

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202191056 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.08.02

(22) Дата подачи заявки
2019.10.17

(51) Int. Cl. C12P 7/40 (2006.01)
C12P 13/00 (2006.01)
C12M 1/00 (2006.01)
C12M 1/02 (2006.01)
C12M 1/40 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЙ (МЕТ-)АКРИЛАТА

(31) 18201231.0

(32) 2018.10.18

(33) EP

(86) PCT/EP2019/078158

(87) WO 2020/079120 2020.04.23

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

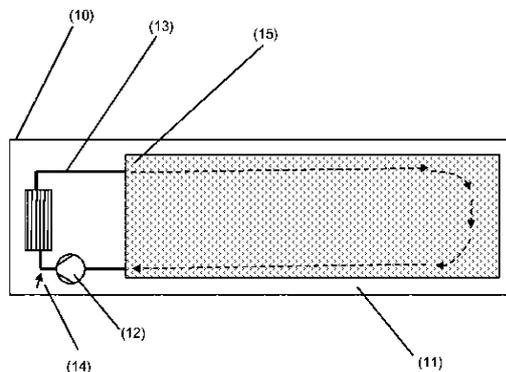
(72) Изобретатель:

Гхислири Диего, Эдман Петер,
Циммерманн Тобиас Ёахим, Шмидт
Анна-Корина (DE)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения аммоний (мет-)акрилата, водных растворов аммоний (мет-)акрилата, которые могут быть получены указанным способом, а также гомополимеров или сополимеров (мет-)акриловой кислоты, которые могут быть получены путем полимеризации указанного аммоний (мет-)акрилата. Кроме того, настоящее изобретение относится к модульному мобильному блоку биоконверсии для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата.



A1

202191056

202191056

A1

Способ получения аммоний (мет-)акрилата

ОПИСАНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения аммоний (мет-)акрилата, водных растворов аммоний (мет-)акрилата, которые могут быть получены указанным способом, а также гомополимеров или сополимеров (мет-)акриловой кислоты, которые могут быть получены путем полимеризации указанного аммоний (мет-)акрилата. Кроме того, настоящее изобретение относится к модульному мобильному блоку биоконверсии для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата.

ПРЕДПОСЫЛКИ К СОЗДАНИЮ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Гомополимеры акриловой кислоты могут быть использованы в различных областях, таких как защитные покрытия, связывающие вещества, герметики и т.д. Сополимеры (мет-)акриловой кислоты и, например, акриламид могут быть использованы в различных областях, таких как добыча полезных ископаемых, на нефтяных месторождениях и в сельском хозяйстве. Примеры включают их применение при разведке и добыче нефти, в частности, в качестве загустителя в водных нагнетательных жидкостях для повышения нефтеотдачи или в качестве модификатора реологии для водных буровых растворов. Другие примеры включают их использование в качестве флокулянта для хвостов и шламов в горнодобывающей промышленности.

Сырьем для производства гомо- и сополимеров акриловой кислоты обычно является мономер акриловой кислоты. В случае сополимерами, помимо акриловой кислоты сырьем также будет, по меньшей мере, один еще более этилен-ненасыщенный мономер, который может сополимеризоваться с акриловой кислотой, и, как правило, это зачастую будет акриламид. В принципе, существует два разных способа производства акриловой кислоты в промышленных масштабах: химический синтез и биологический синтез, причем методы биологического синтеза используют все больше и больше из-за более мягких условий реакции и присущей ему безопасности производственного процесса. Благодаря более мягким условиям реакции и количественной конверсии нитрила, дорогостоящие этапы

переработки, такие как дистилляция или ионный обмен, при биологическом синтезе можно опустить, тем самым обеспечив удешевление стоимости установок и сокращение площадей, занимаемых оборудованием.

Существует два различных способа ферментативной гидратации нитрилов в растениях и микроорганизмах, которые применяют при промышленном производстве акриловой кислоты. Один способ включает два ферментативных этапа, на которых происходит конверсия нитрила с помощью нитрилгидратазы в амид, который впоследствии гидролизуется амидазой с получением акриловой кислоты (US6670158). Другой способ представляет собой одноэтапную катализируемую нитрилазами реакцию (US6162624), которая является преимущественной по сравнению с двухэтапной реакцией, поскольку для двух этапов реакции требуется большой объем оборудования. В WO 97/21817 описаны подходящие условия по выполнению ферментативной гидратации нитрилов с использованием нитралаз. В US 2009/0311759 описан способ получения акриламида посредством предоставления акрилонитрилу возможности пройти реакцию гидратации с использованием микробного катализатора, содержащего нитрилгидратазу в водной среде, с получением реакционного раствора акриламида. Этот способ включает этап удаления примесей из реакционного раствора.

Тем не менее, даже при использовании одноэтапной реакции, включающей катализацию нитралаз, для полученной акриловой кислоты все равно понадобятся дальнейшие этапы переработки, такие как очистка и осушка, чтобы в дальнейшем получить акриловую кислоту, которая подходит для очистки гомо- и/или сополимеров до приемлемого качества. Более конкретно, без очистки и осушки перед передачей на хранение, водные растворы аммоний (мет-)акрилата могут разлагаться, что может привести к ухудшению эксплуатационных характеристик полученных в результате полимеров.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В свете известного уровня техники техническая проблема, лежащая в основе настоящего изобретения, заключалась в обеспечении способа получения водных растворов (мет-)акрилата, которые не имели бы недостатков способов, известных из уровня техники. Способ получения водных растворов аммоний (мет-)акрилата по настоящему изобретению включает мобильный блок биоконверсии. Благодаря

теплотворности процесса биоконверсии в мобильном блоке этапы очистки и осушки можно опустить. Способ получения водного раствора аммоний (мет-)акрилата обеспечивает высокое качество продукта для последующего производства полимеров и не имеет недостатков других известных способов.

Поставленная проблема решается признаками изобретения, которые описаны в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения описаны в зависимых пунктах формулы изобретения.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения водных растворов аммоний (мет-)акрилата, включающему следующие этапы:

- (a) добавление следующих компонентов (i) - (iii) в реактор, с получением композиции для биоконверсии:
 - (i) биокатализатор конверсии акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат;
 - (ii) (мет-)акрилонитрил;
 - (iii) водная среда; и
- (b) осуществление биоконверсии композиции, полученной на этапе (a), в реакторе;

причем реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии. Композицию, полученную на этапе (a), также называют реакционной смесью.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация (мет-)акрилонитрила композиции в конце биоконверсии составляет менее 10.0 % (мас./мас.), составляет менее 1.0 % (мас./мас.), составляет менее 0.1 % (мас./мас.), предпочтительно менее 0.01 % (мас./мас.), более предпочтительно менее 0.001 % (мас./мас.), наиболее предпочтительно менее 0.0001 мас.% (мас./мас.) (мет-)акрилонитрила в водной среде.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация аммоний (мет-)акрилата в конце биоконверсии составляет, по меньшей мере, 10% (мас./мас.), по меньшей мере, 15% (мас./мас.), по меньшей мере, 20% (мас./мас.), по меньшей мере, 25% (мас./мас.), по меньшей мере, 30% (мас./мас.), по меньшей мере, 35% (мас./мас.), предпочтительно, по меньшей мере, 40% (мас./мас.), по меньшей мере, 45% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 50%

(мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 51% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 52% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 53% (мас./мас.), еще более предпочтительно, по меньшей мере, 54% (мас./мас.), наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 55 мас.% (мас./мас.) мономеров аммоний (мет-)акрилата в водной среде.

В предпочтительном варианте осуществления биокатализатор представляет собой энзим с активностью нитралазы.

В предпочтительном варианте осуществления биокатализатор, обладающий активностью нитралазы, выбирают из группы, состоящей из выделенной нитралазы, рекомбинантного конструкта, рекомбинантного вектора, включающего рекомбинантный конструкт, рекомбинантного микроорганизма, включающего рекомбинантный конструкт, а также рекомбинантного микроорганизма, включающего рекомбинантный вектор.

В предпочтительном варианте осуществления биокатализатор представляет собой рекомбинантный микроорганизм, выбранный из группы, состоящей из *Bacillus licheniformis*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodococcus rhodocrous* и *Pichia pastoris*.

В предпочтительном варианте осуществления мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость, имеющую объем 10 м^3 - 150 м^3 , и устройство для смешивания реакционной смеси и устройство для регулирования температуры реакционной смеси. Например, это может быть объем около 20 м^3 - около 120 м^3 , подходяще около 20 м^3 - около 100 м^3 , и предпочтительно около 20 м^3 - 50 м^3 . Реакционная емкость может представлять собой, например, реакционную емкость с одинарной стенкой.

В альтернативном варианте осуществления мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость с двойными стенками, имеющую объем 10 м^3 - 150 м^3 , и устройство для смешивания реакционной смеси, а также устройство для регулирования температуры реакционной смеси. Например, это может быть объем около 20 м^3 - около 120 м^3 , подходяще около 20 м^3 - около 100 м^3 , и предпочтительно около 20 м^3 - 50 м^3 .

В предпочтительном варианте осуществления мобильный блок биоконверсии содержит раму, реакционную емкость с двойными стенками,

имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, установленную в раму, и внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры, отличающийся тем, что циркулирование реакционной смеси из реакционной емкости в блок регулирования температуры и обратно в реакционную емкость осуществляют при помощи насоса, в результате чего одновременно осуществляют регулирование температуры и смешивание реакционной смеси.

В предпочтительном варианте осуществления мобильный блок биоконверсии содержит раму, реакционную емкость с одинарной стенкой, имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, установленную в раму, и внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры, причем циркулирование реакционной смеси из реакционной емкости в блок регулирования температуры и обратно в реакционную емкость осуществляется при помощи насоса, в результате чего одновременно осуществляется регулирование температуры и смешивание реакционной смеси.

В предпочтительном варианте осуществления количество реакционной смеси, рециркулируемое в час в контуре регулирования температуры, составляет 100% - 1000% от общего объема реакционной смеси в блоке биоконверсии.

Дополнительный аспект изобретения касается реактора для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата согласно способу по настоящему изобретению, причем реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии.

Реактор может содержать перемешивающее устройство. Соответственно, реактор может включать внешний контур охлаждения. Желательно, чтобы реактор содержал перемешивающее устройство и внешний контур охлаждения. Однако предпочтительно, чтобы реактор не содержал перемешивающее устройство. В предпочтительном варианте осуществления реактор содержит внешний контур охлаждения, и реактор не содержит перемешивающее устройство. Под перемешивающим устройством здесь понимается любое активное устройство для смешивания, расположенное в реакторе. Как правило, перемешивающее устройство может представлять собой импеллер, мешалку, установленную внутри реактора, или незакрепленное мобильное устройство, такое как магнитная мешалка. Под реактором, который не содержит перемешивающее устройство,

подразумевают, что активное устройство для смешивания не расположено в реакторе.

В предпочтительном варианте осуществления реактор содержит

- мобильный блок хранения (мет-)акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза (мет-)акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора конверсии (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат,
- при необходимости, мобильный блок удаления биокатализатора из водного раствора аммоний (мет-)акрилата,
- при необходимости, мобильный блок хранения водного раствора аммоний (мет-)акрилата, и
- при необходимости, по меньшей мере, один мобильный блок дальнейшей переработки водного раствора аммоний (мет-)акрилата.

В предпочтительном варианте осуществления реактор для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата по настоящему изобретению используют на стационарном производственном объекте.

В предпочтительном варианте осуществления реактор для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата по настоящему изобретению используют совместно с мобильным блоком биоконверсии для производства водного раствора акриламида.

Дополнительный аспект изобретения касается водных растворов аммоний (мет-)акрилата, которые могут быть получены способом по настоящему изобретению.

Дополнительный аспект изобретения касается гомополимеров или сополимеров (мет-)акрилата, которые могут быть получены путем полимеризации водного раствора аммоний (мет-)акрилата.

Дополнительный аспект изобретения касается применения водных растворов аммоний (мет-)акрилата, полученных в соответствии с настоящим изобретением способом получения водных растворов гомополимеров или сополимеров (мет-)акрилата.

Дополнительный аспект изобретения касается применения водных растворов гомополимеров или сополимеров (мет-)акрилата в соответствии с настоящим изобретением в качестве защитных покрытий, связывающих веществ, герметиков, в горнодобывающей промышленности, на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги или в сельском хозяйстве.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В отношении изобретения, необходимо отдельно указать следующее:

В соответствии с первым аспектом изобретение относится к способу получения аммоний (мет-)акрилата, включающему следующие этапы:

- (a) добавление следующих компонентов (i) - (iii) в реактор, с получением композиции для биоконверсии:
 - (i) биокатализатор конверсии акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат;
 - (ii) (мет-)акрилонитрил;
 - (iii) водная среда; и
- (b) осуществление биоконверсии композиции, полученной на этапе (a), в реакторе;

причем реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии.

Неожиданно было обнаружено, что при использовании мобильного блока биоконверсии получают водные растворы аммоний (мет-)акрилата, которые подходят для дальнейшей переработки с целью производства гомо- и/или сополимеров (мет-)акриловой кислоты без необходимости осушки полученных водных растворов аммоний (мет-)акрилата. Учитывая это, можно опустить осушку, которая является дополнительным длительным по времени процессом. Неожиданно также было обнаружено, что качество полученных гомо- и сополимеров (мет-)акриловой кислоты сопоставимо с качеством полимеров, полученных с использованием акриловой кислоты, которая прошла очистку и осушку перед этапом полимеризации. Следовательно, еще одно преимущество настоящего изобретения заключается в том, что, например, можно получить более качественные последующие продукты / полимеры. Преимуществом также является то, что без этапа осушки можно избежать образования газообразного аммиака,

которое происходит во время осушки водных растворов аммоний (мет-)акрилата. Кроме того, при производстве сополимеров, содержащих акриловую кислоту и акриламид, можно использовать один и тот же продукт извлечения, а именно акрилонитрил, для производства двух разных мономеров. Это обеспечивает преимущество, связанное с более эффективными поставками и с меньшим количеством работ по транспортировке. Кроме того, при производстве аммоний (мет-)акрилата на месте можно обойтись без дорогостоящей и рискованной транспортировки едкого основания, которое, в противном случае, понадобилось бы для нейтрализации осушенной акриловой кислоты перед этапом полимеризации. Также, можно избежать необходимости транспортировки едкой акриловой кислоты. Преимуществом также является возможность избежать сепарации (например, центрифугирования), этапа очистки и/или осушки полученного водного раствора аммоний (мет-)акрилата (аммоний (мет-)акрилата), что упростит дальнейшую переработку водного раствора аммоний (мет-)акрилата. Также, возможно непосредственное использование водного раствора аммоний (мет-)акрилата в месте дальнейшей переработки и/или использование для производства последующего полимера, например, для образования гомополимеров (мет-)акриловой кислоты и/или сополимеров (например, (мет-)акриловой кислоты и акриламида) в месте применения.

Аммоний (мет-)акрилат

При использовании по тексту настоящего документа, термин «аммоний (мет-)акрилат» в контексте настоящего изобретения означает аммоний (мет-)акрилат, который может быть синтезирован путем гидролиза (мет-)акрилонитрила с использованием соответствующих катализаторов. Специалистам известны способы использования биокатализаторов, способных преобразовать (мет-)акрилонитрил в аммоний (мет-)акрилат (который зачастую называют «биоаммоний (мет-)акрилат»). Чистая (мет-)акриловая кислота является твердым веществом. Тем не менее, как правило, аммоний (мет-)акрилат по настоящему изобретению получают методом биокатализации и предоставляют в виде водного раствора, например, водного раствора, содержащего 50 мас.% аммоний (мет-)акрилата. Аммоний (мет-)акрилат, полученный с использованием биокатализаторов, может все еще содержать следовые количества биокатализатора. Для способа по настоящему изобретению используют водный

раствор аммоний (мет-)акрилата, который был получен путем гидролиза (мет-)акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора конверсии (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат. Как более подробно описано ниже, для настоящего изобретения использование биокатализаторов для гидролиза (мет-)акрилонитрила имеет существенные преимущества.

Биокатализатор

При использовании по тексту настоящего документа, термин «биокатализатор» в контексте настоящего изобретения означает энзимы нитралазы, которые способны катализировать гидролиз (мет-)акрилонитрила с переходом в аммоний (мет-)акрилат. Конверсию (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат с использованием биокатализатора можно называть «биоковерсией» или «биокатализацией».

Предпочтительно, биокатализатор по настоящему изобретению может представлять собой энзим с активностью нитралазы, содержащий последовательность, выбранную из группы, состоящей из молекулы аминокислоты с SEQ ID NO: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, 20, 22, 26, 28, 30, 32, 34, 38, 40, 42, 46, 48, 52, 54, 56, 60, 62, 64, 66 или 68 или ее функционального фрагмента. Еще более предпочтительно, когда биокатализатор представляет собой энзим с активностью нитралазы, содержащий последовательность, выбранную из группы, состоящей из молекулы аминокислоты, кодированной молекулой нуклеиновой кислоты с SEQ ID NO 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 25, 27, 29, 31, 33, 37, 39, 41, 45, 47, 51, 53, 55, 59, 61, 63, 65 или 67 или ее функционального фрагмента.

Предпочтительно, биокатализатор представляет собой выделенную нитралазу, рекомбинантный конструкт или рекомбинантный вектор, который, в частности, включает указанный рекомбинантный конструкт. Еще более предпочтительно, биокатализатор представляет собой рекомбинантный микроорганизм, включающий указанный рекомбинантный конструкт или указанный рекомбинантный вектор.

Как правило, энзимы нитралазы могут производиться разнообразными микроорганизмами. Предпочтительно, микроорганизмы, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, помимо прочего, включают *Gluconobacter oxydans*, *Gluconobacter asaii*, *Achromobacter delmarvae*, *Achromobacter viscosus*,

Achromobacter lacticum, *Agrobacterium tumefaciens*, *Agrobacterium radiobacter*, *Alcaligenes faecalis*, *Arthrobacter citreus*, *Arthrobacter tumescens*, *Arthrobacter paraffineus*, *Arthrobacter hydrocarboglutamicus*, *Arthrobacter oxydans*, *Aureobacterium saperdae*, *Azotobacter indicus*, *Brevibacterium ammoniagenes*, *Brevibacterium divaricatum*, *Brevibacterium lactofermentum*, *Brevibacterium flavum*, *Brevibacterium globosum*, *Brevibacterium fuscum*, *Brevibacterium ketoglutamicum*, *Brevibacterium helcolum*, *Brevibacterium pusillum*, *Brevibacterium testaceum*, *Brevibacterium roseum*, *Brevibacterium immariophilum*, *Brevibacterium linens*, *Brevibacterium protopharmiae*, *Corynebacterium acetophilum*, *Corynebacterium glutamicum*, *Corynebacterium callunae*, *Corynebacterium acetoacidophilum*, *Corynebacterium acetoglutamicum*, *Enterobacter aerogenes*, *Erwinia amylovora*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia herbicola*, *Erwinia chrysanthemi*, *Flavobacterium peregrinum*, *Flavobacterium fucatum*, *Flavobacterium aurantium*, *Flavobacterium rhenanum*, *Flavobacterium sewanense*, *Flavobacterium breve*, *Flavobacterium meningosepticum*, *Micrococcus* sp. CCM825, *Morganella morgani*, *Nocardia opaca*, *Nocardia rugosa*, *Planococcus eucinatus*, *Proteus rettgeri*, *Propionibacterium shermanii*, *Pseudomonas synxantha*, *Pseudomonas azotoformans*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas ovalis*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas acidovolans*, *Pseudomonas mucidolens*, *Pseudomonas testosteroni*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Rhodococcus* sp. ATCC 15592, *Rhodococcus* sp. ATCC 19070, *Sporosarcina ureae*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio metschnikovii*, *Vibrio tyrogenes*, *Actinomadura madurae*, *Actinomyces violaceochromogenes*, *Kitasatosporia parulosa*, *Streptomyces avermitilis*, *Streptomyces coelicolor*, *Streptomyces flavelus*, *Streptomyces griseolus*, *Streptomyces lividans*, *Streptomyces olivaceus*, *Streptomyces tanashiensis*, *Streptomyces virginiae*, *Streptomyces antibioticus*, *Streptomyces cacaoi*, *Streptomyces lavendulae*, *Streptomyces viridochromogenes*, *Aeromonas salmonicida*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus circulans*, *Bacillus thiaminolyticus*, *Escherichia freundii*, *Microbacterium ammoniaphilum*, *Serratia marcescens*, *Salmonella typhimurium*, *Salmonella schottmulleri*, *Xanthomonas citri*, *Synechocystis* sp., *Synechococcus elongatus*, *Thermosynechococcus elongatus*, *Microcystis aeruginosa*, *Nostoc* sp., *N. commune*, *N. sphaericum*, *Nostoc punctiforme*, *Spirulina platensis*, *Lyngbya majuscula*, *L. lagerheimii*, *Phormidium tenue*, *Anabaena* sp., *Leptolyngbya* sp. и т.д.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения микроорганизм представляет собой эукариотическую клетку. Подходящие эукариотические клетки включают клетки дрожжей, как, например, *Saccharomyces* spec, такие как *Saccharomyces cerevisiae*, *Hansenula* spec, такие как *Hansenula polymorpha*, *Schizosaccharomyces* spec, такие как *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluveromyces* spec, такие как *Kluveromyces lactis* и *Kluveromyces marxianus*, *Yarrowia* spec, такие как *Yarrowia lipolytica*, *Pichia* spec, такие как *Pichia methanolica*, *Pichia stipites* и *Pichia pastoris*, *Zygosaccharomyces* spec, такие как *Zygosaccharomyces rouxii* и *Zygosaccharomyces bailii*, *Candida* spec, такие как *Candida boidinii*, *Candida utilis*, *Candida freyschussii*, *Candida glabrata* и *Candida sonorensis*, *Schwanniomyces* spec, такие как *Schwanniomyces occidentalis*, *Arxula* spec, такие как *Arxula adenivorans*, *Ogataea* spec такие как *Ogataea minuta*, *Klebsiella* spec, такие как *Klebsiella pneumonia*.

Микроорганизм рода *Cupriavidus basilensis*, *Flavohumibacter solisilvae*, *Acidovorax facilis* 72W, *Pseudomonas* sp. RIT357, *Nocardia brasiliensis* NBRC 14402, *Pseudomonas fluorescens*, *Agrobacterium rubi*, *Candidatus Dadabacteria bacterium* CSP1-2, *Tepidicaulis marinus*, *Synechococcus* sp. CC9605, *Aquimarina atlantica*, *Arthrobacter* sp., *Sphingomonas wittichii* RW1, *Pseudomonas mandelii* JR-1, *Salinisphaera shabanensis* E1L3A, *Smithella* sp. SDB, *Bradyrhizobium diazoefficiens*, *Actinobacteria bacterium* RBG_13_55_18, *Rhizobium* sp. YK2 или *Bacterium* YEK0313, экспрессирующий любой из видов нитралазы по изобретению, является еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения.

Кроме того, известные специалистам микроорганизмы, которые могут быть использованы в качестве биокатализатора для ферментативного превращения (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат, могут быть использованы по настоящему изобретению. Кроме того, известные специалистам конкретные способы культивирования (или выращивания или ферментации) и/или хранения микроорганизмов, а также соответствующих последовательностей полинуклеотидов, которые кодируют такой фермент, в частности, нитралазу, могут быть использованы в контексте настоящего изобретения.

При использовании по тексту настоящего документа термин «выделенный» означает, что материал был изъят человеком из своей исходной естественной среды и существует отдельно от нее и, следовательно, не является природным продуктом.

Выделенный материал или молекула (например, молекула ДНК или фермент) могут существовать в очищенной форме или может существовать в неприродной среде, например, в трансгенной клетке-хозяине. Например, природная молекула нуклеиновой кислоты или полипептид, присутствующие в живой клетке, не являются выделенными, а выделенными являются та же самая молекула нуклеиновой кислоты или полипептид, отделенные от некоторых или всех материалов, которые находятся вместе с ними в природной системе. Такие молекулы нуклеиновой кислоты могут быть частью вектора, и/или такие молекулы нуклеиновой кислоты или полипептиды могут быть частью композиции, и являются выделенными, если такой вектор или композиция не являются частью исходного окружения такой молекулы. Предпочтительно, термин «выделенный» при его использовании в отношении молекулы нуклеиновой кислоты, например, «выделенная последовательность нуклеиновой кислоты», относится к последовательности нуклеиновой кислоты, которая идентифицирована и отделена, по меньшей мере, от одной посторонней молекулы нуклеиновой кислоты, с которой она обычно связана в природе. Выделенная молекула нуклеиновой кислоты – это молекула нуклеиновой кислоты, присутствующая в такой форме или в такой окружающей среде, которые отличаются от формы или от окружающей среды, в которой эта молекула встречается в природе. Напротив, невыделенные молекулы нуклеиновых кислот представляют собой молекулы нуклеиновых кислот, такие как ДНК и РНК, которые находятся в том же окружении, в котором они существуют в природе. Например, определенная последовательность ДНК (например, ген) находится на хромосоме клетки-хозяина в непосредственной близости от соседних генов; последовательности РНК, такие как определенная последовательность мРНК, кодирующая определенный белок, обнаруживаются в клетке в виде смеси с множеством других мРНК, которые кодируют множество белков. Тем не менее, выделенная нуклеотидная последовательность, содержащая, например, последовательность SEQ ID NO:1, включает, например, такие последовательности нуклеиновой кислоты в клетках, которые обычно содержат SEQ ID NO:1, которые находятся в таком положении в геноме или в плазмиде, которое отличается от такого положения в природных клетках или иным образом фланкированы нуклеотидной последовательностью, отличной от природной нуклеотидной последовательности. Выделенная нуклеотидная последовательность может присутствовать в одноцепочечном или в двухцепочечном виде. Если

выделенная нуклеотидная последовательность должна использоваться для экспрессии белка, эта нуклеотидная последовательность должна, по меньшей мере, часть смысловой или кодирующей цепи (т.е. такая нуклеотидная последовательность может быть одноцепочечной). В альтернативном варианте она может содержать как смысловую, так и антисмысловую цепь (т.е. последовательность нуклеиновой кислоты может быть двухцепочечной).

При использовании по тексту настоящего документа термин «нитрилаза» относится к ферменту, катализирующему реакцию конверсии мет-метакрилонитрила в аммоний мет-акрилата и/или реакцию конверсии акрилонитрила в акрилат аммония. Он также включает ферменты, которые катализируют иные реакции, помимо упомянутых выше.

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

Термины «микроорганизм, продуцирующий нитралазу» или «микроорганизм» или «биокатализаторы» или другие подобные термины, включают клетки и/или продукт, полученный в результате обработки клеток, сами по себе и/или суспензии, содержащие такие микроорганизмы и/или продукты, полученные в результате обработки клеток. Также предусматривается, что микроорганизмы и/или продукты, полученные в результате обработки клеток, могут подвергаться дальнейшей обработке перед их использованием в

соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Термин «дальнейшая обработка», таким образом, включает, например, этапы промывки и/или этапы получения концентратов микроорганизмов и т.д. Также предусматривается, что микроорганизмы, используемые в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, могут подвергаться предварительной обработке, например, в ходе этапа высушивания. Также известны способы культивирования микроорганизмов и способы оптимизации условий культивирования, например, путем добавления мочевины или кобальта, и они включены в варианты осуществления настоящего изобретения. Преимущественно микроорганизмы могут выращиваться в среде, содержащей мочевины, ацетонитрил или акрилонитрил в качестве индуктора нитралазы.

В данном контексте, понятие «вектор» относится к молекуле нуклеиновой кислоты, способной переносить другую молекулу нуклеиновой кислоты, с которой она связана. Один тип вектора представляет собой интегрированный в геном вектор или «интегрированный вектор», который может быть встроен в геномную ДНК клетки-хозяина. Другой тип вектора – это эписомальный вектор, то есть плазида или молекула нуклеиновой кислоты, способная к внехромосомной репликации. Векторы, которые способны направлять экспрессию генов, с которыми они функционально связаны, в настоящем документе именуют векторами экспрессии. За исключением случаев, когда из контекста ясно иное, в настоящем описании термины «плазида» и «вектор» используют взаимозаменяемо.

Термин «рекомбинантный микроорганизм» включает микроорганизмы, которые были генетически модифицированы таким образом, что они проявляют измененный или другой генотип и/или фенотип (например, когда генетическая модификация влияет на кодирующие нуклеотидные последовательности микроорганизма) по сравнению с микроорганизмом дикого типа из который был выведен. Рекомбинантный микроорганизм содержит, по меньшей мере, одну рекомбинантную молекулу нуклеиновой кислоты.

Термин «рекомбинантный» по отношению к молекулам нуклеиновой кислоты означает молекулы нуклеиновой кислоты, полученные человеком с помощью технологии рекомбинантных нуклеиновых кислот. Термин включает молекулы нуклеиновой кислоты, которые сами по себе не существуют в природе или не существуют в организме, из которого получена молекула нуклеиновой

кислоты, но которые модифицированы, изменены, мутированы или иным образом изменены человеком. Предпочтительно, «рекомбинантная молекула нуклеиновой кислоты» представляет собой не встречающуюся в природе молекулу нуклеиновой кислоты, последовательность которой отличается от природной молекулы нуклеиновой кислоты, по меньшей мере, на одну нуклеиновую кислоту. «Рекомбинантные молекулы нуклеиновой кислоты» могут также включать «рекомбинантную конструкцию», которая включает, предпочтительно, функционально связанную последовательность молекул нуклеиновых кислот, не встречающихся в природе в таком порядке. Предпочтительные способы получения указанных рекомбинантных молекул нуклеиновых кислот могут включать методы клонирования, направленный или ненаправленный мутагенез, синтез генов или рекомбинантные методы.

Предпочтительно биокатализатор для превращения (мет-)акрилонитрила в аммоний биокатализатор акрилат может быть получен путем культивирования микроорганизма в соответствующей среде для выращивания. Среда для выращивания, которую также именуют ферментационной (культурной) средой, ферментативным бульоном, ферментативной смесью и т.д., может содержать типичные компоненты, такие как сахара, полисахариды. Для хранения микроорганизмов ферментативный бульон предпочтительно удаляют, чтобы предотвратить гниение, которое может привести к снижению активности нитрилгидратазы. Предпочтительно хранение не влияет на биокаталитическую активность или не приводит к снижению биокаталитической активности. Биокатализатор может храниться в присутствии компонентов ферментативного бульона. В контексте настоящего изобретения биокатализатор предпочтительно хранится в виде замороженной суспензии, и перед использованием может осуществляться его оттаивание. Кроме того, биокатализатор может храниться в высушенном виде, при этом высушивание может осуществляться путем лиофилизации, распылительной сушки, термической сушки, вакуумной сушки, сушки в псевдооживленном слое и/или грануляции распылением.

Биокатализаторы, которые используют по настоящему изобретению, могут, например, культивироваться в любых соответствующих условиях согласно любому известному способу, например, в соответствии с известным уровнем техники в описании в настоящем документе. Биокатализатор может использоваться

в качестве цельноклеточного катализатора для образования кислоты из нитрила. Биокатализатор может быть (частично) иммобилизован, например, заключен в гель или может использоваться, например, в виде суспензии свободных клеток. Для иммобилизации могут быть использованы известные стандартные методы, например, поперечная сшивка, такая как сшивка с использованием глутаральдегидполиэтиленimina (GA-PEI), сшивка с матрицей и/или с носителем и т.д., включая различные вариации и/или комбинации вышеупомянутых способов. В альтернативном варианте фермент нитрилазы может быть экстрагирован и, например, может быть использован непосредственно в процессе получения амида. При использовании инактивированных или частично инактивированных клеток такие клетки могут быть инактивированы термической или химической обработкой.

В предпочтительном варианте осуществления, микроорганизмы являются цельноклеточными. Целые клетки могут подвергаться предварительной обработке на этапе сушки. Микроорганизмы, которые используют в контексте настоящего изобретения, в предпочтительном варианте осуществления используют в виде водной суспензии, а в более предпочтительном варианте осуществления они представляют собой свободные цельные клетки в водной суспензии. Таким образом, термин «водная суспензия» включает в себя все виды жидкостей, таких как буферы или культурная среда, которые подходят для получения суспензии микроорганизмов. Такие жидкости известны специалистам и включают, например, буферы для хранения при подходящем pH, такие как буферы для хранения, которые используют для хранения микроорганизмов, буферы на основе TRIS, буферы на основе фосфатов, буферы на основе солевого раствора, вода всех классов качества, например, дистиллированная вода, очищенная вода, водопроводная вода или морская вода, культурную среду, среду для выращивания, питательные растворы или ферментативные бульоны, например, ферментативный бульон, который использовался для культивирования микроорганизмов. Во время хранения, например, водную суспензию замораживают и оттаивают перед использованием.

Биокатализатор может быть в виде порошка, гранулята или в виде водной суспензии при его подаче в реактор биоконверсии. Если биокатализатор используют в виде порошка или гранулята, зачастую перед добавлением катализатора в блок биоконверсии / реактор рекомендуется приготовить водную

суспензию. В одном из вариантов осуществления изобретения суспензию биокатализатора можно получить путем суспендирования порошка биокатализатора в воде в емкости, включающей, по меньшей мере, перемешивающее устройство, например, мешалку, одно или более входных отверстий для подачи воды, биокатализатор и, при необходимости, дополнительные добавки и одно выходное отверстие для отвода суспензии биокатализатора. Объем емкости может составлять, например, $0,1 \text{ м}^3$ - 1 м^3 . Концентрация биокатализатора в водной суспензии биокатализатора может составлять, например, 1% - 30 мас.%, например, 5% - 20 мас.% от общего количества всех компонентов водной суспензии. Суспензия биокатализатора может быть добавлена непосредственно в блок биоконверсии. В другом варианте осуществления, концентрированная суспензия может быть разбавлена перед ее добавлением в блок биоконверсии / реактор, где выполняют биоконверсию.

Биоконверсия

При использовании по тексту настоящего документа в контексте с любым из способов настоящего изобретения термин «биоконверсия», в целом, обозначает реакцию, отличающуюся тем, что (мет-)акрилонитрил конвертируется в аммоний (мет-)акрилат в присутствии водной среды и биокатализатора. При использовании по тексту настоящего документа термин «композиция» включает все компоненты, находящиеся в реакторе, такие как, например, биокатализатор, (мет-)акрилонитрил, аммоний (мет-)акрилат и вода. Композиция также может быть названа реакционной смесью.

В частности, биоконверсию осуществляют путем контактирования смеси, содержащей водную среду и (мет-)акрилонитрил, с биокатализатором. Термин «контактирование» не является ограничительным и включает в себя, например, соприкосновение, смешивание, добавление, встряхивание, вливание, протекание или введение смеси. Таким образом, исключительно важно, чтобы указанные ингредиенты контактировали друг с другом, независимо от способа контактирования.

Водная среда включает все виды водных жидкостей, таких как буферы на основе TRIS, буферы на основе фосфатов, буферы на основе солевого раствора, вода всех классов качества, например, дистиллированная вода, очищенная вода,

водопроводная вода или морская вода. Например, значение pH буфера находится в диапазоне 4 - 9.

Следовательно, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения аммоний (мет-)акрилата, причем указанный способ включает следующие этапы:

- (a) добавление следующих компонентов (i) - (iii) в реактор, с получением композиции для биоконверсии:
 - (i) биокатализатор конверсии акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат;
 - (ii) (мет-)акрилонитрил;
 - (iii) водная среда, содержащая воду; и
- (b) осуществление биоконверсии композиции, полученной на этапе (a), в реакторе;

причем реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии.

Дополнительные компоненты, указанные в пунктах (i) - (iii) этапа (a), могут быть представлены в любом порядке или последовательности. Также, чтобы получить композицию для биоконверсии согласно этапу (a) можно подготовить заранее приготовленную смесь некоторых или всех компонентов, приведенных в пунктах (i) - (iii). Биоконверсия может, например, осуществляться в любых условиях, подходящих для целей в соответствии с любым из известных способов.

При добавлении в реактор биокатализатора с использованием любого из способов (процессов) по настоящему изобретению биокатализатор может быть взят непосредственно из ферментативного бульона. В качестве альтернативы, в соответствии с любым из способов, описанных в настоящем документе, биокатализатор можно сначала осушить перед добавлением в реактор. В этом контексте термин «перед» не обязательно означает, что биокатализатор был осушен, а затем непосредственно добавлен в реактор. Скорее, достаточно, чтобы биокатализатор прошел этап осушения в любой момент до его добавления в реактор, независимо от того, осуществлялись ли далее еще какие-либо этапы работы с ним в период между этапом осушения и его добавлением. В качестве неограничительного примера, среди таких последующих этапов между осушкой и добавлением в реактор могут быть хранение или восстановление. Тем не менее, также имеется возможность добавлять биокатализатор непосредственно в реактор.

В соответствии с любым из способов по настоящему изобретению в реактор может быть добавлен осушенный биокатализатор. Это означает, что биокатализатор добавляют в реактор в высушенном виде. В частности, биокатализатор может быть в форме порошка или гранул. В качестве альтернативы добавлению высушенного биокатализатора в реактор, перед этим высушенный биокатализатор может быть восстановлен. Например, биокатализатор может быть восстановлен путем его суспендирования в водной композиции. В этом отношении водная композиция может представлять собой воду или буфер. В качестве еще одной альтернативы, в реактор можно добавлять биокатализатор в виде микроорганизма, связанного матрицей.

Конверсия (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат может осуществляться с использованием любого процесса серийного производства и непрерывного процесса; также, конверсия может осуществляться путем подбора соответствующей реакционной системы из таких реакционных систем как суспендированный слой, неподвижный слой, псевдооживленный слой и другие подобные системы или путем комбинирования различных реакционных систем в соответствии с формой катализатора. В частности, способ по настоящему изобретению может осуществляться в ходе полунепрерывного процесса. В частности, при использовании по тексту настоящего документа термин «полунепрерывный процесс» может включать в себя прерывистый процесс получения водного раствора аммоний (мет-)акрилата. В еще одном варианте осуществления изобретения биокатализатор восстанавливают из реакционной смеси после биоконверсии и повторно используют в последующей реакции биоконверсии.

В качестве неограничительного примера такого полунепрерывного процесса, в блок биоконверсии помещают воду, определенное количество (мет-)акрилонитрила и биокатализатора. Затем в ходе биоконверсии добавляют дополнительное количество (мет-)акрилонитрила до тех пор, пока в композиции не будет достигнуто необходимое содержание (мет-)акрилата. После достижения такого необходимого содержания (мет-)акрилата полученную композицию, например, частично или полностью извлекают из реактора до добавления новых реагентов в реактор. В частности, в любом из способов по настоящему изобретению подача акрилонитрила может осуществляться таким образом, чтобы

практически постоянно поддерживалось необходимое содержание (мет-)акрилонитрила на этапе (b). В целом, в любом из способов по настоящему изобретению содержание (мет-)акрилонитрила и/или содержание аммоний (мет-)акрилата на этапе (b) может контролироваться. Могут быть использованы любые способы контроля содержания, и они включают инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (FTIR). В другом варианте осуществления, для контроля за процессом можно использовать тепловой баланс реакции. Следовательно, контроль методом теплового баланса осуществляют путем измерения тепловой энергии системы в ходе биоконверсии и путем расчета потерь тепловой энергии в ходе реакции для контроля процесса.

Хотя конверсия (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат предпочтительно может осуществляться при атмосферном давлении, ее можно проводить и под давлением, чтобы повысить растворимость акрилонитрила в водной среде. Поскольку биокатализаторы чувствительны к высоким температурам, а гидролиз является экзотермической реакцией, важно контролировать температуру реакции. Температура реакции конкретно не ограничена при условии, что она не ниже температуры застывания водной среды. Тем не менее, желательно выполнять биоконверсию при температуре, обычно равной 0 - 50 °С, предпочтительно 10 - 40°С, более предпочтительно от 15 до 30°С. Возможно, что в ходе реакции биоконверсии с течением времени температура может изменяться. Другими подходящими условиями для биоконверсии по настоящему изобретению являются, например, по меньшей мере, 15⁰С, по меньшей мере, 20⁰С, по меньшей мере, 24⁰С или, по меньшей мере, 28⁰С. Предпочтительно водная среда с композицией для биоконверсии инкубируется при температуре в диапазоне 27⁰С - 33⁰С, более предпочтительно водная среда инкубируется при температуре в диапазоне 28⁰С - 30⁰С включительно. Наиболее предпочтительно водная среда инкубируется при температуре 28⁰С. Водная среда может инкубироваться при температуре 38⁰С, 39⁰С, 40⁰С, 41⁰С, 42⁰С, 43⁰С, 44⁰С, 45⁰С, 46⁰С, 47⁰С, 48⁰С, 49⁰С или 50⁰С.

В начале способа по изобретению водная среда может содержать, по меньшей мере, 0.05% (мет-)акрилонитрила, предпочтительно, по меньшей мере, 0.1% (мет-)акрилонитрила, более предпочтительно, по меньшей мере, 0.5% (мет-)акрилонитрила, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 1.0%

(мет-)акрилонитрила (мас./мас.). В ходе процесса биоконверсии (инкубации) концентрация (мет-)акрилонитрила может поддерживаться на уровне около 0,5% - 1,5%, предпочтительно около 1,0% (мет-)акрилонитрила за счет его постоянного добавления. В качестве альтернативы, в начале процесса инкубации концентрация (мет-)акрилонитрила в водной среде может составлять 5% или 6% и может поддерживаться на этом уровне, или же далее в ходе биоконверсии не следует больше добавлять (мет-)акрилонитрил.

Предпочтительно, концентрация (мет-)акрилонитрила в ходе биоконверсии не превышает 6 мас.% и находится, например, в диапазоне 0.1 мас.% - 6 мас.%, предпочтительно - 0.2 мас.% - 5 мас.%, более предпочтительно 0.3 мас.% - 4 мас.%, еще более предпочтительно 0.5 мас.% - 3 мас.%, все еще более предпочтительно 0.8 мас.% - 2 мас.% и наиболее предпочтительно 1 мас.% - 1.5 мас.%, по отношению к совокупности всех компонентов водной смеси. Возможно, что в ходе реакции биоконверсии концентрация может изменяться во времени. Чтобы получить более концентрированные растворы аммоний (мет-)акрилата, общее количество (мет-)акрилата не следует добавлять все сразу, а акрилонитрил следует добавлять постепенно или даже непрерывно, с учетом указанных пределов концентрации.

Концентрация аммоний (мет-)акрилата в полученном растворе (водная среда) находится в диапазоне 10% - 80%, предпочтительно в диапазоне 20% - 70%, более предпочтительно в диапазоне 30% - 65%, еще более предпочтительно в диапазоне 40% - 60%, наиболее предпочтительно в диапазоне 45% - 55 ма.%, с учетом полной массы реакционного раствора. Реакция должна осуществляться таким образом, чтобы конечная концентрация (мет-)акрилата в полученном конечном растворе аммоний (мет-)акрилата не превышала 0,1 мас.% от общего количества всех компонентов водного раствора.

Типичное время реакции может составлять 2 ч - 20 ч, в частности, 4 ч - 12 ч, например, 6 ч - 10 ч. После завершения добавления (мет-)акрилонитрила содержимое реактора циркулирует далее в течение некоторого времени для завершения реакции, например, в течение 1 часа - 3 часов. Остаточное содержание (мет-)акрилонитрил предпочтительно должно составлять менее 100 ч./млн., с учетом полной массы реакционного раствора. Еще более предпочтительно время биоконверсии (время инкубации) водной среды может быть, по меньшей мере, 5 ч, по меньшей мере, 10 ч или, по меньшей мере, 12 ч. Предпочтительно время

биоконверсии (инкубации) составляет, по меньшей мере, 18ч, например, около 24ч или около 30ч. Более предпочтительно время биоконверсии (инкубации) составляет около 36ч или около 42ч. Наиболее предпочтительно, время биоконверсии (инкубации) составляет около 48ч. В зависимости от используемого вида нитралазы и скорости протекания реакции указанной нитралазы, время биоконверсии (инкубации) также может превышать 48 ч.

Настоящее изобретение также относится к водным растворам аммоний (мет-)акрилата, которые могут быть получены с использованием одного из способов по настоящему изобретению. Водный раствор аммоний (мет-)акрилата, в частности, водный раствор аммоний (мет-)акрилата, который может быть получен с использованием одного из способов по настоящему изобретению, может иметь концентрацию аммоний (мет-)акрилата в конце биоконверсии, по меньшей мере, 10% (мас./мас.), по меньшей мере, 15% (мас./мас.), по меньшей мере, 20% (мас./мас.), по меньшей мере, 25% (мас./мас.), по меньшей мере, 30% (мас./мас.), по меньшей мере, 35% (мас./мас.), предпочтительно, по меньшей мере, 40% (мас./мас.), по меньшей мере, 45% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 50% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 51% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 52% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 53% (мас./мас.), еще более предпочтительно, по меньшей мере, 54% (мас./мас.), наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 55 мас.% (мас./мас.) мономеров аммоний (мет-)акрилата в водной среде.

В любом водном растворе аммоний (мет-)акрилата содержание аммоний (мет-)акрилата может быть определено с использованием ВЭЖХ.

Блок биоконверсии

Гидролиз (мет-)акрилонитрила с получением аммоний (мет-)акрилата с помощью биокатализатора осуществляют в соответствующем блоке биоконверсии (который также называют реактором). Соответствующие реакторы для биоконверсии известны специалистам. Примеры включают емкости любой формы, например, цилиндрические или сферические емкости или трубчатые реакторы. Такие реакторы содержат, в частности, насосный контур с теплообменником.

Блок биоконверсии содержит реакционную емкость. Объем реакционной емкости специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 10 м³ - 150

м³, например, объем может составлять около 20 м³ - 120 м³, подходяще около 20 м³ - 100 м³, предпочтительно около 20 м³ - 50 м³. Предпочтительно, реакционная емкость имеет двойные стенки и расположена горизонтально. При использовании такой конструкции обеспечивается возможность исключить установку ямы для сбора утечек, что позволяет более легко и быстро транспортировать реакционный блок.

Блок биоконверсии также содержит устройство для регулирования температуры содержимого емкости. Гидролиз (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат является экзотермической реакцией, следовательно, тепло, выделяемое в ходе реакции, следует отводить, чтобы поддерживать оптимальную температуру для биоконверсии. Блок биоконверсии, как правило, также содержит устройство для измерения и регулирования, например, устройство для регулирования температуры или для регулирования давления в емкости.

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

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

Было обнаружено, что описанный выше внешний контур регулирования температуры также может быть использован в качестве устройства для перемешивания. Поток водной реакционной смеси, который проходит через контур регулирования температуры и впрыскивается обратно в реакционную емкость, вызывает циркуляцию водной реакционной смеси внутри реакционной емкости, что достаточно для смешивания водной реакционной смеси.

Предпочтительно в мобильном блоке биоконверсии (т.е., в реакционной емкости) мешалку не используют. Мешалка является дополнительным

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

При отсутствии мешалки в блоке биоконверсии обеспечивается преимущество, связанное с сокращением проектных расходов и с уменьшением количества работ по контролю технологического процесса. Еще одно преимущество заключается в том, что при сложных конструктивных требованиях при строительстве установки по производству аммоний (мет-)акрилата за счет настоящего изобретения блок биоконверсии можно изготовить гораздо проще при меньшем количестве работ, за счет чего упрощается строительство реактора биоконверсии. Исходя из уровня техники, если реакторы биоконверсии имеют не вертикальное, а горизонтальное выполнение, то в этом случае возникнет большая необходимость в мешалке. Преимуществом является то, что при использовании настоящего изобретения и смешивании с применением внешнего контура охлаждения отпадает необходимость в мешалках. Неожиданно внешнего контура охлаждения также оказалось достаточно с горизонтальными и/или вертикальными реакторами для получения удовлетворительной смеси реакционной композиции / реакционной смеси. Возможно осуществлять смешивание без мешалки, в случае, когда аммоний (мет-)акрилат получают из (мет-)акрилонитрила биокаталитическим методом. Кроме того, за счет снижения сложности оборудования появляется возможность осуществлять биоконверсию в мобильном блоке.

Добавление (мет-)акрилонитрила к содержимому блока биоконверсии может осуществляться различными способами. Акрилонитрил может быть добавлен в реакционную емкость или может быть добавлен в контур регулирования температуры, например, после насоса и перед теплообменником или после теплообменника. Введение (мет-)акрилонитрила в контур регулирования температуры обеспечивает хорошее смешивание реакционной смеси со свежедобавленным (мет-)акрилонитрилом. Предпочтительно, между насосом и теплообменником осуществляют добавление (мет-)акрилонитрила.

Количество реакционной смеси, рециркулируемое в час в контуре регулирования температуры, подбирают таким образом, чтобы достигалось достаточное перемешивание с содержимым реактора, а также достаточное регулирование температуры. В одном варианте осуществления, количество реакционной смеси, рециркулируемое в час в контуре регулирования температуры, может составлять 100% - 1000% от общего объема реакционной смеси в блоке биоконверсии, в частности, 200% - 1000% и, например, 500% - 800%. Также существует возможность того, что количество реакционной смеси, рециркулируемое в час в контуре регулирования температуры, составляет 100% - 1000% предпочтительно 100% - 5000%.

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

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

В другом варианте осуществления изобретения для регулирования температуры используют внешний контур регулирования температуры, например, контур охлаждения, содержащий насос, который закачивает мономер из емкости для хранения через теплообменник и обратно в емкость для хранения.

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

Модульные мобильные установки

В одном варианте осуществления изобретения, получение водных растворов аммоний (мет-)акрилата для использования в способе по настоящему изобретению может осуществляться с использованием стационарной химической установки, после чего водные растворы могут транспортироваться в другое место для дальнейшей обработки. Тем не менее, в еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения производство биоаммоний (мет-)акрилата может осуществляться в модульной мобильной установке. Кроме того, предпочтительной является, например, мобильная установка биоконверсии, которая может использоваться в комбинации со стационарными установками и/или блоками стационарной химической установки. Такая комбинация существующей установки с модульным, мобильным блоком биоконверсии обеспечивает гибкость при разработке конструкции производственной линии с учетом определенных потребностей в каждом конкретном случае. В случае изменения требований производства конструкция такой производственной линии на конкретной установке может быть легко изменена. Существующая установка, например, может представлять собой стационарную установку полимеризации для производства гомополимеров (мет-)акриловой кислоты и/или сополимеров, например, (мет-)акриловой кислоты и акриламида. Таким образом, комбинация с мобильной установкой биоконверсии дает возможность комбинировать производство биоаммоний (мет-)акрилата с установками для дальнейшей обработки (мет-)акрилата аммония, полученного в мобильной установке биоконверсии.

В частности, в свете настоящего изобретения есть возможность уменьшить площадь размещения и сложность объекта производства биоаммоний (мет-)акрилата. Использование реактора биоконверсии без мешалки/ перемешивающего элемента

значительно снижает потребности в проектном и технологическом контроле. Также не нужны установки по осушке, очистке и/или сепарации (например, центрифугированию) аммоний (мет-)акрилата. Полученный водный раствор аммоний (мет-)акрилата может быть непосредственно использован на дальнейших этапах переработки. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, блок/ реактор биоконверсии представляет собой мобильный блок биоконверсии. В одном варианте осуществления, мобильный блок для биоконверсии представляет собой блок, схожий с блоком хранения (мет-)акрилонитрила, который также может быть мобильным. Следовательно, имеется возможность использовать практически такое же оборудование для хранения (мет-)акрилонитрила и на этапе биоконверсии. Это обеспечивает дополнительную экономию средств на этапе получения водных растворов аммоний (мет-)акрилата.

Благодаря гибкости, обеспечиваемой за счет применения мобильного блока/ реактора биоконверсии без использования механической мешалки/ перемешивающего устройства и без установок для очистки и/или осушки, можно применять способ производства водного раствора аммоний (мет-)акрилата в месте, где выполняют дальнейшую переработку, например, с получением полимера.

Производство биоаммоний (мет-)акрилата непосредственно в месте дальнейшей переработки аммоний (мет-)акрилата, например, в полиакриловые кислоты позволяет значительно сэкономить на транспортных расходах. (Мет-)акрилонитрил представляет собой жидкость и может транспортироваться в виде чистого соединения к месту дальнейшей переработки. Молекулярная масса (мет-)акрилата примерно на 30% - 40% выше, чем у (мет-)акрилонитрила, а аммоний (мет-)акрилат, как правило, предоставляется в виде около 50% водного раствора. Так, при транспортировке 50% водного раствора аммоний (мет-)акрилата масса для перевозки примерно в 2,5 раза больше, чем при транспортировке чистого (мет-)акрилонитрила. Транспортировка чистой акриловой кислоты в твердом виде означает, что транспортируемая массы всего примерно на 30 - 40% больше по сравнению с транспортировкой чистого (мет-)акрилонитрила, однако в месте дальнейшей переработки необходимо дополнительное оборудование для обработки и растворения твердой (мет-)акриловой кислоты.

Кроме того, (мет-)акриловая кислота является едкой, и поэтому появляется преимущество, связанное с сокращением расстояния транспортировки или транспортируемого количества (мет-)акриловой кислоты, за счет чего снижается риск возникновения происшествий при ее транспортировке. Биоконверсия по настоящему изобретению в мобильном блоке биоконверсии позволяет воспользоваться этим преимуществом.

(Мет-)акрилонитрил для биокатализаии может храниться в одном или нескольких мобильных блоках хранения. Блок хранения содержит емкость для хранения. Объем емкости для хранения специально не ограничен и может варьироваться в диапазоне 50 м^3 - 150 м^3 , например, объем может составлять около 100 м^3 . Предпочтительно, емкость для хранения имеет одинарные или двойные стенки и расположена горизонтально. При использовании такой конструкции обеспечивается возможность исключить установку ямы для сбора утечек, что позволяет более легко и быстро транспортировать блок хранения. Емкости с одинарными или двойными стенками могут размещаться на любом выдерживающем нагрузку грунте. Кроме того, блок хранения содержит устройство для загрузки и разгрузки емкости, устройство для регулирования давления в емкости, например, клапан для регулирования низкого или избыточного давления, и устройство для регулирования температуры (мет-)акрилонитрила, которая предпочтительно не должна превышать $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, он может, при необходимости, содержать устройства для измерения и регулирования.

Примеры мобильных блоков хранения включают мобильную емкость кубической формы, резервуары для хранения, предпочтительно резервуары с двойными или одинарными стенками. Кроме того, в контексте настоящего изобретения для хранения и/или подачи акрилонитрила могут быть использованы контейнеры любой формы и любого размера. В частности, для хранения и/или подачи (мет-)акрилонитрила могут быть использованы стандартные ISO-контейнеры. Другие примеры включают контейнеры-цистерны, имеющие раму кубической формы, предпочтительно раму в соответствии с вышеупомянутым стандартом ISO 668, и один или более резервуаров для хранения, установленных в раме. Такие стандартные контейнеры-цистерны могут складываться и перевозиться грузовым автотранспортом, железнодорожным или морским транспортом таким же образом, как закрытые контейнеры для смешанной перевозки.

Несколько разных мобильных блоков можно объединить вместе, чтобы получить мобильную установку. В каждом мобильном блоке могут быть определенные функции. Примеры таких мобильных блоков включают блоки для хранения и, при необходимости, охлаждения мономеров и/или другого сырья, для гидролиза (мет-)акрилонитрила, для смешивания мономеров, для дальнейшей переработки аммоний (мет-)акрилата, например, в водный раствор сополимера (мет-)акриловой кислоты и акриламида. Для осуществления различных процессов отдельные блоки могут быть соединены друг с другом соответствующим образом, в результате чего образуется производственная линия. Также возможно объединение мобильного и немобильных блоков биоконверсии.

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 грузовым автотранспортом, 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, грузовым автотранспортом, железнодорожным или морским транспортом. Контейнеры для смешанной перевозки представляют собой большие стандартизированные (в соответствии с ISO 668) транспортные контейнеры, которые, в частности, предназначены и построены для смешанных грузовых перевозок. Такие контейнеры также известны как ISO-контейнеры. Такие ISO-контейнеры могут иметь следующие внешние габариты: высота: около 2,59 м, ширина: около 2,44 м, длина: около 6,05 м. ISO-контейнеры большего размера могут иметь следующие внешние габариты: высота: около 2,59 м, ширина: около 2,44 м, длина: около 12,19 м.

В другом варианте осуществления, мобильные блоки объединяют, в результате чего получают модульные производственные установки для осуществления процессов по настоящему изобретению. С помощью такой модульной конструкции из мобильных блоков обеспечивается то преимущество, что установки могут быть легко перемещены, если водные растворы аммоний (мет-)акрилата больше не требуются в одном из мест, но при этом нужны в другом.

В месте производства водного раствора аммоний (мет-)акрилата, в месте дальнейшей переработки аммоний (мет-)акрилата для получения последующих продуктов (например, поли(мет-)акрилата) и/или в месте применения/использования, например, водных растворов сополимеров (мет-)акрилата/акриламида (например, для применения на нефтяных месторождениях или в горнодобывающей промышленности) могут быть использованы разные мобильные блоки по настоящему изобретению, которые могут объединяться, например:

- мобильный блок хранения (мет-)акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза (мет-)акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора конверсии (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат,
- мобильный блок удаления биокатализатора из водного раствора аммоний (мет-)акрилата,
- мобильный блок хранения водного раствора аммоний (мет-)акрилата, и
- мобильные блоки для дальнейшей переработки аммоний (мет-)акрилата с другими водорастворимыми, моноэтиленненасыщенными мономерами, отличными от (мет-)акриловой кислоты,
- мобильный блок полимеризации с получением водных растворов гомо- или сополимеров (мет-)акриловой кислоты, и/или
- мобильный блок для последующего применения в разных областях.

Дальнейшая переработка аммоний (мет-)акрилата

После получения водного раствора аммоний (мет-)акрилата раствор можно его перерабатывать дальше. Этапы дальнейшей обработки включают смешивание водного раствора аммоний (мет-)акрилата с другими мономерами для приготовления раствора мономера, который подходит для последующего этапа полимеризации с получением гомополимеров или сополимеров из аммоний (мет-)акрилата. Дальнейшая переработка также включает переработку полученного аммоний (мет-)акрилата в другие акриловые мономеры или производство из него акриловой кислоты или солей (например, акрилат натрия) для использования, например, в качестве способного к полимеризации мономера. Благодаря преимуществам реакции биоконверсии (в частности, без мешалки и без

механического устройства смешивания), в частности, можно использовать реактор биоконверсии в качестве устройства разбавления и/или хранения раствора мономера, который впоследствии может использоваться в реакции полимеризации. На разных объектах могут выполняться другие этапы дальнейшей переработки. Например, каждый этап дальнейшей переработки может выполняться на новом объекте. В качестве альтернативы, все или некоторые этапы дальнейшей обработки могут выполняться в одном месте, в частности, в месте использования водного раствора аммоний (мет-)акрилата или в месте применения полученного из него раствора полимера. Если их выполняют в одном месте, то есть возможность подсоединить разные модульные блоки / модульные реакторы друг к другу, если это необходимо, например, для выполнения разных этапов, включающих биоконверсию (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилата и последующее приготовление раствора мономера, а также полимеризацию с получением гомополимеров (мет-)акриловой кислоты, сразу один за другим.

Удаление биомассы

После биоконверсии реакционная емкость содержит водный раствор аммоний (мет-)акрилата, который все еще содержит суспендированный в нем биокатализатор. Биокатализатор предпочтительно перед полимеризацией удаляют полностью, практически полностью или частично, однако в каждом случае удаление биокатализатора может не быть необходимым. Необходимость удаления биокатализатора существенно зависит от двух факторов, а именно влияет ли отрицательно оставшийся биокатализатор на полимеризацию и/или свойства полученного полимера, и/или влияет ли отрицательно биокатализатор на применение полученного раствора полимера. В одном варианте осуществления, по меньшей мере, 75 %, предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% биомассы от общего количества присутствующей, биомассы необходимо удалить.

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

В процедурном аспекте в отношении удаления биокатализатора существует несколько вариантов.

В одном варианте осуществления, водный раствор аммоний (мет-)акрилата, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора и после этого водный раствор аммоний (мет-)акрилата подают в соответствующий блок для хранения аммоний (мет-)акрилата, например, мобильный блок хранения аммоний (мет-)акрилата в соответствии с описанием выше.

В другом варианте осуществления, водный раствор аммоний (мет-)акрилата, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора и после этого водный раствор аммоний (мет-)акрилата подают непосредственно в соответствующий блок разбавления мономера для дальнейшей переработки, то есть, без промежуточного хранения в блоке хранения аммоний (мет-)акрилата.

В другом варианте осуществления, водный раствор аммоний (мет-)акрилата, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии и подают непосредственно в блок для разбавления мономера, т.е. без удаления биокатализатора. В указанном варианте осуществления биокатализатор присутствует в растворе в ходе разбавления мономера для дальнейшей переработки и удаляется лишь после получения водного раствора мономера.

В другом варианте осуществления даже возможно не удалять биокатализатор из водного раствора мономера, и биокатализатор присутствует и в ходе дальнейшей переработки. Такая практика не удаления биокатализатора предполагает преимущества, поскольку этап переработки с удалением биокатализатора можно опустить, за счет чего технологический процесс выполняется за меньшее количество этапов и, в целом, упрощается.

В другом варианте осуществления, водный раствор аммоний (мет-)акрилата, содержащий биокатализатор, удаляют из блока биоконверсии, подают через блок для удаления биокатализатора и после этого водный раствор акриламида подают обратно в блок биоконверсии. Чтобы обеспечить полное удаление раствора из блока биоконверсии перед повторным заполнением, блок для удаления биокатализатора должен содержать буферную емкость с объемом, достаточным для абсорбции содержимого блока биоконверсии.

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

В предпочтительном варианте осуществления, водный раствор аммоний (мет-)акрилата более не содержит биокатализатор. Тем не менее, в другом варианте осуществления раствор аммоний (мет-)акрилата, все еще содержит биомассу. В указанном варианте осуществления биокатализатор может удаляться после получения водного раствора мономера для дальнейшей переработки таким же образом, как описано выше, или может не удаляться. Критерии того, в каких случаях удаление биокатализатора может не осуществляться, уже упоминались выше.

Получение акриламида

В контексте настоящего изобретения в качестве сомономеров, помимо (мет-)акриловой кислоты, может использоваться акриламид. По существу, для способа согласно настоящему изобретению может использоваться любой тип акриламида, например, акриламид, полученный каталитическим окислением пропена. Также возможно применение сырого акриламида, который не проходил очистку. В одном варианте осуществления изобретения акриламид, который может быть получен посредством ферментативного гидролиза акрилонитрила, может быть использован для осуществления способа по настоящему изобретению (далее также - «биоакриламид»). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения производство акриламида путем ферментативного гидролиза акрилонитрила также осуществляют в модульном/ мобильном блоке биоконверсии. Соответствующие ферменты описаны в документе работах (например, WO 2005054456, WO 2005054489) и в публикациях также описаны соответствующие условия для проведения реакции. Производство биоакриламида может осуществляться с использованием реакторов с мешалкой или петлевых реакторов, в частности, также может использоваться мобильное устройство биоконверсии в соответствии с описанием выше. Производство биоакриламида в том же месте, где производится аммоний (мет-)акрилат также позволяет сократить транспортные расходы. Еще одно преимущество заключается в том, что

ферментативное производство акриламида и аммоний (мет-)акрилата может осуществляться из одного и того же исходного материала, а именно из (мет-)акрилонитрила, что обеспечивается преимуществами в вопросах снабжения и транспортировки.

Водный раствор мономера

На этапе дальнейшей переработки осуществляют приготовление водного раствора мономера, содержащего, по меньшей мере, воду, аммоний (мет-)акрилат и, при необходимости, другие водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры. По существу, помимо акриловой кислоты могут быть использованы водорастворимые моноэтиленненасыщенные сомомеры любого типа и в любом количестве, при этом тип и количество таких сомомеров зависят от необходимых свойств и целевого использования полученных водных растворов производимых поли(мет-)акрилатов. Стандартные мономеры подпадают под определения нейтральных сомомеров, анионных сомомеров, катионных сомомеров и/или ассоциативных сомомеров, которые известны специалистам в данной области и также могут быть использованы в контексте настоящего изобретения.

В качестве примеров нейтральных сомомеров можно привести сомомеры, содержащие гидроксил и/или эфирные группы, например, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, аллиловый спирт, гидрокивинилэфир, гидрокипропилэфир, гидрокибутилэфир, полиэтиленгликоль-(мет)акрилат, N-винилформамид, N-винилацетиламид, N-винилпирродон или N-винилкапролактан и виниловые эфиры, например, винилформат или винилацетат. Примеры нейтральных сомомеров также включают акриламид, метакриламид, N-метил(мет)акриламид, N,N'-диметил(мет)акриламид, N-метилол(мет)акриламид. Предпочтительно используют акриламид, метакриламид и N-винилпирролидон.

Примеры анионных сомомеров могут быть выбраны из водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, содержащих, по меньшей мере, одну кислотную группу или ее соли. Кислотные группы предпочтительно выбраны из группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их солей. Предпочтительными являются мономеры, содержащие COOH группы и/или $-\text{SO}_3\text{H}$ группы или их соли. Подходящие противоионы содержат, в частности, ионы щелочных металлов, такие как Li^+ , Na^+ или K^+ , а также ионы аммония, такие как NH_4^+ , или ионы аммония с

органическими радикалами. Примеры ионов аммония с органическими радикалами включают $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3]^{2+}$ или $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

Примеры анионных сомономеров, содержащих группы $-\text{COOH}$, включают кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту или их соли. Примеры сомономеров, содержащих группы $-\text{SO}_3\text{H}$ или их соли, включают винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АТБС), 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту. Предпочтительной является 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АТБС) или ее соли. Примеры мономеров, содержащих группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их соли, включают винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-(мет)акриламидоалкилфосфоновые кислоты или (мет)акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, предпочтительно винилфосфоновую кислоту.

Примеры катионных сомономеров могут быть выбраны из водорастворимых, моноэтиленненасыщенных мономеров, содержащих катионные группы. Соответствующие катионные мономеры включают, в частности, мономеры с аммониевыми группами, в особенности, аммониевые производные N-(ω -аминоалкил)(мет)акриламидов или ω -аминоалкил(мет)акрилатов, такие как 2-триметиламмониетилхлорид $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ (DMA3Q). Другие примеры приведены в WO 2015/158517 A1 стр. 8, строки 15 - 37. Предпочтительно используют DMA3Q.

Ассоциативные мономеры придают полиакрилатам и/или полиакриламидам гидрофобные ассоциирующие свойства. Ассоциативные мономеры, используемые в контексте настоящего изобретения, представляют собой водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры, имеющие, по меньшей мере, одну гидрофильную группу и, по меньшей мере, одну, предпочтительно концевую, гидрофобную группу. Примеры ассоциативных мономеров описаны, например, в WO 2010/133527, WO 2012/069478, WO 2015/086468 или WO 2015/158517. Термин «гидрофобно-ассоциированные сополимеры» в указанной области означает

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

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

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

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

В другом варианте осуществления, ассоциативные мономеры представляют собой мономеры общей формулы $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2)_n-O-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-$

$\text{CH}(\text{R}^5)\text{O}_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ (V), при этом R^1 употребляется в значении, определенном выше, а каждый из R^5 радикалов независимо выбран из гидрокарбильных радикалов, содержащих, по меньшей мере, 2 атома углерода, предпочтительно группы этила или пропила. В формуле (V) n означает натуральное число 2 - 6, например, 4, x означает число 10 - 50, предпочтительно 12 - 40, и, например, 20 - 30, а y означает число 5 - 30, предпочтительно 8 - 25. В формуле (V) z означает число 0 - 5, например, 1 - 4, то есть, таким образом, при необходимости присутствует концевой блок единиц этиленоксида. В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения можно использовать, по меньшей мере, два мономера (V), где каждый из радикалов R^1 и R^5 и показателей n , x и y является одинаковым, однако в одном из мономеров $z = 0$, тогда как в другом $z > 0$, предпочтительно от 1 до 4.

В другом варианте осуществления, ассоциативные мономеры представляют собой катионные мономеры. Примеры катионных ассоциативных мономеров описаны в документе WO 2015/158517 A1, от стр. 11, строка 20 до стр. 12, строки 14 - 42. В одном варианте осуществления могут быть использованы катионные мономеры общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}1)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{R}6) \text{X}^-$ (VI) или $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}1)-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}1)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{R}6) \text{X}^-$ (VII), при этом R^1 имеет значение, определенное выше, k означает 2 или 3, R^6 представляет собой гидрокарбильную группу, предпочтительно алифатическую гидрокарбильную группу с 8 - 18 атомами углерода, а X^- представляет собой отрицательно заряженный противоион, предпочтительно Cl^- и/или Br^- .

Помимо водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, также в качестве дальнейших сомономеров могут быть использованы водорастворимые этилен-ненасыщенные мономеры, имеющие более одной этиленовой группы. Мономеры такого типа могут использовать в особых случаях для достижения легкой сшивки полимеров. Как правило, их количество не должно превышать 2 мас.%, предпочтительно 1 мас.%, особенно предпочтительно 0,5 мас.% от общего количества всех мономеров. Более предпочтительно, мономеры, используемые в настоящем изобретении, представляют собой только моноэтиленненасыщенные мономеры.

Помимо сомономеров к водному раствору мономера могут добавляться дополнительные добавки и вспомогательные вещества. Кроме того, перед

полимеризацией также могут добавляться соответствующие инициаторы радикальной полимеризации. Примеры таких дополнительных добавок и вспомогательных веществ включают комплексообразующие агенты, противовспениватели, ПАВ, стабилизаторы и основания или кислоты для регулирования значения рН. В определенных вариантах осуществления изобретения значение рН водного раствора мономера регулируют до значений в диапазоне рН 5 - рН 7, например, рН 6 - рН 7. Предпочтительно также возможно, чтобы корректировка происходила на месте. Это означает, что значение рН может корректироваться за счет корректировки содержания акриловой кислоты в водном растворе мономера. Такую корректировку осуществляют непосредственно без добавления дополнительных добавок для корректировки значения рН. Такую корректировку осуществляют непосредственно без добавления дополнительных добавок для корректировки значения рН.

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

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

В одном варианте осуществления изобретения стабилизаторы представляют собой неполимеризуемые стабилизаторы, выбранные из группы соединений серы,

стерически затрудненных аминов, N-оксидов, нитрозосоединений, ароматических гидроксильных соединений или кетонов. Примеры соединений серы включают тиомочевину, замещенные тиомочевины, такие как N,N'-диметилтиомочевина, N,N'-диэтилтиомочевина, N,N'-дифенилтиомочевина, тиоцианаты, например, тиоцианат аммония или тиоцианат калия, тетраметилтиурам дисульфид, и меркаптаны, такие как 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или его соли, например, соли натрия, диметилдитиокарбамат натрия, 2,2'-дитиобис(бензотиазол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-м-крезол). Дополнительные примеры включают дициандиамид, гуанидин, цианамид, параметоксифенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, бутилгидроксианизол, 8-гидроксихинолин, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, 5-гидрокси-1,4-нафтохинон, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, димедон, пропил 3,4,5-тригидроксибензоат, N-нитрозофенилгидроксиламин аммония, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилокси-пиперидин, (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол. Предпочтительными являются пространственно стесненные амины, такие как 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол и соединения серы, предпочтительно меркапто-соединения, в частности, 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или их соответствующие соли, например, соли натрия, и особенно предпочтительными являются 2-меркаптобензотиазол или его соли, например, соли натрия. Количество таких неполимеризуемых стабилизаторов (если они присутствуют) может составлять 0,1 % - 2,0 мас.% от общего количества всех мономеров в водном растворе мономера, предпочтительно 0,15 % - 1,0 мас.%, более предпочтительно 0,2 мас.% - 0,75 мас.%.

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

пиперидином. Количество полимеризуемых стабилизаторов (если они присутствуют) может составлять 0,01 % - 2 мас.% от общего количества всех мономеров в водном растворе мономера, предпочтительно 0,02 % - 1 мас.%, более предпочтительно 0,05 % - 0,5 мас.%.

В одном варианте осуществления водный раствор мономера содержит, по меньшей мере, одно неполимеризуемое поверхностно-активное вещество. Примеры соответствующих поверхностно-активных веществ, включая их предпочтительные количества, описаны в WO 2015/158517 A1, стр. 19, строка 23 - стр. 20, строка 27. При изготовлении гидрофобно-ассоциированных полиакриламидов использование поверхностно-активных веществ приводит к заметному улучшению свойств продукта. Количество таких неполимеризуемых ПАВ (если они присутствуют) может составлять 0,1 % - 5 мас.%, например, 0,5 - 3 мас.% от общего количества всех используемых мономеров.

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

Помимо воды, водный раствор мономера также дополнительно может включать водорастворимые органические растворители. Тем не менее, как правило, количество воды должно быть, по меньшей мере, 70 мас.% от общего количества всех используемых растворителей, предпочтительно, по меньшей мере, 85 мас.% и, более предпочтительно, по меньшей мере, 95 мас.%. В одном варианте осуществления в качестве растворителя используют только воду.

В зависимости от химической природы используемые водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры могут поставляться в виде чистых мономеров или в виде водных растворов для дальнейшей переработки. Кроме того, для дальнейшей переработки может подаваться смесь двух или нескольких водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров в водном растворе или в виде чистых мономеров. В соответствующих блоках хранения предпочтительно может осуществляться хранение акриловой кислоты, акриламида и других водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров, таких как 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоновая кислота (АТБС), или 2-триметиламмониетил акрилат хлорид $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ (DMA3Q) и их смеси. Мономеры могут доставляться в с использованием автоцистерн, ISO-контейнеров или железнодорожного транспорта и закачиваться в мобильные блоки для хранения.

Водный раствор мономера для полимеризации содержит воду и 5 мас.% - 45 мас.%, предпочтительно, в частности, 15 мас.% - 45 мас.% водорастворимых моноэтиленненасыщенных мономеров (от общего количества всех компонентов водного раствора мономера). Растворимые в воде моноэтиленненасыщенные мономеры содержат, по меньшей мере, аммоний (мет-)акрилат, который предпочтительно производится в соответствии с описанием выше.

В одном варианте осуществления изобретения концентрация мономера составляет 8 мас.% - 24,9 мас.%, предпочтительно, 15 - 24,9 мас.%, например, 20 - 24,9 мас.% от общего количества всех компонентов водного раствора мономера. Концентрация мономера может быть подобрана специалистом в соответствии с необходимостью. Для получения водного раствора мономера используемые водорастворимые моноэтиленненасыщенные мономеры смешивают друг с другом. Все мономеры и, при необходимости, добавки могут смешиваться друг с другом на одном этапе, однако также можно смешивать некоторые мономеры на одном этапе, а дополнительные мономеры добавлять на втором этапе. Кроме того, для регулирования концентрации мономеров может быть добавлена вода. В качестве воды, которую используют для регулирования концентрации мономеров, можно использовать воду, которую в некоторых случаях используют для промывки линий в ходе переноса раствора мономера в установку полимеризации.

Предпочтительно, получение водного раствора мономера осуществляют в мобильном блоке для разбавления мономера. В одном варианте осуществления

блок для разбавления мономера представляет собой блок, схожий с блоком биоконверсии в соответствии с описанием выше. Использование практически одного и того же оборудования для хранения (мет-)акрилонитрила для этапа биоконверсии и дальнейшей переработки аммоний (мет-)акрилата обеспечивает экономичность процесса производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата. Для разбавления мономера может также использоваться блок биоконверсии.

Если в качестве емкости для разбавления мономера не используют блок биоконверсии, то она может быть снабжена перемешивающим устройством для смешивания компонентов водного раствора мономера. Тем не менее, как и в случае с биореактором, в качестве устройства для перемешивания может использоваться внешний контур регулирования температуры. Поток водной смеси мономеров, который проходит через контур регулирования температуры и впрыскивается обратно в емкость для разбавления мономера, вызывает циркуляцию водной реакционной смеси внутри реакционной емкости, что достаточно для смешивания водной реакционной смеси.

Полимеры

Кроме того, настоящее изобретение относится к гомополимеру или сополимеру (мет-)акриловой кислоты, которые получают путем полимеризации водного раствора аммоний (мет-)акрилата в соответствии с описанием в настоящем документе. В данном отношении, в случае с гомополимером термин «полимеризация» относится к реакции гомополимеризации, тогда как в случае с сополимером этот термин обозначает реакцию сополимеризации. Гомополимеризация или сополимеризация могут осуществляться с использованием водного раствора аммоний (мет-)акрилата, который может быть получен с использованием одного из способов по настоящему изобретению. Предпочтительно, может использоваться водный раствор аммоний (мет-)акрилата, от которого до полимеризации был отделен биокатализатор.

При использовании по тексту настоящего документа термин «поли(мет-)акрилаты» и/или «поли(мет-)акриловая кислота» означает водорастворимые гомополимеры (мет-)акриловой кислоты или водорастворимые сополимеры, содержащие, по меньшей мере, 10%, предпочтительно, по меньшей мере, 20%, и более предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.% (мет-)акриловой кислоты и, по

меньшей мере, один дополнительный водорастворимый, моноэтиленненасыщенный мономер, отличный от (мет-)акриловой кислоты, при этом указанные количества относятся к общему количеству всех мономеров в полимере. Сополимеры являются предпочтительными. Сополимеры могут, например, также включать тройные сополимеры трех разных мономеров.

Гомополимеры (мет-)акриловой кислоты, например, используют в качестве защитных покрытий, связывающих веществ, герметиков и т.д. В частности, применение сополимеров (мет-)акриловой кислоты / акриламида в третичных методах добычи нефти, что также называют методами повышения нефтеотдачи. В данном отношении, в третичных методах добычи нефти водный раствор полимер может закачиваться в породу с целью добиться лучшего вытеснения нефти и таким образом повысить ее отдачу. Следовательно, настоящее изобретение также относится к водному раствору любого из описанных в настоящем документе сополимеров (мет-)акриловой кислоты / акриламида. В качестве воды для водного раствора может использоваться морская вода.

Хотя изобретение было описано в отношении частных вариантов осуществления и примеров, следует учитывать, что возможны другие варианты осуществления, в которых используется идея настоящего изобретения, без отклонения от объема изобретения. Настоящее изобретение определяется заявленными элементами и любыми модификациями, вариациями или эквивалентами, которые соответствуют сущности, объему и принципам изобретения.

ФИГУРЫ

Настоящее изобретение поясняется следующими фигурами. Они не предусматривают ограничение объема настоящего изобретения.

Краткое описание Фигур

Фигура 1: Схематичное представление реактора биоаммоний (мет-)акрилата

Фигура 2: Схематичное представление реактора биоаммоний (мет-)акрилата с восьмью одностенными реакционными емкостями.

Подробное описание Фигур

На Фигуре 1 схематично представлен вариант осуществления мобильного блока биоконверсии с интегрированным контуром регулирования температуры. Блок биоконверсии содержит раму (10), установленную на раму реакционную емкость с двойными стенками, включающую внешнюю стенку (11) и внутреннюю стенку (12). Предпочтительные объемы реакционной емкости уже указывались. В соответствии с другими вариантами осуществления реакционная емкость является самонесущей, а рама (10) отсутствует. Реакционную емкость заполняют реакционной смесью. Блок биоконверсии также содержит внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос (13) и блок (14) регулирования температуры. С помощью насоса (13) осуществляют циркуляцию реакционной смеси из реакционной емкости в блок (14) регулирования температуры и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку (16). В изображенном варианте осуществления изобретения (мет-)акрилонитрил вводят в контур регулирования температуры, в результате чего обеспечивается эффективное перемешивание (15). Акрилонитрил может быть добавлен до или после блока регулирования температуры. На Фигуре 1 показан вариант осуществления, в котором (мет-)акрилонитрил добавляют в контур регулирования температуры между насосом и теплообменником. Поток реакционной смеси, впрыскиваемый обратно в реакционную емкость, вызывает циркуляцию реакционной смеси в реакционной емкости, в результате чего обеспечивается достаточное перемешивание компонентов реакционной смеси. Мешалка не установлена.

На Фигуре 2 схематично представлен вариант осуществления мобильного блока биоконверсии с интегрированным контуром регулирования температуры. Блок биоконверсии содержит раму (10), установленную на раму реакционную емкость, включающую одинарную стенку (11). Предпочтительные объемы реакционной емкости уже указывались. В соответствии с другими вариантами осуществления реакционная емкость является самонесущей, а рама (10) отсутствует. Реакционную емкость заполняют реакционной смесью. Блок биоконверсии также содержит внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос (12) и блок (13) регулирования температуры. С помощью насоса (12) осуществляют циркуляцию реакционной смеси из

реакционной емкости в блок (13) регулирования температуры и обратно в емкость для хранения, предпочтительно через впрыскивающую форсунку (15). В изображенном варианте осуществления изобретения (мет-)акрилонитрил вводят в контур регулирования температуры, в результате чего обеспечивается эффективное перемешивание (14). Акрилонитрил может быть добавлен до или после блока регулирования температуры. Мешалка не установлена.

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение поясняется следующими примерами. Примеры относятся к практическим и в некоторых случаях предпочтительным вариантам осуществления изобретения, которые не ограничивают объем изобретения.

Пример 1 (сравнительный)

Сополимер из очищенного акрилата аммония и акриламида (NH₄AA/AM):

Сополимер, содержащий 70,54 мас.% (75,0 мол.%) акриламида и 29,46 мас.% (25 мол.%) акрилата натрия, стабилизированного при помощи 0,25 мас.% Na-MBT (по отношению к полимеру).

Мензурку объемом 5 л с магнитной мешалкой, рН-метром и термометром изначально заполнили 550,14 г 43% водного раствора акрилата аммония (очищенный/ центрифугированный), а далее последовательно добавили следующее: 1800 г дистиллированной воды, 1098,29 г акриламида (52 мас.% в воде, биоакриламид), 10,5 г 5% водного раствора пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты и 4 г 50% водного раствора стабилизатора натрий 2- меркаптобензотиазола (Na-MBT).

После доведения рН до 6,4 при помощи 20 мас.% раствора серной кислоты и добавления остального количества воды для достижения необходимой концентрации мономера 23 мас.% (общее количество воды 1824,37 г минус количество уже добавленной воды, минус необходимое количество кислоты) раствор мономера доводили до начальной температуры 0 °С. Раствор переместили в сосуд Дьюара, вставили температурный датчик для регистрации температуры, затем колбу продували азотом в течение 45 минут. Полимеризацию инициировали при 0 °С с использованием 21 г 10% водного раствора азоинициатора 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50; 10 ч t_{1/2} в воде 56 °С), 1,75 г трет-бутилгидропероксида и 1,05 г 1% раствора сульфита натрия. С началом

полимеризации температура повысилась до 60°C в течение примерно 50 мин. Получили твердый полимерный гель.

После полимеризации гель инкубировали ночью в течение 4 ч. при 60 °С. Затем блок геля измельчали при помощи мясорубки. Измельченный водный полиакриламидный гель оставили для дальнейших испытаний без сушки.

Пример 2 (по изобретению)

Сополимер из сырого (неочищенного) акрилата аммония и акриламида (сNH₄AA/AM):

Сополимер, содержащий 70,54 мас.% (75,0 мол.%) акриламида и 29,46 мас.% (25 мол.%) сырого (неочищенного/ нецентрифугированного) акрилата натрия, (акрилат аммония используют непосредственно после синтеза без этапа очистки) стабилизированного при помощи 0,25 мас.% Na-MBT (по отношению к полимеру).

Склянку объемом 1 л с магнитной мешалкой, рН-метром и термометром изначально заполнили 62,87 г 43% водного раствора сырого акрилата аммония, а далее последовательно добавили следующее: 200 г дистиллированной воды, 124,49 г акриламида (52 мас.% в воде, биоакриламид), 1,2 г 5% водного раствора пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты и 0,46 г 50% водного раствора стабилизатора натрий 2- меркаптобензотиазол (Na-MBT).

После доведения рН до 6,4 20 мас.% раствором серной кислоты добавили остальное количество воды для достижения необходимой концентрации мономера 23 мас.% (общее количество воды 208,50 г минус количество уже добавленной воды, минус необходимое количество кислоты) раствор мономера довели до начальной температуры 0 °С. Раствор переместили в сосуд Дьюара, вставили температурный датчик для регистрации температуры, затем колбу продували азотом в течение 45 минут. Полимеризацию инициировали с использованием 2,40 г 10% водного раствора азоинициатора 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин)-дигидрохлорида (Wako V-50; 10 ч t_{1/2} в воде 56 °С), 0,20 г 1% раствора трет-бутилгидропероксида и 0,12 г 1% раствора сульфита натрия.

С началом полимеризации температура повысилась до 55°C в течение примерно 120 мин. Получили твердый полимерный гель.

После полимеризации гель инкубировали в течение 3 ч. при 60 °С. Измельченный водный полиакриламидный гель оставили для дальнейших испытаний без сушки.

Испытания

Фракция геля / Содержание твердого вещества

5000 ч./млн. раствора полимера в буфере со значением рН 7 разбавили до 1000 ч./млн. в буфере со значением рН 7. Гелевая фракция предоставлена как 1 мл гелевого остатка на сите, когда 250 г 1000 ч./млн. раствора полимера фильтруют через 200 мкм сито и последовательно промывают 2 л водопроводной воды.

Вязкость полимеров в водном растворе

Измерения выполняли в «буфере со значением рН 7»: в 10 л буфера со значением рН 7 полностью растворяют $583,3 \pm 0,1$ г. хлорида натрия, $161,3 \pm 0,1$ г гидроортофосфата замещенного натрия • 12 H₂O и $7,80 \pm 0,01$ г. дигидрофосфата натрия • 2 H₂O в 10 л. дистиллированной или деионизированной воды. 5000 ч./млн. раствора полимера получили посредством растворения необходимого количества водного гелевого полимера в буфере со значением рН 7 до полного растворения. Измерения вязкости производили реометром Brookfield RS с одноззорной геометрией.

Коэффициент фильтрации

Определение MPFR (коэффициент фильтрации Миллипор)

Фильтрационная способность полимерных растворов характеризовалась с использованием значения Миллипор (коэффициент фильтрации Миллипор). Значение MPFR характеризует отклонение полимерного раствор от идеальных фильтрационных свойств, т.е. когда не имеет место восстановление скорости фильтрации при увеличении этого процесса. Такое восстановление скорости фильтрации может произойти в результате закупорки фильтра во время процесса фильтрации.

Чтобы определить значения MPFR, около 200 г соответствующего раствора полиакриламида с концентрацией 1000 ч./млн. отфильтровали через поликарбонатный фильтр с размером пор 5 мкм при давлении 2 бара, а количество фильтрата фиксировали как функцию времени.

Значение MPFR рассчитывали по следующей формуле

$$\text{MPFR} = (t_{180\text{ g}} - t_{160\text{ g}}) / (t_{80\text{ g}} - t_{60\text{ g}}).$$

$T_{x\text{ g}}$ – это время, за которое указанное количество раствора прошло через фильтр, т.е. $t_{180\text{ g}}$ – это время, за которое через фильтр прошло 180 г раствора полиакриламида. Согласно стандарту API RP 63 («Рекомендованная практика оценки полимеров, используемых в работах по повышению нефтеотдачи» Американского института нефти) приемлемыми считаются значения менее 1,3.

Долгосрочное хранение

100 г геля герметично поместили в вакуум в пластиковом мешке, а затем хранили там неделю при температуре 60°C. Впоследствии, гель охладили до комнатной температуры и использовали в последующих испытаниях.

Результаты

Таблица 1:

ID	T_{max} [°C]	Содержание твердых веществ [%]	Вязкость ¹⁾ [мПа•с]	MPFR ²⁾
Пример 1 (сравнительный)	58.4	24.72	65	1.15
Пример 2 (по изобретению)	52.8	23.97	66	1.10
Пример 2 (по изобретению), хранение в течение недели при 60°C	52.8	27.01	63	1.20

¹⁾ при 5000 ч./млн.; буфер со значением pH=7, комнатная температура; 100 s⁻¹

²⁾ при 1000 ч./млн.; буфер со значением pH=7

Выводы:

Из Таблицы 1 очевидно, что полимер из Примера по изобретению демонстрирует аналогичные свойства и характеристики, как и полимер из сравнительного примера. Неожиданно установлено, что можно получить полимер, сополимер акриламида и аммоний (мет-)акрилата, причем аммоний (мет-)акрилат получают в форме водного раствора аммоний (мет-)акрилата из способа по настоящему изобретению. По значению MPFR понятно, что полимер по изобретению и сравнительный полимер демонстрируют одинаковые свойства. Значения MPFR в обоих случаях меньше 1,3 и, соответственно, находятся в приемлемом диапазоне. Следовательно, неожиданным оказался тот факт, что способ по настоящему изобретению в рамках примеров может обеспечить получение водных растворов аммоний (мет-)акрилата, которые пригодны для дальнейшей переработки полимеров без этапа очистки и/или осушки. Неожиданно полученные полимеры по настоящему изобретению не разлагаются при хранении в течение недели при 60°C.

Формула изобретения

1. Способ получения аммоний (мет-)акрилата, включающий следующие этапы:

- (a) добавление следующих компонентов (i) - (iii) в реактор, с получением композиции для биоконверсии:
 - (i) биокатализатор конверсии акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат;
 - (ii) (мет-)акрилонитрил;
 - (iii) водная среда; и
- (b) осуществление биоконверсии композиции, полученной на этапе (a), в реакторе;

отличающийся тем, что реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем,** что концентрация (мет-)акрилонитрила композиции в конце биоконверсии составляет менее 10.0 % (мас./мас.), составляет менее 1.0 % (мас./мас.), составляет менее 0.1 % (мас./мас.), предпочтительно менее 0.01 % (мас./мас.), более предпочтительно менее 0.001 % (мас./мас.), наиболее предпочтительно менее 0.0001 % (мас./мас.) по массе (мет-)акрилонитрила в водной среде.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем,** что концентрация аммоний (мет-)акрилата в конце биоконверсии составляет, по меньшей мере, 10% (мас./мас.), по меньшей мере, 15% (мас./мас.), по меньшей мере, 20% (мас./мас.), по меньшей мере, 25% (мас./мас.), по меньшей мере, 30% (мас./мас.), по меньшей мере, 35% (мас./мас.), предпочтительно, по меньшей мере, 40% (мас./мас.), по меньшей мере, 45% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 50% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 51% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 52% (мас./мас.), более предпочтительно, по меньшей мере, 53% (мас./мас.), еще более предпочтительно, по меньшей мере, 54% (мас./мас.), наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 55% (мас./мас.) по массе мономеров аммоний (мет-)акрилата в водной среде.

4. Способ по пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что биокатализатор представлен энзимом с активностью нитралазы.

5. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что биокатализатор, обладающий активностью нитралазы, выбирают из группы, состоящей из выделенной нитралазы, рекомбинантного конструкта, рекомбинантного вектора, включающего рекомбинантный конструкт, рекомбинантного микроорганизма, включающего рекомбинантный конструкт, а также рекомбинантного микроорганизма, включающего рекомбинантный вектор.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что биокатализатор представляет собой рекомбинантный микроорганизм, выбранный из группы, состоящей из *Bacillus licheniformis*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhodococcus rhodocrous* и *Pichia pastoris*.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость с двойными стенками, имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, и устройство для смешивания композиции, полученной на этапе (а), а также устройство для регулирования температуры композиции, полученной на этапе (а).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит раму, реакционную емкость с двойными стенками, имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, установленную в раму, и внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры, причем циркуляция композиций, полученной на этапе (а), из реакционной емкости в блок регулирования температуры и обратно в реакционную емкость осуществляется при помощи насоса, в результате чего одновременно осуществляется регулирование температуры и смешивание композиции, полученной на этапе (а).

9. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит реакционную емкость с одинарными стенками, имеющую объем $10 \text{ м}^3 - 150 \text{ м}^3$, и устройство для смешивания композиции,

полученной на этапе (а), а также устройство для регулирования температуры композиции, полученной на этапе (а).

10. Способ по любому из пп. 1 - 6 или п. 9, **отличающийся тем**, что мобильный блок биоконверсии содержит раму, реакционную емкость с одинарными стенками, имеющую объем 10 м^3 - 150 м^3 , установленную в раму, и внешний контур регулирования температуры, содержащий, по меньшей мере, насос и блок регулирования температуры, причем циркуляция композиции, полученной на этапе (а), из реакционной емкости в блок регулирования температуры и обратно в реакционную емкость осуществляется при помощи насоса, в результате чего одновременно осуществляется регулирование температуры и смешивание композиции, полученной на этапе (а).

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что количество композиции, полученной на этапе (а), рециркулируемое в час в контуре регулирования температуры, составляет 100% - 1000% от общего объема композиции, полученной на этапе (а), в блоке биоконверсии.

12. Реактор для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата согласно способу по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся тем**, что реактор представляет собой мобильный блок биоконверсии.

13. Реактор по п. 12, **отличающийся тем**, что реактор содержит внешний контур охлаждения, и реактор не содержит перемешивающее устройство.

14. Реактор по п. 12 или 13, содержащий

- мобильный блок хранения (мет-)акрилонитрила,
- мобильный блок биоконверсии для гидролиза (мет-)акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора конверсии (мет-)акрилонитрила в аммоний (мет-)акрилат,
- при необходимости, мобильный блок удаления биокатализатора из водного раствора аммоний (мет-)акрилата,
- при необходимости, мобильный блок хранения водного раствора аммоний (мет-)акрилата, и

- при необходимости, по меньшей мере, один мобильный блок дальнейшей переработки водного раствора аммоний (мет-)акрилата.

15. Реактор по пп. 12 - 14 для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата согласно способу по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что реактор используется на стационарном производственном объекте.

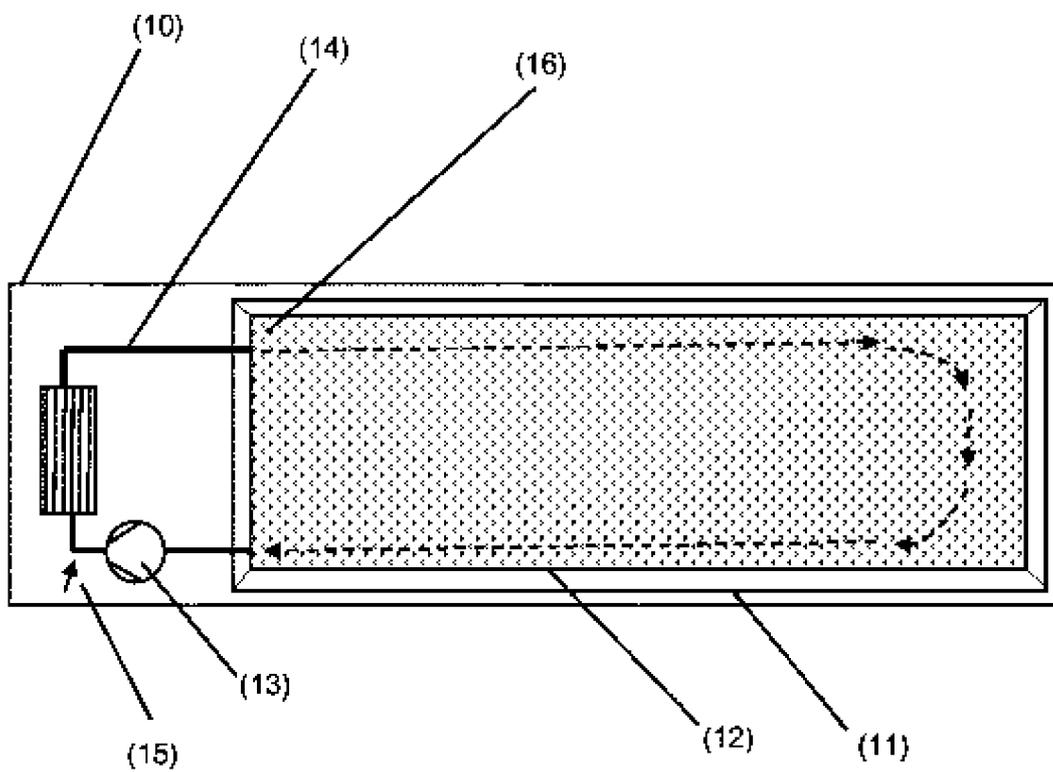
16. Реактор по пп. 12 - 14 для производства водных растворов аммоний (мет-)акрилата согласно способу по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что реактор объединен с мобильным блоком биоконверсии для производства водного раствора акриламида.

17. Водные растворы аммоний (мет-)акрилата, которые могут быть получены способом по любому из пп. 1 - 11.

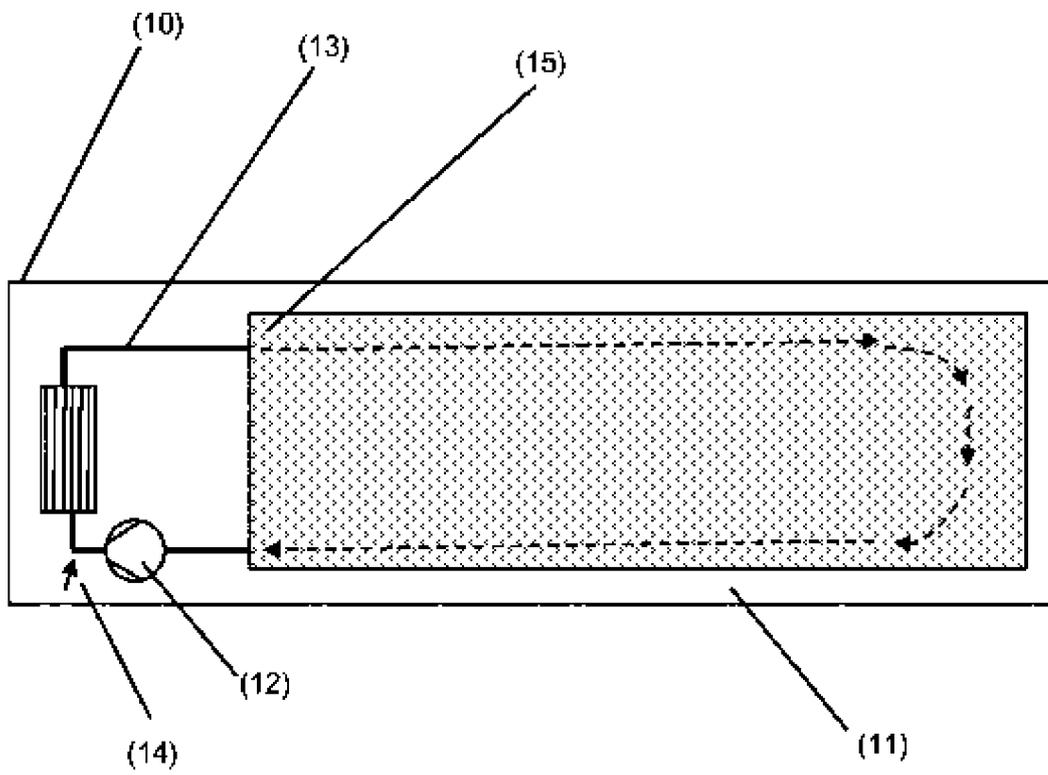
18. Гомополимеры или сополимеры (мет-)акрилата, которые могут быть получены путем полимеризации аммоний (мет-)акрилата водного раствора по п. 17.

19. Применение водных растворов аммоний (мет-)акрилата, полученных способом по одному из пп. 1 - 11 или полученных в реакторе по любому из пп. 12 - 16, или водного раствора аммоний (мет-)акрилата по п. 17 для получения водных растворов гомополимеров или сополимеров (мет-)акрилата.

20. Применение водных растворов гомополимеров или сополимеров (мет-)акрилата по п. 19 в качестве защитных покрытий, связывающих веществ, герметиков, в горнодобывающей промышленности, на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги или в сельском хозяйстве.



Фиг. 1



Фиг. 2