $10 \text{ м}^3 - 200 \text{ м}^3$ , предпочтительно  $30 \text{ м}^3 - 180 \text{ м}^3$ , например,  $60 - 80 \text{ м}^3$  или  $120 - 180 \text{ м}^3$ , или  $120 - 160 \text{ м}^3$ . Устойчивые к давлению резервуары (1) для хранения, в целом, могут иметь любую форму и ориентацию. Предпочтительно они должны быть цилиндрической формы или, по меньшей мере, иметь цилиндрические секции, и при этом резервуары для хранения могут быть расположены горизонтально или вертикально. В одном варианте осуществления резервуары (1) для хранения на нижнем торце могут иметь коническую сужающуюся форму.

В одном варианте осуществления устойчивые к давлению резервуары (1) для хранения представляют собой горизонтальные цилиндры, содержащие соответствующее средство для их развертывания в горизонтальном положении, такое как, например, рама. Среди примеров таких блоков хранения ISO-цистерны, объемом, например, примерно  $75 \text{ м}^3$ .

Если существует необходимость в хранении больших объемов, можно использовать несколько устойчивых к давлению резервуаров. Преимущественно, резервуары для хранения могут быть соединены друг с другом, например, трубами, так что они могут заполняться и опорожняться вместе, и, кроме того, предпочтительно, для охлаждения одновременно всех резервуаров для хранения может использоваться только один охладительный блок. В одном варианте осуществления можно использовать батарею из 2-4 вышеупомянутых ISO-цистерн.

В другом варианте осуществления, резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, представляет собой вертикальный цилиндр, имеющий коническую секцию на нижнем торце и донный вентиль для удаления жидкости, а также ножки или иное средство для их вертикального развертывания. Преимуществом такой

конструкции является то, что на опорожнение может осуществляться просто за счет силы тяжести. Такие резервуары для хранения могут иметь объем, например, 130 - 160 м<sup>3</sup>. Если требуются большие объемы хранения, рядом могут быть размещены два таких резервуара или более. Как указывалось выше, резервуары для хранения преимущественно могут быть соединены друг с другом, и для всех резервуаров в рамках цикла охлаждения может использоваться только один охладительный блок.

Резервуары (1) для хранения устойчивы к давлению, что означает, что их расчетное давление будет выше 0 бар и.д. Единица «бар и.д.» известным образом характеризует давление по отношению к атмосферному давлению. Его можно перевести в абсолютное давление, добавив к нему атмосферное. Само по себе расчётное давление значительно ниже давления разрыва резервуара.

Расчётное давление резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, может составлять, по меньшей мере, 1 бар и.д., по меньшей мере, 2 бар и.д., по меньшей мере, 3 бар и.д., по меньшей мере, 4 бар и.д., по меньшей мере, 5 бар и.д., или, по меньшей мере, 6 бар и.д. Как правило, расчётное давление резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, не превышает 12 бар и.д., предпочтительно не более 8 бар и.д., хотя возможны исключения. Таким образом, расчётное давление может быть в диапазоне от более 0 бар и.д. до 12 бар и.д., от более 0 бар и.д. до 8 бар и.д., от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. или от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. Подробная информация о выборе расчетного давления будет предоставлена ниже.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения, расчётное давление резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, составляет, по меньшей мере, 4 бар и.д. В основном, расчётное давление может быть значительно выше 4 бар и.д. Однако по экономическим причинам расчётное давление не должно быть слишком высоким, в частности, если резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, представляет собой модульное, перемещаемое устройство. В одном варианте осуществления изобретения, расчётное давление резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, составляет 4 бар и.д. - 12 бар и.д., например, 4 бар и.д. - 10 бар и.д., или 4 бар и.д. - 8 бар и.д., или 4 бар и.д. - 6 бар и.д.

Как будет подробно описано ниже, тепло, выделяемое в ходе полимеризации акриловой кислоты в растворе акриловой кислоты и увеличение полученных температуры и давления могут быть рассчитаны с помощью информации из известных таблиц. Чем выше концентрация, тем выше полученные температура и давление. Таким образом, конкретное расчетное давление может выбираться в соответствии с выбранной концентрацией мономера. Чем ниже концентрация мономера, тем меньшее расчётное давление может быть выбрано.

Резервуар(ы) (1) для хранения мономеров также включает(ют) теплоизоляционный слой, который покрывает резервуар(ы) (1) снаружи. Предпочтительно, вся наружная поверхность (кроме входных и выходных отверстий) должна быть утеплена, но в контексте настоящего изобретения достаточно, чтобы теплоизоляцией было покрыто, по меньшей мере, 70%, предпочтительно, по меньшей мере, 80%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% наружной поверхности. Изоляционный слой может содержать любые изоляционные материалы. В одном варианте осуществления резервуары могут включать теплоизоляционный слой толщиной от 5 см до 15 см, например, около 10 см.

Устойчивые к давлению резервуары (1) для хранения дополнительно включают средство для регулирования температуры раствора акриловой кислоты или ее солей в резервуарах. Как правило, температура раствора акриловой кислоты или ее солей не должна превышать 25°C - 30°C. В одном варианте осуществления температуру регулируют на уровне  $\leq 30^\circ\text{C}$ , предпочтительно на уровне  $\leq 25^\circ\text{C}$  и более предпочтительно на уровне  $\leq 20^\circ\text{C}$ . Указанные температуры относятся к температуре, которая при нормальной работе должна регулироваться средством для регулирования температуры. Очевидно, что температуры могут стать выше в случае проблем в работе, таких как, например, неисправность средства для регулирования температуры.

В принципе, можно использовать любое средство для регулирования температуры. Средство для регулирования температуры включает средства внутреннего и внешнего охлаждения. Для каждого из устойчивых к давлению резервуаров (1) для хранения может быть предусмотрено отдельное средство охлаждения. В других вариантах осуществления несколько устойчивых к давлению резервуаров (1) для хранения могут использовать совместный цикл охлаждения для регулирования температуры.

Этап [1] включает, по меньшей мере, технологические подэтапы [1.1], [1.2] и [1.3].

#### Этап [1.1]

В ходе этапа [1.1] первый жидкий химический продукт подают в установку для осуществления способа согласно настоящему изобретению.

Первый жидкий химический продукт выбирают из

- чистой акриловой кислоты (также известной как “безводная акриловая кислота”), или
- водного раствора акриловой кислоты или ее соли с концентрацией более 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, первый жидкий химический продукт представляет собой чистую акриловую кислоту.

В других вариантах осуществления, первый жидкий химический продукт представляет собой водный раствор акриловой кислоты или ее соли с концентрацией более 5 мол./кг, предпочтительно более 10 мол./кг акриловой кислоты или ее солей относительно общего объема водного раствора. Соли акриловой кислоты включают соли щелочных металлов, в частности, соль натрия. Среди других примеров можно привести акрилат аммония.

Первые жидкие химические продукты, т.е. чистая акриловая кислота или ее водные растворы, или их соли, транспортируют к установке в транспортном блоке. Примеры подходящих транспортных блоков включают автоцистерны, железнодорожные вагоны или контейнеры-цистерны.

В одном варианте осуществления изобретения, водный раствор акрилата аммония используют для осуществления способа согласно настоящему изобретению. Водный раствор акрилата аммония может быть получен с помощью биотехнологического процесса, а именно путем ферментативного гидролиза акрилонитрила. В одном варианте осуществления настоящего изобретения, акрилат аммония для использования в способе согласно настоящему изобретению

производят в установке биоконверсии, расположенной по месту нахождения установки.

### Этап [1.2]

В ходе этапа [1.2] первый жидкий химический продукт удаляют из транспортного блока и разбавляют водой, в результате чего получают водный раствор акриловой кислоты или ее соли имеет концентрацию 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты или ее солей, относительно общего объема водного раствора. Если акрилат аммония производят на месте, как описано выше, акрилат аммония может быть непосредственно выгружаться из установки биоконверсии.

В качестве воды для разбавления может использоваться деминерализованная вода. В других вариантах осуществления может применяться вода с содержанием солей. Примеры включают слабосоленые воды, такие как водопроводная или колодезная, но также может использоваться вода с более высоким содержанием соли, например, морская. Конечно, также могут использоваться и смеси различных видов воды. В одном варианте осуществления изобретения для разбавления используют колодезную воду. Колодезная вода, например, может иметь общую соленость от 500 до 3000 ч./млн.

Разбавление осуществляют таким образом, что полученный раствор водной акриловой кислоты или ее солей имеет концентрацию 2,5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, например, 3 - 4,2 мол./кг.

Поддержание верхнего предела 5 моль/кг гарантирует, что в случае непреднамеренной полимеризации изменение температуры и давления будут такими, что содержимое останется внутри устойчивого к давлению резервуара и разрыв бака не произойдет. Таким образом, даже в случае непреднамеренной полимеризации содержимое устойчивого к давлению бака остается внутри и не выльется в окружающую среду. Сохранение нижнего предела на уровне 2,5 моль/кг является разумным по экономическим причинам, поскольку не требуется устанавливать резервуар слишком большой емкости. Кроме того, адиабатическая полимеризация уже полностью не работает, если концентрация мономера становится слишком низкой.

Смешивание акриловой кислоты и воды в целом может осуществляться с использованием любого смесительного оборудования. Возможно использование технологий непрерывного или прерывистого смешивания. При разбавлении акриловой кислоты водой теплотой, которая необходима для разбавления, можно пренебречь, и ее не следует учитывать. Используемое смесительное оборудование включает средство для контроля и регулирования концентрации мономера в желаемом диапазоне от 2,5 моль/кг до 5 моль/кг акриловой кислоты или ее солей. Например, для измерения потоков воды и акриловой кислоты или ее солей перед смешиванием могут использоваться расходомеры, а потоки могут регулироваться для соблюдения требований относительно концентрации. Смесительное оборудование также должно иметь устройство аварийного отключения при концентрации мономера более 5 мол./кг во избежание попадания в устойчивый(е) к давлению резервуар(ы) (1) хранения водного раствора акриловой кислоты с концентрацией более 5 мол./кг.

Преимущество мер по строгому обеспечению того, чтобы растворы акриловой кислоты с концентрацией более 5 мол./кг или, в худшем случае, чистая акриловая кислота не могли попасть в устойчивый к давлению резервуар(ы) (1) для хранения, заключается в том, что больше нет необходимости следить за раствором акриловой кислоты на более поздних этапах осуществления способа согласно настоящему изобретению и принимать меры против непреднамеренной полимеризации. Сочетание устойчивых к давлению резервуаров/емкостей с предельной концентрацией не более 5 мол./кг, предпочтительно не более 4,5 мол./кг, приводит к тому, что эти резервуары и емкости выдерживают давление и температуру, возникающие при непреднамеренной полимеризации, т.е. нет утечки из установки в окружающую среду.

В одном варианте осуществления изобретения, этап [1.2] осуществляют путем непрерывного перемешивания потока первого жидкого химического продукта с потоком воды, с получением водного раствора акриловой кислоты или ее солей с концентрацией 2,5 мол./кг - 5 мол./кг, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, например, 3 - 4,2 мол./кг. Полученный водный раствор акриловых кислот или их солей подают в резервуар(ы) (1) для хранения мономеров, устойчивые к давлению. Потоки могут включать расходомеры и средство для регулирования необходимой концентрации водного раствора акриловой кислоты или ее солей.

Более конкретно, этап [1.2] может быть осуществлен путем

- выгрузки первого жидкого химического продукта из транспортного блока посредством насоса и перекачки потока первого жидкого химического продукта через трубу в смесительный блок (4а), оснащена расходомером для регулирования потока и клапаном для регулирования потока,
- выгрузки воды из резервуара для хранения воды (6) посредством насоса и перекачки потока воды через трубу в смесительный блок (4а), причем труба оснащена расходомером для регулирования потока и клапаном для регулирования потока,
- смешивания потока воды с потоком первого жидкого химического продукта в смесительном блоке,
- регулирования потока воды и потока первого жидкого химического продукта посредством клапанов, в результате чего регулируют концентрацию соответствующего мономера до необходимого значения в диапазоне 2,5 мол./кг - 5 мол./кг, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, например, 3 - 4,2 мол./кг соответствующего мономера, и
- перемещение полученного потока водного раствора акриловой кислоты или ее соли в резервуар(ы) (1) для хранения мономеров, устойчивые к давлению.

В качестве смесительного блока (4а) может использоваться смесительное устройство любого вида. В одном варианте осуществления, он содержит, по меньшей мере, Т-образное соединение, соединяющее трубу для воды и трубу для мономеров, и дополнительную трубу, которая соединена с соответствующим резервуаром для хранения мономеров, устойчивым к давлению. В этом варианте осуществления изобретения смешивание просто происходит тогда, когда объединенные потоки воды и акриловой кислоты текут по трубе. В других вариантах осуществления смешивание может обеспечиваться дополнительными смесительными элементами. В одном варианте осуществления, смесительный блок дополнительно содержит статический смеситель.

Для настоящего изобретения важно правильно отрегулировать концентрацию мономера в желаемом диапазоне 2,5 мол./кг - 5 мол./кг, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, например, 3 - 4,2 мол./кг с использованием подходящих средств измерения и контроля. Если это было выполнено, то любая нежелательная полимеризация мономеров больше не причинит ущерба, поскольку устойчивые к давлению резервуары и емкости, используемые в настоящем изобретении, выдерживают такую нежелательную полимеризацию не допуская разрушения. Таким образом, на более поздних этапах нет необходимости контролировать концентрацию или условия полимеризации.

### Этап [1.3]

В ходе этапа [1.3], водный раствор акриловой кислоты или ее солей с концентрацией 2,5 мол./кг - 5 мол./кг, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, например, 3 - 4,2 мол./кг полученный в ходе этапа [1.2], перемещают в, по меньшей мере, один резервуар (1) для хранения мономеров, устойчивый к давлению. Этап [1.3] осуществляют после этапа [1.2], т.е. только легко смешиваемые водные растворы акриловой кислоты или ее солей с концентрацией 2,5 мол./кг - 5 мол./кг поступают в резервуар (1) для хранения мономеров.

### Этап [2] – Предоставление акриламида

В ходе этапа [2] способа согласно настоящему изобретению, водный раствор акриламида предоставляют в, по меньшей мере, одном резервуаре (2) для хранения, устойчивом к давлению, по месту нахождения установки, причем резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет объем 10 - 500 м<sup>3</sup> и содержит теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора. Устойчивый(е) к давлению резервуар(ы) (2) для хранения имеют ту же конструкцию, что и устойчивый(е) к давлению резервуар(ы) (1) для хранения, и мы ссылаемся на их технические характеристики выше, включая предпочтительные варианты осуществления изобретения, как описано выше.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения, расчётное давление резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, составляет, по меньшей мере, 4 бар и.д.

На установку подают второй жидкий химический продукт, отличающийся тем, что этот второй жидкий химический продукт представляет собой водный

раствор акриламида с концентрацией более 5 мол./кг акриламида относительно общего объема водного раствора, предпочтительно 5,5 мол./кг - 7,5 мол./кг, например, около 7 мол./кг. Невозможно использовать чистый акриламид, поскольку он представляет собой твердое вещество.

Этап [2] содержит, по меньшей мере, под-этапы способа [2.1], [2.2], и [2.3], которые соответствуют соответствующим этапам [1.1], [1.2], и [1.3], за исключением того, что второй жидкий химический продукт, т.е. водный раствор акриламида, используется вместо первого жидкого химического продукта, т.е. акриловой кислоты или ее водного раствора, или соответствующих солей, как указано выше, включая предпочтительные варианты осуществления.

Для смешивания используют второй смесительный блок (4b), который технически соответствует смесительному блоку (4a), как описано выше для первого жидкого химического продукта.

В одном варианте осуществления изобретения второй жидкий химический продукт, т.е. водные растворы акриламида, может транспортироваться (по аналогии с акриловой кислотой или водными растворами акриловой кислоты или ее солей) к установке с использованием блока транспортировки. Примеры подходящих блоков транспортировки уже приводились выше.

Специалистам в данной области известен синтез акриламида путем частичного гидролиза акрилонитрила с использованием биокатализаторов, способных превращать акрилонитрил в акриламид (последний также известен как «биоакриламид»), и уже предлагалось производить биоакриламид непосредственно на объекте, например, в заявках WO 2017/186697 A1, WO 2017/186698 A1 и WO 2017/186685 A1, упомянутых выше. Таким образом, в другом варианте осуществления, акриламид для использования в способе согласно настоящему изобретению предоставляется в блоке биоконверсии, расположенном по месту нахождения установки и извлекается из блока биоконверсии для использования в рассматриваемом способе.

#### Другие мономеры

Обращение с другими водорастворимыми моноэтилен-ненасыщенными мономерами, которые можно использовать в способе согласно настоящему изобретению, зависит от потенциальной опасности соответствующих мономеров.

Следует отметить, что акриламид (71,07 г/мол.) и акриловая кислота (72,06 г/мол.) имеют низкую молекулярную массу. Чем больше молекулярная масса, тем меньше соответствующая молярная концентрация и, следовательно, тем меньше потенциальная опасность, вызванная нежелательной полимеризацией. Квалифицированный специалист может легко рассчитать повышение температуры и давления в результате полимеризации.

Если существует потенциальная опасность нежелательной полимеризации, дополнительное количество водорастворимых моноэтиленов может храниться таким же образом, как описано выше, т.е. в виде водных растворов в устойчивых к давлению резервуарах для мономеров, причем концентрация мономеров в этом случае не превышает 5 мол./кг. Разведение, выполняемое как описано выше, необходимо только в том случае, если поступающий в установку мономер или водный раствор мономера имеет концентрацию более 5 мол./кг.

2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АТБС) обычно предоставляется в виде 50 мас.% водного раствора соответствующей натриевой соли (229,2 г/мол.). Такой водный раствор имеет молярную концентрацию всего 2,2 мол./кг. Он может непосредственно заливаться в устойчивые к давлению резервуары для хранения, как описано выше, и его дальнейшее разбавление не требуется.

2-триметиламмониетилакрилатхлорид  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$  (DMA3Q, 193,7 г/мол.) обычно поставляется в виде 80 мас.% водного раствора. Такой водный раствор имеет молярную концентрацию 4,1 мол./кг. Он может непосредственно заливаться в устойчивые к давлению резервуары для хранения, как описано выше, и его дальнейшее разбавление не требуется.

Растворы мономеров с большой молекулярной массой, таких как вышеупомянутые ассоциативные мономеры, которые обычно имеют  $M_n > 1000$  г/мол., вообще не нуждаются в хранении в устойчивых к давлению резервуарах.

### Этап [3] – Приготовление водного раствора мономера для полимеризации

В ходе этапа [3] в смесительном сосуде (3) готовят водную смесь мономеров для полимеризации, отличающуюся тем, что смесь мономеров содержит, по меньшей мере, воду, акриламид и, частично или полностью, нейтрализованную акриловую кислоту. При необходимости, она может содержать дополнительные

водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры. Водная смесь мономеров представляет собой раствор мономеров в соответствии с описанием.

Смесительный сосуд (3) для мономеров имеет объем 10 - 150 м<sup>2</sup>, в частности, 10 - 50 м<sup>3</sup>, например, 10 - 40 м<sup>3</sup> или 20 - 30 м<sup>3</sup>. Он может иметь одинарные или двойные стенки и быть расположен горизонтально или вертикально.

Смесительный сосуд (3) для мономеров также может иметь теплоизоляционный слой, закрывающий наружную часть смесительного сосуда для мономеров. Предпочтительно, вся наружная поверхность (кроме входных и выходных отверстий) должна быть утеплена, но в контексте настоящего изобретения достаточно, чтобы теплоизоляцией было покрыто, по меньшей мере, 70%, предпочтительно, по меньшей мере, 80%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90% наружной поверхности. Изоляционный слой может содержать любые изоляционные материалы. В одном варианте осуществления резервуары могут включать теплоизоляционный слой толщиной от 5 см до 15 см, например, около 10 см.

Смесительный сосуд (3) для мономеров устойчив к давлению, т.е. имеет расчётное давление более 0 бар и.д. Расчётное давление смесительного сосуда для мономеров может быть выше, чем у резервуаров для хранения мономеров, поскольку смесительный сосуд для мономеров также может использоваться для нейтрализации акриловой кислоты основаниями, а в худшем случае тепло, выделяющееся при нейтрализации, а также тепло, при непреднамеренной полимеризации, может выделяться одновременно.

Расчётное давление смесительного сосуда для мономеров может составлять, по меньшей мере, 1 бар и.д., по меньшей мере, 2 бар и.д., по меньшей мере, 3 бар и.д., по меньшей мере, 4 бар и.д., по меньшей мере, 5 бар и.д., по меньшей мере, 6 бар и.д., по меньшей мере, 7 бар и.д., или, по меньшей мере, 8 бар и.д. Как правило, расчётное давление смесительного сосуда для мономеров не должно превышать 20 бар и.д., предпочтительно не более 12 бар и.д., хотя возможны исключения. Таким образом, расчётное давление может быть в диапазоне от более 0 бар и.д. до 20 бар и.д., от более 0 бар и.д. до 12 бар и.д., от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 20 бар и.д. или от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. Подробная информация о выборе расчетного давления будет предоставлена ниже.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения, смесительный сосуд для мономеров имеет расчётное давление, по меньшей мере, 8 бар и.д. В одном варианте осуществления изобретения, расчётное давление смесительного сосуда для мономеров составляет 8 бар и.д. - 20 бар и.д., например, 8 бар и.д. - 12 бар и.д.

Смесительный сосуд (3) для мономеров дополнительно содержит средство для регулирования температуры водного раствора мономеров. Как правило, температура водного раствора мономеров не должна быть более 30°C, предпочтительно не более 20°C, и, в частности, температура составляет  $\leq 5^\circ\text{C}$ , например,  $-5^\circ\text{C}$  -  $+5^\circ\text{C}$ .

Для охлаждения, смесительный сосуд (3) для мономеров может содержать контур внешнего регулирования температуры, включающий насос, который перекачивает водное содержимое реактора из смесительного сосуда для мономеров через теплообменник и обратно в смесительный сосуд для мономеров, предпочтительно через инжекционную форсунку.

Смесительный сосуд (3) для мономеров может быть оснащен мешалкой для смешивания компонентов водного раствора мономеров друг с другом. При этом в качестве средства для смешивания можно использовать контур внешнего контроля температуры. Поток водной смеси мономеров, который проходит через цикл контроля температуры и впрыскивается обратно в емкость для разбавления мономера, вызывает циркуляцию водной реакционной смеси внутри реакционного сосуда, что во многих случаях достаточно для смешивания водной реакционной смеси.

Этап [3] включает подэтапы [3.1], [3.2], и, при необходимости, [3.3].

В ходе этапа [3.1], водный раствор акриловой кислоты или ее солей из резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3).

В ходе этапа [3.2] водный раствор акриламида из резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3).

Этап [3.3] является необязательным этапом. Он включает добавление водного основания в смесительный сосуд. Водное основание предпочтительно представляет собой водный раствор гидроксида щелочного металла, в частности, водный раствор NaOH, например, водный раствор, содержащий 50 мас.% NaOH. Водная основа может добавляться с целью нейтрализации акриловой кислоты для полимеризации, по крайней мере, частичной. При нейтрализации акриловой кислоты выделяется значительное количество тепла. Если акриловая кислота уже подана на установку в виде соли, например, в виде акрилата натрия или акрилата аммония, добавление водной основы в смесительный сосуд обычно не требуется, хотя это по-прежнему возможно.

При необходимости, вода может добавляться для регулирования желаемой концентрации мономера.

В одном варианте осуществления изобретения, первый жидкий химический продукт представляет собой чистую акриловую кислоту или водный раствор акриловой кислоты, и в ходе этапа [3.3] водное основание добавляют в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3). Водное основание предпочтительно представляет собой водный раствор гидроксида щелочного металла, в частности, водный раствор NaOH, например, водный раствор, содержащий 50 мас.% NaOH, дополнительно добавляется в устойчивый к давлению смесительный сосуд.

Количество используемой водной основы, если таковую используют, зависит от желаемых свойств полиакриламидов, которые будут производиться. Акриловая кислота может быть полностью нейтрализована или же может быть нейтрализована только частично. В частности, значение pH водного раствора смеси мономеров может быть скорректировано до pH от 4 до 8, в частности, от 4,5 до 7,5, например, от 5 до 7,5 или от 5,5 до 7.

При выполнении этапов [3.1], [3.2], и [3.3] содержимое устойчивого к давлению смесительного сосуда перемешивают и температуру контролируют для ее поддержания на уровне не более 40°C, предпочтительно не более 30°C.

Порядок выполнения этапов [3.1], [3.2], и [3.3] может быть выбран квалифицированным специалистом в данной области. В одном варианте осуществления изобретения водное основание, например, водный раствор NaOH, добавляют в смесительный сосуд с последующим добавлением водного раствора

акриловой кислоты и, наконец, с добавлением раствора акриламида при перемешивании компонентов и охлаждении. Конечно, может быть выбран и другой порядок добавления компонентов.

В контексте настоящего изобретения количество всех мономеров составляет, по меньшей мере, 2 мол./кг относительно общего количества всех компонентов водной мономерной смеси, предпочтительно, по меньшей мере, 2,5 мол./кг. В частности, концентрация составляет 2,5 - 5 мол./кг, предпочтительно 2,75 - 4,5 мол./кг, например, 2,75 - 4 мол./кг или 3 - 3,5 мол./кг.

Дополнительные добавки, которые могут присутствовать, при необходимости, такие как комплексообразователи, пеногасители, ПАВ, агенты переноса заряда или стабилизаторы, также могут добавляться в смесительный сосуд для мономеров в виде водных растворов.

#### Этап [4] – Полимеризация водной смеси мономеров

В ходе этапа [4] водную смесь мономеров, приготовленную в ходе этапа [3], полимеризуют в присутствии подходящих инициаторов для радикальной полимеризации в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидный гель.

Такой метод полимеризации также кратко именуется специалистами «адиабатическая гель-полимеризация».

Перемешивание в реакторах для адиабатической гель-полимеризации не осуществляют. Из-за относительно высокой концентрации мономера используемый водный раствор мономера затвердевает в процессе полимеризации, в результате чего образуется водный полимерный гель. Определение термина «полимерный гель» приведено, например, в 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. реактор в ходе полимеризации не получает какого-либо тепла извне в ходе полимеризации, и

соответственно не нагревается, а охлаждается. Тем не менее, специалисту в данной области понятно, что через стенку реактора определенные количества тепла могут выделяться или поглощаться из-за перепадов температуры между внутренней средой реактора и внешней окружающей средой, однако этот эффект естественно играет все меньшую роль с увеличением размеров реактора.

При полимеризации водного раствора мономеров выделяется теплота полимеризации. Из-за адиабатических условий реакции температура полимеризационной смеси в ходе полимеризации увеличивается.

Отдельные ограничения относительно типа полимеризационной установки для осуществления настоящего изобретения не предусмотрены. Предпочтительно, полимеризационная установка по своему типу является мобильной. Ее транспортировка может осуществляться с использованием грузовых автомобилей или железнодорожных вагонов.

Полимеризационная установка может иметь цилиндрическую или коническую форму. Предпочтительно, полимеризационная установка имеет цилиндрическую форму с коническим сужением у дна и нижним отверстием для удаления водного полиакриламидного геля. В одном варианте осуществления между нижней частью конического сужения и отверстием в донной части может быть предусмотрена дополнительная цилиндрическая секция. Внутренняя стенка полимеризационной установки предпочтительно может иметь антиадгезионное покрытие. В целом, антиадгезионные покрытия известны специалистам в данной области. Примеры включают полипропилен, полиэтилен, эпоксидные смолы и фторсодержащие полимеры, такие как политетрафторэтилен или перфторалкокси полимеры.

Полимеризационная установка имеет объем 10 - 150 м<sup>3</sup>, предпочтительно 10 - 100 м<sup>2</sup>, более предпочтительно 10 - 40 м<sup>3</sup>, например, 20 м<sup>3</sup> - 30 м<sup>3</sup>.

Полимеризационная установка устойчива к давлению, т.е. имеет расчётное давление более 0 бар и.д. Следует отметить, что температура содержимого реактора полимеризации при обычных условиях реакции для адиабатической полимеризации не должна превышать 100°C и, следовательно, не должно создаваться избыточное давление. Максимальную температуру можно регулировать обычным способом, посредством регулирования концентрации

мономера и изменения начальной температуры реакции полимеризации. Начальная температура обычно составляет менее 25°C, предпочтительно менее 20°C, например, от -5°C до +5°C.

Использование устойчивой к давлению полимеризационной установки решает проблему непреднамеренной полимеризации после неисправности, например, начала полимеризации смеси мономеров при слишком высокой температуре.

Расчётное давление полимеризационной установки, устойчивой к давлению, может составлять, по меньшей мере, 1 бар и.д., по меньшей мере, 2 бар и.д., по меньшей мере, 3 бар и.д., по меньшей мере, 4 бар и.д., по меньшей мере, 5 бар и.д., или, по меньшей мере, 6 бар и.д. Как правило, расчётное давление полимеризационной установки не должно превышать 12 бар и.д., предпочтительно 8 бар и.д., хотя возможны исключения. Таким образом, расчётное давление может быть в диапазоне от более 0 бар и.д. до 12 бар и.д., от более 0 бар и.д. до 8 бар и.д., от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. или от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. Подробная информация о выборе расчётного давления будет предоставлена ниже.

В предпочтительном варианте осуществления, полимеризационная установка имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и.д. В одном варианте осуществления изобретения, расчётное давление полимеризационной установки составляет 4 бар и.д. - 12 бар и.д., например, 4 бар и.д. - 10 бар и.д., или 4 бар и.д. - 6 бар и.д.

В другом варианте осуществления изобретения нейтрализация акриловой кислоты может выполняться (частично или полностью) в полимеризационной установке, благодаря чему тепло непреднамеренной полимеризации и нейтрализации выделяется одновременно. Кроме того, можно рассмотреть наихудший сценарий, при котором содержимое смесительного сосуда для мономера (3) из-за неисправности установки непреднамеренно перекачивается в установку полимеризации слишком рано, т.е. до того, как она будет охлаждена для удаления теплота нейтрализации.

В таком случае, расчётное давление полимеризационной установки необходимо выбирать таким образом, чтобы выдерживать давление, возникающее

не только в результате высокой температуры полимеризации, но также и в результате нейтрализации. В частности, расчётное давление может составлять, по меньшей мере, 1 бар и.д., по меньшей мере, 2 бар и.д., по меньшей мере, 3 бар и.д., по меньшей мере, 4 бар и.д., по меньшей мере, 5 бар и.д., по меньшей мере, 6 бар и.д., по меньшей мере, 7 бар и.д., или, по меньшей мере, 8 бар и.д. Как правило, расчётное давление смесительного сосуда для мономеров не должно превышать 20 бар и.д., предпочтительно 12 бар и.д., хотя возможны исключения. Таким образом, расчётное давление может быть в диапазоне от более 0 бар и.д. до 20 бар и.д., от более 0 бар и.д. до 12 бар и.д., от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 20 бар и.д. или от, по меньшей мере, 1 бар и.д. до 12 бар и.д. Подробная информация о выборе расчетного давления будет предоставлена ниже.

Адиабатическая полимеризация инициируется обычным способом посредством добавления инициаторов для радикальной полимеризации. Подходящие инициаторы для радикальной полимеризации, в частности, для адиабатической гель-полимеризации, известны квалифицированным специалистам в данной области.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения для инициации полимеризации используются окислительно-восстановительные инициаторы. Окислительно-восстановительные инициаторы могут инициировать свободнорадикальную полимеризацию даже при температурах менее +5 °С. Примеры окислительно-восстановительных инициаторов известны специалистам и включают системы на основе  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -алкилгидропероксидов, системы на основе алкилгидропероксидов - сульфита, например, трет-бутилгидропероксид - сульфит натрия, пероксидов - тиосульфата или алкилгидропероксидов - сульфинатов, например, алкилгидропероксиды/гидроксиметан-сульфинаты, например, трет-бутилгидропероксид – гидроксиметан-сульфинат натрия.

Кроме того, могут использоваться азоинициаторы. Азоинициаторы предпочтительно являются полностью растворимыми в воде, но достаточно, чтобы они растворялись в растворе мономеров в необходимом количестве. Предпочтительно, могут использоваться азоинициаторы с температурой, при которой период полураспада инициатора  $t_{1/2}$  составляет 10 часов в воде, температура которой находится на уровне 40°C - 70°C. Температура, при которой

период полураспада азоинициаторов составляет 10 ч., – это известный специалистам параметр. 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 используется сочетание, 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.

#### Выбор расчетного давления

Как уже указывалось выше, способ согласно настоящему изобретению для получения полиакриламидов, как описано в настоящем документе, может быть охарактеризован как «изначально более безопасный процесс». Это означает, что непреднамеренная полимеризация акриламида и/или акриловой кислоты все же может произойти, но при этом давление и тепло, образующиеся при непреднамеренной полимеризации в резервуарах для хранения мономеров, в резервуаре для смешения мономера или блоке полимеризации, не приводят к разрыву резервуаров, а смесь остается в цистернах, и утечка из установки в окружающую среду не происходит.

Указанный результат достигается за счет применения сочетания двух мер: Использование устойчивых к давлению резервуаров и ограничение концентрации акриловой кислоты или ее солей и акриламида, т.е. использование водных растворов с концентрацией 2,5 мол./кг - 5 мол./кг, предпочтительно 2,5 мол./кг - 4,5 мол./кг, и например, 3 - 4,2 мол./кг.

Давление, возникающее в резервуаре для хранения при непреднамеренной полимеризации его содержимого, в дальнейшем именуется как «вторичное давление». Само собой разумеется, что расчетное давление в резервуарах, которые будут использоваться для способа, должно быть выше, чем вторичное давление, что позволит достичь цели изначально более безопасного способа.

Вторичное давление можно рассчитать на основании табличных термодинамических данных и формул, предполагающих 100% адиабатическую полимеризацию в качестве наихудшего сценария. Чем выше концентрация акриловой кислоты или акриламида, тем больше выделяется теплоты полимеризации и тем выше вторичное давление в виде давления пара. Вторичное давление также зависит от температуры раствора мономера в момент, когда начинается непреднамеренная полимеризация. Чем выше температура в начале полимеризации, тем выше вторичное давление. В резервуарах для смешивания мономеров и, при необходимости, также в полимеризационной установке акриловая кислота хотя бы частично нейтрализуется основаниями и в результате этого выделяется теплота нейтрализации. Таким образом, при расчете вторичного давления для данного случая также необходимо учитывать теплоту нейтрализации. Наихудшим сценарием является эквимольная реакция кислоты и основания. Формулы для проведения таких расчетов приведены в экспериментальной части.

При нормальной работе температура акриловой кислоты или акриламида в резервуарах для хранения мономеров поддерживается на уровне  $\leq 30^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно на уровне  $\leq 25^{\circ}\text{C}$ , например,  $\leq 20^{\circ}\text{C}$ . Однако для того, чтобы достичь цели создания изначально более безопасной установки, необходимо учитывать не температуру нормальной эксплуатации, а максимальную температуру принятого наихудшего сценария.

В одном варианте осуществления изобретения подразумевается наихудший сценарий, при котором система охлаждения резервуаров неисправна на протяжении более длительного времени, и резервуары также более длительное время находятся под воздействием интенсивного солнечного света, в результате чего температура всего содержимого резервуара для хранения может увеличиться (несмотря на то, что он имеет изоляцию) до  $50^{\circ}\text{C}$ . Само собой разумеется, что указанный наихудший сценарий может произойти только в таких регионах земли, где имеет место жаркий климат и интенсивный солнечный свет.

Если установка расположена в регионах земли с более прохладным климатом и менее интенсивным солнечным светом (например, в регионах с умеренным климатом или в арктических регионах), разумно исходить из того, что температура не так сильно повысится даже в случае неисправности системы охлаждения на протяжении длительного периода времени. Таким образом, в других вариантах осуществления изобретения по наихудшему сценарию предусмотрена температура до 40°C или до 25°C.

В качестве примера в следующей Таблице 1 перечислены некоторые варианты осуществления настоящего изобретения для трех различных наихудших сценариев. На основании информации в настоящей спецификации специалист в данной области сможет получить более подходящие параметры.

Расчетное давление резервуара для мономера (1) [бар и.д.]	Концентрация акриловой кислоты или ее солей [мол./кг]	Расчетное давление резервуара для мономера (2) [бар и.д.]	Концентрация акриламида [мол./кг]	Расчетное давление смесительного сосуда для мономера (3) [бар и.д.]	Расчетное давление полимеризационной установки (5) [бар и.д.]	Температура по худшему сценарию, для которой указанные значения являются подходящими
$\geq 6$ , предпочтительно 6 - 8	2,5 - 5, предпочтительно 4,5 - 5	$\geq 6$ , предпочтительно 6 - 8	2,5 - 5, предпочтительно 4,5 - 5	$\geq 15$ , предпочтительно 15 - 20	$\geq 15$ , предпочтительно 15 - 20	50°C
$\geq 4$ , предпочтительно 4 - 6	2,5 - 4,5, предпочтительно 4 - 4,5	$\geq 4$ , предпочтительно 4 - 6	2,5 - 4,5, предпочтительно 4 - 4,5	$\geq 11$ , предпочтительно 11 - 15	$\geq 11$ , предпочтительно 11 - 15	50°C
$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 4	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 4	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 11$ , предпочтительно 11 - 15	$\geq 11$ , предпочтительно 11 - 15	50°C
$\geq 1,5$ , предпочтительно 1,5 - 2	2,5 - 3,5, предпочтительно 3,0 - 3,5	$\geq 1,5$ , предпочтительно 1,5 - 2	2,5 - 3,5, предпочтительно 3,0 - 3,5	$\geq 5$ , предпочтительно 5 - 8	$\geq 5$ , предпочтительно 5 - 8	50°C
$\geq 4,5$ ,	2,5 - 5,	$\geq 4$ ,	2,5 - 5,	$\geq 11$ ,	$\geq 11$ ,	40°C

предпочтительно 4,5 - 6	предпочтительно 4,5 - 5	предпочтительно 4 - 6	предпочтительно 4,5 - 5	предпочтительно 11 - 15	предпочтительно 11 - 15	
$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 4	2,5 - 4,5, предпочтительно 4,0 - 4,5	$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 4	2,5 - 4,5, предпочтительно 4,0 - 4,5	$\geq 8,5$ , предпочтительно 8,5 - 12	$\geq 8,5$ , предпочтительно 8,5 - 12	40°C
$\geq 2$ , предпочтительно 2 - 3	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 2$ , предпочтительно 2 - 3	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 7$ , предпочтительно 7 - 10	$\geq 7$ , предпочтительно 7 - 10	40°C
$\geq 1$ предпочтительно 1 - 2	2,5 - 3,5, предпочтительно 3,0 - 3,5	$\geq 1$ , предпочтительно 1 - 2	2,5 - 3,5, предпочтительно 3,0 - 3,5	$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 6	$\geq 3$ , предпочтительно 3 - 6	40°C
$\geq 2,5$ предпочтительно 2,5 - 4	2,5 - 5, предпочтительно 4,5 - 5	$\geq 2,5$ предпочтительно 2,5 - 4	2,5 - 5, предпочтительно 4,5 - 5	$\geq 9$ предпочтительно 9 - 12	$\geq 9$ предпочтительно 9 - 12	25°C
$\geq 1,5$ предпочтительно 1,5 - 2	2,5 - 4,5, предпочтительно 4,0 - 4,5	$\geq 1,5$ предпочтительно 1,5 - 2	2,5 - 4,5, предпочтительно 4,0 - 4,5	$\geq 5,5$ предпочтительно 5,5 - 8	$\geq 5,5$ предпочтительно 5,5 - 8	25°C
$\geq 1$ предпочтительно 1 - 2	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 1$ предпочтительно 1 - 2	2,5 - 4,2, предпочтительно 3,5 - 4,2	$\geq 5$ предпочтительно 5 - 7	$\geq 5$ предпочтительно 5 - 7	25°C

Таблица 1: Варианты осуществления настоящего изобретения

### Дальнейшие этапы способа

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает получение водного полиакриламидного геля, в котором полиакриламид содержит, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соль. Он может дополнительно пройти обработку с применением различных способов. В одном варианте осуществления изобретения водный полиакриламидный гель извлекают из реактора полимеризации и сушат, получая в результате этого сухой порошкообразный полиакриламид.

Предпочтительно, водный полиакриламидный гель не сушат, а используют в имеющемся виде. Водный полиакриламидный гель можно растворять в воде и использовать его водный раствор. Как уже указывалось выше, установка согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой модульную, перемещаемую установку, которая может быть расположена на объекте, то есть на самом объекте или, по меньшей мере, рядом с объектом, где используются полиакриламиды, таком как, например, нефтяное месторождение или в горнодобывающем районе.

В одном варианте осуществления, способ согласно настоящему изобретению дополнительно содержит, по меньшей мере, следующие технологические этапы:

- [5] удаление водного полиакриламидного геля из полимеризационной установки, и
- [6] измельчение водного полиакриламидного геля и смешивание его с водным раствором, в результате чего получают водную полиакриламидную композицию с концентрацией 0,01 - 14,9 мас.% полиакриламидов, относительно общего количества всех компонентов водной полиакриламидной композиции.

По сути, этап [5] можно выполнять с использованием любой технологии. Выбор технологии зависит от конкретной конструкции полимеризационной установки и технологического оборудования, которое подключено далее по ходу процесса. Предпочтительно водный полиакриламидный гель может удаляться под давлением путем выдавливания его через отверстие в полимеризационной установке. Например, давление может создаваться с использованием механических

средств, таких как поршень, с использованием газов, например, сжатого воздуха, азота, аргона, или с использованием водных жидкостей, в частности, воды. Такая технология, в частности, выгодна тем, что предпочтительная полимеризационная установка имеет цилиндрическую форму и коническое сужение на дне, а также донное отверстие для удаления водного полиакриламидного геля.

Измельчение и смешивание водного полиакриламидного геля с водной жидкостью в ходе этапа [6] могут выполняться одновременно, или же они могут осуществляться на отдельных этапах последовательно или вместе, т.е. некоторое количество водной жидкости уже добавлено в ходе измельчения, а затем добавляется дополнительное количество водной жидкости. Предпочтительно, по меньшей мере, некоторое количество водной жидкости следует добавлять уже в процессе измельчения.

Водная жидкость, используемая для смешивания с водным полиакриламидным гелем, 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. % от общего количества всех растворителей. Кроме того, водная жидкость может также при необходимости содержать добавки, такие как, например, поверхностно-активные вещества, комплексообразующие агенты, биоциды, основания, кислоты и другие подобные добавки. Тип и количества таких добавок могут быть подобраны в соответствии с целевым применением раствора водного полиакриламида и/или с дальнейшими намеченными реакциями. Очевидно, что добавки также могут добавляться на более позднем этапе, например, после полного растворения водного полиакриламидного геля.

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

гидроабразивной резки. Соответствующие средства измельчения могут быть соединены непосредственно с полимеризационной установкой. В других вариантах осуществления блок измельчения может не быть напрямую связан с блоком полимеризации, но может быть удален от него, и полиакриламидный гель транспортируется в блок измельчения, например, с помощью шнековых транспортеров, ленточных конвейеров или насосов.

Устройства и процессы измельчения водных полиакриламидных гелей подробно разобраны в документе WO 2019/081327 A1, стр. 46, строка 40 - стр. 57, строка 35. Устройства и процессы смешивания измельченных водных полиакриламидных гелей подробно разобраны в документе WO 2019/081327 A1, стр. 57, строка 37 - стр. 60, строка 29. Мы прямо ссылаемся на указанные части документов.

Концентрация водной полиакриламидной композиции, которую необходимо получить в ходе этапа [6], может быть выбрана специалистом в данной области на основании намеченного использования рассматриваемой композиции. Их концентрация составляет 0,01 - 14,9 мас.%, предпочтительно 0,01 - 7 мас.%.

В одном варианте осуществления концентрация композиций составляет 0,01 - 2 мас.%, например, 0,1% - 1% мас.%. Другие варианты осуществления включают более концентрированные композиции, например, с концентрацией 2,1% - 7% по массе, например, 3,1 - 6 мас.%. Такие композиции можно охарактеризовать как твердые растворы, но при этом они все еще пригодны для перекачивания. Композиции обычно являются однородными.

В одном варианте осуществления, описанный способ, включающий этапы [5] и [6], дополнительно включает, по меньшей мере, следующие этапы:

- [7] транспортировку водной полиакриламидной композиции в транспортном блоке с объемом 1 м<sup>3</sup> - 40 м<sup>3</sup> транспортными средствами, выбранными из группы грузовых автомобилей, железнодорожных вагонов или судов с места производства (позиция А) к другой позиции В, и
- [8] удаление водной полиакриламидной композиции из транспортного блока в позиции В.

Производственная площадка или позиция А – это объект, на котором осуществляют этапы способа с [1] по [4]. В качестве позиции В предпочтительно может выступать объект использования, то есть позиция, на которой используют полиакриламиды, или, по меньшей мере, позиция, близкая к такому объекту использования. Позицией В может быть, например, нефтяная и/или газовая скважина, которая должна проходить обработку полиакриламидами. Позиция А находится отдельно от позиции В и может, например, быть в точке, расположенной ближе к центру нефтяного месторождения, которое обеспечивает большее количество позиции В полиакриламидами, в частности, водными полиакриламидными композициями.

В ходе этапа [7] водные полиакриламидные композиции транспортируются с позиции А на позицию В.

Для транспортировки используют соответствующий транспортный блок. Транспортный блок может иметь объем  $1 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$ , в частности,  $5 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$ , предпочтительно  $10 - 30 \text{ м}^3$ , например,  $20 \text{ м}^3 - 30 \text{ м}^3$  или  $15 - 25 \text{ м}^3$ . В качестве примеров соответствующих блоков транспортировки можно привести емкости, включающие, по меньшей мере, одно отверстие, контейнеры-цистерны или опрокидываемые емкости. Транспортировка может быть осуществлена путем использования любого вида транспортных средств, подходящих для перевозки транспортного блока, например, грузовиков, железнодорожных вагонов или судов.

Загрузка транспортного блока водным полиакриламидным концентратом может быть осуществлена путем закачивания в него концентрата.

В ходе этапа [8] водный полиакриламидный концентрат извлекают из транспортного блока. Этап [8] выполняют на позиции В.

По сути, удаление водной полиакриламидной композиции может быть осуществлено путем использования любых технологий. Предпочтительно, водные полиакриламидные композиции могут извлекаться посредством насоса.

После удаления из транспортного блока водные полиакриламидные композиции могут использоваться в том виде, в котором они поступили. В других вариантах осуществления водные полиакриламидные композиции могут направляться в соответствующие блоки хранения, например, в резервуары для хранения, для временного хранения перед использованием.

В другом варианте осуществления, в способе согласно настоящему изобретению, включающем этапы [1] - [4], используют мобильную полимеризационную установку, и способ включает дополнительно следующие технологические этапы:

- [5a] транспортировку полимеризационной установки, заполненной водным полиакриламидным гелем, с места производства (позиция А) к другой позиции В,
- [6a] удаление водного полиакриламидного геля из мобильной полимеризационной установки в позиции В,
- [7a] измельчение и растворение водного полиакриламидного геля в водном растворе в позиции В, в результате чего получают водную полиакриламидную композицию, с концентрацией 0,01 - 14,9 мас.% полиакриламидов, относительно общего количества всех компонентов водной полиакриламидной композиции.

Для выполнения этапа [5a] можно использовать практически любой тип полимеризационной установки при условии, что ее можно транспортировать. Предпочтительно, это полимеризационная установка, которая может быть погружена на грузовой автомобиль или в железнодорожный вагон. В одном варианте осуществления мобильная полимеризационная установка для использования в настоящем изобретении включает верхнюю часть, коническую часть на ее нижнем конце, и донное отверстие в нижней части, которое можно открывать и закрывать, и через которое извлекают водный полиакриламидный гель. Кроме того, блок включает устройства, например, ножки или подобные элементы, которые позволяют установить мобильную полимеризационную установку вертикально.

В ходе этапа [5a] полимеризационную установку заполняют водным полиакриламидным гелем с позиции А на позицию В в соответствии с определением выше.

На позиции В водный полиакриламидный гель удаляют для полимеризационной установки с последующим измельчением и смешиванием водного полиакриламидного геля с водной жидкостью, как уже определялось выше.

Этапы [6a] и [7a] соответствуют этапам [5] и [6], как уже описано выше, и мы ссылаемся на вышеупомянутое. Разница состоит лишь в том, что этапы [6a] и [7a] выполняют на другой позиции В после транспортировки полимеризационной установки, а этапы [5] и [6] не требуют такого предварительного этапа транспортировки.

#### Установка для осуществления способа

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение касается установки, предпочтительно модульная, перемещаемая установка для производства полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидный гель, содержащий, по меньшей мере,

- по меньшей мере, один резервуар (6) для хранения для воды,
- по меньшей мере, один резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, для водного раствора акриловой кислоты или ее соли, с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и расчётным давлением, по меньшей мере, 4 бар и.д. и содержащий теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора,
- по меньшей мере, один резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, для водного раствора акриламида с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и расчётным давлением, по меньшей мере, 4 бар и.д. и содержащий теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора,
- средство для выгрузки первого жидкого химического продукта, выбранного из чистой акриловой кислоты или водного раствора акриловой кислоты или ее соли из транспортного блока и смешивание его с водой, выгруженной из резервуара (6) для хранения для воды посредством смесительного блока (4a), в результате чего получают водный раствор акриловой кислоты или ее соли, и средство для перемещения полученного водного раствора в резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению,

- средство для выгрузки второго жидкого химического продукта, который представляет собой водный раствор акриламида из транспортного блока, и смешивание его с водой, выгруженной из резервуара (6) для хранения для воды посредством смесительного блока (4b), в результате чего получают водный раствор акриламида, и средство для перемещения полученного водного раствора акриламида в резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) для приготовления водной смеси мономеров, содержащей, по меньшей мере, воду, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту, с расчетным давлением, по меньшей мере, 8 бар и.д. и с объемом 10 - 40 м<sup>3</sup>,
- средство для перемещение водного раствора акриловой кислоты или ее солей из резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- средство для перемещения водного раствора акриламида из резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- по меньшей мере, полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, с объемом 10 - 40 м<sup>3</sup> и расчётным давлением, по меньшей мере, 4 бар и.д.,
- и средство для перемещения водной смеси мономеров из устойчивого к давлению смесительного сосуда (3) в полимеризационную установку (5), устойчивую к давлению.

В одном варианте осуществления, установка дополнительно содержит

- по меньшей мере, один резервуар (7) для хранения для водного основания, и
- средство для перемещения водного основания из резервуара(ов) (7) для хранения для водного основания в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3).

Предпочтительно, смесительный блок (4а) содержит

- первую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с резервуаром (б) для хранения для воды, содержащим насос,
- вторую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с транспортным блоком для первого жидкого химического продукта, содержащим насос, и
- выпускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с резервуаром (1) для хранения мономеров, устойчивым к давлению, причем каждая из впускных труб дополнительно оснащена расходомером для регулирования потока, проходящего через трубу, и клапаном для регулирования потока, проходящего через трубу,

и причем смесительный блок (4b) содержит

- первую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с резервуаром (б) для хранения для воды, содержащим насос,
- вторую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с транспортным блоком для второго жидкого химического продукта, содержащим насос, и
- выпускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с резервуаром (1) для хранения мономеров, устойчивым к давлению, причем каждая из впускных труб дополнительно оснащена расходомером для регулирования потока, проходящего через трубу, и клапаном для регулирования потока, проходящего через трубу.

В одном варианте осуществления, каждый из смесительных блоков (4а) и (4b) содержит, по меньшей мере, Т-образное соединение, соединяющее водопроводную трубу, мономерную трубу и трубу, соединяющуюся с соответствующим резервуаром для хранения мономеров, устойчивым к давлению. В другом варианте осуществления, смесительный блок дополнительно содержит статический смеситель.

В одном варианте осуществления, полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, содержит цилиндрическую верхнюю часть, коническую

часть на ее нижнем конце, отверстия для подачи для водного раствора мономеров и нижнее отверстие для удаления полиакриламидного геля.

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

#### Использование полиакриламидов

Полиакриламиды, произведенные в соответствии с настоящим изобретением, могут использоваться для различных целей, например, в горнодобывающей промышленности, на нефтяных месторождениях, очистки воды, сточных вод, производства бумаги или в сельском хозяйстве.

#### Преимущества настоящего изобретения

Настоящее изобретение предоставляет процесс и установку для производства водных полиакриламидных гелей, пригодных для контроля риска непреднамеренной полимеризации акриловой кислоты и акриламида. Процесс предпочтительно может осуществляться на модульных передвижных установках.

Акриловая кислота или ее соли, а также акриламид подают на установку в виде чистой акриловой кислоты или концентрированных растворов акриловой кислоты, или акриламида и разбавляют перед хранением по месту нахождения установки. Их хранят по месту нахождения установки в виде водных растворов с концентрацией всего 2,5 мол./кг - 5 мол./кг в резервуарах, устойчивых к давлению. Таким образом, сосуды для разбавления мономеров и для полимеризации устойчивы к давлению. В случае непреднамеренной полимеризации акриловой кислоты или акриламида устойчивые к давлению сосуды выдерживают повышение температуры и давления. Сосуды не разрываются, и нет разливов в окружающую среду. Таким образом, за исключением первого этапа разбавления концентрированных растворов мономеров непосредственно после подачи мономеров на установку, нет необходимости контролировать акриловую кислоту или акриламид на предмет их непреднамеренной полимеризации и принимать необходимые меры.

Преимущество состоит в том, что в модульной установке резервуар или сосуд, в которых произошла непреднамеренная полимеризация, можно легко

удалить и заменить на новый модуль. Таким образом, даже непреднамеренная полимеризация не приводит к более длительному перерыву в производстве.

### Примеры

Считается, что приведенные ниже примеры дополнительно иллюстрируют изобретение:

#### Часть А Хранение водных растворов акриловой кислоты и акриламида

Приведенные ниже данные и формулы для расчетов взяты из документа «VDI Wärmeatlas, 10ое Изд., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006».

Давление паров воды было рассчитано по следующей формуле из документа «VDI Wärmeatlas», стр. Da 13:

$$\ln \frac{p_s}{p_c} = \frac{T_c}{T} \left[ A \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) + B \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1.5} + C \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^3 + D \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^6 \right]$$

в которой параметры имеют следующие значения:

A	-7,71374
B	1,31467
C	-2,51444
D	-1,72542
T <sub>c</sub>	647,1 К
p <sub>c</sub>	220,6 бар

T – температура воды, и p<sub>s</sub> – давление пара при температуре T.

Кроме того, при расчетах использовались следующие параметры:

Тепло нейтрализации акриловой кислоты/NaOH (эквимольные количества)	h_neutr.	58 кДж/мол.
Теплота полимеризации акриловой кислоты	h_poly_GAA	78 кДж/мол.
Сумма теплоты нейтрализации и теплоты полимеризации	h_tot	136 кДж/мол.

Сумма теплоты нейтрализации и теплоты полимеризации (в других единицах)	$h_{tot\_s}$	1887 кДж/кг
Теплота полимеризации акриламида	$h_{poly\_ACM}$	81 кДж/мол.
Теплота полимеризации акриламида (в других единицах)	$h_{poly\_ACM}$	1140 кДж/кг
Молярный вес	$M_{H_2O}$	18 г/мол.
	$M_{NaOH}$	40 г/мол.
	$M_{GAA}$	72,06 г/мол.
	$M_{ACM}$	71,08 г/мол.
Теплоемкость	$cp_{H_2O}$	4,2 кДж/кгК
	$cp_{NaOH}$	1,5 кДж/кгК
	$cp_{GAA}$	2,1 кДж/кгК
	$cp_{ACM}$	2,6 кДж/кгК

Пример 1:

Изменение давления и температуры водного раствора акриловой кислоты при полимеризации

С использованием приведенной выше формулы и данных рассчитывалось давление паров и температура водного раствора акриловой кислоты после нежелательной полимеризации. Для проведения расчетов было принято, что полимеризация протекает в идеальных адиабатических условиях (т.е. тепловыделение из сосуда отсутствует), и что полимеризация протекает до конца.

В Таблице 2 приведены данные по начальной температуре (т.е. температуре водного раствора акриловой кислоты до полимеризации) 25°C. В одном варианте осуществления настоящего изобретения водные растворы акриловой кислоты хранятся при 25°C, но при этом возможно их хранение и при более высоких температурах, например, при 30°C. Таким образом, начальная температура 25°C относится к ситуации, в которой непреднамеренная полимеризация начинается с температуры, при которой может храниться водный раствор акриловой кислоты. Полученные значения давления также представлены на Фигуре 1.

В Таблице 4 приведены данные для начальной температуры в 50°C. Температура в 50°C относится к наихудшему сценарию, исходя из того, что система охлаждения теплоизолированного резервуара акриловой кислоты неисправна на протяжении более длительного периода времени, а имеющий изоляцию резервуар для хранения подвергается воздействию интенсивного солнечного света также в течение более длительного периода времени, в результате чего температура его содержимого значительно повышается. Полученные значения давления также представлены на Фигуре 1.

В Таблице 5 приведены данные для начальной температуры в 40°C. Начальная температура в 40°C относится к еще одному наихудшему сценарию, исходя из того, что система охлаждения имеющего изоляцию резервуара акриловой кислоты неисправна на протяжении более длительного периода времени, но при этом солнечный свет не настолько интенсивен, чтобы полностью нагреть резервуар до 50°C.

Концентрация акриловой кислоты		полученное давление	полученная температура
мол./кг	мас. %	бар и.д.	°C
2,78	20	0	82,3
3,47	25	0	98,6
4,16	30	0,7	116
4,50	32,4	1,3	124,6
4,58	33	1,5	126,9
4,86	35	2,1	134,3
5,00	36	2,4	138,1
5,55	40	4,3	153,9
6,24	45	7,8	174,6
6,94	50	13,5	196,8
8,33	60	36,9	245,9
9,71	70	88,1	302,5

Таблица 2: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты при полимеризации, начальная температура 25°C

Концентрация акриловой кислоты		полученное давление	полученная температура
мол./кг	мас. %	бар и.д.	°C
2,78	20	0	97,3
3,47	25	0,6	113,6
4,16	30	1,8	131,0
4,50	32,4	2,6	139,6
4,58	33	2,8	141,9
4,86	35	3,7	149,3
5,00	36	4,2	153,1
5,55	40	6,7	168,9

Таблица 3: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты при полимеризации, начальная температура 40°C

Концентрация акриловой кислоты		полученное давление	полученная температура
мол./кг	мас. %	бар и.д.	°C
2,78	20	0,3	107,3
3,47	25	1,2	123,6
4,16	30	2,7	141
4,50	32,4	3,7	149,6
4,58	33	4,0	151,9
4,86	35	5,1	159,3
5,00	36	5,7	163,1
5,55	40	8,8	178,9
6,24	45	14,4	199,6
6,94	50	23	221,8

8,33	60	54,8	270,9
9,71	70	123,8	327,5

Таблица 4: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты при полимеризации, начальная температура 50°C

И Таблица 2, и Таблица 4 показывают, что нежелательная полимеризация водных растворов акриловой кислоты при более высоких концентрациях по-прежнему приводит к весьма значительному повышению температуры и давления. Водный раствор 70 мас.% акриловой кислоты приводит к повышению давления до примерно 88 бар и.д. и температуры до примерно 300°C при полимеризации, которая начинается при 25°C (таблица 2), и почти 125 бар и.д. и около 330°C при температуре начала полимеризации на уровне 50°C (таблица 4). Такие высокие значения давления и температуры достаточно, чтобы разорвать сосуды, в которых хранятся водные растворы акриловой кислоты, даже когда используются устойчивые к давлению сосуды согласно определению в настоящем изобретении.

Разбавление акриловой кислоты до концентрации 2,5 мол./кг - 5 мол./кг и хранение ее при такой концентрации в устойчивых к давлению резервуарах (1), как это предусмотрено в настоящей заявке, значительно ограничивает рост температуры и давления. Если раствор акриловой кислоты, содержащий 5 мол./кг акриловой кислоты (36 мас.%), хранить при 25°C, то давление при непреднамеренной полимеризации возрастает всего лишь до 2,4 бар и.д. С начальной температурой 50°C давление увеличивается до 5,7 бар и.д. в ходе полимеризации. Резервуар для хранения, имеющий расчетное давление 6 бар и.д., выдержит такое давление. Если раствор акриловой кислоты, содержащий 4,5 моль/кг акриловой кислоты, хранить при 25°C, то полученное давление остается менее 1,5 бар и.д., и даже при начальной температуре в 50°C полученное давление остается на уровне менее 4 бар и.д., и поэтому резервуаров для хранения, имеющие расчетное давление, по меньшей мере, 4 бар и.д., достаточно для водных растворов акриловой кислоты, имеющих такую концентрацию.

Пример 2:

Изменение давления и температуры раствора акриламида при полимеризации

Таким же образом, как описано выше, были рассчитаны значения полученного давления и температуры для водных растворов акриламида. Как и в приведенных выше случаях, расчеты выполняли для начальной температуры в 25°C, 40°C и 50°C. Результаты показаны в Таблицах 5, 6 и 7, а на Фигуре 2 показаны значения полученного давления.

Концентрация акриламида		Полученное давление	Полученная температура
мол./кг	мас.%		
		бар и.д.	°C
2,81	20	0,0	83,7
3,52	25	0,0	99,8
4,22	30	0,8	116,9
4,50	32	1,2	123,9
4,57	32,5	1,4	125,6
4,92	35	2,1	134,6
5,00	35,5	2,3	136,4
5,06	36	2,4	138,2
5,63	40	4,2	153
6,33	45	7,4	172,4
7,03	50	12,3	192,6

Таблица 5: Давление и температура водного раствора акриламида при полимеризации, начальная температура 25°C

Концентрация акриламида		Полученное давление	Полученная температура
мол./кг	мас.%		
		бар и.д.	°C
2,81	20	0	98,7
3,52	25	0,7	114,9
4,22	30	1,9	131,9

4,50	32	2,5	138,9
4,57	32,5	2,7	140,6
4,92	35	3,7	149,6
5,00	35,5	3,9	151,4
5,06	36	4,2	153,2

Таблица 6: Давление и температура водного раствора акриламида при полимеризации, начальная температура 40°C

Концентрация акриламида		Полученное давление	Полученная температура
мол./кг	мас. %	бар и.д.	°C
2,81	20	0,4	108,7
3,52	25	1,3	125
4,22	30	2,8	141,9
4,50	32	3,6	148,9
4,57	32,5	3,8	150,6
4,92	35	5,1	159,6
5,00	35,5	5,4	161,4
5,06	36	5,7	163,2
5,63	40	8,6	178
6,33	45	13,7	197,4
7,03	50	21,1	217,6

Таблица 7: Давление и температура водного раствора акриламида при полимеризации, начальная температура 50°C

Результаты аналогичны тем, что были получены для акриловой кислоты. Если раствор акриламида, содержащий 4,92 мол./кг акриловой кислоты (35 мас.%), хранить при 25°C, то давление при непреднамеренной полимеризации возрастает всего лишь до 2,1 бар и.д. С начальной температурой 50°C давление увеличивается до 5,1 бар в ходе полимеризации. Резервуар для хранения, имеющий расчетное давление 6 бар и.д., выдержит такое давление.

Пример 3:

Изменение давления и температуры водного раствора акриловой кислоты при полимеризации и нейтрализации

В ходе этапа [3], т.е. приготовления водной смеси мономеров для полимеризации при наихудшем сценарии акриловая кислота непреднамеренно полимеризуется в тот же момент, когда ее нейтрализуют раствором NaOH (50 мас.% NaOH, используется в эквимольных количествах, т.е. полная нейтрализация), т.е. одновременно выделяется и теплота полимеризации, и теплота нейтрализации.

Давление пара и температуру водного раствора акриловой кислоты после нежелательной полимеризации и нейтрализации рассчитывали в соответствии с подробным описанием выше включая теплоту нейтрализации. Важно отметить, что добавление водного раствора NaOH (50 мас.%) приводит к разбавлению водного раствора акриловой кислоты. Поэтому концентрация акриловой кислоты в Таблице охарактеризована как начальная концентрация акриловой кислоты.

Как и в приведенных выше случаях, выполняли три расчета с использованием начальной температуры в 25°C, 40°C и 50°C. Результаты показаны в Таблицах 8, 9 и 10 и на Фигурах 3 и 4.

Начальная концентрация акриловой кислоты		Только акриловая кислота		с NaOH	
мол./кг	мас. %	давление [бар и.д.]	температура [°C]	давление [бар и.д.]	температура [°C]
2,78	20	0	82,3	0,6	114,1
3,47	25	0	98,6	2,1	135,1
4,16	30	0,7	116	4,5	155,5
4,50	32,4	1,3	124,6	5,1	159,5
4,86	35	2,1	134,3	8	175,5
5,00	36	2,4	138,1	8,9	179,5
5,55	40	4,3	153,9	13	195
6,24	45	7,8	174,6	19,7	214,1
6,94	50	13,5	196,8	28,4	232,8

Таблица 8: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты с и без нейтрализации при полимеризации, начальная температура 25°C.

Начальная концентрация акриловой кислоты		Только акриловая кислота		с NaOH	
мол./кг	мас. %	давление [бар и.д.]	температура [°C]	давление [бар и.д.]	температура [°C]
2,78	20	0	97,3	1,2	123,4
3,47	25	0,6	113,6	2,9	143,0
4,16	30	1,8	131,0	6,5	162,1
4,50	32,4	2,6	139,6	8,1	171,2
4,86	35	3,7	149,3	9,2	180,8
5,00	36	4,2	153,1	10,1	184,5
5,55	40	6,7	168,9	14,3	199,1

Таблица 9: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты с и без нейтрализации при полимеризации, начальная температура 40°C.

Начальная концентрация акриловой кислоты		Только акриловая кислота		с NaOH	
мол./кг	мас. %	давление [бар и.д.]	температура [°C]	давление [бар и.д.]	температура [°C]
2,78	20	0,3	107,3	2,2	135,5
3,47	25	1,2	123,6	4,5	155,6
4,16	30	2,7	141	8	175,3
4,5	32,4	3,7	149,6	10,1	184,5
4,86	35	5,1	159,3	12,8	194,5
5,00	36	5,7	163,1	14,0	198,2
5,55	40	8,8	178,9	19,3	213,2
6,24	45	14,4	199,6	27,8	231,5
6,94	50	23	221,8	38,4	249,4

Таблица 10: Давление и температура водного раствора акриловой кислоты с и без нейтрализации при полимеризации, начальная температура 50°C.

Таблицы 8-10 однозначно показывают, что повышение давления и температуры в ходе непреднамеренной полимеризации значительно больше, если к раствору акриловой кислоты добавляют концентрированный NaOH, по сравнению со случаем, когда присутствует только акриловая кислота, поскольку одновременно выделяются теплота полимеризации и теплота нейтрализации. По этой причине расчётное давление в устойчивом к давлению смесительном сосуде должно быть выше, чем в устойчивых к давлению емкостях для хранения.

### Часть В Полимеризация

Производство сополимера, содержащего 75 мол.% акриламида и 25 мол.% акрилата натрия, методом адиабатической гель-полимеризации

(концентрация мономера 23 мас.% по всем компонентам водного раствора, регламентное количество 3,5 кг)

#### Общий порядок полимеризации:

Мензурку объемом 5 л с магнитной мешалкой, рН-метром и термометром заполнили 1600 г дистиллированной воды, 702,04 г акрилата натрия (35 мас.% в воде) и 1071,69 г акриламида (52 мас.% в воде). Затем добавили 10,5 г пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Trilon C; 5 мас.% в воде) и 4 г стабилизатора 2-меркаптобензотиазола натрия (NaMBT; 50 мас.% в воде).

После доведения значения рН раствора мономера до 6,4 серной кислотой (20 мас.% в воде) для достижения необходимой концентрации мономера 23 мас.% за счет добавления воды (общее количество воды 1690,08 г минус количество уже добавленной воды, минус необходимое количество кислоты), температуру раствора мономера довели до приблизительно 3 °С. Раствор переместили в сосуд Дьюара, вставили датчик для регистрации температуры, затем сосуд Дьюара с раствором мономера продували азотом в течение 45 минут. Полимеризацию инициировали при 0 °С с использованием 21 г 10% водного раствора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50;  $t_{1/2}$  10 ч в воде при 56 °С), 1,75 г трет-бутилгидропероксида (1 мас.% в воде) и 1,05 г 1% раствора сульфита натрия.

С началом полимеризации температура повысилась до  $> 60$  °С в течение примерно 60 мин. Был получен твердый блок полимерного геля. После полимеризации блок геля инкубировали в течение 4 ч. при 60 °С. Затем блок разрезали на более крупные части и запечатали в пластиковые пакеты до проведения дальнейших испытаний.

#### Методы подготовки и описания проб

##### Композиция из буфера<sup>2\*</sup> с показателем рН 7 и буфера<sup>1\*</sup> с показателем рН 7

В мерную колбу объемом 5 л загружают  $583,3 \pm 0,1$  г. хлорида натрия,  $161,3 \pm 0,1$  г гидроортофосфата замещенного натрия • 12 H<sub>2</sub>O и  $7,80 \pm 0,01$  г. дигидрофосфата натрия • 2 H<sub>2</sub>O и 4 л дистиллированной воды. Раствор перемешивают до полного растворения и доливают дистиллированную воду до метки 5 л. Значение рН должно быть  $7,0 \pm 0,1$ .

Концентрированный раствор буфера<sup>2\*</sup> с показателем рН 7 разбавили дистиллированной водой в соотношении 1:1 для получения простого буфера<sup>1\*</sup> с показателем рН 7.

##### Метод растворения:

В химический стакан объемом 400 мл поместили 256,52 г буфера<sup>1\*</sup> с показателем 7 рН и 43,48 г 23% полимерного геля, который нарезали на мелкие кусочки для получения исходного раствора с определенной концентрацией. Смесь с концентрацией менее 1 % перемешивали в течение 12 ч верхнеприводной мешалкой, оснащенной мешалкой лопастного типа приблизительно на 1,5 см меньше диаметра стакана. Перемешивания производилось на скорости 200 об/мин. Испарившуюся воду пополнили, и раствор перемешивали еще 60 минут. Перед использованием раствор фильтровали через сито с размером ячеек 194 мкм. Смесь с концентрацией более 1 % перемешивали на мешалке типа водяного колеса.

Необходимая концентрация для конкретного измерения была получена на втором этапе разбавления с использованием верхнеприводной мешалки.

##### Определение значения MPFR

Раствор полимера разбавляли до 1000 ч./млн буфером<sup>1\*</sup> с показателем рН 7. Затем этот раствор перемешивали в течение 1 ч при скорости в 200 об/мин с помощью той же верхнеприводной мешалки, как описано выше. 200 мл этого полимерного раствора помещают в фильтровальную ячейку Sartorius, оснащенную

поликарбонатным нуклеопористым фильтром с размером пор в 5 мкм (также известен как микропористый фильтр). После закрытия ячейки подают воздух под давлением 2 бар и измеряют массу фильтрата, образовавшегося с течением времени. По окончании фильтрации значение массы фильтрата наносят на график зависимости от времени фильтрации, а отклонение от линейности рассчитывают с применением регрессионного анализа. Значения  $<1,3$  находятся в пределах спецификации полимеров Modular Solution.

#### Измерение вязкости прибором Brookfield RS

Был приготовлен раствор с концентрацией 5000 ч./млн. Вязкость измеряли при комнатной температуре с помощью устройства Brookfield R/S, оснащенного 45-миллиметров бобышкой с чашеобразной геометрией, при скорости сдвига  $100 \text{ s}^{-1}$ . Среднее значение берется через 3 минуты измерений.

Диапазон погрешности:  $\pm 5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

#### Измерение характеристической вязкости

Раствор полимера разбавили до 350 ч./млн буфером<sup>1\*</sup> с показателем pH 7 и загрузили вручную или автоматически. Следующие четыре разведения были сделаны автоматически. Производили измерения вязкости при пяти различных концентрациях при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  с помощью автоматического прибора Lauda iVisc LMV830, оснащенного капиллярной трубкой Уббелоде и ручным инжектором, если не указано иное. Значение ХВ [дл/г] было принято на бесконечное разбавление. Диапазон погрешности составляет:  $\pm 2 \text{ дл/г}$ .

#### Хранение в пресной воде

##### Сравнительный пример 1 (100% акриловой кислоты):

Чистую 100 % акриловую кислоту хранили 4 недели при температуре окружающей среды, затем нейтрализовали водным раствором NaOH (50 мас.%) и разбавили водой до получения раствора, содержащего 35 мас.% акрилата натрия (3,72 моль/кг). Полученный раствор использовали для создания сополимера акрилата натрия и акриламида с использованием общей процедуры полимеризации, которая подробно описана выше.

Было выполнено 3 процедуры полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 7.

Пример 4 (водный раствор акриловой кислоты 35 мас.%):

100 % акриловой кислоты разбавили обессоленной водой с получением водного раствора акриловой кислоты, содержащего 35 мас.% акриловой кислоты (4,86 г/мол.). Полученный водный раствор акриловой кислоты хранили при температуре окружающей среды в течение 4 недель. Далее этот раствор нейтрализовали водным раствором NaOH (50 мас.%) и использовали для создания сополимера акрилата натрия и акриламида с использованием общей процедуры полимеризации, которая подробно описана выше. Количество добавляемой воды корректировали по сравнению с общей процедурой с целью получения конечной концентрации 23 мас.%, необходимой для полимеризации. Помимо этого, проводили полимеризацию, как описано выше.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 11.

Пример 5 (водный раствор акриловой кислоты 30 мас.%):

Действия с Примером 5 выполняли, как и в случае с Примером 4, за исключением того, что акриловую кислоту разбавляли до 30 мас.% (4,16 моль/кг) и хранили в течение 4 недель. Соответствующим образом корректировали количество воды, используемой для приготовления раствора мономера для полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 11.

Пример 6 (водный раствор акриловой кислоты 25 мас.%):

Действия с Примером 6 выполняли, как и в случае с Примером 4, за исключением того, что акриловую кислоту разбавляли до 25 мас.% (3,47 моль/кг) и хранили в течение 4 недель. Соответствующим образом корректировали количество воды, используемой для приготовления раствора мономера для полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 11.

№	Концентрация АК при хранении	T <sub>макс</sub> [°C]	∅ T <sub>макс</sub> [°C]	RS [мПа•с]	∅ RS [мПа•с]	XB <sup>a</sup> [дл/г]	MPFR	∅ MPFR
С1	100 %	55,4	55,6	76	77	--	1,21	1,18
		55,6		80		--	1,26	
		55,9		76		32,1	1,07	
4	35 %	56,5	55,3	76	77	--	1,14	1,09
		55,2		75		30,4	1,09	
		54,2		79		--	1,05	
5	30 %	55,8	55,7	82	80	--	1,06	1,09
		55,8		79		32,7	1,09	
		55,6		80		--	1,11	
6	25%	56,1	55,1	79	80	--	1,10	1,19
		56,1		77		32,5	1,28	
		53,2		83		--	1,19	

Таблица 11: Результаты сравнения Примера 1 с Примерами 4, 5 и 6

Результаты сравнения Примера 1 с Примерами 4, 5, и 6 показывают, что значения T<sub>макс</sub>, полученные в ходе полимеризации (в пределах типичных диапазонов погрешностей) одинаковы, причем такая же ситуация наблюдается и в отношении значений вязкости и MPFR полученных сополимеров. Таким образом, разбавление акриловой кислоты и хранение разбавленного раствора в течение 4 недель не оказывает негативного влияния на полимеризацию, а также на свойства полученного сополимера.

#### Хранение в колодезной воде

Хранение мономеров также проверялось в колодезной воде. Для испытания использовали колодезную воду, состав которой показан в следующей таблице 12:

Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							
438,0		26,7		300,5							
Al	B	Ba	Ca	Fe	K	Li	Mg	Na	S	Si	Sr
0,05	1,03	0,04	217,9	0,01	9,12	0,08	35,6	217,8	104,5	18,9	2,41

Таблица 12: Состав используемой колодезной воды (все данные в мг/кг)

Сравнительный пример 2 (100% акриловой кислоты, без хранения, опресненная вода):

Чистую 100 % акриловую кислоту нейтрализовали водным раствором NaOH (50 мас.%) и разбавили водой до получения раствора, содержащего 35 мас.% акрилата натрия (3,72 моль/кг). Полученный раствор использовали для создания сополимера акрилата натрия и акриламида с использованием общей процедуры полимеризации, которая подробно описана выше.

Было выполнено 3 процедуры полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 13.

Сравнительный пример 3 (100% акриловой кислоты, без хранения, колодезная вода):

100% акриловую кислоту нейтрализовали водным раствором NaOH (50 мас.%) и разбавили колодезной водой, состав которой указан в Таблице 12, до получения раствора, содержащего 35 мас.% акрилата натрия (3,72 моль/кг). Полученный раствор использовали для создания сополимера акрилата натрия и акриламида с использованием общей процедуры полимеризации, которая подробно описана выше, за исключением лишь того, что использовали колодезную воду.

Было выполнено 3 процедуры полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 13.

Пример 7 (35 мас.% акриловой кислоты, 30 мас.% акриламида, хранение в колодезной воде):

100 % акриловой кислоты разбавили колодезной водой с получением водного раствора акриловой кислоты, содержащего 35 мас.% акриловой кислоты (4,86 г/мол.). Полученный водный раствор акриловой кислоты хранили при температуре окружающей среды в течение 4 недель.

Водный раствор, содержащий 52 мас.% акриламида, разбавили колодезной водой с получением водного раствора акриламидной кислоты, содержащего 30

мас.% акриламида (4,22 моль/кг). Полученный водный раствор акриламидной кислоты хранили при температуре окружающей среды в течение 4 недель.

По истечении 4 недель раствор акриловой кислоты нейтрализовали водным раствором NaOH (50 мас.%). Раствор нейтрализованной акриловой кислоты и раствор акриламида использовали для создания сополимера акрилата натрия и акриламида с применением общей процедуры полимеризации, которая подробно описана выше. Количество добавляемой колодезной воды корректировали по сравнению с общей процедурой с целью получения конечной концентрации 23 мас.%, необходимой для полимеризации. Помимо этого, проводили полимеризацию, как описано выше. Было выполнено 3 процедуры полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 13.

Пример 8 (30 мас.% акриловой кислоты, 30 мас.% акриламида, хранение в колодезной воде):

Действия с Примером 8 выполняли, как и в случае с Примером 7, за исключением того, что акриловую кислоту разбавляли до 30 мас.% (4,16 моль/кг). Акриламид разбавляли до 30 мас.% (4,22 моль/кг) аналогично Примеру 7. Соответствующим образом корректировали количество колодезной воды, используемой для приготовления раствора мономера для полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 13.

Пример 9 (25 мас.% акриловой кислоты, 30 мас.% акриламида, хранение в колодезной воде):

Действия с Примером 9 выполняли, как и в случае с Примером 7, за исключением того, что акриловую кислоту разбавляли до 30 мас.% (3,47 моль/кг). Акриламид разбавляли до 30 мас.% (4,22 моль/кг) аналогично Примеру 7. Соответствующим образом корректировали количество колодезной воды, используемой для приготовления раствора мономера для полимеризации.

Результаты и свойства полученного полимера представлены в Таблице 13.

№	Концентрация и хранение мономеров	Вода	T <sub>макс</sub> [°C]	∅ T [°C]	RS [мПа•с]	∅ RS [мПа•с]	IV [дЛ/г]	MPFR	∅ MPFR
С2	100% АА без хранения	опресненная	55,0	53,9	71	69	32,3	1,14	1,14
			54,2		64		31,7	1,14	
			52,4		73		35,2	1,13	
С3	100 % АА без хранения	колодезная	56,1	56,2	72	72	31,4	--	-
			56,4		73		--		
			56,2		72		--		
7	35 % АА 30 % АМ 4 недели хранения	колодезная	55,0	54,4	72	72	37,0	1,04	1,07
			54,3		71		1,08		
			53,9		73		1,08		
8	30 % АА 30 % АМ 4 недели хранения	колодезная	58,0	56,8	72	72	36,0	1,04	1,05
			55,1		70		1,00		
			57,2		75		1,12		
9	25 % АА 30 % АМ 4 недели хранения	колодезная	54,8	55,0	75	75		1,13	1,13
			55,3		76		37,2	1,07	
			54,9		75			1,18	

Таблица 13: Результаты Сравнительных примеров С2 и С3 и Примеров 7, 8 и 9

Результаты демонстрируют, что сополимеры, полученные по результатам полимеризации в колодезной воде, характеризуются несколько более высокими показателями RS вязкости по Брукфилду и характеристической вязкости (ХВ), но значения MPFR все еще достаточно высоки (число более 1,3, как правило, больше не считается достаточным). Хранение мономеров в течение 4 недель в колодезной воде не оказывает негативного влияния на свойства полученного полимера.

## Формула изобретения

1. Способ изготовления полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и акриловую кислоту и/или ее соли, в присутствии инициаторов для радикальной полимеризации в адиабатических условиях, причем способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

[1] Предоставление водного раствора акриловой кислоты или ее солей в, по меньшей мере, одном резервуаре (1) для хранения, устойчивом к давлению, с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и содержащем теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора, причем концентрация акриловой кислоты или ее солей составляет 2.5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора, и причем этап [1] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы

[1.1] подачу в транспортный блок первого жидкого химического продукта, выбранного из

- чистой акриловой кислоты, или
- водного раствора акриловой кислоты или ее соли с концентрацией более 5 мол./кг акриловой кислоты относительно общего объема водного раствора,

[1.2] выгрузки первого жидкого химического продукта из транспортного блока и разбавление его водой таким образом, что полученный водный раствор акриловой кислоты или ее соли имеет концентрацию 2.5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты или ее солей, относительно общего объема водного раствора, и

[1.3] перемещение указанного водного раствора акриловой кислоты или ее солей с концентрацией 2.5 мол./кг - 5 мол./кг акриловой кислоты или ее солей, в, по меньшей мере, один резервуар (1) для хранения мономеров, устойчивый к давлению, и

- [2] предоставление водного раствора акриламида в, по меньшей мере, одном резервуаре для хранения, устойчивом к давлению (2), с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и содержащем теплоизоляционный слой, средство для регулирования температуры водного раствора, причем концентрация водного раствора составляет 2.5 мол./кг - 5 мол./кг акриламида относительно общего объема водного раствора, и причем этап [2] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы
- [2.1] подачу в транспортный блок второго жидкого химического продукта, который представляет собой водный раствор акриламида с концентрацией более 5 мол./кг акриламида, относительно общего объема водного раствора, и
- [2.2] выгрузку второго жидкого химического продукта из транспортного блока и разбавление его водой таким образом, что полученный водный раствор акриламида имеет концентрацию 2.5 мол./кг - 5 мол./кг акриламида относительно общего объема водного раствора, и
- [2.3] перемещение указанного водного раствора акриламида в, по меньшей мере, один резервуар (2) для хранения мономеров, устойчивый к давлению,
- [3] приготовление водной смеси мономеров, содержащей, по меньшей мере, воду, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту в устойчивом к давлению смешительном сосуде (3) с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>, содержащем теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора мономеров, причем этап [3] включает, по меньшей мере, следующие подэтапы
- [3.1] перемещение водного раствора акриловой кислоты или ее солей из резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смешительный сосуд (3),
- [3.2] перемещение водного раствора акриламида из резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению, в устойчивый к давлению смешительный сосуд (3),

[3.3] при необходимости, добавление водного основания с смесительный сосуд,

при смешивании компонентов в устойчивом к давлению смесительном сосуде (3), и регулирование температуры смеси в сосуде (3) для поддержания температуры не более 40°C,

причем количество всех мономеров в водной мономерной смеси составляет, по меньшей мере, 2 мол./кг, относительно общего количества всех компонентов водной мономерной смеси, и

[4] перемещение водной смеси мономеров, приготовленной в ходе этапа [3], в полимеризационную установку (5), устойчивую к давлению, с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>, добавление инициаторов для радикальной полимеризации и ее полимеризацию в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидный гель.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и.д.,
- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и.д.,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет объем 10 - 50 м<sup>2</sup> и расчётное давление, по меньшей мере, 8 бар и.д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и.д.

3. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся тем**, что этапы [1.2] и [2.2] осуществляют путем непрерывного перемешивания потока соответствующего жидкого химического продукта с потоком воды, в результате чего получают поток водного раствора мономеров, которым заполняют соответствующий резервуар для хранения мономеров, устойчивый к давлению.

4. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся тем**, что этапы [1.2] и [2.2] осуществляют путем

- выгрузки соответствующего жидкого химического продукта из транспортного блока посредством насоса и перекачки потока соответствующего жидкого химического продукта через трубу в смесительный блок (4a) или (4b), оснащена расходомером для регулирования потока и клапаном для регулирования потока,
- выгрузки воды из резервуара для хранения воды посредством насоса и перекачки потока воды через трубу в смесительный блок, причем труба оснащена расходомером для регулирования потока и клапаном для регулирования потока,
- смешивания потока воды с потоком соответствующего жидкого химического продукта в смесительном блоке,
- регулирования потока воды и потока соответствующего жидкого химического продукта посредством клапанов, в результате чего регулируют концентрацию соответствующего мономера до необходимого значения в диапазоне 2.5 мол./кг - 5 мол./кг соответствующего мономера, и
- перемещения полученного потока водного раствора мономеров в соответствующий резервуар для хранения мономеров, устойчивый к давлению.

5. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что смесительный блок содержит, по меньшей мере, Т-образное соединение, соединяющее трубу для воды и трубу для мономеров, и дополнительную трубу, которая соединена с соответствующим резервуаром для хранения мономеров, устойчивым к давлению.

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что смесительный блок дополнительно содержит статический смеситель.

7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что температуру водных растворов мономеров в резервуаре(ах) (1) для хранения, устойчивом(ых) к давлению, и резервуаре(ах) (2) для хранения, устойчивом(ых) к давлению, поддерживают на  $\leq 25^{\circ}\text{C}$ .

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что температуру водного раствора смеси мономеров в устойчивом к давлению смесительном сосуде поддерживают на  $\leq 5^{\circ}\text{C}$ .

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что первый жидкий химический продукт представляет собой чистую акриловую кислоту или водный раствор акриловой кислоты и в ходе этапа [3.3] водное основание добавляют в устойчивый к давлению смесительный сосуд.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что концентрация всех мономеров в водной смеси мономеров для полимеризации составляет 2.75 - 4.5 мол./кг, относительно общего количества всех компонентов водного раствора мономеров.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что полимеризационная установка, устойчивая к давлению, имеет объем 10 - 40 м<sup>3</sup>.

12. Способ по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся тем**, что полимеризационная установка содержит цилиндрическую верхнюю часть, коническую часть на ее нижнем конце, отверстия для подачи для водного раствора мономеров и нижнее отверстие для удаления полиакриламидного геля.

13. Способ по любому из пп. 1 - 12, **отличающийся тем**, что способ содержит дополнительно следующие технологические этапы:

[5] удаление водного полиакриламидного геля из полимеризационной установки, и

[6] измельчение водного полиакриламидного геля и смешивание его с водным раствором, в результате чего получают водную полиакриламидную композицию с концентрацией 0.01 - 14.9 мас.% полиакриламидов, относительно общего количества всех компонентов водной полиакриламидной композиции.

14. Способ по п. 13, **отличающийся тем**, что способ содержит дополнительно следующие этапы:

- [7] транспортировку водной полиакриламидной композиции в транспортном блоке с объемом  $1 \text{ м}^3 - 40 \text{ м}^3$  транспортными средствами, выбранными из группы грузовых автомобилей, железнодорожных вагонов или судов с места производства (позиция А) к другой позиции В, и
- [8] удаление водной полиакриламидной композиции из транспортного блока в позиции В.

15. Способ по пп. 13 и 14, **отличающийся тем**, что концентрация полиакриламидов в водной полиакриламидной композиции составляет 3.1 мас.% - 7 мас.%, относительно общего количества всех компонентов водной композиции.

16. Способ по любому из пп. 1 - 12, **отличающийся тем**, что полимеризационная установка представляет собой мобильную полимеризационную установку, и способ содержит дополнительно следующие технологические этапы:

- [5a] транспортировку полимеризационной установки, заполненной водным полиакриламидным гелем, с места производства (позиция А) к другой позиции В,
- [6a] удаление водного полиакриламидного геля из мобильной полимеризационной установки в позиции В,
- [7a] измельчение и растворение водного полиакриламидного геля в водном растворе в позиции В, в результате чего получают водную полиакриламидную композицию с концентрацией 0.01 - 14.9 мас.% полиакриламидов, относительно общего количества всех компонентов водной полиакриламидной композиции.

17. Способ по любому из пп. 1 - 16, **отличающийся тем**, что резервуары (1) и (2), устойчивые к давлению, имеют объем  $10 - 200 \text{ м}^3$  каждый.

18. Способ по п. 17, **отличающийся тем**, что установка для осуществления способа представляет собой модульную, перемещаемую установку.

19. Способ по пп. 1 и 3 - 18, **отличающийся тем**, что

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 6 бар - 8 бар и.д., и концентрация водного раствора акриловой кислоты или ее солей в указанном резервуаре для хранения мономеров составляет 4.5 - 5 мол./кг,
- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 6 - 8 бар и.д., и концентрация водного раствора акриламида в указанном резервуаре для мономеров составляет 4.5 - 5 мол./кг,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет расчётное давление 15 - 20 бар и.д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление 15 - 20 бар и.д.

20. Способ по пп. 1 и 3 - 18, **отличающийся тем, что**

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 3 бар - 4 бар и.д., и концентрация водного раствора акриловой кислоты или ее солей в указанном резервуаре для хранения мономеров составляет 3.5 - 4.2 мол./кг,
- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 3 - 4 бар и.д., и концентрация водного раствора акриламида в указанном резервуаре для мономеров составляет 3.5 - 4.2 мол./кг,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет расчётное давление 11 - 15 бар и.д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление 11 - 15 бар и.д.

21. Способ по пп. 1 и 3 - 18, **отличающийся тем, что**

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 2 бар - 3 бар и.д., и концентрация водного раствора акриловой кислоты или ее солей в указанном резервуаре для хранения мономеров составляет 3.5 - 4.2 мол./кг,

- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление 2 - 3 бар и.д., и концентрация водного раствора акриламида в указанном резервуаре для мономеров составляет 3.5 - 4.2 мол./кг,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет расчётное давление 7 - 10 бар и.д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление 7 - 10 бар и.д.

22. Установка для производства полиакриламидов путем полимеризации водного раствора, содержащего, по меньшей мере, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту в адиабатических условиях, в результате чего получают водный полиакриламидный гель, содержащий, по меньшей мере,

- по меньшей мере, один резервуар (6) для хранения для воды,
- по меньшей мере, один резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, для водного раствора акриловой кислоты или ее соли, с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и содержащий теплоизоляционный слой и средство для регулирования температуры водного раствора,
- по меньшей мере, один резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, для водного раствора акриламида с объемом 10 - 500 м<sup>3</sup> и теплоизоляционным слоем и содержащий средство для регулирования температуры водного раствора,
- средство для выгрузки первого жидкого химического продукта, выбранного из чистой акриловой кислоты или водного раствора акриловой кислоты или ее соли из транспортного блока и смешивание его с водой, выгруженной из резервуара (6) для хранения для воды посредством смесительного блока (4а), в результате чего получают водный раствор акриловой кислоты или ее соли, и средство для перемещения полученного водного раствора в резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению,
- средство для выгрузки второго жидкого химического продукта, который представляет собой водный раствор акриламида, из

транспортного блока, и смешивание его с водой, выгруженной из резервуара (б) для хранения для воды посредством смесительного блока (4b), в результате чего получают водный раствор акриламида, и средство для перемещения полученного водного раствора акриламида в резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению,

- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) для приготовления водной смеси мономеров, содержащей, по меньшей мере, воду, акриламид и частично или полностью нейтрализованную акриловую кислоту, с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>,
- средство для перемещения водного раствора акриловой кислоты или ее солей из резервуара(ов) (1) для хранения, устойчивого(ых) к давлению в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- средство для перемещения водного раствора акриламида из резервуара(ов) (2) для хранения, устойчивого(ых) к давлению в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3),
- по меньшей мере, полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, с объемом 10 - 150 м<sup>3</sup>,
- и средство для перемещения водной смеси мономеров из устойчивого к давлению смесительного сосуда (3) в полимеризационную установку (5), устойчивую к давлению.

23. Установка по п. 22, **отличающаяся тем**, что

- резервуар (1) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.,
- резервуар (2) для хранения, устойчивый к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.,
- устойчивый к давлению смесительный сосуд (3) имеет объем 10 - 150 м<sup>2</sup> и расчётное давление, по меньшей мере, 8 бар и д., и
- полимеризационная установка (5), устойчивая к давлению, имеет расчётное давление, по меньшей мере, 4 бар и д.

24. Установка по п. 22 или 23, **отличающаяся тем**, что установка дополнительно содержит

- по меньшей мере, один резервуар (7) для хранения для водного основания, и
- средство для перемещения водного основания из резервуара(ов) (7) для хранения для водного основания в устойчивый к давлению смесительный сосуд (3).

25. Установка по любому из пп. 22 - 24, **отличающаяся тем**, что смесительный блок (4а) содержит

- первую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с резервуаром (6) для хранения для воды, содержащим насос,
- вторую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с транспортным блоком для первого жидкого химического продукта, содержащим насос, и
- выпускную трубу, соединяющую смесительный блок (4а) с резервуаром (1) для хранения мономеров, устойчивым к давлению, причем каждая из впускных труб дополнительно оснащена расходомером для регулирования потока, проходящего через трубу, и клапаном для регулирования потока, проходящего через трубу, и причем смесительный блок (4b) содержит
- первую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с резервуаром (6) для хранения для воды, содержащим насос,
- вторую впускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с транспортным блоком для второго жидкого химического продукта, содержащим насос, и
- выпускную трубу, соединяющую смесительный блок (4b) с резервуаром (1) для хранения мономеров, устойчивым к давлению, причем каждая из впускных труб дополнительно оснащена расходомером для регулирования потока, проходящего через трубу, и клапаном для регулирования потока, проходящего через трубу.

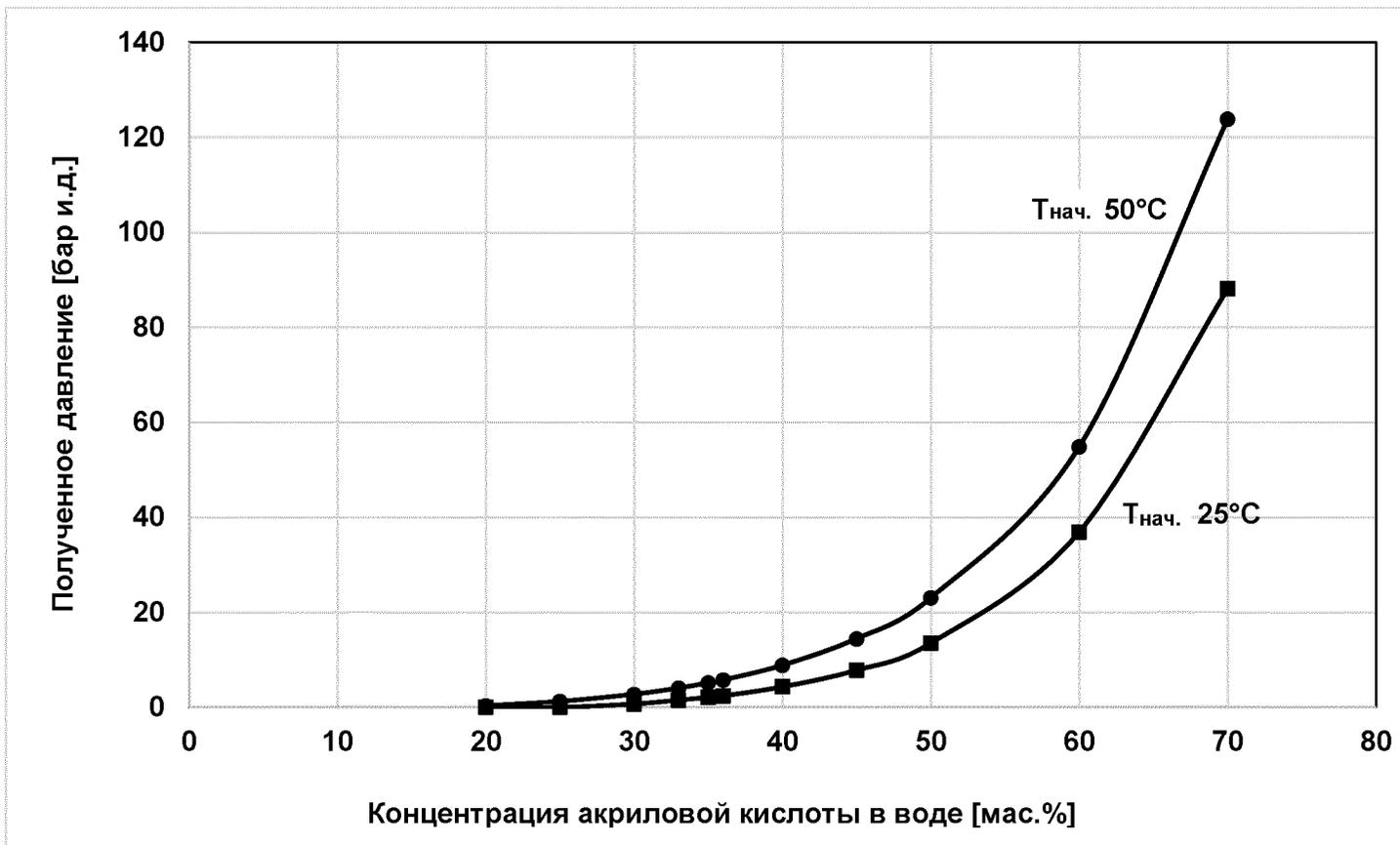
26. Установка по п. 25, **отличающаяся тем**, что каждый из смесительных блоков (4a) и (4b) содержит, по меньшей мере, Т-образное соединение, соединяющее впускную трубу для воды, впускную трубу для соответствующего жидкого химического продукта и выпускную трубу, соединяющую с соответствующим резервуаром для хранения мономеров, устойчивым к давлению.

27. Установка по п. 26, **отличающаяся тем**, что смесительный блок дополнительно содержит, по меньшей мере, статический смеситель.

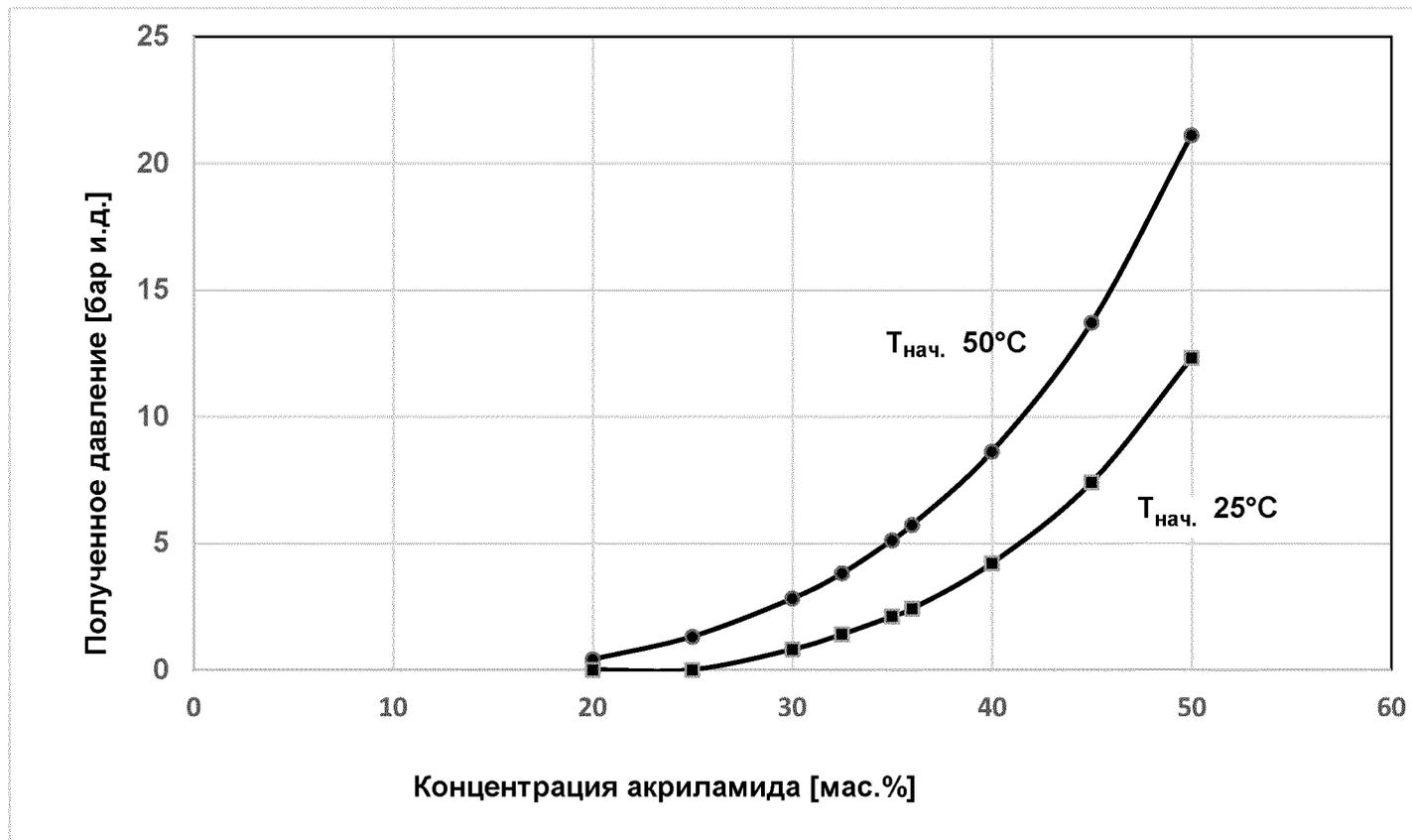
28. Установка по любому из пп. 22 - 26, **отличающаяся тем**, что полимеризационная установка содержит цилиндрическую верхнюю часть, коническую часть на ее нижнем конце, отверстия для подачи для водного раствора мономеров и нижнее отверстие для удаления полиакриламидного геля.

29. Установка по любому из пп. 22 - 26, **отличающаяся тем**, что каждый из резервуаров (1) и (2), устойчивых к давлению, имеет объем 10 - 200 м<sup>3</sup>.

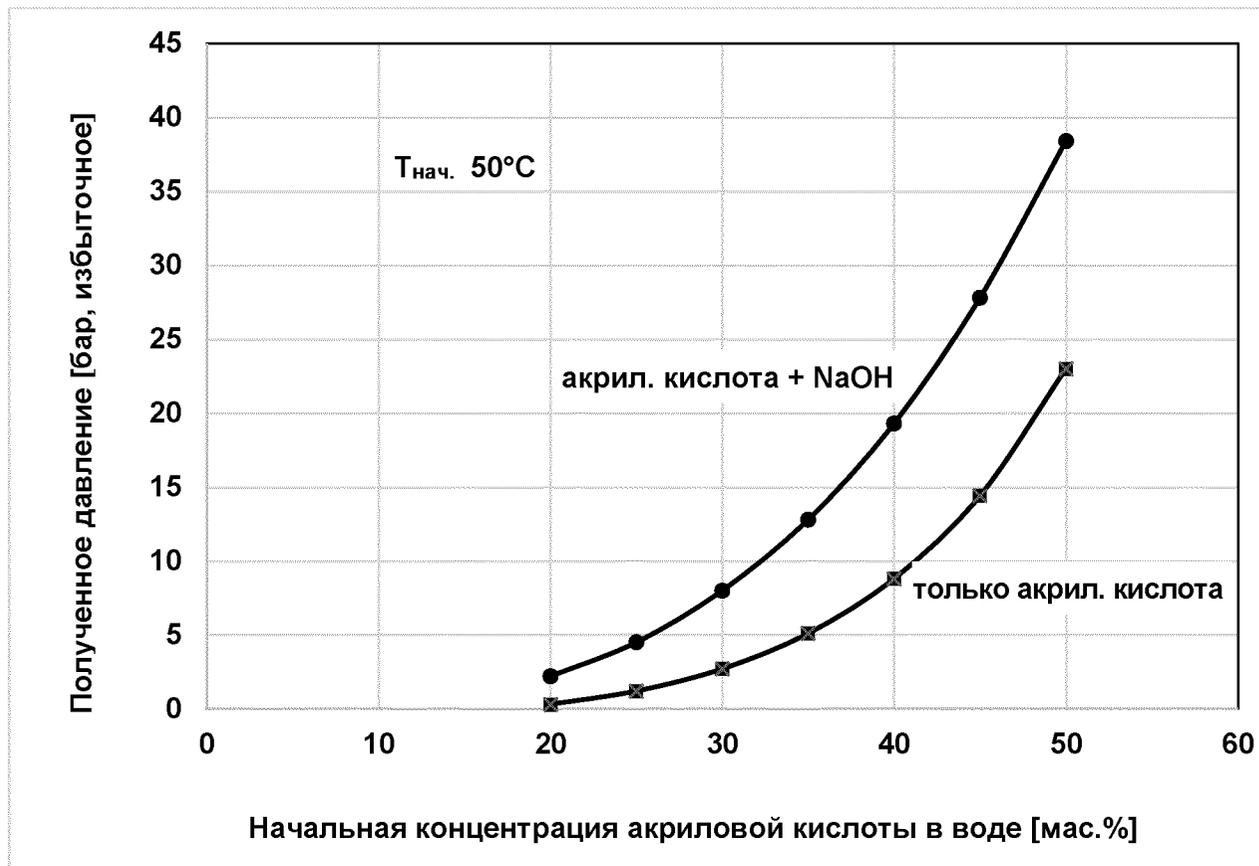
30. Установка по п. 29, **отличающаяся тем**, что установка представляет собой модульную, перемещаемую установку.



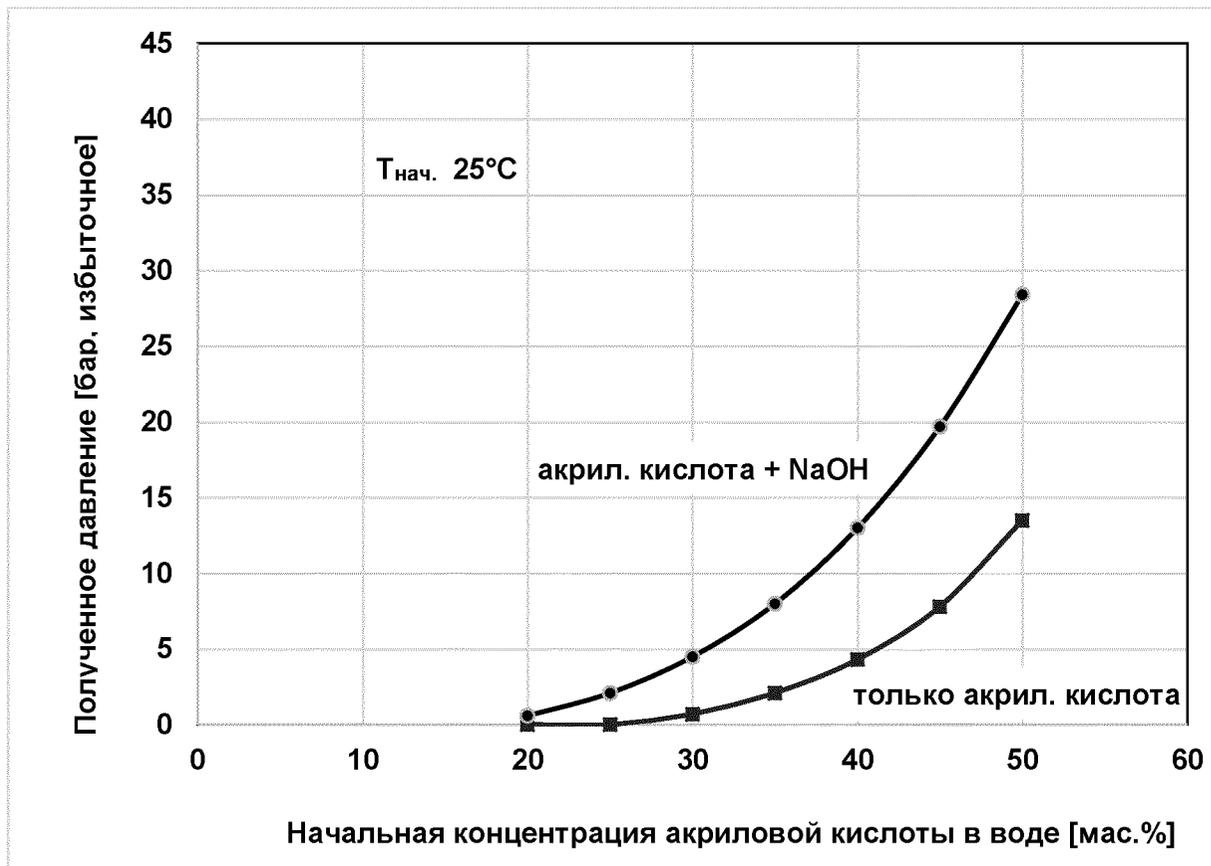
Фигура 1: Давление пара водного раствора акриловой кислоты после полимеризации



Фигура 2: Давление пара водного раствора акриламида после полимеризации



Фигура 3: Давление пара водного раствора акриловой кислоты после адиабатической полимеризации, с и без нейтрализации с использованием водной NaOH (50 мас.%), начальная температура 50°C



Фигура 4: Давление пара водного раствора акриловой кислоты после адиабатической полимеризации, с и без нейтрализации с использованием водной NaOH (50 мас.%), начальная температура 25°C